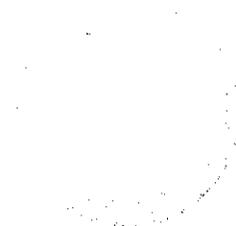
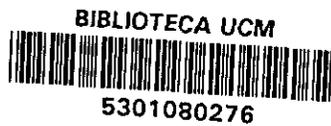


**EVOLUCION DE LA MINERALOGIA DE ARCILLAS EN EL  
TRANSITO DIAGENESIS-METAMORFISMO DE BAJO GRADO EN  
EL GRUPO URBION (CRETACICO INFERIOR) DE LA CUENCA  
DE LOS CAMEROS (SORIA-LA RIOJA).**



**JOSE MARIA FERNANDEZ BARRENECHEA**

1993



**EVOLUCION DE LA MINERALOGIA DE ARCILLAS EN EL  
TRANSITO DIAGENESIS-METAMORFISMO DE BAJO GRADO EN  
EL GRUPO URBION (CRETACICO INFERIOR) DE LA CUENCA  
DE LOS CAMEROS (SORIA-LA RIOJA).**



JOSE MARIA FERNANDEZ BARRENECHEA

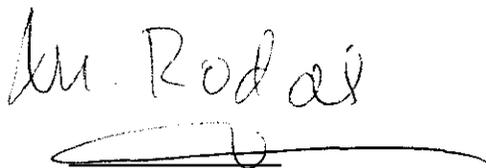
Memoria presentada para optar al Grado de  
Doctor en Ciencias Geológicas.

Madrid, 16 de Noviembre de 1993

R.T. 2.782

Tesis Doctoral dirigida por la Dra. Dña. Magdalena Rodas González, Profesora Titular del Departamento de Cristalografía y Mineralogía y por el Dr. D. José Ramón Mas Mayoral, Profesor Titular del Departamento de Estratigrafía.

VºBº



Fdo.: Magdalena Rodas González

VºBº



Fdo.: José Ramón Mas Mayoral

*A Carmen*

## **AGRADECIMIENTOS**

Durante la elaboración de esta Tesis Doctoral he recibido el apoyo y la colaboración muchas personas, que de una u otra manera han contribuido a la realización del presente trabajo de investigación y a las cuales quiero expresar mi más sincero agradecimiento.

En primer lugar, quiero agradecer muy sinceramente a la Dra. Magdalena Rodas y al Dr. Ramón Mas, Directores de esta Tesis, su constante apoyo y consejos.

Al Dr. César Casquet y a la Dra. Carmen Galindo, miembros del Equipo de Investigación que estudia actualmente la Cuenca de los Cameros, sus valiosos consejos y sugerencias sobre aspectos relacionados con la caracterización del metamorfismo.

A la Dra. Angela Alonso, miembro también de dicho Equipo Investigador, por facilitarme sus conocimientos sobre la estratigrafía y funcionamiento general de la cuenca.

Al Dr. Carlos Barba y a D. Juan Luis Baldonado, del Centro de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense, su asesoramiento en esta técnica, así como las facilidades dadas para la realización de los trabajos.

Al Profesor H.J. Kisch (Ben-Gurion University of The Negev, Israel), su hospitalidad durante la estancia que realicé en su Departamento dentro del curso 1992. Asimismo, quiero agradecerle sus sugerencias sobre la interpretación de los datos de "cristalinidad", así como el facilitar un conjunto de patrones para la calibración instrumental.

A Javier y a Jacinto, compañeros de despacho, su colaboración en distintas tareas y especialmente su amistad, apoyo y buen humor, que han hecho más grata la realización de este trabajo de investigación.

A mis compañeros y amigos del Departamento de Cristalografía y Mineralogía, su apoyo moral, sobre todo en las etapas finales del trabajo.

A Leopoldo Losada, por las innumerables muestras de difracción de rayos X que ha tenido que rodar en estos años y por los ánimos que me ha dado, junto con Conchi y M<sup>a</sup> Carmen. También quiero agradecer a Miguel Olmedo la realización de láminas delgadas y probetas pulidas y a José Luis González Pachón, su colaboración en la realización de trabajos fotográficos.

Al Ministerio de Educación y Ciencia, por la Beca del Plan de Formación de Personal Investigador concedida para este estudio.

A la D.G.T.C.Y.T. y a la Universidad Complutense de Madrid, que a través del Proyecto PB88-0071 y del Proyecto Multidisciplinar PR197/91-3469, respectivamente, han aportado el sustento económico para la elaboración de este trabajo.

A mi familia, que me dió en todo momento su apoyo y comprensión durante la elaboración del trabajo.

Por último, quiero agradecer muy especialmente a Carmen su paciencia y su cariño, ya que es ella quien ha vivido más de cerca los momentos mejores y peores que han surgido en este tiempo.

## INDICE

<b>1.- INTRODUCCION</b>	1
1.1.- Objetivos	3
1.2.- Situación geográfica	4
1.3.- Situación geológica	6
<b>2.- ANTECEDENTES</b>	9
2.1.- La Cuenca de los Cameros: Génesis y evolución	10
2.1.1.- Marco estratigráfico y sedimentológico	10
2.1.2.- El metamorfismo en la Cuenca de los Cameros	16
2.1.3.- Tectónica y marco geodinámico	18
2.2.- Los minerales de la arcilla en estudios sobre diagénesis y metamorfismo de bajo grado	20
2.2.1.- Illita	22
- Parámetros cristalocquímicos	22
Espaciado basal $d_{002}$	22
Parámetro $b_0$	23
Politipos	25
"Cristalinidad" de la illita	27
- Aplicación como geobarómetro	34
2.2.2.- Clorita	34
- Relación entre parámetros cristalocquímicos y composición	34
Espaciado basal $d_{001}$	34
Parámetro $b_0$	35
Politipos	36
"Cristalinidad" de la clorita	37
- Aplicación como geotermómetro	38
2.2.3.- Caolinita	39
2.2.4.- Pirofilita	39
2.2.5.- Rectorita	40
2.2.6.- Paragonita e interestratificado moscovita/paragonita	40
<b>3.- METODOLOGIA DE TRABAJO</b>	41
3.1.- Trabajo de campo	42
3.2.- Trabajo de laboratorio	44

3.2.1.- Preparación de muestras	44
- Eliminación de materia orgánica	44
- Eliminación de carbonatos	44
- Separación de las fracciones $<20 \mu\text{m}$ y $<2 \mu\text{m}$	45
- Preparación de agregados orientados	46
- Solvatación con líquidos orgánicos	48
- Tratamiento térmico	48
3.2.2.- Estudio por Difracción de Rayos X	49
3.2.2.1.- Análisis mineralógico cualitativo	49
a) Mineralogía global	49
b) Mineralogía de arcillas	51
3.2.2.2.- Análisis mineralógico cuantitativo	51
a) Mineralogía global	53
- Cuarzo	53
- Filosilicatos	54
- Cloritoide	54
b) Mineralogía de arcillas	55
- Clorita y caolinita	55
- Ilita y paragonita	55
- Ilita, esmectita e interestratificados I/S	56
3.2.2.3.- Determinación de parámetros cristalográficos	57
- Ilita	57
- Espaciado basal ( $d_{002}$ )	57
- Parámetro $b_0$	57
- Politipos	59
- Cálculo de la fórmula	61
- "Cristalinidad"	61
- Clorita	64
- Espaciado basal ( $d_{001}$ )	64
- Parámetro $b_0$	64
- Cálculo de la fórmula	65
- Politipos	66
- "Cristalinidad"	67

3.3.3.- Estudio microscópico	67
3.3.3.1.- Microscopía de luz transmitida	67
3.3.3.2.- Microscopía de luz reflejada	68
3.3.3.3.- Microscopía Electrónica	69
a) Microscopía Electrónica de Barrido	69
b) Microscopía Electrónica de Transmisión	70
<b>4.- RESULTADOS</b>	71
<b>4.1.- ESTRATIGRAFIA Y SEDIMENTOLOGIA</b>	71
4.1.1.- Columnas estratigráficas	72
4.1.1.1.- Columna de San Andrés	74
4.1.1.2.- Columna de Yanguas	79
4.1.1.3.- Columna de San Pedro Manrique	91
4.1.1.4.- Columna de Valdemadera	101
4.1.2.- Unidades estratigráficas. Caracterización sedimentológica	110
4.1.2.1.- Unidad A	110
4.1.2.2.- Unidad B	113
4.1.2.3.- Unidad C	116
4.1.2.4.- Unidad D	117
<b>4.2.- CARACTERIZACION MINERALOGICA</b>	121
4.2.1.- Conjunto Basal	124
4.2.1.1.- Mineralogía global	125
- Cuarzo	125
- Plagioclasa	129
- Cloritoide	129
- Pirita	130
- Materia carbonosa grafitizada	133
- Otras fases minerales	133
4.2.1.2.- Mineralogía de arcillas	135
- Illita	135
- Clorita	152
- Paragonita e interestratificado moscovita/paragonita	169
- Vermiculita	171
- Rectorita	171

4.2.2.- Unidad D	173
4.2.2.1.- Mineralogía global	173
- Cuarzo	175
- Plagioclasa	175
- Otras fases minerales	176
4.2.2.2.- Mineralogía de arcillas	177
- Iilita	180
- Clorita	194
- Pirofilita	199
- Interestratificado ilita/esmectita(10Å/14Å).	200
- Caolinita	201
- Vermiculita e interestratificado clorita/vermiculita	201
- Paragonita e interestratificado moscovita/paragonita	201
<b>4.3.- ESTUDIO DE "CRISTALINIDADES"</b>	202
4.3.1.- Calibración de los límites de la anquizona	203
- Diferencias de "cristalinidad" en los patrones	206
- La posición de inserción	207
- El uso de un par de rendijas más estrechas	208
- El uso de diferentes rendijas receptoras	209
- Efecto de posibles orientaciones en la superficie pulida de los patrones	210
4.3.2.- "Cristalinidad" de la ilita (fracción <2 µm)	211
- "Cristalinidad" en la fracción <20 µm	214
- Efecto de la solvatación con etilen-glicol	216
- La reflexión 004	218
- Comparación con otros índices de "cristalinidad"	221
a) Índice de Weaver	223
b) Índice de Weber	223
4.3.3.- "Cristalinidad" de la clorita	224
- La reflexión 001	226
- Efecto de la solvatación con etilen-glicol	228
- Comparación con la "cristalinidad" de la ilita	228

<b>5.- DISCUSION</b>	223
5.1.- Aspectos estratigráficos y sedimentológicos	234
Caracterización de Unidades	
- Unidad A	234
- Unidad B	237
- Unidad C	238
- Unidad D	239
5.2.- Distribución mineralógica	240
5.2.1.- Conjunto Basal (Unidades A, B y C)	240
- Areas depocentrales	240
- Sector oriental	243
5.2.2.- Unidad D	245
- Borde occidental	245
- Areas depocentrales	248
- Sector oriental	249
5.3.- Evolución y caracterización de los filosilicatos mayoritarios en la cuenca	250
5.3.1.- Illitas	250
- Conjunto Basal (Unidades A, B y C)	250
- Unidad D	254
- "Cristalinidad" de la illita	256
5.3.2.- Cloritas	259
- Conjunto Basal (Unidades A, B y C)	260
- Unidad D	263
- Estimación de las temperaturas de formación	265
- "Cristalinidad" de la clorita	268
5.4.- Caracterización diagénesis/metamorfismo	271
<b>6.- CONCLUSIONES</b>	276
6.1.- Estratigrafía y caracterización sedimentológica	277
6.2.- Distribución y caracterización mineralógica	278
6.3.- Caracterización diagénesis/metamorfismo	281
<b>7.- REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS</b>	283



## **1.- INTRODUCCION**

**1.1.- Objetivos**

**1.2.- Situación geográfica**

**1.3.- Situación geológica**

## **1.- INTRODUCCION:**

El presente trabajo forma parte de una de las principales líneas de investigación planteadas en los últimos años por los Departamentos de Cristalografía y Mineralogía y de Estratigrafía, que consiste en la caracterización mineralógica, en relación con los medios de sedimentación, de áreas sedimentarias y metamórficas de interés en la Cordillera Ibérica. En concreto, los estudios se han centrado en la Cuenca de Los Cameros, situada en el extremo noroccidental de la Cadena Ibérica.

Dicha línea de investigación se inició en el año 1988, con la participación de investigadores de ambos departamentos en el Proyecto PB88-0071, financiado por la D.G.T.C.Y.T. y continúa actualmente en el Proyecto Multidisciplinar PR197/91-3469, financiado por la Universidad Complutense de Madrid.

Hasta la actualidad, encontrar un modelo que explique la formación, desarrollo y evolución posterior de la Cuenca de los Cameros ha venido siendo uno de los problemas más difíciles y al mismo tiempo peor resueltos, de los que presenta el estudio de las Cadenas Alpinas españolas. Su interés radica en que, aun guardando un claro paralelismo con el resto de las cuencas intracontinentales de la Cordillera Ibérica en relación con las etapas de rifting que en ellas se pueden diferenciar, la Cuenca de los Cameros presenta unas características peculiares que la diferencian netamente de las otras:

- Su velocidad de subsidencia y tasa de sedimentación son anormalmente altas.
- Su respuesta a la deformación alpina ha sido distinta a la del resto de la Cadena Ibérica.
- Presenta metamorfismo en las áreas depocentrales y asociado con él espacialmente, una franja de esquistosidad.

Este último punto confiere un especial atractivo a la cuenca desde el punto de vista de la caracterización mineralógica, ya que en la Cuenca de los Cameros es posible encontrar materiales afectados por metamorfismo de bajo grado, correlacionables con sedimentos depositados durante el mismo período de tiempo en otras áreas (zona de borde), donde las condiciones son típicas del ambiente diagenético.

### **1.1.- OBJETIVOS:**

El objetivo general de este trabajo de investigación consiste en estudiar la evolución de los minerales de la arcilla en materiales siliciclásticos asociados a las zonas afectadas por diagénesis y por metamorfismo de bajo y muy bajo grado, en relación con los medios de sedimentación y con las características litológicas. Como objetivos concretos podemos plantear los siguientes:

- Establecimiento de la estratigrafía detallada del registro estudiado en el marco de la Cuenca de los Cameros.
- Caracterización sedimentológica de las unidades diferenciadas y establecimiento de la evolución de los medios sedimentarios, como marco idóneo para la caracterización mineralógica.
- Caracterización mineralógica de las distintas unidades en los diferentes sectores de la cuenca, con especial énfasis en el estudio de los filosilicatos.
- Caracterización del tránsito diagénesis/metamorfismo a partir de las variaciones composicionales, del estudio de "cristalinidades" y grado de evolución de la materia orgánica, para establecer las condiciones de presión y temperatura en los distintos sectores de la zona de estudio.

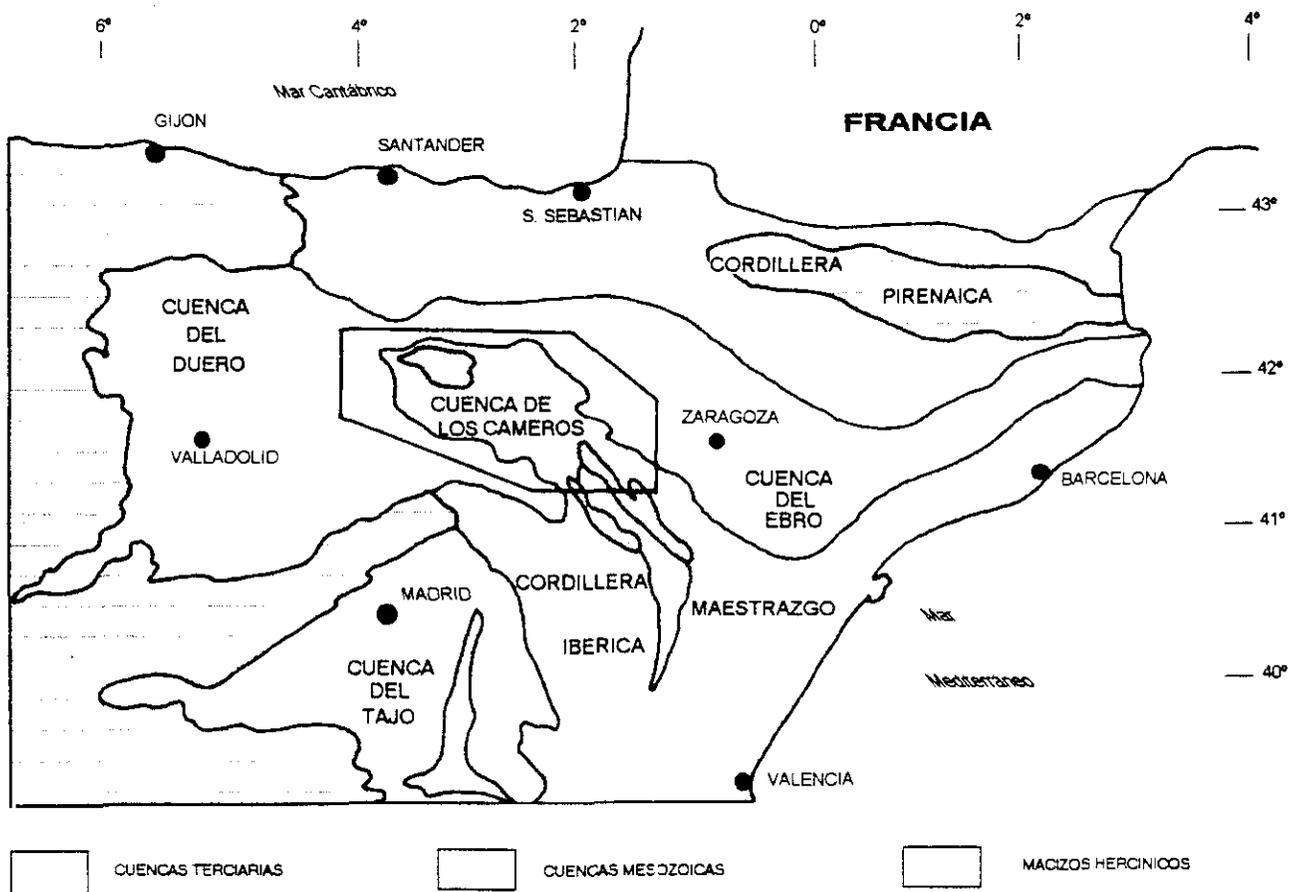
## **1.2.- SITUACION GEOGRAFICA:**

La cuenca de Los Cameros está situada en la parte más septentrional de las Cadenas Ibéricas. La zona de estudio comprende una amplia franja, más o menos paralela al límite entre las provincias de Soria y La Rioja, que abarca desde el valle del río Iregua hasta el del río Alhama aproximadamente (Figura 1). Ocupa, total o parcialmente, las siguientes hojas del Mapa Topográfico Nacional a escala 1:50.000: Villoslada de Cameros (279), Enciso (280), Cervera del Río Alhama (281) y Agreda (319).

El área de trabajo es una zona montañosa constituída por un conjunto de sierras de dirección general noroeste-sureste, entre las que cabe destacar: la Sierra de Pineda, Sierra de Camero Viejo, Sierra del Hayedo de Santiago, Sierra del Hayedo de Enciso, Sierra de Achena y la Sierra de Alcarama. Las cotas más elevadas corresponden a la parte noroccidental, donde el pico Cabezo alcanza los 1931 m, mientras que hacia el sureste las alturas van decreciendo progresivamente. Los estudios se han centrado en la vertiente norte de estas sierras, que corresponde al valle del Ebro, en la que los valles fluviales de los ríos Iregua y Cidacos principalmente, están muy encajados y en algunas zonas forman profundos cañones.

Los centros urbanos más densamente poblados alrededor de la zona de estudio son las ciudades de Soria y Logroño, con 32.000 y 111.000 habitantes respectivamente. La mayoría de las localidades del área de trabajo corresponden a pequeños centros rurales, entre los que cabe destacar San Pedro Manrique.

El acceso al área de estudio se puede realizar por las siguientes carreteras: N-111 (Madrid-Soria-Logroño), N-123 (Logroño-Zaragoza), N-122 (Valladolid-Soria-Zaragoza) y la C-101 (Guadalajara-Tudela). Existe además en la zona otra vía de mayor importancia, como es la "Autopista del Ebro". Asimismo, se pueden utilizar la línea de ferrocarril Madrid-Soria para llegar a la zona.



**Figura 1.-** Esquema de situación de la Cuenca de Los Cameros, en el extremo noroccidental de la Cordillera Ibérica, entre las depresiones terciarias del Ebro, Duero y Almazán.

## **2.2.- SITUACION GEOLOGICA:**

La cuenca de Los Cameros, situada en el extremo noroccidental de la Cordillera Ibérica, está rodeada por las cuencas terciarias del Ebro al norte y del Duero y Almazán al sur. Puede ser dividida en dos grandes subcuencas de morfología romboidal: a) **Cameros Oeste**, al sur de la Sierra de la Demanda, cubre una superficie de 50 km de anchura y 115 km de longitud y b) **Cameros Este**, entre la Rioja y Soria, cuyas dimensiones son 60 km de anchura y 80 km de longitud (Figura 2). El presente estudio se realizó en su totalidad dentro de la subcuenca oriental.

Dentro del contexto general de la Cordillera Ibérica, la Cuenca de Los Cameros presenta una serie de características que la diferencian claramente del resto de las cuencas mesozoicas de la cadena, ya que tanto la velocidad de subsidencia como la tasa de sedimentación al final del Jurásico y durante todo el Cretácico Inferior, fueron anormalmente altas en comparación con dichas cuencas. No obstante, aunque en Cameros el proceso estuvo fuertemente amplificado, la pauta de relleno guarda un claro paralelismo secuencial con otras cuencas de la Cordillera Ibérica, como la Ibérica meridional y el Maestrazgo (Mas et al. in lit.).

El registro sedimentario que abarca el relleno de la cuenca de Los Cameros está formado por una acumulación extremadamente potente (hasta 9000 m de incremento de depósitos) de sedimentos de origen continental, con esporádicas etapas de influencia marina. Fundamentalmente son facies aluviales (abanicos y sistemas fluviales) y lacustres. Este conjunto de sedimentos constituye un gran ciclo o megasecuencia, limitada por discontinuidades estratigráficas mayores, que se extiende desde el Titónico hasta el Albiense inferior (ambos incluidos).

Otra de las características que confieren un carácter peculiar a la cuenca de Los Cameros es el hecho de que es el único sector de la Cordillera Ibérica en el que los materiales mesozoicos están afectados por metamorfismo, que alcanza la facies de "esquistos verdes" en las partes depocentrales de la cuenca. En la misma zona donde se desarrolla,

aparece una franja con importante esquistosidad de fractura, que se prolonga hacia el NO (Pérez Lorente, 1990) y SE (Gil Imaz et al., 1990; Pérez Lorente, 1990).

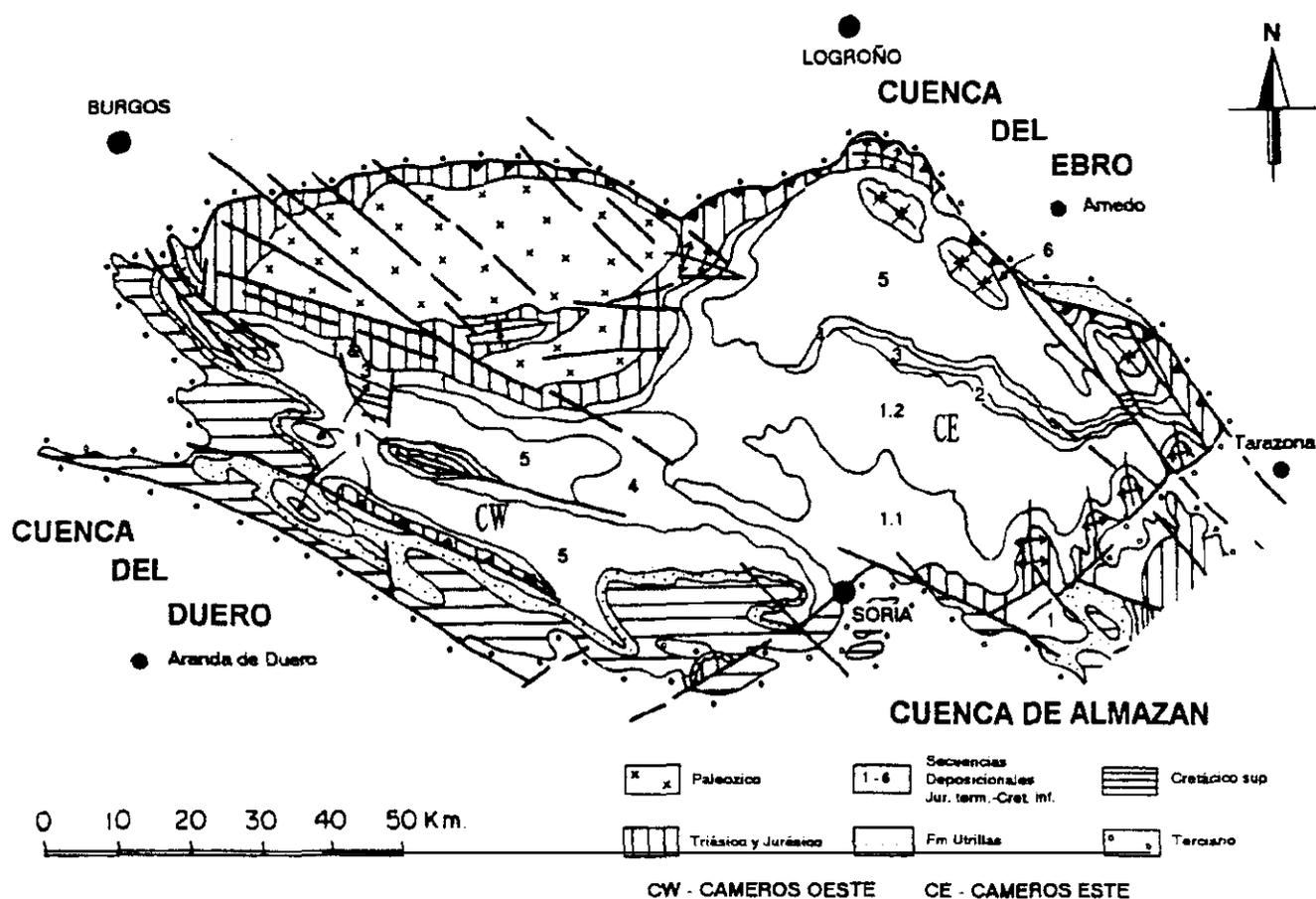


Figura 2.- Esquema geológico de la Cuenca de los Cameros (modificado de Mas et al., in lit.).

Guiraud y Seguret (1985) realizan una primera interpretación de este metamorfismo, considerándolo como dinamotérmico y coetáneo al relleno de la cuenca y calculan una temperatura de 420 a 520°C y una presión de 0.5 a 4 Kbar. Sin embargo, en un estudio más reciente y detallado, Casquet et al. (1992) estiman que las condiciones metamórficas no superaron los 350°C de temperatura y 1 Kbar de presión. Estos autores consideran que el metamorfismo en Cameros es de carácter hidrotermal, claramente posterior al desarrollo y relleno de la cuenca, como indican las dataciones K-Ar realizadas en ilitas autigénicas, que

proporcionan edades próximas al límite Cretácico medio-superior (Golberg et al., 1988; Casquet et al., 1992).

Desde el punto de vista estructural, podemos hablar de una respuesta distinta a la tectónica alpina en el interior respecto a los bordes de la cuenca. En el interior, la deformación de la cobertera mesozoica fue mínima, comportándose como un bloque prácticamente rígido. Sin embargo, en los bordes la deformación fue más intensa y se resolvió en importantes cabalgamientos con despegue a favor del Keuper (Guimerá y Alvaro, 1990; Mas y Alonso, 1991; Alonso y Mas, in lit.; Casas y Simón, 1992; Mas et al., in lit.).

Se han propuesto distintos modelos para explicar el origen de la cuenca de Los Cameros. Salomon (1982a) sugiere que la cuenca se desarrolló en un sistema de semigrabens de dirección N130E, relacionados con desgarres transversales. Guiraud (1983) y posteriormente Guiraud y Seguret (1985) relacionan la evolución tectosedimentaria de la cuenca con dos grandes fallas direccionales sinestrales de dirección NE-SO y proponen un modelo "realising solitary overstep" (tipo especial de cuencas "pull-apart") para la formación y desarrollo de la cuenca. En trabajos más recientes (Alonso y Mas, 1988; Clemente y Alonso, 1990; Salinas y Mas, 1990; Alonso y Mas, in lit.) se ponen de manifiesto los problemas que presentan los anteriores modelos, por lo que Alonso y Mas (in lit.), Casas y Simón (1992) proponen un modelo en el que se considera que el cabalgamiento que limita la cuenca por el norte, funcionaría como una rampa de fractura inclinada hacia el sur durante el desarrollo de la cuenca. El plano de falla de esta rampa estaría asociado a una serie de fallas normales antitéticas que limitarían la cuenca por el sur. El progresivo desplazamiento hacia el sur del labio hundido, según ese plano de falla principal, iría provocando que el depocentro de cada nueva secuencia de depósito se fuese desplazando hacia el norte. Mas et al. (in lit.) cuestionan este modelo e indican que el plano de falla de dicha rampa corresponde a un accidente profundo, que no coincide con el cabalgamiento que limita la cuenca por el norte. Dicho cabalgamiento se generaría posteriormente, durante la etapa de inversión tectónica en régimen compresivo que tuvo lugar en el Terciario.

## **2.- ANTECEDENTES**

### **2.1.- La Cuenca de los Cameros: Génesis y evolución.**

**2.1.1.- Marco estratigráfico y sedimentológico.**

**2.1.2.- El metamorfismo en la Cuenca de los Cameros.**

**2.1.3.- Tectónica y marco geodinámico.**

### **2.2.- Los minerales de la arcilla en estudios sobre diagénesis y metamorfismo de bajo grado.**

**2.2.1.- Ilita.**

**- Parámetros cristalquímicos.**

**Espaciado basal  $d_{002}$ .**

**Parámetro  $b_o$ .**

**Politipos**

**"Cristalinidad" de la ilita.**

**- Aplicación como geobarómetro.**

**2.2.2.- Clorita.**

**- Relación entre parámetros cristalquímicos y composición.**

**Espaciado basal  $d_{001}$ .**

**Parámetro  $b_o$ .**

**Politipos**

**"Cristalinidad" de la clorita**

**- Aplicación como geotermómetro.**

**2.2.3.- Caolinita.**

**2.2.4.- Pirofillita.**

**2.2.5.- Rectorita.**

**2.2.6.- Paragonita e interestratificado moscovita/paragonita.**

## **2.1.- LA CUENCA DE LOS CAMEROS: GENESIS Y EVOLUCION.**

### **2.1.1.- MARCO ESTRATIGRAFICO Y SEDIMENTOLOGICO:**

El primer trabajo sobre las formaciones continentales del Cretácico inferior de Soria y La Rioja fue publicado por Palacios y Sánchez Lozano (1885). Posteriormente Sánchez Lozano (1894) propuso una división de estos materiales en cinco grupos, tres de los cuales corresponderían al "Wealdense". Saenz García (1942) presentó un análisis algo diferente referido a esta serie continental, comprendida entre el Jurásico y el Cenomaniense marinos, basándose en los cinco grupos establecidos por Sánchez Lozano (1894), sobre los que planteó varias correcciones.

Beuther (1965) y Tischer (1965; 1966) realizaron el primer trabajo estratigráfico estricto de la zona. Beuther centró su atención en la subcuenca occidental, mientras que Tischer llevó a cabo su estudio sobre la subcuenca oriental, considerándola como un aparato deltaico progradante hacia el NE. En este sector oriental identificó cinco unidades litológicas con rango de grupo: Tera, Oncala, Urbión, Enciso y Oliván, que aún son parcialmente utilizadas en la actualidad. Los materiales objeto de este estudio pertenecen a la tercera de estas unidades: el Grupo Urbión. En el sector occidental Beuther (1965) únicamente identificó los tres primeros grupos. Paralelamente a estos trabajos, Kneuper-Haack (1965) realizó un estudio de tipo bioestratigráfico basándose en los ostrácodos, concordante a grandes rasgos con los de tipo litoestratigráfico efectuados por Tischer (1965) y Beuther (1965). La subdivisión propuesta por estos autores les permitió realizar una cartografía de la cuenca que fue utilizada posteriormente en la confección de los mapas geológicos a escala 1:200.000 publicados por el I.G.M.E. (1971a; 1971b).

Brenner (1976) revisó algunos datos bioestratigráficos y retocó sensiblemente la estratigrafía propuesta por Tischer (1965).

Para elaborar las hojas del Mapa Geológico de España a escala 1:50.000 (Plan "MAGNA"), los distintos autores siguieron básicamente la estratigrafía definida por Tischer

(1965), diferenciando en ella unidades cartográficas; Rey y Rivera (1981) confeccionaron la hoja de Agreda (319), Cámara y Durantez (1981; 1982) las de Enciso (280) y Villoslada de Cameros (279), y Durantez et al. (1982) la de Cervera del Río Alhama (281).

Salomon (1982a), en su Tesis Doctoral, realizó un estudio estratigráfico y sedimentológico de los materiales de la cuenca, a partir de la cual definió una nueva arquitectura estratigráfica con tres megaciclos, en un intento de ajustarse más al papel jugado por la tectónica. El propio Salomon (1982b; 1983a; b) dividió el primer megaciclo en tres ciclos, que a su vez subdividió, de manera que el Grupo Urbión se situaría dentro del megaciclo 1, en el ciclo 3A. Este esquema fue el utilizado por Alonso et al. (1982) para establecer la estratigrafía de la cuenca.

Guiraud (1983) dentro de su Tesis Doctoral y Guiraud y Seguret (1985) en un trabajo multidisciplinar propusieron un nuevo esquema estratigráfico, retomando las unidades de Tischer (1965) y definiendo otras nuevas en algunos casos. En concreto, establecieron una división en cinco ciclotemas, subdivididos a su vez, de forma que los materiales correspondientes al Grupo Urbión se situarían en el Ciclotema III<sub>1</sub>. Dentro del Grupo Urbión diferenciaron varias subunidades que coinciden cartográficamente con las de Durantez et al. (1982).

Schudack (1984) sugirió un modelo de evolución de la cuenca bastante distinto, en el que estableció algunas diferencias de funcionamiento entre los sectores oriental y occidental. En trabajos sucesivos Schudack (1987) y Schudack y Schudack (1989), además de proponer un nuevo modelo tectónico y paleogeográfico, revisaron las edades de las formaciones definidas por Salomon (1982a).

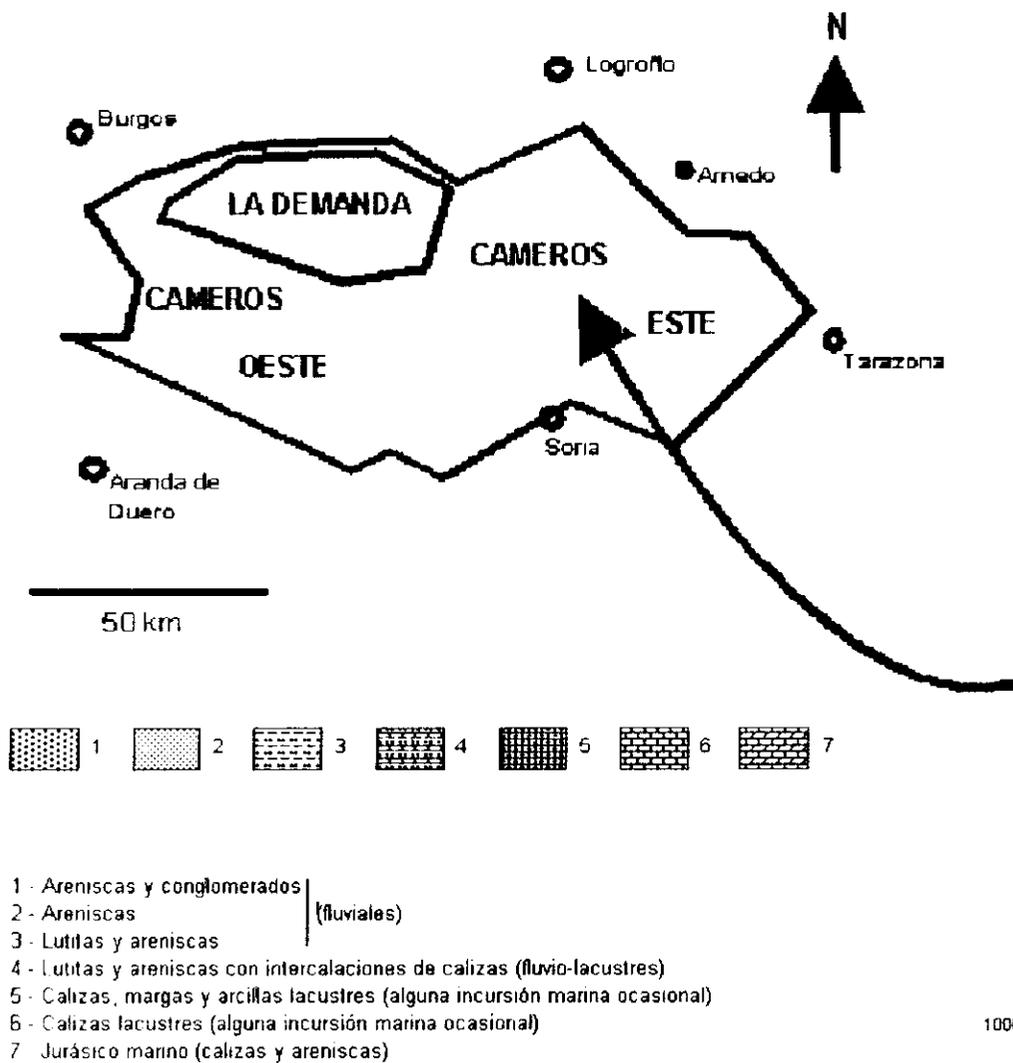
Posteriormente, distintos autores realizaron una serie de trabajos centrados fundamentalmente en aspectos sedimentológicos, basados en general en los modelos estratigráficos y de evolución general de la cuenca propuestos por los autores franceses (Salomon y Drillien, 1985; Platt, 1985; 1987; 1989a; b; Salomon, 1987; Normati y Salomon, 1989).

En la subcuenca occidental se han realizado recientemente distintos trabajos, en los que además de estudiar estos materiales desde el punto de vista sedimentológico (Clemente, 1988; 1989; Clemente y Alonso, 1990; Clemente y Pérez-Arlucea, 1989), se establecen nuevas unidades (Clemente y Alonso, 1990; Clemente et al., 1991) y se pone de manifiesto que la sedimentación en esta parte de la cuenca estuvo decisivamente influenciada por la tectónica (Clemente y Alonso, 1990).

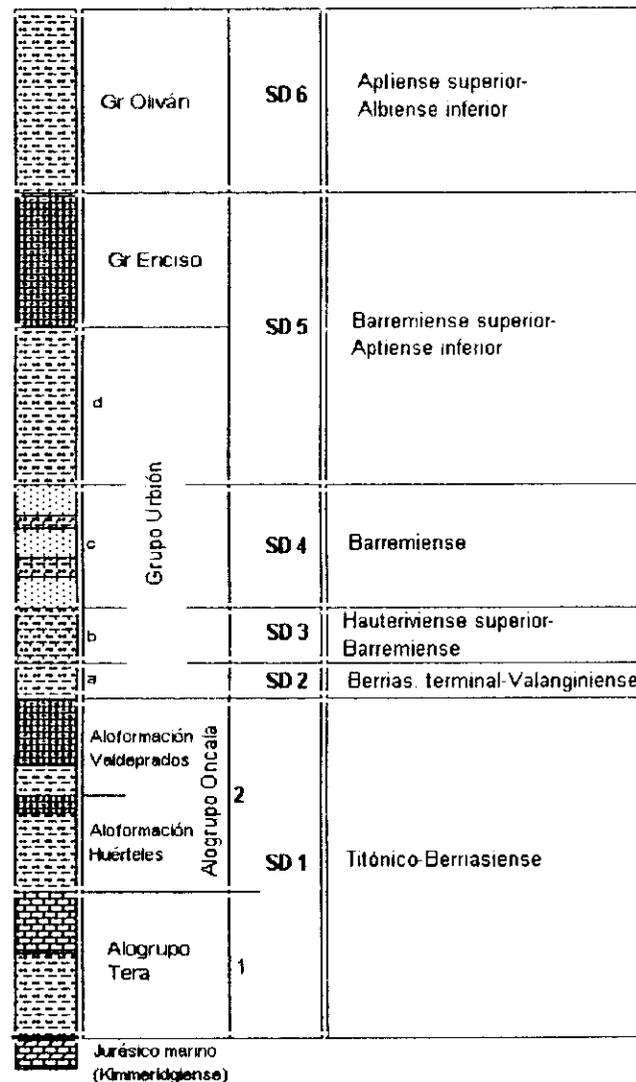
En la subcuenca oriental cabe mencionar los trabajos de Díaz (1988) sobre materiales del Cretácico inferior en el sector de Jubera, así como los de Salinas y Mas (1989; 1990) en la Cubeta de Cervera del Río Alhama (extremo oriental de la Cuenca de Cameros). Estos últimos autores definen y caracterizan sedimentológicamente cuatro unidades litoestratigráficas, correlacionables con los materiales del Grupo Urbión en el interior de la cuenca.

Gómez (1992), siguiendo los criterios propuestos por la N.A.S.C. (1983), propone en su Tesis Doctoral la utilización de unidades genéticas ("unidades aloestratigráficas"), separadas por discontinuidades, para los materiales del Jurásico superior correspondientes a los Grupos Tera y Oncala. Este autor emplea como referencia el modelo de Guiraud y Seguret (1985) para la elaboración de su trabajo.

Mas et al. (in lit.) modifican sustancialmente las edades de las unidades y completan los esquemas estratigráficos de Tischer (1965). Consideran el registro sedimentario de la cuenca como una Megasecuencia limitada por discontinuidades mayores. El límite de la Megasecuencia, según estos autores, lo constituye la importante discontinuidad infratitónica, que supone la emersión total de la cuenca tras la sedimentación marina durante la mayor parte del Malm y el comienzo de la fracturación inicial de la cuenca. El límite superior es la discontinuidad intraalbiense, situada a la base de la Megasecuencia del Cretácico superior, a partir de la cual la Cuenca de Cameros perdió su identidad. En su estudio identifican seis secuencias deposicionales, que constituyen el marco estratigráfico de referencia utilizado en la elaboración de este trabajo (Figura 3):



**CAMEROS ESTE  
sector central**



**Figura 3.-** Estratigrafía de la Cuenca de los Cameros en el Sector Oriental. SD: Secuencias deposicionales. (Modificado de Mas et al., in lit.).

**SD.1:** Titónico-Berriasiense.

**SD.2:** Berriasiense terminal-Valanginiense.

**SD.3:** Hauteriviense superior-Barremiense.

**SD.4:** Barremiense.

**SD.5:** Barremiense superior-Aptiense inferior.

**SD.6:** Aptiense superior-Albiense inferior.

- **Secuencia deposicional Titónico-Berriasiense (SD.1):**

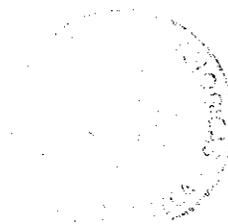
Esta secuencia está representada en toda la cuenca y presenta los máximos espesores en el sector oriental, donde llega a alcanzar los 3.000 m de potencia en algunos puntos. La secuencia se desarrolla en varios ciclos sedimentarios aluviales-lacustres, con esporádicos episodios de influencia marina.

En el sector oriental incluye las Aloformaciones: Agreda, Magaña y Sierra del Matute del Alogrupo Tera, así como Huérteles y Valdeprado del Alogrupo Oncala (Gómez, 1992). El límite superior de la secuencia lo constituye la discontinuidad finiberriasiense, que se manifiesta mediante una discordancia y marca el comienzo de las secuencias objeto de este estudio.

- **Secuencia Depoosicional Berriasiense terminal-Valanginiense (SD.2):**

La base de esta secuencia es la discontinuidad finiberriasiense ya descrita, mientras que su límite superior es una discontinuidad cuya edad puede ser desde intravalanginiense hasta intrahauteriviense, o quizás incluir las dos. Esta secuencia marca el comienzo del Grupo Urbión de Tischer (1965; 1966) y por tanto, de los materiales objeto de este trabajo.

En el sector oriental de la cuenca, donde llega a alcanzar los 200 m de potencia, comprende las unidades 4a (Mas et al., in lit.) y Unidad Heterolítica Inferior (Salinas y Mas, 1990). En este sector de la cuenca, la secuencia únicamente está representada en las áreas



depocentrales (Figura 2). Se apoya sobre la secuencia Titónico-Berriasiense y como suprayacente tiene la secuencia Hauteriviense superior-Barremiense.

- **Secuencia deposicional Hauteriviense superior-Barremiense (SD.3):**

El límite inferior de la secuencia es una discontinuidad de edad intrahauteriviense, que representa una paraconformidad. El límite superior es una discontinuidad Barremiense inferior, que se manifiesta por una discordancia.

En el sector oriental está representada por las unidades 4b (Mas et al., in lit.) y la Formación Cabretón (Tischer, 1965; 1966), que pueden llegar a los 500 m de potencia. En el extremo oriental (Cubeta de Cervera del Río Alhama), estas formaciones presentan un carácter predominantemente lacustre.

Se apoya sobre la secuencia Berriasiense terminal-Valanginiense, la Titónico-Berriasiense. Como suprayacentes tiene las secuencias Barremiense.

- **Secuencia deposicional Barremiense (SD.4):**

El límite inferior es la discontinuidad Barremiense inferior mencionada, mientras que el superior es la discontinuidad intrabarremiense, identificable en toda la Cordillera Ibérica. Supone un cambio general en la cuenca, marcado por una importante reactivación tectónica, acompañada de llegadas de terrígenos gruesos desde el margen meridional y de una nueva migración de la zona depocentral hacia el NE.

En el sector oriental comprende las unidades 4c (Mas et al., in lit.) y la Unidad Heterolítica de Transición (Salinas y Mas, 1990) y alcanza los 900 m de potencia. Se apoya sobre la secuencia Hauteriviense superior-Barremiense y la Titónico-Berriasiense y sobre ella aparece siempre la secuencia Barremiense superior-Aptiense inferior.

- **Secuencia deposicional Barremiense superior-Aptiense inferior (SD.5):**

El límite inferior es la discordancia intrabarremiense ya descrita y el superior es una discordancia intraaptiense, que implica una nueva llegada de terrígenos a la cuenca.

La secuencia está representada en toda la Cuenca de Cameros y alcanza la máxima potencia en la zona depocentral nororiental, donde llega a tener 1.900 m de espesor. Comprende la unidad de Limos y Areniscas (Salinas y Mas, 1990), la unidad 4d (Mas et al., in lit.) que equivale a la parte superior del Grupo Urbión de Tischer (1965; 1966) y el Grupo Enciso del mismo autor. Se apoya sobre las secuencias Barremiense y Titónico-Berriasiense y su suprayacente en el sector oriental es la secuencia Aptiense superior-Albiense inferior. Los materiales estudiados en este trabajo llegan hasta los tramos iniciales de esta secuencia deposicional.

- **Secuencia deposicional Aptiense superior-Albiense inferior (SD.6):**

El límite inferior de esta secuencia es la discontinuidad intraaptiense ya mencionada, mientras que el superior es una importante discordancia erosiva intraalbiense. La secuencia está formada únicamente por el Grupo Oliván de Tischer (1965; 1966), de carácter predominantemente aluvial y que sólo aparece en el sector oriental de la cuenca, donde llega a alcanzar los 1.500 m de potencia. Se apoya siempre sobre la secuencia deposicional Barremiense superior-Aptiense inferior.

### **2.1.2.- EL METAMORFISMO EN LA CUENCA DE LOS CAMEROS:**

Como se ha señalado anteriormente, una de las características más peculiares de la Cuenca de Cameros es el hecho de que es el único sector de la Cordillera Ibérica en el que los materiales mesozoicos fueron afectados por metamorfismo.

El primer trabajo en el que se llevó a cabo una caracterización de dicho metamorfismo fue realizado por Guiraud y Seguret (1985). Estos autores definieron dos zonas

metamórficas en el sector depocentral de la subcuenca oriental: a) una zona externa con clorita y pirofilita, marcada por la siguiente paragénesis: clorita + fengita + pirofilita y b) una zona interna con cloritoide, definida por la siguiente asociación mineral: fengita + clorita + cloritoide. Tomando como referencia estas paragénesis, propusieron una serie de reacciones metamórficas, las cuales utilizaron para establecer la temperatura máxima alcanzada por estos materiales entre los 420° y los 520°C. Asimismo, a partir del contenido en Si<sup>4+</sup> en las fengitas determinaron un rango de presiones entre 0.5 y 4 Kb, lo cual implica que el gradiente de temperatura en la cuenca durante el metamorfismo fue de 100 a 150°C/Km. Por otro lado, estos autores describieron la presencia de una franja con esquistosidad de fractura en la misma zona afectada por el metamorfismo y caracterizaron dicho metamorfismo como sin a post-cinemático, asignándole una edad Jurásico superior-Cretácico inferior, es decir, coincidente con el desarrollo y relleno sedimentario de la cuenca. En cuanto al origen del metamorfismo, propusieron un modelo en el que el aumento de temperatura vendría dado por la gran extensión y adelgazamiento cortical que tuvo lugar durante el desarrollo de la cuenca, con generación de magma asociada en profundidad.

En un trabajo posterior, Golberg et al. (1988) completaron parcialmente los datos sobre las asociaciones mineralógicas y presentaron los primeros resultados sobre dataciones K-Ar en fengitas neoformadas. En su estudio obtuvieron una edad de  $99.5 \pm 2.2$  M.a. para el metamorfismo. En opinión de estos autores, los datos obtenidos en su trabajo confirmarían el modelo propuesto por Guiraud y Seguret (1985).

Recientemente, Casquet et al. (1992) realizan nuevas dataciones en ilitas autigénicas y obtienen edades que oscilan entre los 108 a 86 M.a. (Cretácico medio-superior), es decir, similares a las estimadas por Golberg et al. (1988) y claramente posteriores al final del relleno sedimentario de la cuenca (Albiense inferior). A partir del estudio petrográfico, mineralógico y de las composiciones de las inclusiones fluídas, estos autores relacionan el metamorfismo en la Cuenca de Los Cameros con la circulación de fluídos hidrotermales ("salmueras tectónicas") a lo largo de la franja de deformación antes mencionada. En base a la composición de las cloritas y a las asociaciones minerales presentes en estos materiales, estiman que la temperatura no superó los 340°C. Asimismo, la reconstrucción a partir de

cortes geológicos y de una serie de variables (densidad, grado de litificación, entre otras), indica según estos autores una presión de 1 Kb durante el metamorfismo.

### **2.1.3.- TECTONICA Y MARCO GEODINAMICO:**

#### **- Tectónica:**

Distintos autores han llevado a cabo estudios sobre las características de la deformación en la cuenca de Los Cameros (Salomon, 1980; Guiraud y Seguret, 1985; Alonso y Mas, in lit.; Casas y Simón, 1992, entre otros).

En el sector nororiental, uno de los aspectos más destacables es la presencia de un gran sinclinal de dirección aproximada  $N45^{\circ}W$ , con buzamientos de  $20-30^{\circ}N$  en el flanco sur y de  $60-80^{\circ}$  en el flanco norte. Tal y como se ha mencionado anteriormente, otro de los rasgos característicos en las zonas afectadas por metamorfismo, es la aparición de una esquistosidad de fractura, muy aparente en los niveles más lutíticos y que muestra fenómenos de refracción en el paso de unas litologías a otras. Junto a la esquistosidad, es destacable la presencia de estilolitos asociados a las rocas carbonáticas (Guiraud y Seguret, 1985), así como de dos familias de grietas de tensión con rellenos de fibras de cuarzo normales a la superficie de las grietas: *I*) la primera define una dirección de estiramiento  $N40-50^{\circ}E$  sobre la estratificación  $S_0$  (Guiraud y Seguret, 1985); *II*) la segunda, en las proximidades de discontinuidad finiberriasiense (base del Grupo Urbión), está definida por grietas subparalelas a  $S_0$ , que desplazan a las primeras. El eje de estos cristales prismáticos coincide con el de las fibras de cuarzo que aparecen en las sombras de presión que presentan las piritas (Casquet et al., 1992).

#### **- Marco geodinámico:**

Al comienzo de este apartado general se resumieron algunos de los modelos propuestos para la génesis y evolución de la cuenca de Los Cameros.

Mas et al. (in lit.), modifican los modelos sugeridos por diferentes autores (Alonso y Mas, in lit.; Casas y Simón, 1992) y distinguen tres eventos geotectónicos en la cuenca de Los Cameros: 1) La extensión y el relleno sin-rift (Jurásico superior-Cretácico inferior); 2) el metamorfismo post-rift (Cretácico medio-superior) y 3) la inversión tectónica o destrucción en régimen compresivo (Terciario).

Durante el período de rifting diferencian dos etapas de reactivación, generalizables al resto de las cuencas del rifting ibérico, en las que la extensión cortical se vió fuertemente incrementada: una Titónico-Berriasiense y otra que va desde el comienzo del Barremiense hasta el Albiense inferior. Según estos autores, el rifting en Cameros estuvo asociado al rejuvenecimiento de un antiguo accidente cortical, de dirección N110-120°E, a partir del cual se generó una rampa en un "detachment" profundo, que no saldría a superficie en el sector ocupado por la cuenca. Esta rampa inclinada suavemente hacia el sur, estaba confinada entre lineamientos de dirección N60°E y presentaba un sistema de fallas antitéticas asociadas, que limitaban la cuenca por el sur.

Entre el Albiense medio y el Santoniense (Cretácico medio-superior), los materiales depositados durante la etapa de rifting en el sector depocentral de la cuenca sufrieron procesos metamórficos, probablemente relacionados con la circulación de fluidos hidrotermales, tal y como sugieren Casquet et al. (1992).

Durante la compresión alpina, en el borde norte actual de la cuenca, se generó un cabalgamiento hacia el norte, con un desplazamiento máximo de unos 30 Km. Este cabalgamiento no coincidió con el plano de la rampa, localizado en el "detachment", que debió dar origen a la cuenca (Mas et al., in lit.). Por otro lado, en el margen sur de la cuenca la compresión alpina se resolvió en un sistema imbricado de cabalgamientos menores, fallas inversas y pliegues con vergencia hacia el sur. Estas estructuras compresivas de menor entidad reflejarían el funcionamiento inverso de antiguas fallas normales que delimitaban la cuenca por el sur.

## **2.2.- LOS MINERALES DE LA ARCILLA EN ESTUDIOS SOBRE DIAGENESIS Y METAMORFISMO DE BAJO GRADO:**

Los minerales de la arcilla han sido ampliamente utilizados en gran número de trabajos como una herramienta muy útil para reconstruir la historia de enterramiento (diagénesis-metamorfismo) en cuencas sedimentarias, así como en estudios sobre sistemas hidrotermales.

En los últimos años se ha prestado especial atención a los cambios en la composición, parámetros cristaloquímicos (parámetro  $b_0$ , "cristalinidad") y politipos de los filosilicatos, como indicadores de las variaciones que tienen lugar en las condiciones de P-T con la diagénesis y el metamorfismo progresivo.

En España existen algunos trabajos en los que se ha estudiado de forma detallada estos aspectos. Así, Aparicio y Galán (1980) realizan un estudio sobre las características del metamorfismo de bajo y muy bajo grado en el Sector Oriental del Sistema Central.

Otros trabajos consideran la evolución de algún filosilicato en concreto, como Martín Ramos (1976) y Nieto (1983), que relacionan las características químicas y estructurales de micas y cloritas respectivamente, en las Cordilleras Béticas, con las condiciones de formación en los medios sedimentario y del metamorfismo regional.

Brime (1985) combina datos sobre composición mineralógica y "cristalinidad" de la illita para definir el tránsito entre diagénesis y metamorfismo en materiales Hercínicos del noroeste de la península.

Encontramos asimismo el estudio realizado por Arostegui et al. (1991) en la Cuenca Vasco-Cantábrica, en el que se establece el grado de evolución diagenética en función de la distribución de los interestratificados illita/esmectita.

Existen otros trabajos en los que se emplean las composiciones de los filosilicatos como indicadores de las condiciones metamórficas, como el realizado por López Munguira et al. (1991) al sur del Macizo Hespérico, o el de Barrenechea et al. (1992) en el Sector Oriental del Sistema Central.

A nivel internacional hay un gran número de estudios sobre el tránsito diagénesis-metamorfismo de bajo grado. En lo referente a las variaciones composicionales de los filosilicatos, distintos autores relacionan estos cambios con las condiciones de presión (Sassi, 1972; Sassi y Scolari, 1974; Guidotti y Sassi, 1986) y temperatura (Guidotti, 1984; Cathelineau y Nieva, 1985; Hunziker et al., 1986; Jahren y Aagaard, 1989; Hillier y Velde, 1991; entre otros).

Asimismo, la aparición de los distintos politipos es considerada por algunos autores como indicador del grado de diagénesis y metamorfismo, tanto en las ilitas (Maxwell y Hower, 1967; Austin et al., 1989) como en las caolinitas (Dunoyer de Segonzac, 1970) y cloritas (Hayes, 1970; Curtis et al., 1985; Walker, 1993).

La "cristalinidad" de la ilita y la clorita son también parámetros a tener en cuenta en la estimación de las condiciones de formación, de modo que ambos han sido frecuentemente utilizados en estudios sobre áreas afectadas por diagénesis y metamorfismo (Kubler, 1967; Frey, 1970; Kisch, 1980; Merriman y Roberts, 1985; Arkai, 1991). En los últimos años se han llevado a cabo un gran número de trabajos en los que se ponen de manifiesto los problemas que presenta el empleo de estos parámetros (Blenkinsop, 1988; Kisch, 1990; 1991; Robinson et al., 1990; Krumm y Buggisch, 1991).

Los aspectos relacionados con todas estas variables serán desarrollados a continuación con mayor detalle. Se presta especial atención a los datos derivados del análisis por Difracción de Rayos X, ya que el pequeño tamaño de grano que generalmente presentan este tipo de materiales (lutitas y pizarras) hace que en muchos casos resulte difícil llevar a cabo una caracterización a partir del estudio óptico.

La mayoría de los materiales siliciclásticos afectados por diagénesis o metamorfismo de bajo grado presentan como filosilicatos únicamente illita y clorita, por lo que ambos reciben un tratamiento más extenso. No obstante, también se hace referencia a otras fases como la caolinita, pirofilita, rectorita, paragonita e interstratificado moscovita/paragonita.

### 2.2.1.- ILLITA:

#### - Parámetros cristaloquímicos.

#### - Espaciado basal de la illita ( $d_{002}$ ):

Este parámetro aporta información sobre el *grado de paragonitización* de las micas, es decir, el grado de sustitución de K por Na en la estructura. A medida que aumenta la relación Na/(Na+K), disminuyen las dimensiones de la celda en la dirección del eje *c* y por tanto el valor del espaciado basal  $d_{002}^{(1)}$  también disminuye. La relación entre el espaciado basal y el grado de paragonitización fue expresada por Evans y Guidotti (1966) como sigue:

$$d_{002} = -0.27 \text{ Na}/(\text{Na}+\text{K}) + 10.006$$

Esta expresión debe ser aplicada con precaución, ya que las variaciones de  $\Sigma(\text{Mg}+\text{Fe}_{\text{Total}})$  en posiciones octaédricas también afectan al espaciado basal de las micas (Ernst, 1963). Según Guidotti (1984) estas relaciones son adecuadas en aquellas muestras de micas que presentan un valor de  $\Sigma\text{Al}$  próximo al límite de saturación y desaconseja su utilización en muestras que se supongan ricas en  $\Sigma(\text{Mg}+\text{Fe}_{\text{Total}})$ . En un reciente estudio, basándose en una serie de relaciones multivariantes, Guidotti et al. (1992) elaboran un gráfico (Figura 4) que relaciona la proporción de Na/(Na+K) en la capa interlamina de las micas con el espaciado basal y con el parámetro  $b_0$ , considerando así posibles cambios derivados de las variaciones en el contenido en  $\Sigma(\text{Fe}_{\text{Total}}+\text{Mg}+\text{Mn})$ .

---

(1) Dada la indeterminación que introduce la coexistencia de politipos de 10 Å y 20 Å sobre los índices de Miller de los diversos órdenes de reflexiones basales de las micas, se ha optado por utilizar una nomenclatura para los mismos correspondiente al caso de 20 Å (politipos 2M).

### - Parámetro $b_o$ de la illita:

El parámetro  $b_o$  se emplea habitualmente como un indicador del *grado de fengitización* de las micas, es decir, del contenido en  $\Sigma(\text{Mg} + \text{Fe}_{\text{Total}})$  que presentan. A medida que aumenta la sustitución de  $\text{Al}^{\text{VI}}$  por Mg y Fe en posiciones octaédricas, las dimensiones de la celda en la dirección del eje  $b$  y por tanto el espaciado de la reflexión  $d_{060}$  aumentan también, debido al mayor tamaño de los cationes Mg y Fe frente al Al (Radoslovich, 1960). Según Guidotti (1984), la relación lineal existente entre  $\Sigma(\text{Mg} + \text{Fe}_{\text{Total}})$  y el parámetro  $b_o$ , para micas pobres en Na, se puede expresar de la siguiente forma:

$$b_o = 8.990 + 0.04 \Sigma(\text{Mg} + \text{Fe}_{\text{Total}})$$

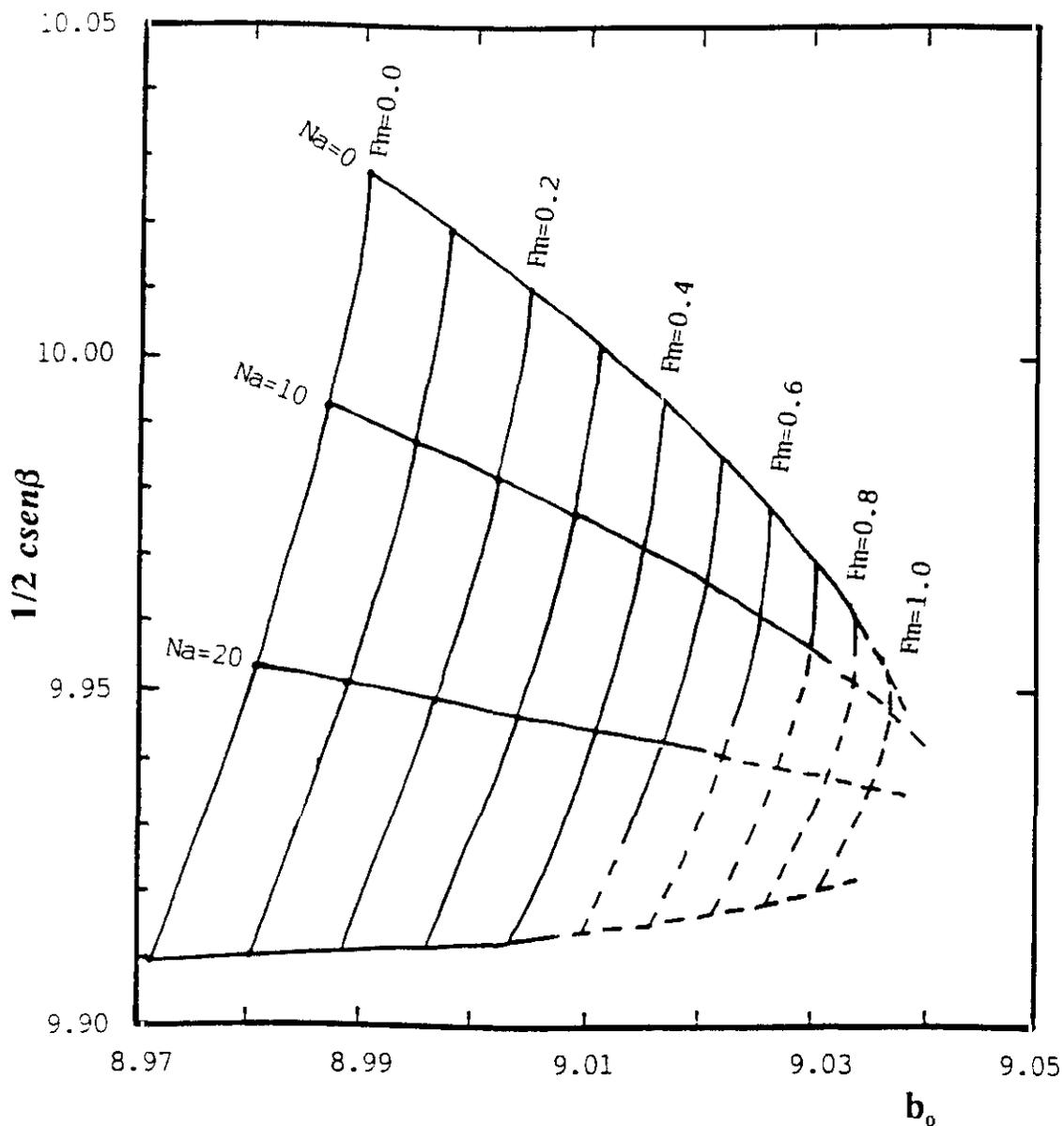
De forma similar a lo que ocurría con el espaciado basal, los cambios en la relación  $\text{Na}/(\text{Na} + \text{K})$  (*grado de paragonitización*) puede resultar en pequeñas variaciones del parámetro  $b_o$  (Radoslovich, 1962). Para micas con valores de  $\text{Na}/(\text{Na} + \text{K}) < 0.15$ , Guidotti et al. (1989) encuentran una buena correlación entre las dimensiones de la celda en las direcciones de los ejes  $a$  y  $b$  y los contenidos en  $\Sigma(\text{Fe}_{\text{Total}} + \text{Mg})$ ,  $\Sigma(\text{Al}^{\text{IV}} + \text{Al}^{\text{VI}})$  y Si. La relación con el eje  $b$  se ajusta a las siguientes expresiones:

$$b = 8.9931 + 0.044 \Sigma(\text{Mg} + \text{Fe}_{\text{Total}})$$

$$b = 9.149 - 0.0258 \Sigma(\text{Al}^{\text{IV}} + \text{Al}^{\text{VI}})$$

$$b = 8.5966 + 0.0666 \text{ Si}$$

Sin embargo, según estos autores, para micas en las que  $\text{Na}/(\text{Na} + \text{K}) > 0.15$  las correlaciones son peores y las líneas de regresión aparecen desplazadas hacia valores menores  $b_o$ . En un trabajo posterior, Guidotti et al. (1992) desarrollan una serie de ecuaciones multivariantes, a partir de las cuales elaboran un ábaco de doble entrada (Figura 4) que relaciona el espaciado basal y el parámetro  $b_o$  con la proporción de  $\Sigma(\text{Fe}_{\text{Total}} + \text{Mg} + \text{Mn})$  y  $\text{Na}/(\text{Na} + \text{K})$ .



**Figura 4.-** Abaco de doble entrada para calcular el grado de paragonitización  $[Na/(Na+K)]$  y la proporción de  $\Sigma(Mg+Fe_{Total})$  en las moscovitas, en función del espaciado basal ( $d_{002}$ ) y del parámetro  $b_0$ , según Guidotti et al. (1992).

Por otro lado, el valor del espaciado  $d_{060}$  es importante para conocer el carácter dioctaédrico o trioctaédrico de los filosilicatos. La Tabla 1 muestra los valores para  $d_{060}$  correspondientes según Bailey (1980) a los minerales de la arcilla estudiados en este trabajo.

**Tabla 1.-** Valores correspondientes al espaciado  $d_{060}$  para los minerales de la arcilla estudiados en este trabajo (modificado de Bailey, 1980).

Filosilicatos dioctaédricos	$d_{060}$ (Å)	Filosilicatos trioctaédricos	$d_{060}$ (Å)
Ilita/moscovita	1.499	Clorita	1.538
Paragonita	1.481	Vermiculita	1.541
Caolinita	1.490		
Pirofilita	1.493		

En realidad, como se discutirá posteriormente, para las moscovitas es más apropiado hablar del espaciado  $d_{331,060}$ , ya que el pico a 1.5 Å corresponde a la suma de ambas reflexiones (Rieder et al., 1992). El error que se introduce al convertir dicha medida al parámetro  $b_0$  es mínimo, aunque desde el punto de vista estricto sería más correcto hablar de  $6 \cdot d_{331,060}$ .

#### - Los politipos de las ilitas:

De entre los politipos que puede presentar la ilita (1Md, 1M, 2M1, 2M<sub>2</sub> y 3T), los más comunes son el politipo de una capa, monoclinico desordenado (1Md) y el monoclinico de dos capas 2M1. En la Tabla 2 se presentan las reflexiones diagnóstico correspondientes, según Bailey (1980), a cada uno de los politipos.

Hay una gran número de trabajos en los que se describe el paso del politipo 1Md hacia el 2M1 a medida que avanza la diagénesis y el metamorfismo de bajo grado (Maxwell y Hower, 1967; Merriman y Roberts, 1985; Hunziker et al., 1986; entre otros). Muchos de estos autores sugieren que la relación  $2M1/(2M1 + 1Md)$  constituye una medida muy útil del

grado metamórfico, de manera similar a lo que ocurre con la "cristalinidad" de la illita. Dichos autores estiman que la transformación 1Md → 2M1 se completa aproximadamente al llegar al límite entre la anquizona y la epizona, aunque según Dunoyer de Segonzac (1969) el politipo 1Md desaparece antes, durante la diagénesis profunda.

**Tabla 2.-** Reflexiones diagnóstico para la determinación de los distintos politipos de las micas dioctaédricas según Bailey (1980).

1Md y 1M			1M			2M1		
d (Å)	I	hkl	d (Å)	I	hkl	d (Å)	I	hkl
2.450	11	131	4.35	15	11 $\bar{1}$	4.29	10	111
2.405	4	13 $\bar{2}$	4.12	10	021	4.09	10	022
2.156	20	133	3.66	50	11 $\bar{2}$	3.88	30	11 $\bar{3}$
			3.07	50	112	3.72	30	023
			2.93	10	113	3.49	30	11 $\bar{4}$
			2.69	20	023	3.20	30	114
						2.98	35	025
						2.86	30	115
						2.79	25	11 $\bar{6}$

Los factores que afectan a la transformación 1Md → 2M1 son:

- La temperatura:** presenta una relación directa con la proporción de 2M1/(2M1+1Md).
- La presión de fluidos:** Tiene también un efecto positivo en esta transformación, tal y como demostró Velde (1965).
- El tiempo:** Aunque distintos autores han destacado la importancia de este factor (Yoder y Eugster, 1955; Velde, 1965), es difícil establecer hasta qué punto los resultados experimentales son extrapolables en casos reales en la naturaleza.

d) La **litología**: Las condiciones sedimentológicas, la porosidad, la composición química del agua en los poros y la cantidad de micas detríticas (y por tanto de politipo 2M1 detrítico), son factores a considerar en la transformación 1Md → 2M1.

e) La **composición química** de la illita: Como ejemplo podemos citar el hecho de que las micas dioctaédricas ricas en Fe pueden presentar los politipos 1Md y 1M, pero no el 2M1 (Bailey, 1984), lo cual indica la importancia de la composición química en este tipo de transformaciones.

**- La "cristalinidad" de la illita:**

La técnica de la "cristalinidad" de la illita ha sido ampliamente utilizada durante las tres últimas décadas como un instrumento de gran utilidad para el reconocimiento de los efectos y variaciones de la diagénesis y el metamorfismo de bajo grado. Este método empírico consiste básicamente en relacionar la anchura a media altura del pico a 10 Å de las illitas con el grado metamórfico.

Inicialmente los cambios en la "cristalinidad" fueron relacionados con el grado de ordenamiento en la red cristalina (Kubler, 1967), aunque sin especificar qué se entendía por ordenamiento. Más recientemente, el propio Kubler (1984) propuso sustituir el término "cristalinidad" por "anchura de Scherrer", por la ecuación de Scherrer:

$$B = 2\theta = (K.l)/(N.d.\cos\theta)$$

donde

B = Anchura a media altura medida en radianes.

K = Constante con valor próximo a la unidad.

l = Longitud de onda de la radiación.

d = espaciado de los planos de la red.

N = Número de planos.

N.d = Tamaño de los dominios que difractan coherentemente.

$\theta$  = Angulo de Bragg de una reflexión específica.



El motivo de este cambio radica, según el propio autor, en que desde un punto de vista cristalográfico estricto la *ilita* no existe y además, el término "cristalinidad" no se considera apropiado para designar al parámetro B. De cualquier manera, ya que el término está tan extendido y aceptado, en el presente estudio se adopta la sugerencia de Kisch (1983) y Frey (1987) de referirse a él entre comillas.

La mayoría de los problemas que se plantean al utilizar la "cristalinidad" de la *ilita* para definir zonas de metamorfismo de bajo grado, parten de los distintos valores escogidos para los límites entre zonas, la variación en las condiciones de trabajo de unos laboratorios a otros, así como del empleo de alguno de los cinco índices distintos que han sido propuestos para medir la "cristalinidad":

- 1.- Índice de Weaver (1960).
- 2.- Índice de Kubler (1964).
- 3.- Índice de Weber (1972).
- 4.- Índice de Flehmig (1973).
- 5.- Índice de Weber-Dunoyer de Segonzac-Economu (1976).

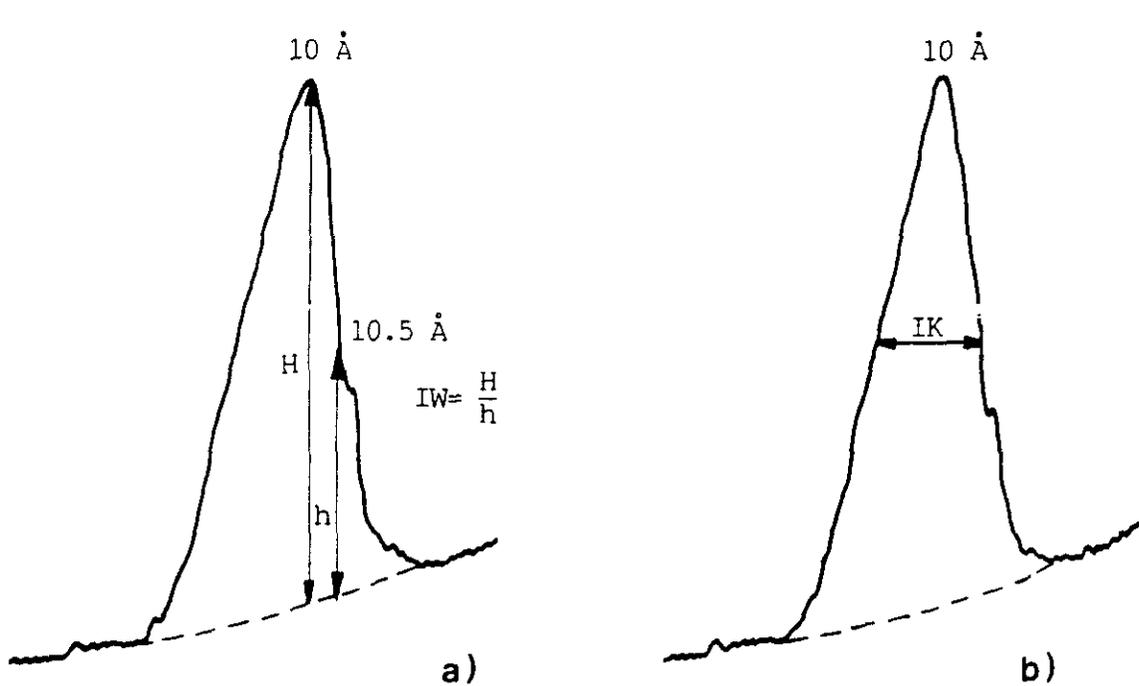
El índice de Flehmig (1973), que emplea la relación de extinción de dos bandas de absorción seleccionadas en espectroscopía de infrarojos, y el de Weber-Dunoyer de Segonzac-Economu (1976), que calcula el tamaño del dominio de difracción (N.d) a partir de la anchura a media altura (B), han sido aplicados en un número muy reducido de trabajos. Sin embargo, los tres primeros índices sí son utilizados de forma rutinaria en gran cantidad de estudios (Weaver, 1960; Kubler, 1967; Dunoyer de Segonzac, 1969; Frey, 1970; Weber, 1972; Kisch, 1980; Duba y Williams-Jones, 1983; Roberts et al., 1991).

#### 1.- Índice de Weaver:

Weaver (1960) fue el primero en determinar la relación entre la forma del pico a 10 Å de la *ilita* y el grado metamórfico, mediante la definición de la llamada "*razón de forma*" (Figura 5a):

$$\text{Indice de Weaver} = H (10 \text{ \AA}) / h (10.5 \text{ \AA})$$

Este índice no tiene dimensiones y su valor crece a medida que aumenta la "cristalinidad". Los límites inferior y superior de la anquizona corresponden a 2.3 y 12.1 respectivamente (Weaver, 1960).



**Figura 5.-** Determinación de la "cristalinidad" de la illita según los índices propuestos por a) Weaver (1960) y b) por Kubler (1964).

### 2.- Índice de Kubler:

Este índice es el que ha tenido mayor aceptación. Fue propuesto por Kubler (1964) y elaborado posteriormente por el propio Kubler (1967; 1968) y puede ser definido como la anchura a media altura de la primera reflexión basal de la ilita (Figura 5b). En un principio la anchura fue expresada en mm, pero ahora habitualmente se expresa en  $2\theta$ . A medida que aumenta la "cristalinidad" disminuye el valor numérico de este índice. Los límites de la anquizona con los campos de diagénesis y epizona son  $0.42$  y  $0.25^\circ \Delta 2\theta$  respectivamente (Kubler, 1984).

### 3.- Índice de Weber:

La técnica de medida sugerida por Weber (1972) relaciona la anchura a media altura del pico de la ilita ( $Hb_{002il}$ ) con la misma propiedad del pico 100 del cuarzo ( $Hb_{100q}$ ):

$$Hb_{relativa} = (Hb_{002il}/Hb_{100q}) \times 100$$

De forma similar a lo que ocurre con el índice de Kubler, el valor numérico del índice de Weber disminuye a medida que aumenta la "cristalinidad". Este índice no tiene dimensiones y ha sido utilizado principalmente por autores alemanes como Ludwig (1972).

Blenkinsop (1988) realizó un estudio comparativo entre los índices de Weaver (W), Kubler (IK) y Weber (Hb), aplicado a muestras de la zona Cantábrica y Astur-Leonesa. En dicho trabajo dedujo una serie de expresiones para relacionar estos tres índices:

$$IK = 1.05 \times W^{-0.59}$$

$$IK = 0.00144 \times Hb$$

$$Hb = 1.05/0.00144 \times W^{-0.59}$$

utilizó estas ecuaciones para calcular los límites de la anquizona equivalentes, en los índices de Weaver y Weber, a los establecidos para el índice de Kubler (Tabla 3).

**Tabla 3.-** Relación entre los límites de la anquizona definidos mediante los índices de Kubler (1967), Weaver (1960) y Weber (1972), según indica el estudio comparativo realizado por Blenkinsop (1988).

	Diagénesis	Anquizona	Epizona
Indice de Kubler (Calibrado con patrones)	0.40	0.215	
Indice de Weber	278	149	
Indice de Weaver	5.1	14.6	

El índice de Weaver, según Kubler (1968) y Blenkinsop (1988), es apropiado utilizarlo en estudios sobre sedimentos no metamorfizados, pero es más impreciso a medida que aumenta la "cristalinidad" de las muestras, por la dificultad para realizar la medida al estrecharse los picos.

***Factores que afectan a la "cristalinidad" de la ilita:***

a) La **temperatura** es considerada como el factor físico más importante que afecta a la "cristalinidad" (Kubler, 1967; Duba y Williams-Jones, 1983).

b) La **presión de fluidos** generalmente se considera como un factor de poca importancia, aunque no existen evidencias directas a favor o en contra de esta afirmación.

c) La **deformación**: El papel de la deformación como posible factor que afecta a la "cristalinidad" de la ilita está sometido a cierta controversia. Por un lado, Kubler (1967) opina que la deformación no influye de manera perceptible en la "cristalinidad". Sin embargo, otros autores como Nyk (1985), Roberts y Merriman (1985), Roberts et al. (1991) y Fernández-Caliani y Galán (1992) encuentran valores de "cristalinidad" mayores asociados a zonas de deformación.

d) El **tiempo**: Aunque no existen evidencias experimentales al respecto, Essene (1982) sugiere que la "cristalinidad" de la illita será mayor cuanto más tiempo permanezca a una determinada temperatura, como sería de esperar en un material metaestable que tendiera hacia el equilibrio.

e) La **litología**: La litología juega un importante papel, debido fundamentalmente a variaciones en el tamaño de grano y en la composición global de la roca.

Sedimentos con tamaños de grano gruesos tienden a presentar "cristalinidades" mejores que las de grano fino. Esto se debe a que los primeros suelen tener mayores proporciones de micas detríticas y valores más elevados de porosidad y permeabilidad, lo cual permite una mejor circulación de soluciones intersticiales. Todo ello contribuye a que encontremos "cristalinidades" más altas en areniscas que en pizarras (Dunoyer de Segonzac, 1970; Duba y Williams-Jones, 1983).

En cuanto a la composición global de la roca, podemos citar como ejemplo el hecho de que normalmente las rocas carbonatadas muestran un descenso en la "cristalinidad" de la illita respecto a las rocas pelíticas, debido principalmente a la reducida disponibilidad de Al y K, así como a la elevada proporción de Ca (Duba y Williams-Jones, 1983; Roberts et al., 1991; Yang y Hesse, 1991). Algo similar ocurre en sedimentos con un elevado contenido en materia orgánica (Kubler, 1968; Weber, 1972), donde los cristales de illita pueden quedar aislados debido al carácter hidrófobo de la materia orgánica. Este tipo de factores fueron agrupados por Robinson et al., (1991) bajo la denominación de variables "inter-muestra", e introducen errores de hasta el 14 % según estos autores.

f) La **composición química de las illitas**: La "cristalinidad" de la illita aumenta a medida que encontramos contenidos más altos en K (Hunziker et al., 1986; Muchez et al., 1991). En cuanto al contenido en Al, algunos autores como Esquevin (1969) consideran que sólo deben realizarse medidas de "cristalinidad" en illitas muy alumínicas, aunque Hunziker et al. (1986) consideran como poco fiables los criterios empleados por dicho autor.

g) La **interferencia con otras reflexiones basales**: La presencia de filosilicatos con reflexiones basales próximas a los 10 Å pueden producir ensanchamientos del pico 002 de la illita, fundamentalmente en muestras de la anquizona y de la epizona: pirofilita (9.2 Å), paragonita (9.7 Å), interestratificado mica/paragonita (9.8 Å), margarita (9.6 Å) y biotita (10 Å). En muestras que contengan dichas fases, la "cristalinidad" de la illita debe ser determinada con mayores precauciones.

h) **Errores de medida**: La medida física de la "cristalinidad" de la illita es una de las fuentes de error más comunes (Blenkinsop, 1988; Robinson et al., 1990; Kisch, 1991), sobre todo en muestras analizadas con velocidades de exploración altas ( $> 2^\circ \Delta 2\theta/\text{minuto}$ ).

i) Las **condiciones experimentales**: La forma del pico a 10 Å de la illita depende en gran medida de las variables instrumentales (Kisch, 1983; 1990; 1991; Blenkinsop, 1988; Robinson et al., 1990) y de la preparación de las muestras (Brime, 1980; Kisch y Frey, 1987; Krumm y Buggisch, 1991; Kisch, 1991).

Kisch (1983; 1990) indicó la importancia de variables como la velocidad de barrido, la constante de tiempo, o la apertura de las rendijas, en la mayor o menor anchura de la reflexión 002 de la illita. Según Robinson et al. (1990), estos factores dan lugar a errores del orden del 5 % en la medida de "cristalinidades".

Como resumen, podemos decir que la "cristalinidad" de la illita es un parámetro que depende de un gran número de variables y es aconsejable utilizarla en casos donde se cuente con una cantidad de muestras suficiente como para estudiar la influencia de dichos factores. Algunos autores han llegado a utilizar los datos de "cristalinidad" para elaborar mapas de "isocristas", conectando puntos que presentan los mismos valores (Merriman y Roberts, 1985; Roberts et al., 1991), de forma equivalente a los estudios en los que se establece la división en zonas metamórficas por la aparición de minerales índice. Sin embargo, Robinson et al. (1990) consideran que esta técnica presenta un margen de error demasiado elevado, ya que introduce hasta siete intervalos dentro del campo de la anquizona. Como indica Frey (1987), actualmente la "cristalinidad" de la illita no puede ser utilizada como geotermómetro,

aunque sí como una herramienta muy útil en estudios sobre metamorfismo de bajo y muy bajo grado.

- **Aplicación como geobarómetro:**

Conviene destacar en este apartado la importancia del parámetro  $b_0$  como indicador geobarométrico. La relación entre este parámetro y las condiciones de presión fue apuntada ya por Sassi (1972) y ha sido utilizada posteriormente en numerosos trabajos (Sassi y Scolari, 1974; Hunziker et al., 1986; Merriman y Roberts, 1985). Según este autor, el contenido en celadonita y por tanto el parámetro  $b_0$  de las moscovitas aumenta progresivamente con la presión. No obstante, como apuntan Guidotti y Sassi (1986), es necesario considerar la importancia de factores como la composición global de la roca, ya que como se ha indicado anteriormente, la proporción de Na/(Na+K) provoca también variaciones en el tamaño del parámetro  $b_0$ . Estos autores relacionan las variaciones en las condiciones P-T con distintos valores de dicho parámetro y establecen una escala relativa de  $b_0$ :

$b_0 < 9.000 \text{ \AA}$  → Para facies formadas a bajas presiones.

$b_0 > 9.000 \text{ \AA}$  → Para facies formadas a presiones intermedias.

$b_0 > 9.040 \text{ \AA}$  → Para facies formadas a altas presiones.

2.2.2.- **CLORITA:**

- **Parámetros cristaloquímicos.**

- **El espaciado basal  $d_{001}$ :**

El espaciado  $d_{001}$  de las cloritas se emplea como una medida empírica del grado de sustitución de Si por Al en la capa tetraédrica. Dicha sustitución genera la carga negativa en la estructura, que a su vez provoca la atracción electrostática entre capas. A medida que aumenta el grado de sustitución de Si por Al hay una mayor atracción y como consecuencia, el valor del espaciado  $d_{001}$  disminuye.

Se han propuesto distintas ecuaciones relacionando el espaciado basal  $d_{001}$  de las cloritas con el contenido en  $Al^{IV}$  (Brindley, 1961; Kepezhinskas, 1965), así como con el  $Al^{Total}$  (Albee, 1962). Kepezhinskas (1965) y Rausell-Colom et al. (1991) relacionan el espaciado basal  $d_{001}$  de las cloritas con el contenido en Al y con las proporciones de los distintos cationes en posiciones octaédricas. El problema es que introducen tantas variables como cationes consideran y es preciso contar con algún tipo de análisis químico para aplicar las ecuaciones que proponen.

La ecuación sugerida por Albee (1962) es la que presenta un menor margen de error (Bailey, 1972; Nieto, 1983) y puede ser expresada como sigue:

$$d_{001} = 14.52 \text{ \AA} - 0.14 x$$

donde  $x = Al^{IV} + Al^{VI} + Cr$

**- El parámetro  $b_0$ :**

El espaciado  $d_{060}$  y por tanto el parámetro  $b_0$ , se ha relacionado con el contenido en Fe en posiciones octaédricas en las cloritas. Distintos autores han propuesto expresiones para, a partir de dicho parámetro, calcular el contenido en  $Fe^{2+}$  (Von Engelhardt, 1942; Radoslovich, 1962), en  $Fe^{2+} + Mn$  (Shirozu, 1958; Brindley, 1961; Hey, 1954) o la relación  $Fe_{Total}/(Fe_{Total} + Mg)$  (Kepezhinskas, 1965).

Según Bailey (1972) las relaciones propuestas por Von Engelhardt (1942)(1) y Kepezhinskas (1965)(2) para el cálculo del contenido en  $Fe^{2+}$  y de la proporción  $Fe_{Total}/(Fe_{Total} + Mg)$ , respectivamente, presentan los márgenes de error más reducidos, aunque Nieto (1983) considera que la relación de Brindley (1961) proporciona resultados ligeramente más precisos.

$$(1) \quad b_o = 9.22 \text{ \AA} + 0.028 \text{ Fe}^{2+}$$

$$(2) \quad F = 527.025 b_o - 39.461 d_{001} - 4283.797$$

donde

$$F = [2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{MnO} + \text{NiO}] / [2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{MnO} + \text{NiO} + \text{MgO}]$$

Por otro lado, algunos autores como Petruk (1964) y Nieto (1983), relacionan el contenido en átomos pesados en las capas octaédricas de las cloritas con las relaciones de intensidades de sus reflexiones basales y desarrollan una serie de ábacos para realizar estos cálculos. No obstante, como indica el propio Nieto (1983), los resultados obtenidos son más imprecisos que las estimaciones efectuadas a partir del parámetro  $b_o$ .

#### - Los politipos de las cloritas:

En un amplio estudio sobre cloritas trioctaédricas naturales, Bailey y Brown (1962) reconocieron la existencia de cuatro politipos distintos, con una disposición diferente de la capa octaédrica interlaminar con grupos OH (tipo brucita), sobre el grupo TOT (tipo talco): Ia ( $\beta=97^\circ$ ), Ib ( $\beta=97^\circ$ ), Ib ( $\beta=90^\circ$ ) y Iib ( $\beta=97^\circ$ ).

A partir de las evidencias texturales encontradas en el estudio petrográfico y mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), Hayes (1970) llegó a la conclusión de que la mayoría de las cloritas con politipos I son autigénicas y se forman durante la diagénesis. Estableció además una secuencia de cristalización diagenética basada en consideraciones cristalográficas, en la que se pasa del politipo  $Ib_a$  (desordenado)  $\rightarrow$  Ib ( $\beta=97^\circ$ )  $\rightarrow$  Ib ( $\beta=90^\circ$ ). Para el paso del politipo Ib ( $\beta=90^\circ$ )  $\rightarrow$  Iib se requieren condiciones de bajo o muy bajo grado metamórfico, luego las cloritas que presentan dicho politipo (Iib) en sedimentos no metamorfizados pueden ser consideradas como detríticas.

Según este autor, la composición química de las cloritas tiene muy poca influencia en la estabilidad de los distintos politipos, siendo la temperatura el factor más importante. Sin

embargo, algunos autores indican que las cloritas correspondientes al politipo I Ib presentan composiciones más ricas en Mg, así como en Al en posiciones tetraédricas (Curtis et al., 1985).

En cuanto a la temperatura a la que se produce la transformación del politipo I Ib ( $\beta=90^\circ$ )  $\rightarrow$  I Ib, los datos varían entre condiciones de anquimetamorfismo incipiente (Hayes, 1970), hasta temperaturas de 200-300°C, es decir, próximas al límite entre anquizona y epizona.

Por otro lado, es conveniente señalar la existencia de las llamadas cloritas a 7 Å, o bertierinas, de composición prácticamente idéntica a las cloritas de composición férrica a 14 Å (Ahn y Peacor, 1985). La desaparición de estas cloritas a 7 Å para dar paso a las cloritas a 14 Å ha sido sugerida por algunos autores como un indicador del grado de diagénesis y metamorfismo de muy bajo grado (Velde, 1965; Frey, 1970), aunque los datos al respecto son poco coherentes y deben ser contrastados con otros indicadores más fiables (Frey, 1987; Walker, 1993).

#### **- La "cristalinidad" de la clorita:**

La anchura a media altura de la reflexión a 7 Å de la clorita ("cristalinidad" de la clorita), ha sido utilizada por distintos autores de forma similar a la "cristalinidad" de la illita (Le Corre, 1975; Dandois, 1981; Duba y Williams-Jones, 1983; Arkai, 1991; Yang y Hesse, 1991).

En la mayoría de estos trabajos se observa una buena correlación con la "cristalinidad" de la illita y en algún caso ambos parámetros presentan valores coincidentes (Duba y Williams-Jones, 1983). En general, para una misma muestra la "cristalinidad" de la clorita tiende a ser mejor que la de la illita. Esto, según Frey (1987) puede ser debido a un aumento del tamaño de los dominios coherentes que difractan, o bien a una composición química más uniforme que en la illita. Arkai (1991) se inclina por la primera hipótesis, ya que no encuentra relación entre composiciones y "cristalinidades" de las cloritas.

La reflexión 001, a 14 Å, ha sido empleada también por Yang y Hesse (1991) y Arkai (1991) para determinar la anchura a media altura. Los resultados indican que dicha reflexión puede ser utilizada en muestras de elevada "cristalinidad", pero da lugar a datos poco precisos en cloritas formadas en condiciones de diagénesis o de anquimetamorfismo incipiente.

**- Aplicación como geotermómetro:**

Distintos autores han empleado las variaciones composicionales de las cloritas para estimar su temperatura de formación (Cathelineau y Nieva, 1985; Walshe, 1986; Cathelineau, 1988; Jahren y Aagaard, 1989; 1992; Hutcheon, 1990; Jahren, 1991; Hillier y Velde, 1991). Algunas de las relaciones propuestas son de carácter empírico (Cathelineau y Nieva, 1985; Kanidriotis y MacLean, 1987; Cathelineau, 1988; Jowett, 1991; Hillier y Velde, 1991), mientras que otras se basan en modelos de solución sólida y permiten calcular otras variables ( $fO_2$ ,  $fS_2$ ) además de la temperatura (Walshe, 1986; Hutcheon, 1990).

Partiendo de una serie de datos recogidos en campos geotermales activos Cathelineau y Nieva (1985) y posteriormente Cathelineau (1988) elaboran gráficos que relacionan el  $Al^{IV}$  y las vacancias octaédricas con la temperatura. Estos autores encuentran correlaciones bastante ajustadas, fundamentalmente con el contenido en  $Al^{IV}$ . En trabajos posteriores, distintos autores realizan revisiones de dicha correlación teniendo en cuenta otras consideraciones, como la variación de  $Fe/(Fe+Mg)$  (Kanidriotis y MacLean, 1987; Jowett, 1991), o el origen diagenético de las cloritas (Hillier y Velde, 1991).

En un reciente estudio, De Caritat et al. (1993) llevan a cabo una revisión de los distintos métodos propuestos para estimar la temperatura de formación de las cloritas. Estos autores destacan la importancia de la composición global de las muestras a la hora de aplicar alguna de estas relaciones.

### **2.2.3.- CAOLINITA:**

La caolinita es un mineral característico del ambiente diagenético en materiales pelíticos ricos en Al. Algunos autores han destacado la importancia de la transformación del politipo caolinita en el politipo dickita a medida que avanza la diagénesis y el metamorfismo incipiente (Dunoyer de Segonzac, 1970; Kisch, 1983; Frey, 1987). No obstante, la distinción entre los diferentes politipos se realiza a partir del reconocimiento de una serie de reflexiones no basales, lo cual unicamente es posible en muestras con un elevado contenido en estas fases.

### **2.2.4.- PIROFILITA:**

La pirofilita fue considerada durante mucho tiempo como un mineral esencialmente hidrotermal, aunque actualmente está ampliamente documentada su aparición durante el metamorfismo regional incipiente (Paradis et al., 1983; Francescheli et al., 1986).

El campo de estabilidad de la pirofilita respecto a la temperatura es bastante reducido y depende en gran medida de la presión de agua, aunque dicho campo es sensiblemente más amplio en lo que respecta a la presión.

Este mineral, no demasiado frecuente, puede ser considerado como un indicador de la anquizona, o zona de transición entre diagénesis y metamorfismo de bajo grado (Frey, 1987). No obstante, para estimar el grado de evolución de los materiales en que aparece, es necesario combinar la presencia de este mineral con la de otras fases, o con datos relativos a la "cristalinidad" de ilitas y cloritas.

### **2.2.5.- RECTORITA O INTERESTRATIFICADO REGULAR ILITA/ESMECTITA (10Å/14Å):**

La rectorita es un interestratificado regular 1:1 entre niveles de mica dioctaédrica y de esmectita dioctaédrica. Normalmente el Na<sup>+</sup> suele ser el catión interlamilar dominante, aunque en muchos casos no existen datos sobre la composición química.

Al igual que ocurre con la pirofilita, la rectorita es relativamente frecuente en el ambiente hidrotermal y puede ser considerada también como una fase característica de la zona de anquimetamorfismo (Kisch, 1983; Frey, 1987), aunque ocasionalmente ha sido descrita en áreas afectadas por epimetamorfismo incipiente (Paradis et al., 1983).

### **2.2.6.- PARAGONITA E INTERESTRATIFICADO MOSCOVITA/PARAGONITA:**

Durante mucho tiempo la aparición de paragonita fue considerada como un indicador de condiciones típicas de la facies de esquistos verdes, aunque actualmente existen numerosos trabajos en los que se describe la presencia de este mineral en pizarras anquimetamórficas de composición pelítica o margosa (Brime, 1985; Merriman y Roberts, 1985).

Por otro lado, en este tipo de materiales es frecuente también la aparición de un interestratificado moscovita/paragonita. Esta fase, descrita originalmente por Frey (1970) a partir del estudio mediante Difracción de Rayos X, se encuentra habitualmente en materiales pertenecientes a la zona de anquimetamorfismo (Weaver y Boeckstra, 1984; Merriman y Roberts, 1985) y ocasionalmente también en la zona de diagénesis profunda.

A menudo han sido detectadas ambas fases (paragonita e interestratificado moscovita/paragonita) coexistiendo en los mismos materiales y algunos autores indican que la cantidad de interestratificado disminuye a medida que aumenta el grado metamórfico, dando lugar a la formación de paragonita y moscovita (Merriman y Roberts, 1985; Frey, 1987).

### **3.- METODOLOGIA DE TRABAJO.**

#### **3.1.- Trabajo de campo.**

#### **3.2.- Trabajo de laboratorio.**

##### **3.2.1.- Preparación de muestras.**

- Eliminación de materia orgánica.
- Eliminación de carbonatos.
- Separación de las fracciones  $<20 \mu\text{m}$  y  $<2 \mu\text{m}$ .
- Preparación de agragados orientados.
- Solvatación con líquidos orgánicos.
- Tratamiento térmico.

##### **3.2.2.- Estudio por Difracción de Rayos X.**

###### **3.2.2.1.- Análisis mineralógico cualitativo.**

- a) Mineralogía global.
- b) Mineralogía de arcillas.

###### **3.2.2.2.- Análisis mineralógico cuantitativo.**

- a) Mineralogía global.
  - Cuarzo.
  - Filosilicatos.
  - Cloritoide.
- b) Mineralogía de arcillas.
  - Clorita y caolinita.
  - Illita y paragonita.
  - Illita, esmectita e interestratificados I/S.

###### **3.2.2.3.- Determinación de parámetros cristalocósmicos.**

- Illita.
  - Espaciado basal ( $d_{002}$ ).
  - Parámetro  $b_0$ .
  - Politipos.
  - Cálculo de la fórmula.
  - "Cristalinidad".
- Clorita.
  - Espaciado basal ( $d_{001}$ ).
  - Parámetro  $b_0$ .
  - Cálculo de la fórmula.
  - Politipos.
  - "Cristalinidad".

##### **3.3.3.- Estudio microscópico.**

###### **3.3.3.1.- Microscopía de luz transmitida.**

###### **3.3.3.2.- Microscopía de luz reflejada.**

###### **3.3.3.3.- Microscopía Electrónica.**

- a) Microscopía Electrónica de Barrido.
- b) Microscopía Electrónica de Transmisión.

### 3.1.- TRABAJO DE CAMPO

Para el levantamiento de las columnas estratigráficas se han seleccionado en primer lugar una serie de cortes que cubren de modo uniforme el área donde aparece el Grupo Urbión, teniendo en cuenta fundamentalmente las condiciones de afloramiento de estos materiales.

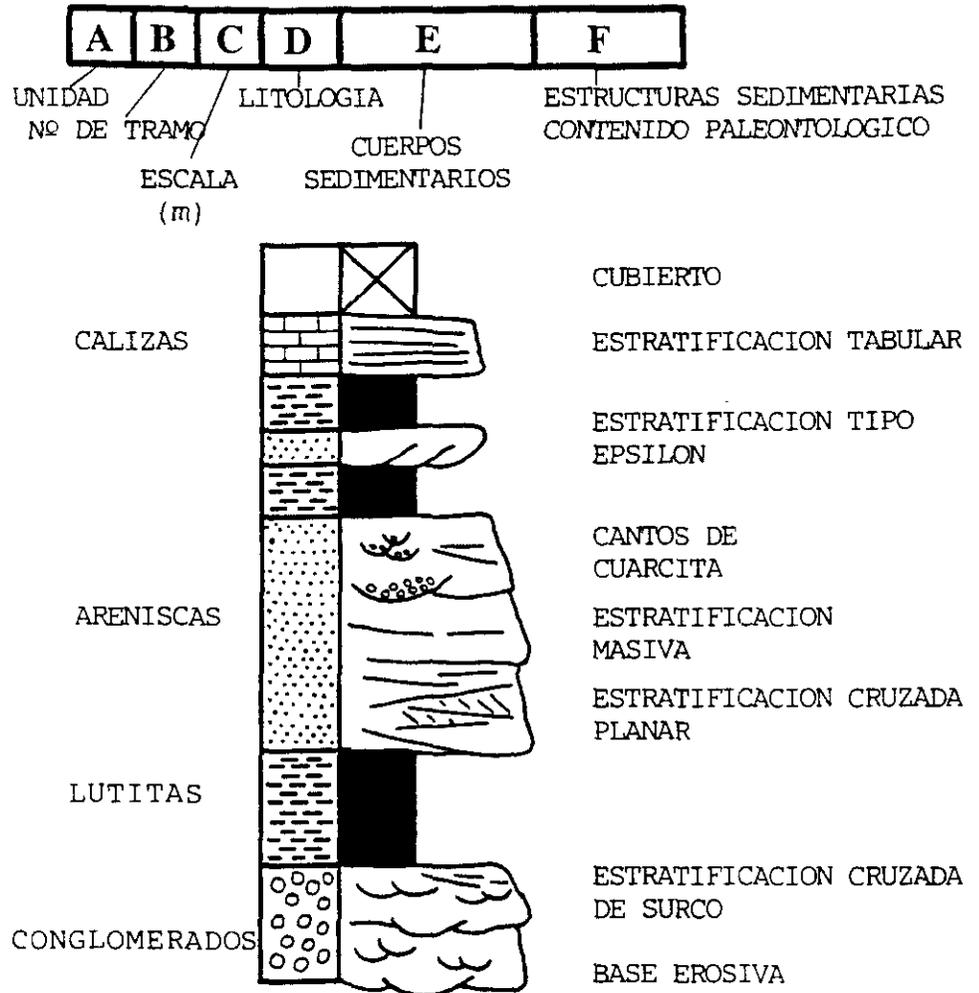
La separación de los distintos tramos en cada una de las columnas se ha llevado a cabo en función de las características litológicas, de estructuras y cuerpos sedimentarios, así como de otros aspectos que pudieran resultar interesantes, como la granulometría, contenido paleontológico o color de estos materiales.

Durante el levantamiento de las columnas se ha procedido también a realizar un muestreo sistemático de los tramos lutíticos más representativos, de la manera más homogénea posible. La densidad del muestreo ha sido mayor en aquellos tramos que presentaban características específicas que así lo requiriesen, tales como una mayor concentración de alguna fase mineral (como clorita o piritita), o en función de su mayor o menor proximidad a los cuerpos de arenisca.

Para la representación de las columnas se ha empleado una simbología convencional, con la que se pretende expresar la mayor cantidad posible de información sobre estos materiales (Figura 6). En la primera columna (A) se indica la Unidad a la cual corresponden los distintos tramos. En la columna B se representa el número de tramo, mientras que la columna C corresponde a la escala gráfica, utilizada para expresar el espesor de cada tramo y el acumulado de la serie. En la columna D se representa la litología correspondiente a cada nivel y la columna E informa sobre la geometría, estructuras sedimentarias y granulometría de los materiales. Por último, en la columna F se representa el contenido paleontológico, los indicios de actividad biológica, así como la presencia de otras estructuras sedimentarias.

Durante la elaboración de los trabajos de campo se ha realizado también una cartografía de detalle de estos materiales a lo largo de la zona de estudio, combinando para

ello las observaciones de campo con el estudio de las correspondientes fotos aéreas.



ESTRUCTURAS SEDIMENTARIAS Y CONTENIDO PALEONTOLOGICO

-  Ripples de corriente
-  Nivel Ferruginizado
-  Grietas de desecación
-  Bioturbación
-  Cristales o moldes de pirita
-  Huellas de raíces
-  Bivalvos
-  Gasterópodos
-  Ichnitas
-  Restos vegetales

Figura 6.- Leyenda general para la representación gráfica de las columnas estratigráficas.

## **3.2.- TRABAJO DE LABORATORIO**

### **3.2.1.- PREPARACION DE MUESTRAS:**

Las muestras seleccionadas han sido disgregadas y secadas en una estufa a 45°C durante al menos 24 h. A continuación se ha procedido a moler cada una de las muestras en un mortero mecánico de ágata (Retchs Pulverisett) hasta un tamaño aproximado de 1 mm. Mediante sucesivos cuarteos se han separado dos partes representativas del conjunto de la muestra:

- a) Una parte destinada al análisis mineralógico global, para lo cual se ha completado el proceso de molienda en un mortero de ágata manual hasta un tamaño inferior a 270 mallas A. S. T. M. (53  $\mu\text{m}$ ).
- b) El resto de la muestra se ha empleado en la extracción de las fracciones < 20  $\mu\text{m}$  (fracción limo) y < 2  $\mu\text{m}$  (fracción arcilla) para su estudio mineralógico.

#### **- Eliminación de materia orgánica:**

En aquellas muestras que presentan un elevado contenido en materia orgánica el procedimiento aplicado para su eliminación es el siguiente: se prepara una suspensión de 20 gr de muestra en 400 ml de agua destilada. Se añaden 200 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (al 6%) y se somete a agitación mecánica durante al menos 1 hora. Seguidamente se mantiene la suspensión en baño-maría a 70°C, agitando hasta que cesa la efervescencia (un tiempo no inferior a 30 minutos). Se procede entonces a lavar la muestra mediante sucesivas decantaciones con agua destilada.

#### **- Eliminación de carbonatos:**

Para la eliminación de carbonatos (calcita fundamentalmente), se ha seguido el procedimiento elaborado por Jackson (1969) y resumido por Moore y Reynolds (1989).

Se prepara una solución con 82 gr de acetato sódico en 900 ml de agua destilada, se añaden 27 ml de ácido acético glacial y se ajusta el pH a un valor de 5 mediante la adición de hidróxido sódico o ácido acético. La solución se diluye a 1 litro. Una vez preparada la solución se toman 250 ml de la misma y se añaden 10 gr de muestra molida. La suspensión obtenida se remueve, a temperatura ambiente, hasta que cesa la efervescencia. A continuación se tapa el vaso y se calienta, sin llevarlo a ebullición, durante al menos 1/2 hora. Posteriormente, la muestra es centrifugada y lavada repetidas veces para eliminar las sales. Moore y Reynolds (1989) aconsejan ampliar el tiempo de calentamiento y emplear un pH más ácido (pH=4) para muestras con dolomita, pero dicho mineral no ha sido identificado en ninguna muestra del presente estudio.

No se ha recurrido al ataque con HCl, sugerido por distintos autores para la eliminación de los carbonatos (Gault y Weiler, 1955; Ostrom, 1961), ya que dicho ataque afecta también a las cloritas (Maxwell y Hower, 1967), especialmente a las de composición férrica (Nieto y Rodríguez Gallego, 1982).

**- Separación de las fracciones <20  $\mu\text{m}$  y <2  $\mu\text{m}$ :**

Para la separación de fracciones se ha preparado una suspensión con 2 litros de agua destilada y aproximadamente 100 gr de la muestra previamente molida y libre de carbonatos y materia orgánica. Dicha suspensión ha sido sometida a agitación mecánica durante al menos 8 horas, con intervalos de 10 minutos de reposo cada hora. En la mayoría de las muestras se obtiene una buena dispersión, pero en algunos casos es necesario añadir  $\text{NH}_3$  (10%) como dispersante. No se ha utilizado el hexametáfosfato sódico (Calgón), ya que influye en la composición química de las muestras.

A continuación, mediante sucesivas decantaciones se procede a la extracción de las fracciones <20  $\mu\text{m}$  y <2  $\mu\text{m}$  siguiendo la ley de Stokes. Con la aplicación estricta de dicha ley se introducen varios errores, ya que algunas de las condiciones presupuestas no se cumplen exactamente: a) el suponer una misma densidad para todas las partículas y b) el asignar una forma esférica ideal en lugar de la planar que realmente presentan las arcillas.

Esta operación se repite 4 ó 5 veces, con el fin de asegurar la extracción de al menos el 95% de la fracción correspondiente, empleando para ello los criterios de temperatura, tiempo y altura contenidos en la Tabla 4.

Algunos autores, como Duba y Williams-Jones (1983) utilizan la centrífuga para efectuar la separación de fracciones, aunque en un reciente estudio, Robinson et al. (1990) encuentran hasta un 20 % de partículas con tamaños superiores a los esperados. De cualquier modo, para el estudio de "cristalinidades" en concreto, Kisch (1991) no considera necesario recomendar un método determinado para la separación de tamaños. En el presente trabajo se ha utilizado el método antes descrito (agitación mecánica con sucesivas decantaciones), ya que permite preparar varias muestras a la vez y es menos laborioso. No obstante, es preciso realizar estudios más exhaustivos sobre la homogeneidad y tamaño real de las fracciones obtenidas por uno y otro método, principalmente mediante observaciones al microscopio electrónico.

#### **- Preparación de agregados orientados:**

Con el fin de reforzar las intensidades basales de los minerales de la arcilla se han preparado agregados orientados de las distintas fracciones. Para ello se pipetea 3 ml de la suspensión correspondiente a cada fracción y se depositan sobre un vidrio de 4x4 cm y 2 mm de espesor, dejando evaporar a temperatura ambiente. Algunos autores prefieren preparar los llamados "*smear mounts*", para lo cual mezclan una pequeña cantidad del polvo (previamente extraído y secado) de la fracción correspondiente con unas gotas de agua destilada, directamente sobre el vidrio. Este método no afecta a la caracterización de las distintas fases minerales, y la única diferencia respecto al utilizado en este trabajo consiste en un ligero ensanchamiento de las reflexiones basales (Brime, 1980), que luego puede ser importante en el estudio de "cristalinidades". Sin embargo, Robinson et al. (1990) no encuentran apenas diferencias entre las "cristalinidades" medidas en uno y otro tipo de agregados. En el presente estudio se prepararon al menos dos agregados de cada una de las fracciones, para ser sometidos a los distintos ataques (tratamiento térmico, solvatación con etilen-glicol, entre otros).

Se ha prestado especial atención al espesor de los agregados orientados, ya que es uno de los factores experimentales que mayor influencia tiene en la determinación de "cristalinidades" (Krumm y Buggisch, 1991). Siguiendo las recomendaciones de Kisch y Frey (1987) y Kisch (1991) se han preparado agregados "espesos" ( $7.5 \text{ mg/cm}^2$ ), ya que son los que ofrecen resultados más consistentes al realizar medidas de "cristalinidad". Distintos autores (Weber, 1972; Brime, 1980) han demostrado que la anchura a media altura y la intensidad absoluta de los picos en agregados "espesos" son sensiblemente mayores que las obtenidas en agregados "diluidos" ( $1.5 \text{ mg/cm}^2$ ). En cambio, si consideramos el rango de  $3\text{-}13 \text{ mg/cm}^2$ , las variaciones de "cristalinidad" entre agregados orientados con distintos espesores son prácticamente indetectables, ya que no superan  $0.02^\circ \Delta 2\theta$  (Kisch y Frey, 1987; Kisch, 1991).

En un reciente estudio Krumm y Buggisch (1991) sugieren que las medidas de "cristalinidad" se realicen a partir de agregados "muy diluidos" (con espesores  $< 0.25 \text{ mg/cm}^2$ ), con el fin de obtener una mejor orientación de las partículas y de evitar los efectos de gradación de tamaño de grano. Según estos autores, las intensidades y "cristalinidades" medidas a partir de este tipo de agregados aumentan para muestras con alto grado de ordenamiento cristalino. Sin embargo, en muestras poco cristalinas, las diferencias en los valores de "cristalinidad" entre ambos tipos de agregados son mucho menores y las intensidades máximas corresponden a espesores muy elevados (hasta  $20 \text{ mg/cm}^2$ ).

Los resultados obtenidos con agregados de los dos tipos en muestras puntuales de este trabajo son similares a los recogidos en las recomendaciones del *"IGCP 294 Working Group on Illite Crystallinity"* (Kisch, 1991), e indican que los valores más consistentes para intensidades y "cristalinidades" corresponden a agregados "espesos".

A pesar de observar las recomendaciones antes mencionadas, es necesario calibrar de forma precisa la influencia de los distintos métodos de preparación de muestras. A este respecto, existe actualmente un proyecto en realización, coordinado por distintos investigadores (H. J. Kisch, S. Krumm y L. N. Warr) para estudiar las variaciones que se producen según la forma de preparación empleada. El equipo investigador de Arcillas del Departamento de Cristalografía y Mineralogía participa en dicho proyecto, cuyos resultados se

presentarán a lo largo del año 1994.

**- Solvatación con líquidos orgánicos:**

**a) Etilen-glicol (E. G.):**

Este tratamiento se aplica con el fin de detectar la presencia de minerales hinchables. Para solvatar las muestras con etilen-glicol, los agregados correspondientes a cada una de las fracciones extraídas han sido sometidos a una atmósfera saturada en dicho líquido durante al menos 48 horas, a una temperatura de 60°C, siguiendo el método propuesto por Brunton (1955). Este, según Moore y Reynolds (1989) es el método más efectivo para solvatar las muestras.

**b) Dimetilsulfóxido (D. M. S. O.):**

Con el fin de comprobar la existencia de caolinita en presencia de clorita y siguiendo el método propuesto por González García y Sánchez Camazano (1968), las muestras han sido sometidas a una atmósfera saturada en dimetilsulfóxido durante al menos 72 horas, a una temperatura aproximada de 80°C.

**- Tratamiento térmico:**

El tratamiento térmico se ha utilizado con el fin de observar el comportamiento de las diferentes fases presentes, para llevar a cabo su caracterización. Este tratamiento consiste en calentar los agregados orientados en un horno a 550°C durante 2 horas.

### **3.2.2.- ESTUDIO POR DIFRACCION DE RAYOS X:**

Todas las muestras han sido analizadas en un difractómetro Philips equipado con goniómetro modelo PW 1050/70, generador PW 1729, controlador de canales PW 1390 y registrador de papel modelo PM 8203, empleando radiación de Cu K $\alpha$  y monocromador de grafito.

#### **3.2.2.1.- ANALISIS MINERALOGICO CUALITATIVO:**

##### **a) Mineralogía global:**

Para el análisis mineralógico global, las muestras (molidas y tamizadas a un tamaño inferior a 53  $\mu\text{m}$ ) han sido estudiadas mediante el método de polvo, utilizando las siguientes condiciones experimentales:

- Velocidad de barrido: 2°2 $\theta$ /minuto.
- Velocidad de registro: 20 mm/minuto.
- Sensibilidad: 1x10<sup>3</sup> a 2x10<sup>3</sup>
- Rendija de la ventana: 1°
- Rendijas del contador: 0.2 mm - 1°
- Constante de tiempo: 1
- Intervalo de exploración: 2-65°2 $\theta$

Para la identificación de las distintas fases minerales se han utilizado las fichas "*Index X-ray data for minerals*" (A.S.T.M.), así como los datos encontrados en la bibliografía especializada.

**Tabla 4.-** Tiempos de decantación para la extracción de las fracciones  $<20 \mu\text{m}$  y  $<2 \mu\text{m}$ , en función de la temperatura y de la altura de la columna.

Altura	$<20 \mu\text{m}$		$<2 \mu\text{m}$	
	10 cm	20 cm	10 cm	20 cm
°C	h min sec	h min sec	h min sec	h min sec
5	0. 07. 03	0. 14. 06	11. 44. 47	23. 29. 33
6	0. 06. 50	0. 13. 40	11. 22. 58	22. 45. 55
7	0. 06. 38	0. 13. 15	11. 02. 32	22. 05. 03
8	0. 06. 26	0. 12. 52	10. 43. 01	21. 26. 03
9	0. 06. 15	0. 12. 29	10. 24. 26	20. 48. 53
10	0. 06. 04	0. 12. 08	10. 06. 19	20. 12. 38
11	0. 05. 54	0. 11. 47	09. 49. 35	19. 39. 10
12	0. 05. 44	0. 11. 27	09. 32. 51	19. 05. 41
13	0. 05. 34	0. 11. 09	09. 17. 30	18. 34. 60
14	0. 05. 25	0. 10. 51	09. 02. 09	18. 04. 18
15	0. 05. 17	0. 10. 34	08. 48. 11	17. 36. 23
16	0. 05. 09	0. 10. 17	08. 34. 14	17. 08. 27
17	0. 05. 01	0. 10. 01	08. 21. 12	16. 42. 23
18	0. 04. 53	0. 09. 46	08. 08. 10	16. 16. 20
19	0. 04. 46	0. 09. 31	07. 56. 03	15. 52. 07
20	0. 04. 39	0. 09. 17	07. 44. 24	15. 28. 49
21	0. 04. 32	0. 09. 04	07. 33. 11	15. 06. 21
22	0. 04. 25	0. 08. 51	07. 22. 25	14. 44. 50
23	0. 04. 19	0. 08. 38	07. 12. 01	14. 24. 02
24	0. 04. 13	0. 08. 26	07. 02. 03	14. 04. 05
25	0. 04. 07	0. 08. 15	06. 52. 24	13. 44. 47
26	0. 04. 02	0. 08. 04	06. 43. 07	13. 26. 13
27	0. 03. 56	0. 07. 53	06. 34. 09	13. 08. 19
28	0. 03. 51	0. 07. 43	06. 25. 29	12. 50. 58
29	0. 03. 46	0. 07. 33	06. 17. 08	12. 34. 15
30	0. 03. 41	0. 07. 23	06. 09. 03	12. 18. 06
31	0. 03. 37	0. 07. 13	06. 01. 16	12. 02. 31
32	0. 03. 32	0. 07. 04	05. 53. 45	11. 47. 29
33	0. 03. 28	0. 06. 56	05. 46. 28	11. 32. 55
34	0. 03. 24	0. 06. 47	05. 39. 24	11. 18. 49
35	0. 03. 2	0. 06. 39	05. 32. 35	11. 05. 10

**b) Mineralogía de arcillas:**

Las determinaciones de mineralogía de arcillas se han realizado a partir de los agregados orientados de ambas fracciones (sobre la muestra natural, o bien sometida a tratamiento), en las siguientes condiciones experimentales:

- Velocidad de barrido:  $2^{\circ}2\theta/\text{minuto}$ .
- Velocidad de registro: 20 mm/minuto.
- Sensibilidad:  $1 \times 10^3$  a  $4 \times 10^3$
- Rendija de la ventana:  $1^{\circ}$
- Rendijas del contador: 0.2 mm -  $1^{\circ}$
- Constante de tiempo: 1
- Intervalo de exploración:  $2-35^{\circ}2\theta$

Algunas de estas variables, como la velocidad de barrido, han sido modificadas en casos particulares con el fin de resolver posibles solapamientos entre reflexiones correspondientes a distintas fases minerales (como en el caso de las reflexiones 002 de la clorita y 001 de la caolinita, por ejemplo).

Una vez analizados mediante difracción de rayos X, los agregados correspondientes a los diferentes tratamientos descritos en el apartado de preparación de muestras (A.O. normal, A.O.+E.G., A.O.+550°C, A.O.+D.M.S.O.), la identificación de las distintas fases minerales se ha realizado mediante la aplicación de los criterios que se resumen en la Tabla 5.

**3.2.2.2.- ANALISIS MINERALOGICO CUANTITATIVO:**

El análisis cuantitativo por difracción de rayos X presenta habitualmente muchos problemas, ya que requiere prestar atención a un gran número de detalles. La intensidad de una reflexión de un determinado mineral parece estar relacionada simplemente con la abundancia de dicho mineral en una mezcla, pero esta relación no se corresponde

exactamente con la realidad.

Para realizar un análisis cuantitativo de las distintas fases minerales presentes en una muestra es necesario tomar en consideración una serie de factores tales como las variables instrumentales (Van der Marel, 1966), el grado de orientación de la muestra (Martín Vivaldi et al., 1968; Martín Pozas et al., 1969), el solapamiento de picos correspondientes a dos o más minerales, las condiciones geológicas que han afectado a la muestra (Starkey et al., 1984), la cantidad de muestra empleada (Stokke y Carson, 1973) y el método empleado para la cuantificación (Pierce y Siegel, 1969).

A pesar de todas estas especificaciones, en el presente estudio se ha abordado la cuantificación de las distintas fases minerales, utilizando el método de los "poderes reflectantes", propuesto por Schultz (1964). Este método consiste en tomar el pico correspondiente a la reflexión principal de cada mineral, con el fin de determinar su intensidad. Para ello se calcula el área de dicho pico considerándolo como un triángulo, y tomando su base a media altura. Este área se divide por el poder reflectante del mineral en cuestión, y los valores obtenidos se recalculan a cien.

En una serie de muestras seleccionadas se han comparado estos datos con los resultados obtenidos por Matesanz et al. (in lit.) mediante la aplicación del programa PC-APD (Philips). Estos autores señalan que no existen diferencias significativas entre las estimaciones realizadas por ambos métodos.

De cualquier modo, los datos obtenidos deben ser considerados no como valores absolutos, sino como indicadores relativos de la concentración de cada mineral en una determinada muestra. El carácter relativo de los resultados no constituye un impedimento para su utilización, sobre todo si tenemos en cuenta que dichos resultados se emplean principalmente en el establecimiento de comparaciones entre las distintas secuencias deposicionales y en la interpretación sedimentológica de las mismas.

**Tabla 5.-** Criterios de identificación de los filosilicatos en función de su respuesta a los distintos tratamientos. (Los espaciados en cada columna vienen expresados en Å).

MINERAL	A.O.	A.O.+E.G.	A.O.+DMSO	A.O.+550°C
Caolinita	7	7	11.18	Desaparece
Ilita	10	10	10	10
Vermiculita	14	14	14	10
Esmectita	12-15	17	19	10
Clorita	14	14	14	14
Pirofilita	9.2	9.2	9.2	9.3
Paragonita	9.7	9.7	9.7	9.7
Ilita/Esmectita	12	13	15	10
Ilita/Clorita	12	12	12	12
Clorita/Esmectita	14	15.7	16.5	12
Clorita/Vermiculita	14	14	14	12

**a) Mineralogía global:**

Los poderes reflectantes empleados para la cuantificación de las proporciones de las distintas fases minerales están resumidos en la Tabla 6.

**- Cuarzo:**

Para cuantificar la proporción de cuarzo presente en una muestra, uno de los problemas más habituales proviene de la superposición de las reflexiones a 3.33 Å del cuarzo y a 3.31 Å de la mica. Para realizar la evaluación del cuarzo, y con el fin de evitar los problemas derivados de dicha superposición, se ha considerado el área correspondiente a la reflexión a 4.25 Å del cuarzo, que no interfiere con ninguna otra reflexión de las fases presentes. El poder reflectante aplicado es 1.5.

### - Filosilicatos:

Para la cuantificación de los filosilicatos se ha utilizado un poder reflectante de 0.1 (ya que ninguna muestra presenta proporciones elevadas de esmectita) para la reflexión a 4.45 Å. No obstante, hay que señalar que el porcentaje de minerales de la arcilla (evaluado en la reflexión a 4.45 Å) no incluye a la clorita, ya que este mineral no presenta dicha reflexión. Para determinar la proporción de clorita se ha utilizado la reflexión  $d_{004}$  a 3.50 Å, aplicando un poder reflectante de 0.6 (Pozzuoli et al., 1972).

**Tabla 6.-** Poderes reflectantes y reflexiones utilizadas para la cuantificación de las distintas fases minerales en diagramas de polvo, junto con los autores que las proponen.

MINERAL	POD. REF.	REFLEXION	AUTORES
Calcita	1	3.03 Å	Diebold et al. (1963)
Cuarzo	1.5	3.33 Å	Diebold et al. (1963)
Filosilicatos	0.1	4.45 Å	Schultz (1964)
Feldespatos	1	3.18 Å	Schultz (1964)
Hematitas	0.79	2.79 Å	Van der Merel (1966)
Clorita	0.6	3.50 Å	Pozzuoli et al. (1972)

### - Cloritoide:

La cuantificación del cloritoide presenta problemas, ya que no existen datos referentes al poder reflectante de dicho mineral (Matesanz et al., in lit.). Además, la reflexión principal del cloritoide, a 4.45 Å, coincide con la reflexión utilizada para la evaluación de los minerales de la arcilla. Teniendo en cuenta estas consideraciones, la cuantificación del cloritoide presente en estas muestras se ha realizado a partir del estudio mediante microscopía de luz transmitida.

**b) Mineralogía de arcillas:**

Para el análisis cuantitativo de los minerales de la arcilla se han aplicado los poderes reflectantes contenidos en la Tabla 7.

**- Cuantificación separada de clorita y caolinita:**

Uno de los problemas más habituales que se presentan en la cuantificación de filosilicatos es el hecho de que la reflexión a 7 Å corresponde a la suma de clorita y caolinita.

Las intensidades relativas de las reflexiones en las cloritas dependen esencialmente de su composición, más en concreto, del número de átomos pesados en posiciones octaédricas (Petruk, 1964; Nieto, 1983). En general, las cloritas ricas en Fe presentan mayor intensidad de las reflexiones pares, mientras que en cloritas ricas en Mg, las reflexiones impares son las más intensas (Moore y Reynolds, 1989), siendo las reflexiones a 14 Å ( $d_{001}$ ) y a 7 Å ( $d_{002}$ ) las que mayores variaciones presentan (Nieto, 1983). Teniendo en cuenta estas consideraciones, se ha rehusado emplear estas reflexiones para la cuantificación. Por otro lado, la escasa proporción de caolinita presente en las muestras objeto de este estudio no permite diferenciar suficientemente las reflexiones a 3.58 Å ( $d_{002}$  de la caolinita) y 3.51 Å ( $d_{004}$  de la clorita).

Así pues, la cuantificación de la clorita se ha efectuado sobre la reflexión  $d_{003}$ , a 4.7 Å, utilizando un poder reflectante de 0.8 (Nieto, 1983). La proporción de caolinita se ha determinado en el diagrama de A.O.+D.M.S.O., sobre la reflexión a 11.18 Å.

**- Iilita y paragonita:**

La cuantificación de la ilita y la paragonita se ha efectuado sobre las reflexiones basales de segundo orden, a 5 y a 4.82 Å respectivamente, utilizando los poderes reflectantes propuestos por Nieto (1983) para rocas pelíticas. No se emplean las reflexiones basales de primer orden de ilita y paragonita, a 10 Å y 9.7 Å, ya que ambas se solapan entre sí y con

reflexiones correspondientes a otras fases (interestratificados ilita/esmectita, moscovita/paragonita, margarita), mientras que las reflexiones de segundo orden son más fácilmente diferenciables.

**- Cuantificación de ilita, esmectitas e interestratificados ilita/esmectita:**

Esta asociación mineral, aunque es poco frecuente, aparece en algunas muestras del presente estudio. La proporción de estas fases minerales se determinó según el siguiente supuesto, en el que se asigna al interestratificado ilita/esmectita un poder reflectante de 2.5:

$$S_A^{550^\circ\text{C}} = S_B^{550^\circ\text{C}} + S_C^{550^\circ\text{C}} + S_D^{550^\circ\text{C}}$$

que puede enunciarse así: "el área de la reflexión a 10 Å en un diagrama de A.O. +550°C ( $S_A$ ) equivale a la suma de las áreas de ilita ( $S_B$ ), esmectitas ( $S_C$ ) e interestratificados ilita/esmectita ( $S_D$ )".

**Tabla 7.-** Poderes reflectantes y reflexiones utilizadas para el análisis cuantitativo de los minerales de la arcilla, junto con los autores que los proponen.

MINERAL	POD. REF.	REFLEXION	AUTORES
Ilita	0.65	5 Å	Nieto (1983)
Paragonita	0.60	4.82 Å	Nieto (1983)
Clorita	0.80	4.7 Å	Nieto (1983)
Vermiculita	3	14.2 Å	Schultz (1964)
Clor.+Caolin.	2	7 Å	Martín Pozas (1968)
Pirofilita	1.5	9.2 Å	Galán Huertos (1972)
Ilita/Esmect.	2.5	10 Å	Ortega Huertas (1978)

Los porcentajes de ilitas y esmectitas se han calculado en los diagramas de A.O. y A.O. +E.G., respectivamente. Al interestratificado ilita/esmectita se le asigna, por consiguiente, la diferencia. Estas estimaciones se han efectuado sobre la base de que la reflexión a 10 Å de la ilita no experimenta alteraciones tras el tratamiento térmico.

### 3.2.2.3.- DETERMINACION DE PARAMETROS CRISTALOQUIMICOS:

Las determinaciones de parámetros cristaloquímicos se han centrado principalmente sobre los filosilicatos, tanto en la fracción  $<20 \mu\text{m}$  como en la  $<2 \mu\text{m}$ .

#### - ILITA:

##### - Espaciado basal de la ilita ( $d_{002}$ ):

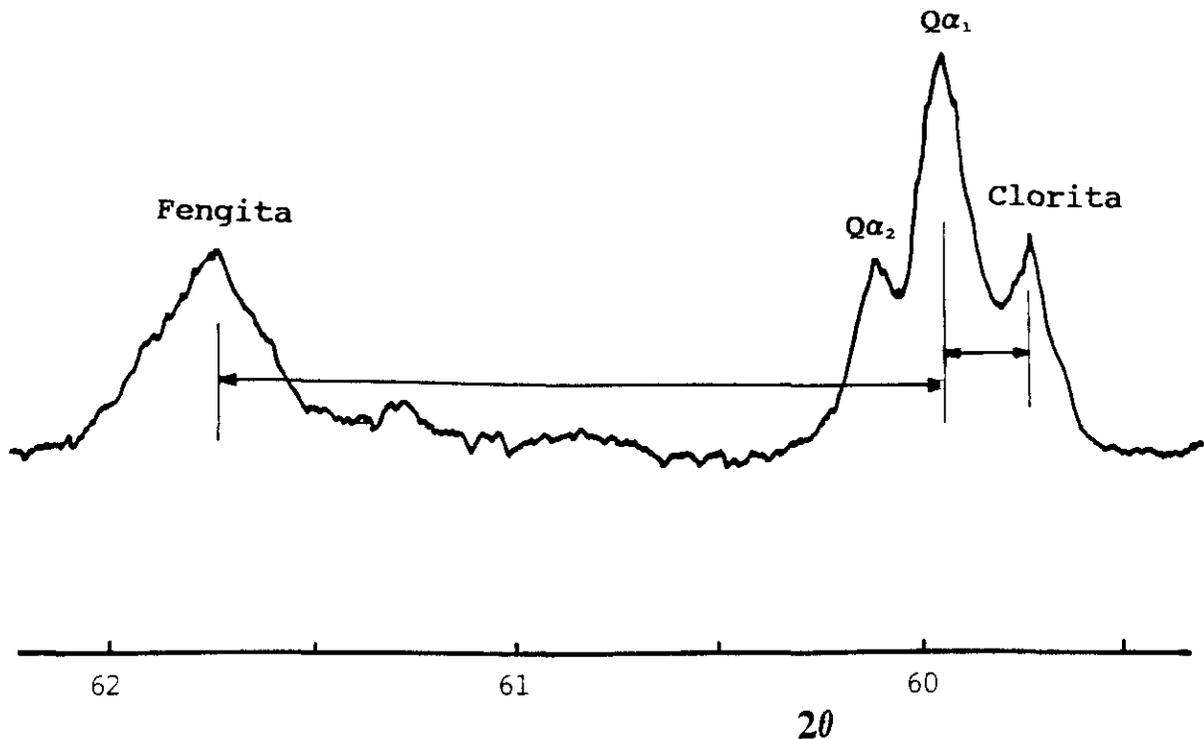
Como se ha indicado anteriormente, este parámetro aporta información sobre el *grado de paragonitización* de las micas, es decir, el grado de sustitución de K por Na en la estructura.

La medida del espaciado basal se ha realizado sobre la reflexión 0010, a  $1.99 \text{ \AA}$ , empleando como estándar interno el propio cuarzo de cada muestra.

##### - Parámetro $b_0$ de la ilita:

El valor del espaciado  $d_{060}$  es importante para conocer el carácter dioctaédrico o trioctaédrico de los filosilicatos, así como el *grado de fengitización* de las ilitas.

Es necesario considerar algunos problemas relacionados con la determinación del parámetro  $b_0$ . En la mayoría de los trabajos, el cálculo de este parámetro está basado en la medida del espaciado correspondiente a la reflexión 060. No obstante, Frey et al. (1983) señalan que en realidad esta medida corresponde a la suma de las reflexiones  $33\bar{1}$  y 060, siendo además la intensidad del pico  $33\bar{1}$  el doble de la del pico 060. Durante algún tiempo el problema parecía solucionado mediante la preparación de las muestras como secciones pulidas cortadas perpendicularmente a la foliación (Sassi y Sacolari, 1974). Algunos autores como Guidotti (1984) y Frey (1987) indican que esta forma de preparación según una orientación preferente elimina las interferencias entre ambos picos, ya que refuerza la reflexión 060 frente a la  $33\bar{1}$ . Sin embargo, en un trabajo reciente Rieder et al. (1992)



**Figura 7.-** Determinación de los espaciados  $d_{060}$  correspondientes a ilitas y cloritas en el intervalo de exploración comprendido entre  $58^\circ$  y  $63^\circ \Delta 2\theta$ . Como estándar interno se emplea la reflexión 211 del cuarzo.

indican que no existe ningún método para separar o cambiar las intensidades relativas de ambos picos y que lo correcto es expresar esta medida como  $d_{331,060}$ . De cualquier forma, la correlación con el contenido en (Fe+Mg) y por tanto su validez como geobarómetro se mantiene. En opinión de estos autores, el error que se introduce al convertir esta medida al parámetro  $b_0$  es mínimo.

En el presente estudio se ha utilizado un portamuestras de carga lateral para conseguir el polvo perfectamente desorientado de la fracción  $< 2 \mu\text{m}$ , dado que no se observan diferencias significativas con las secciones pulidas.

Las condiciones experimentales utilizadas para la medida del espaciado  $d_{331,060}$  son las que se resumen a continuación:

- Polvo sobre portamuestras de carga lateral.
- Velocidad de barrido:  $1/2^\circ 2\theta/\text{minuto}$ .
- Velocidad de registro: 20 mm/minuto.
- Sensibilidad:  $4 \times 10^2$
- Constante de tiempo: 2
- Intervalo de exploración:  $58-63^\circ \Delta 2\theta$

Como estándar interno para realizar la medida se ha utilizado la reflexión 211 del cuarzo (Figura 7), que aparece a  $59.959^\circ 2\theta$  ( $\text{CuK}\alpha$ ).

Las proporciones de  $\Sigma(\text{Fe}_{\text{Total}} + \text{Mg} + \text{Mn})$  y  $\text{Na}/(\text{Na} + \text{K})$  en estas ilitas se han determinado a partir del gráfico elaborado por Guidotti et al. (1992), que relaciona dichas proporciones con los valores del espaciado basal  $d_{002}$  y del parámetro  $b_0$  (Figura 4).

#### - Los politipos de las ilitas:

La determinación de la relación  $2M_1/(2M_1 + 1M_d)$  se ha realizado a partir de la relación de intensidades propuesta por Maxwell y Hower (1967), entre los picos a 2.80 Å y 2.58 Å.

$$I(2.80 \text{ \AA})/I(2.58 \text{ \AA})$$

La reflexión a 2.80 Å corresponde únicamente al politipo  $2M_1$ , mientras que el pico a 2.58 Å está presente en ambos politipos. En la Figura 8 se han representado los valores de la relación  $2M_1/(2M_1 + 1M_d)$  frente a  $I(2.80 \text{ \AA})/I(2.58 \text{ \AA})$ , según estos autores.

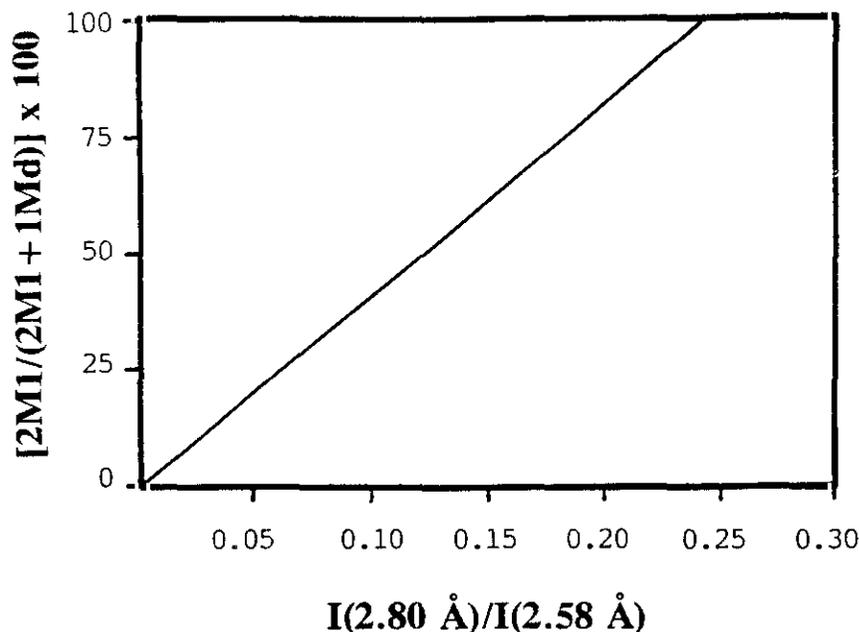
El método no es muy preciso, debido a una serie de factores como son la influencia del tamaño de partícula en la relación de intensidades de los picos, la interferencia con reflexiones pertenecientes a otros minerales y la dificultad de obtener muestras orientadas al azar (Tettenhorst y Corbató, 1993).

Austin et al. (1989) proponen un método para distinguir los distintos politipos

mediante tratamiento prolongado de las muestras con etilen-glicol, o bien mediante tratamiento térmico a 375°C durante dos horas. Este método presenta el problema de que considera el rango de  $2\theta$  comprendido entre  $20^\circ$  y  $33^\circ 2\theta$ , donde podemos encontrar frecuentes interferencias con reflexiones pertenecientes a otros minerales, como cuarzo, feldespato y calcita.

La medida de las intensidades correspondientes a las reflexiones a 2.80 Å y 2.58 Å se ha realizado en un grupo de muestras seleccionadas en cada una de las secuencias, tras eliminar las cloritas mediante ataque ácido con HCl (1N). Las condiciones de trabajo empleadas son las siguientes:

- Polvo sobre portamuestras de carga lateral.
- Velocidad de barrido:  $1/2^\circ 2\theta/\text{minuto}$ .
- Velocidad de registro: 20 mm/minuto.
- Sensibilidad:  $4 \times 10^2$
- Constante de tiempo: 2
- Intervalo de exploración:  $30\text{-}40^\circ \Delta 2\theta$



**Figura 8.-** Relación entre la proporción de los dos politipos más frecuentes en las ilitas  $[2M_1/(2M_1 + 1M_d)]$  y la temperatura de formación de las mismas, según Maxwell y Hower (1967).

**- Cálculo de la fórmula de la ilita:**

A partir de los análisis de energías dispersivas de Rayos-X (EDAX) se ha determinado la composición de las ilitas en muestras seleccionadas, tal como se describe en el apartado de Microscopía Electrónica de Transmisión. Las fórmulas mineralógicas correspondientes a las ilitas se han determinado suponiendo que todas las cargas químicas están compensadas.

- Se han tomado 22 cargas negativas por celdilla unidad (20 átomos de oxígeno y 2 grupos OH).

- La totalidad del Si se asigna a la capa tetraédrica.

- Dado que el número de átomos en esta capa ha de ser igual a 8, se completa con Al hasta alcanzar dicho número.

- El resto del Al, así como el Fe y el Mg, se asignan a la capa octaédrica. La proporción de Fe se estima considerándolo como férrico, dado el carácter dioctaédrico de estos filosilicatos.

- Todo el K y el Na se asigna a la interlámina.

**- La "cristalinidad" de la ilita:**

Como se ha indicado con anterioridad, este método empírico consiste básicamente en relacionar la anchura a media altura del pico a 10 Å de las ilitas con el grado metamórfico.

En este trabajo se han realizado medidas de la "cristalinidad" de la ilita utilizando fundamentalmente el índice de Kubler (IK), ya que es el que presenta resultados más fiables en todos los rangos de "cristalinidad" (Blenkinsop, 1988) y el que permite realizar comparaciones con un mayor número de trabajos, pues es el índice más ampliamente utilizado. En una serie de muestras seleccionadas se han determinado también los índices de

Weber y Weaver (Figura 5a), con el fin de contrastar los resultados con los datos correspondientes al índice de Kubler (Figura 5b).

Para la preparación de muestras, elección de condiciones instrumentales y medida de la "cristalinidad" en todas las muestras recogidas, se han seguido las especificaciones recomendadas por el "IGCP 294 Working Group on Illite Crystallinity" (Kisch, 1991). Los aspectos referentes a la preparación de las muestras han sido comentados anteriormente, dentro de este mismo capítulo. Las condiciones instrumentales empleadas son las siguientes:

- Agregado orientado "espeso" de la fracción  $< 2 \mu\text{m}$ .
- Monocromador de grafito
- Velocidad de barrido:  $2^\circ 2\theta/\text{minuto}$ .
- Velocidad de registro:  $20 \text{ mm}/\text{minuto}$ .
- Sensibilidad:  $1 \text{ a } 4 \times 10^3$
- Rendija de la ventana:  $1^\circ$
- Rendijas del contador:  $0.2 \text{ mm} \cdot 1^\circ$
- Constante de tiempo:  $1$
- Intervalo de exploración:  $7\text{-}10^\circ \Delta 2\theta$

El uso de goniómetros automáticos con monocromador de grafito produce un estrechamiento sistemático de los picos en difracción (Kubler, 1987). Sin embargo, las diferencias son del orden de  $0.01^\circ \Delta 2\theta$  en muestras secadas al aire, y hasta  $0.03^\circ \Delta 2\theta$  en muestras solvatadas con etilen-glicol, luego el efecto del monocromador es menor que el error inherente al método.

En cuanto a la constante de tiempo (CT), Kisch (1990) propuso una fórmula para ajustar esta variable a cada velocidad de exploración ( $V_{\text{exp}}$ ) y para una anchura de rendija receptora ( $\text{Anch}_{\text{ren}}$ ) determinada:

$$CT_{(s)} \leq 0.5 [\text{Anch}_{\text{ren}} (^\circ) / V_{\text{exp}} (^\circ \cdot \text{min}^{-1})] \times 60$$

El ensanchamiento de los picos a una constante de tiempo determinada aumenta de forma lineal con la velocidad de exploración. Para un valor dado de  $CT \times V_{exp}$  el ensanchamiento que se produce es constante, de manera que es posible convertir los valores de "cristalinidad" obtenidos con una  $CT$  y  $V_{exp}$  determinadas, a cualquier combinación de ambas variables (Kisch, 1990; 1991). En general, se recomiendan velocidades de exploración que no superan los  $2^\circ \Delta 2\theta \cdot \text{min}^{-1}$ , con la constante de tiempo correspondiente según la expresión de Kisch (1990), así como velocidades de papel tales que  $1^\circ \Delta 2\theta$  sea equivalente como mínimo a 20 mm, con el fin de obtener una mayor precisión en la medida (Kisch, 1991). Para los valores utilizados en este trabajo, de  $Anch_{res} = 0.2 \text{ mm}$  ( $0.07^\circ \Delta 2\theta$ ) y  $V_{exp} = 2^\circ \Delta 2\theta / \text{min}$ , la constante de tiempo ( $CT$ ) debe ser igual o menor que 1.05 s, lo cual se cumple en este caso, ya que la  $CT$  empleada equivale a 1 s.

Tal y como sugieren Kisch y Frey (1987), Alonso y Brime (1990), Roberts et al. (1991), entre otros, la determinación de las "cristalinidades" se ha realizado tanto en agregados normales (secados al aire), como en los solvatados con etilen-glicol.

A pesar de observar todas estas consideraciones, las variaciones entre distintos laboratorios pueden ser muy significativos y es absolutamente necesario calibrar los aparatos mediante el empleo de patrones, para permitir establecer comparaciones con los resultados obtenidos en otras áreas (Blenkinsop, 1988; Kisch, 1990; 1991). Con este fin, en el presente estudio se ha utilizado un conjunto de patrones (siete muestras de pizarras pulidas y un cristal de moscovita), amablemente cedidos por el Profesor H. J. Kisch, para calibrar los límites de la anquizona.

**- CLORITA:**

**- El espaciado basal de las cloritas ( $d_{001}$ ):**

El espaciado  $d_{001}$  de las cloritas se emplea como una medida empírica del grado de sustitución de Si por Al en la capa tetraédrica.

En el presente trabajo se ha empleado la expresión sugerida por Albee (1962), ya que como se ha indicado anteriormente, es la que presenta un menor margen de error (Bailey, 1972; Nieto, 1983):

$$d_{001} = 14.52 \text{ \AA} - 0.14 x$$

donde  $x = \text{Al}^{\text{IV}} + \text{Al}^{\text{VI}} + \text{Cr}$

No se ha calculado el porcentaje de  $\text{Al}^{\text{IV}}$  directamente, a partir de las relaciones propuestas por Brindley (1961) o Kepezhinskas (1965), pues tal como indica Nieto (1983), no es correcto obtener dos parámetros químicos independientes a partir de un sólo parámetro estructural.

El valor del espaciado basal de las cloritas se ha determinado mediante la exploración detallada de las reflexiones 001, 002, 003, 004, aplicando la siguiente expresión:

$$d_{001} = [d_{001} + (2d_{002}) + (3d_{003}) + (4d_{004})] / 4$$

**- El parámetro  $b_0$  de las cloritas:**

El espaciado  $d_{060}$  y por tanto el parámetro  $b_0$ , se ha relacionado con el contenido en Fe en posiciones octaédricas en las cloritas.

En este trabajo se han utilizado las relaciones propuestas por Von Engelhardt

(1942)(1) y Kepezhinskas (1965)(2) para el cálculo del contenido en  $Fe^{2+}$  y de la proporción  $Fe_{Total}/(Fe_{Total}+Mg)$ , respectivamente, ya que según Bailey (1972), ambas presentan los márgenes de error más reducidos.

$$(1) \quad b_o = 9.22 \text{ \AA} + 0.028 Fe^{2+}$$

$$(2) \quad F = 527.025 b_o - 39.461 d_{001} - 4283.797$$

donde

$$F = [2Fe_2O_3 + 2Cr_2O_3 + FeO + MnO + NiO] / [2Fe_2O_3 + 2Cr_2O_3 + FeO + MnO + NiO + MgO]$$

La medida del espaciado  $d_{060}$  se ha efectuado utilizando las mismas condiciones de trabajo especificadas para la determinación del  $d_{060}$  de las micas. Se ha empleado la reflexión 211 del cuarzo como estándar interno (Figura 7).

Cuando la clorita presenta valores de  $Fe_{Total}$  próximos a 0.97, su reflexión (060) se encuentra muy cercana la 211 del cuarzo y es difícil llevar a cabo su medida. Por este motivo, en algunos casos ha sido necesario efectuar una exploración del mismo intervalo de una muestra de cuarzo puro, con el fin de asegurar la correcta asignación de  $2\theta$  a la reflexión 060 de la clorita.

#### - Cálculo de la fórmula de la clorita a partir del estudio por DRX:

A partir del espaciado basal  $d_{001}$  y del parámetro  $b_o$  se obtiene, como ya se ha mencionado, la proporción de  $Al^{Total}$  y de átomos pesados. El resto de los parámetros químicos de la fórmula se ha calculado teniendo en cuenta una serie de consideraciones especificadas por Nieto y Rodríguez Gallego (1982):

- a) Que el número de  $O^-$  y de  $OH^-$  responden exactamente a los valores de 10 y 8 respectivamente.

- b) Que no existen lugares vacantes en la estructura.
- c) Que la relación  $Fe^{3+}/Fe^{Total}$  es relativamente constante, con un valor en torno a 0.14.
- d) Que el único átomo pesado existente es Fe.

La distribución de los cationes en la estructura viene dada por las siguientes relaciones:

$$Al^{IV} = (Al^{Total}/2) + 0.07$$

$$Al^{VI} = (Al^{Total}/2) - 0.07$$

$$Si = 4 - Al^{IV}$$

$$Mg = 6 - Fe - Al^{VI}$$

**Tabla 8.-** Reflexiones diagnóstico para la determinación de los distintos politipos de las cloritas trioctaédricas según Bailey (1980).

Tipo Ia	Tipo Ib( $\beta=90^\circ$ )	Tipo Ib( $\beta=97^\circ$ )	Tipo IIb
d	d	d	d
2.65	2.69	2.47	2.66
2.39	2.65		2.59
	2.51		2.55
	2.15		2.45
			2.39
			2.26

**- Los politipos de las cloritas:**

En el presente estudio, la determinación del politipo de las cloritas se ha realizado utilizando las reflexiones diagnósticas indicadas por Bailey (1980), que aparecen resumidas en la Tabla 8, a partir de muestras muy ricas en dicho mineral y en algunos casos, empleando concentrados preparados para este fin.



**- La "cristalinidad" de la clorita:**

En todas las muestras de este estudio que presentaban clorita en su composición, se han determinado los valores de "cristalinidad" correspondientes a las reflexiones a 7 Å y a 14 Å. Las condiciones de trabajo son esencialmente las mismas utilizadas para la "cristalinidad" de la illita, pero variando los intervalos de exploración:  $5-7^\circ\Delta 2\theta$  y  $12-14^\circ\Delta 2\theta$  para las reflexiones a 14 y a 7 Å, respectivamente.

**3.3.3.- ESTUDIO MICROSCOPICO:**

**3.3.3.1.- MICROSCOPIA DE LUZ TRANSMITIDA:**

Con el fin de caracterizar las distintas fases minerales y obtener información sobre las relaciones texturales que presentan, se han preparado láminas delgadas de las muestras recogidas para su estudio mediante microscopía de luz transmitida.

Dicho estudio se ha centrado fundamentalmente en los tramos pizarrosos más endurecidos, en los que el tamaño de grano era lo suficientemente grande como para permitirnos realizar estas observaciones. En aquellas muestras que presentaban tamaños de grano muy finos no ha sido posible identificar los minerales de la matriz arcillosa, pero sí se han efectuado otras observaciones. El reconocimiento de cristales de mica detríticos, por ejemplo, puede ser un dato importante a tener en cuenta en la interpretación de los datos sobre "cristalinidades" y politipos, como ya se ha indicado anteriormente.

Las características más sobresalientes de las muestras estudiadas han sido recogidas fotográficamente, utilizando un equipo Zeiss Axiophot Pol.

### 3.3.3.2.- MICROSCOPIA DE LUZ REFLEJADA:

En aquellas muestras que presentaban proporciones elevadas de materia orgánica, se ha llevado a cabo un estudio mediante microscopía de luz reflejada, con el fin de caracterizar las partículas carbonosas, así como de realizar medidas de "reflectividad".

En los trabajos más recientes sobre la materia orgánica presente en rocas metamórficas de bajo y muy bajo grado se establecen los distintos estados que ésta atraviesa en su evolución. Diferentes autores han observado cambios en la cristalinidad, composición elemental y propiedades físicas de la materia carbonosa, relacionados con la diagénesis y el metamorfismo progresivo (Griffin, 1967; Landis, 1971; Diessel y Offler, 1975; Duba y Williams-Jones, 1983; Barrenechea et al., 1992). El proceso en general se conoce con el nombre de grafitización, aunque Diessel et al. (1978) y Teichmüller (1987) reservan este término para los estados más avanzados y llaman carbonización a los cambios relacionados con las etapas iniciales del proceso.

La evolución de la materia orgánica depende fundamentalmente de las temperatura y en menor medida del tiempo que dure el calentamiento (Castaño y Sparks, 1974; Teichmüller, 1987).

De todas las técnicas que habitualmente se aplican al estudio de la materia carbonosa, la más ampliamente utilizada es la medida de la "reflectividad" de la vitrinita, especialmente en los estados más inmaduros de su evolución. En estos rangos, además, es fácil distinguir entre los tres tipos principales de macerales: vitrinitas, liptinitas e inertinitas, que presentan características composicionales y pautas de evolución diferentes.

Cuando llegamos al campo de las meta-antracitas y de los semi-grafitos, ya no es posible distinguir fácilmente las partículas de vitrinita de otros macerales del grupo de la inertinita, lo cual da lugar a que los datos de reflectividad puedan llegar a presentar valores bastante dispersos.

El rango de la materia orgánica puede ser utilizado como un indicador más de las condiciones termodinámicas, correlacionable con otros parámetros tales como la "cristalinidad" de la illita, de la clorita, o la asociación de minerales que presenta una determinada muestra (Kisch, 1983). Las reflectividades que corresponden a los límites entre las distintas zonas están representados en la Tabla 9.

Las medidas se han realizado sobre probetas pulidas de las muestras ricas en materia orgánica, empleando un microscopio Zeiss Axiophot Pol equipado con fotómetro, en las siguientes condiciones:

- Aceite de inmersión:  $n_c^{23} = 1.518$
- Objetivo de 60 aumentos
- $\lambda = 540 \text{ nm}$
- Estándar de reflexión de SiC, N° 47 42 51 (Zeiss)
- Apertura del diafragma: 0.16 mm

**Tabla 9.-** Clasificación de la materia orgánica en función de los valores de reflectividad de la vitrinita, según Frey (1987).

<b>Término</b>	<b>Madurez</b>	<b>Reflectividad de vitrinita</b>
Diagénesis	Inmaduro	< 0.5-0.6 %
Catagénesis	Maduro	0.5-0.6 % a 2.0-2.3 %
Metagénesis	Supermaduro	> 2.0-2.3 %

### **3.3.3.3.- MICROSCOPIA ELECTRONICA:**

#### **A) MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO:**

Mediante esta técnica se ha analizado la morfología de algunos minerales (cloritoides y minerales de la arcilla principalmente), así como su distribución y grado de orientación en una serie de muestras seleccionadas.

La caracterización de los minerales de la arcilla se ha realizado a partir del análisis químico puntual semicuantitativo, de manera que el criterio morfológico no fue determinante. Los espectros se han efectuado con un tiempo de adquisición de 100 segundos.

Los trabajos se han desarrollado en el Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid, con la ayuda de un microscopio Jeol, modelo 6400.

#### **B) MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION:**

Para el estudio mediante microscopía electrónica de transmisión se ha utilizado una suspensión en acetona del polvo correspondiente a la fracción  $< 2 \mu\text{m}$ . Para preparar las muestras se deposita una gota de dicha suspensión sobre un soporte de Cu cubierto con una película de carbono y se deja evaporar a temperatura ambiente.

Este estudio permite caracterizar la naturaleza específica de partículas de filosilicatos a escala de Ångstroms. Este método proporciona una combinación de información textural detallada con la identificación estructural de partículas individuales de filosilicatos.

Por otro lado, el análisis de energías dispersivas (EDAX) genera datos analíticos precisos con una resolución espacial de hasta 300 Å.

Los trabajos se han desarrollado en el Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid, con la ayuda de un microscopio Jeol, modelo 2000-FX, de 200 Kv, equipado con sistema de microanálisis Link.

## **4.- RESULTADOS**

### **4.1.- ESTRATIGRAFIA Y SEDIMENTOLOGIA**

#### **4.1.1.- Columnas estratigráficas.**

**4.1.1.1.- Columna de San Andrés.**

**4.1.1.2.- Columna de Yanguas.**

**4.1.1.3.- Columna de San Pedro Manrique.**

**4.1.1.4.- Columna de Valdemadera.**

#### **4.1.2.- Unidades estratigráficas. Caracterización sedimentológica.**

**4.1.2.1.- Unidad A.**

**4.1.2.2.- Unidad B.**

**4.1.2.3.- Unidad C.**

**4.1.2.4.- Unidad d.**

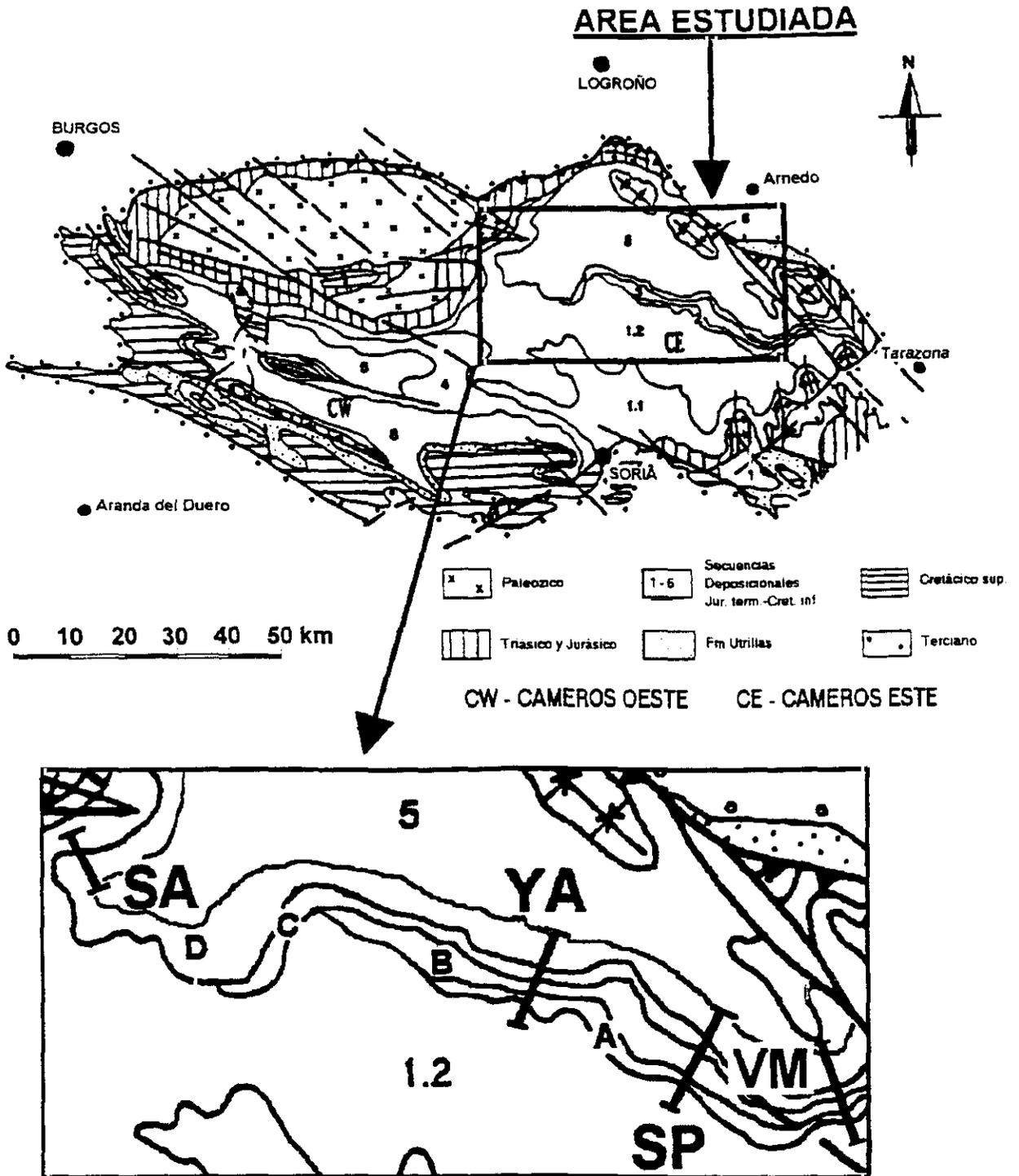
#### **4.1.1.- COLUMNAS ESTRATIGRAFICAS:**

Con el fin de llevar un control estratigráfico detallado de los materiales y poder así establecer comparaciones desde el punto de vista mineralógico y sedimentológico, se han levantado una serie de columnas estratigráficas en distintos puntos de la cuenca, desde la parte noroccidental a la suroriental.

Teniendo en cuenta los elevados espesores que presentan estas series, la descripción de las mismas se presenta de forma resumida, agrupando grandes conjuntos de tramos en función de sus características litológicas, de estructuras y cuerpos sedimentarios fundamentalmente, evitando así una tediosa descripción tramo a tramo. No obstante, en la representación gráfica de dichas columnas se han incluido de forma detallada las características específicas de cada tramo.

Se han levantado cuatro columnas estratigráficas, cuya distribución se ha llevado a cabo en función de las condiciones de afloramiento, intentando cubrir de modo uniforme el área ocupada por el Grupo Urbión en la subcuenca oriental (Figura 9). La base de la columna la constituye el techo del Grupo Oncala, mientras que su techo viene determinado por la posición estratigráfica de los primeros niveles que constituyen la base de la secuencia deposicional más extensiva en el conjunto de la Cuenca de los Cameros: Barremiense superior-Aptiense inferior (Mas et al., in lit.). Partiendo del borde occidental hacia el interior de la cuenca tenemos las siguientes columnas:

- 1.- San Andrés (SA).
- 2.- Yanguas (YA).
- 3.- San Pedro Manrique (SP).
- 4.- Valdemadera (VM).



**SERIES ESTUDIADAS:**

- SA - SAN ANDRES
- YA - YANGUAS
- SP - SAN PEDRO MANRIQUE
- VM - VALDEMADERA

**SECUENCIAS DEPOSICIONALES:**

- SD 1.2 = Gr. Oncala (Berriasiense)
- A = SD 2 (Berrias. term.-Valanginiense)
- B = SD 3 (Hauteriv.-Barremiense inf.)
- C = SD 4 (Barremiense)
- D = Parte inf. de SD 5 (Barr. sup.-Apt. inf.)

Figura 9.- Localización de las columnas estratigráficas levantadas durante la elaboración del presente estudio.

**4.1.1.1.- COLUMNA DE SAN ANDRES (Figuras 9 y 10):**

**Hoja n° 279:** Villoslada de Cameros.

**Situación:** La base de la columna se sitúa en la carretera N-111 (Logroño-Soria), a la altura del pueblo de Pajares y continúa por dicha carretera (en dirección hacia Soria), hasta llegar al desvío que conduce a San Andrés y Laguna de Cameros. Se sigue entonces hacia el pueblo de San Andrés, subiendo por la ladera, hasta alcanzar el nivel donde deja de aflorar la serie (junto a las naves para el ganado).

**Coordenadas:**

Base: Longitud 2° 35' 12"                      Latitud 42° 05' 33"

Techo: Longitud 2° 34' 47"                      Latitud 42° 05' 52"

**Espesor total:** 176 m.

La base de la serie corresponde al techo del Grupo Oncala, constituido por limolitas negras y paquetes tabulares de cuarcitas.

La primera parte de la columna (Tramos 1 a 5; 24 m) es un potente conjunto formado principalmente por microconglomerados cuarcíferos en bancos de aproximadamente 3 m de espesor, que presentan base erosiva y estratificación cruzada de surco. La geometría externa es tabular y forman bancos de gran extensión lateral (Figura 11). Entre los cuerpos de microconglomerados hay intercalaciones de niveles decimétricos de lutitas arenosas y areniscas muy recristalizadas. Dentro de cada banco y en todo el conjunto, en general, se observa una tendencia granodecreciente hacia techo.

Por encima (Tramos 6 a 13; 56 m) la serie continúa con una alternancia de areniscas de grano fino a medio, muy recristalizadas, con lutitas arenosas de color violeta (Figura 12). Los niveles de arenisca, dispuestos en bancos de poco espesor (aproximadamente 1 m),

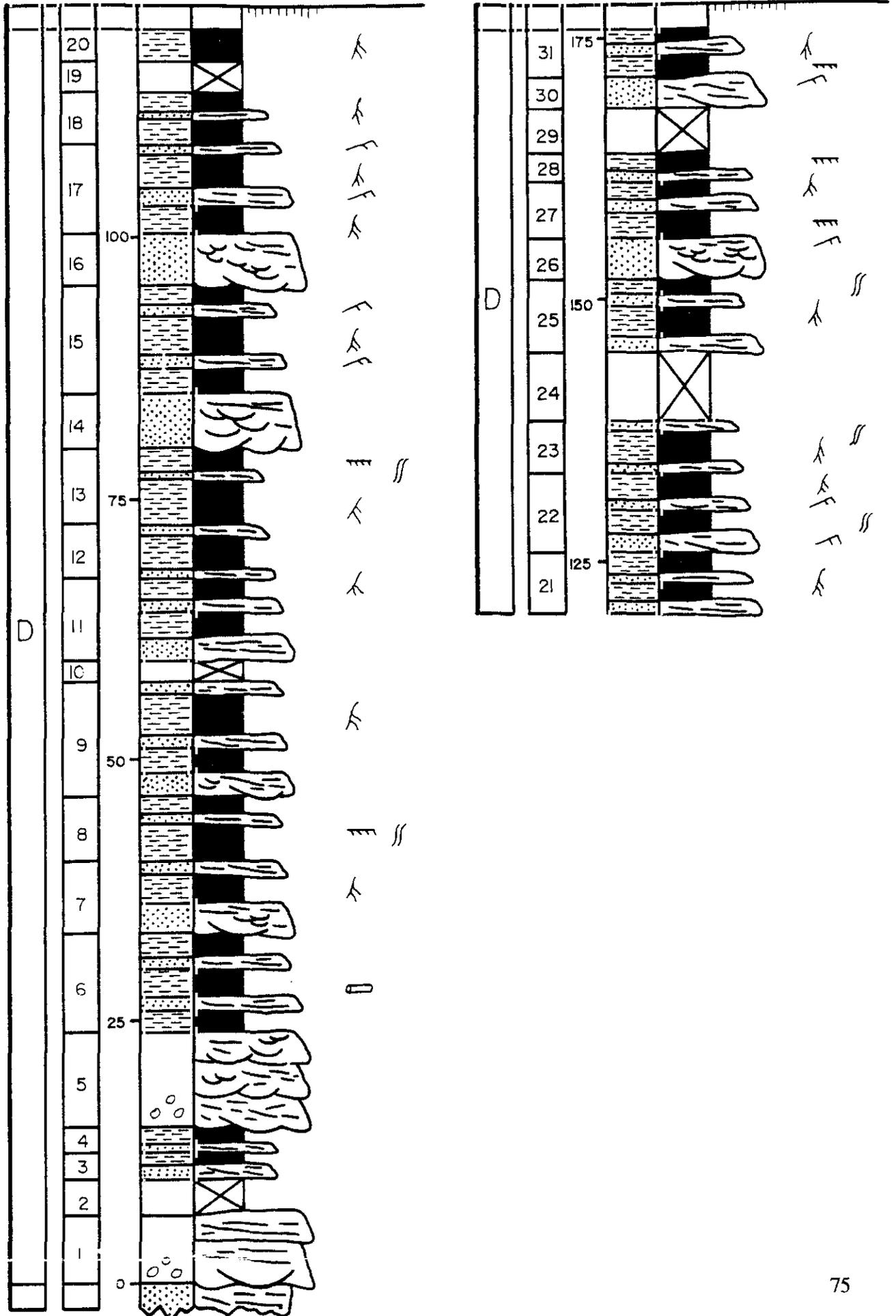
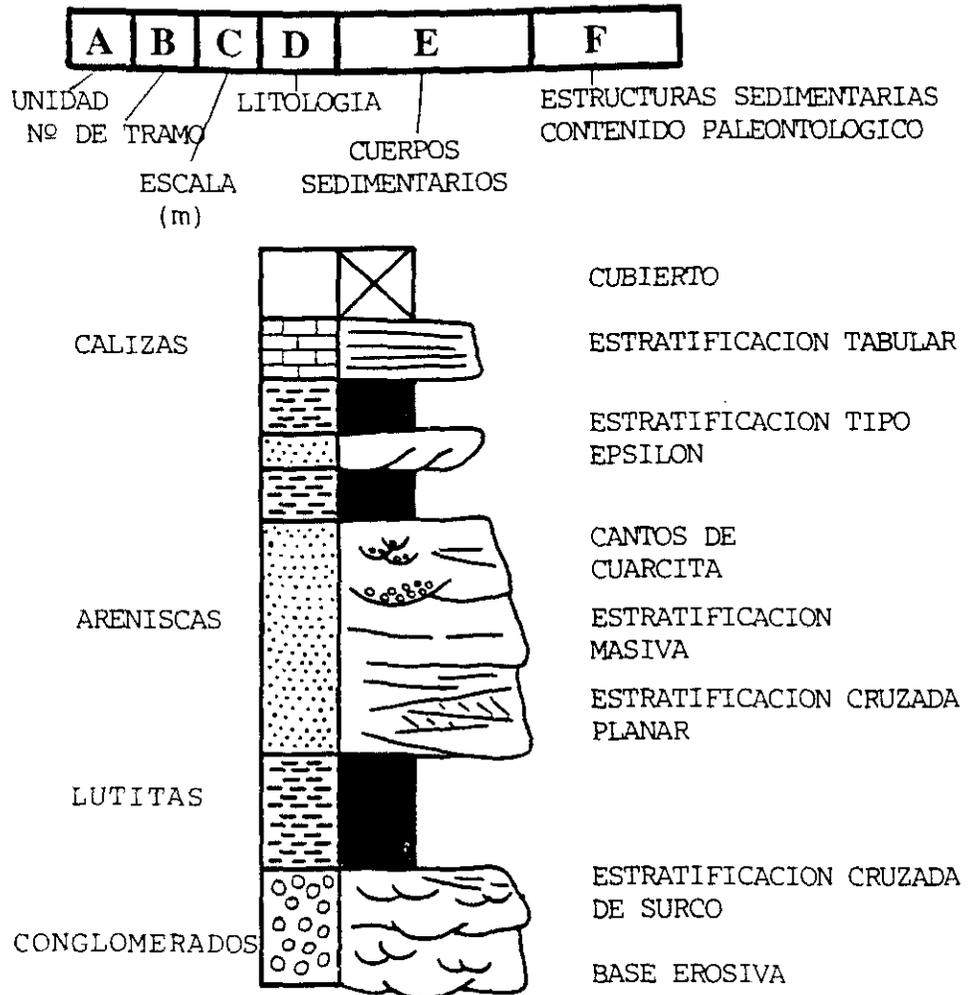


Figura 10.- Columna estratigráfica de San Andrés.



ESTRUCTURAS SEDIMENTARIAS Y CONTENIDO PALEONTOLOGICO

- ↖ Ripples de corriente
- ≡ Nivel Ferruginizado
- ⌋ Grietas de desecación
- ∩ Bioturbación
- Cristales o moldes de pirita
- ↖ Huellas de raices
- ∩ Bivalvos
- ∩ Gasterópodos
- ∩ Ichnitas
- ∩ Restos vegetales

Leyenda general para la representación gráfica de las columnas estratigráficas.



**Figura 11.-** Microconglomerados dispuestos en potentes bancos al comienzo de la Unidad D, que constituyen la base del Grupo Urbión en el Puerto de Piqueras.



**Figura 12.-** Facies de lutitas violetas y cuerpos tabulares de arenisca correspondientes a términos de llanura de inundación en la Unidad D (Serie de San Andrés).

presentan estratificación cruzada y constituyen secuencias estratodecrecientes que alcanzan alrededor de 12 m de potencia. Hacia techo cada vez son más potentes los paquetes de lutitas y lutitas arenosas, con abundantes moldes de raíces y niveles ferruginizados.

A continuación (Tramos 14 a 17; 29 m) aflora un conjunto formado por areniscas cuarcíticas muy recristalizadas y lutitas arenosas de color violeta, que se organizan en secuencias de aproximadamente 15 m. Cada una de estas secuencias está constituida por un banco de areniscas de unos 5 m de espesor, con base erosiva y estratificación cruzada de surco (Figura 13), que de forma gradual va pasando a paquetes cada vez más potentes de lutitas y lutitas arenosas. Las lutitas presentan abundantes moldes de raíces rellenos por limos de color verdoso (Figura 14), e intercalaciones de bancos decimétricos de arenisca con bastante continuidad lateral. En estas intercalaciones se observan asimismo laminaciones cruzadas.

Después (Tramos 18 a 25; 43 m) encontramos un conjunto básicamente lutítico, en el que aparecen intercalaciones esporádicas de bancos de areniscas de poco espesor (hasta 40 cm), entre lutitas y lutitas arenosas dispuestas en paquetes de unos 5 m de potencia. Entre las lutitas hay abundantes moldes de raíces, así como algunos niveles ferruginizados.

Los últimos tramos de la columna (Tramos 26 a 31; 24 m) afloran en peores condiciones y están constituidos por una alternancia de areniscas muy recristalizadas y lutitas. El conjunto está muy ferruginizado. Los cuerpos de arenisca presentan estratificación cruzada de surco, bases erosivas y tendencia estratodecreciente, ya que hacia el techo de la secuencia hay un mayor predominio de los niveles lutíticos.

Por encima, donde las condiciones de afloramiento empiezan a ser muy malas, se sitúa el techo de esta columna. En general se observa, en los pocos tramos que afloran, que la serie continúa siendo fundamentalmente lutítica.



Figura 13.- Cuerpo canalizado de arenisca con estratificación cruzada de surco, perteneciente a la Unidad D en la serie de San Andrés.



Figura 14.- Niveles de paleosuelos correspondientes a la Unidad D en la serie de San Andrés.

**4.1.1.2.- COLUMNA DE YANGUAS (Figuras 9 y 15):**

**Hoja n° 280:** Enciso.

**Situación:** La serie se levanta a lo largo del valle del río Cidacos, siguiendo la carretera comarcal Soria-Arnedo. La base de la columna se sitúa a la salida del pueblo de Yanguas hacia Arnedo y termina antes de llegar a Ruedas de Enciso.

**Coordenadas:**

Base: Longitud 2° 20' 02"                      Latitud 42° 06' 21"

Techo: Longitud 2° 19' 51"                      Latitud 42° 07' 05"

**Espesor total:** 947 m.

La base de la columna está formada por areniscas muy ferruginizadas y lutitas negras, correspondientes al techo del Grupo Oncala (Figura 16 y 17). En los materiales pertenecientes a esta columna se ha reconocido la presencia de una esquistosidad, más fácilmente distinguible hacia la base (Figura 18), así como de abundantes grietas de tensión rellenas de cuarzo (Figura 19).

La parte inferior de la columna (Tramos 1 a 6; 40 m) está constituida por areniscas cuarcíticas muy recristalizadas, dispuestas en potentes cuerpos canalizados que dan importantes resaltes (Figura 20), entre las que hay finas intercalaciones de niveles lutíticos de morfología lenticular. Las areniscas presentan base erosiva, estratificación cruzada de surco y "ripples" de corriente, así como cantos milimétricos en la base de algunos niveles. Presentan, además, tendencia granodecreciente dentro de cada banco y estratodecreciente en el conjunto del intervalo. Algunos de estos bancos de arenisca están formados por cuerpos canalizados amalgamados con acreción lateral. En los cuerpos canalizados hay cristales de pirita de hasta 4 cm de tamaño, que presentan sombras de presión rellenas por fibras de cuarzo (Figura 21). Frecuentemente encontramos micronódulos de clorita asociados a las piritas.

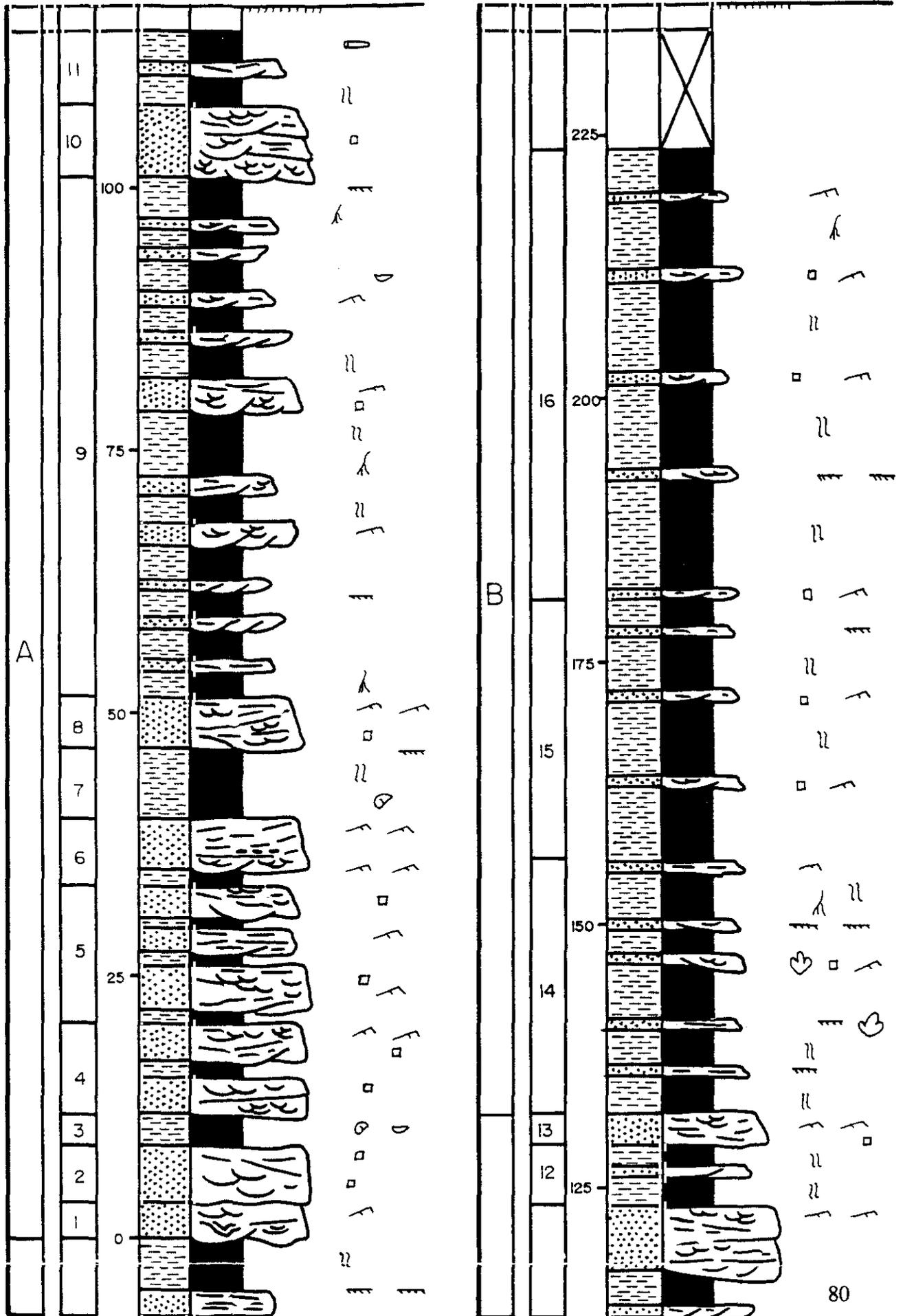
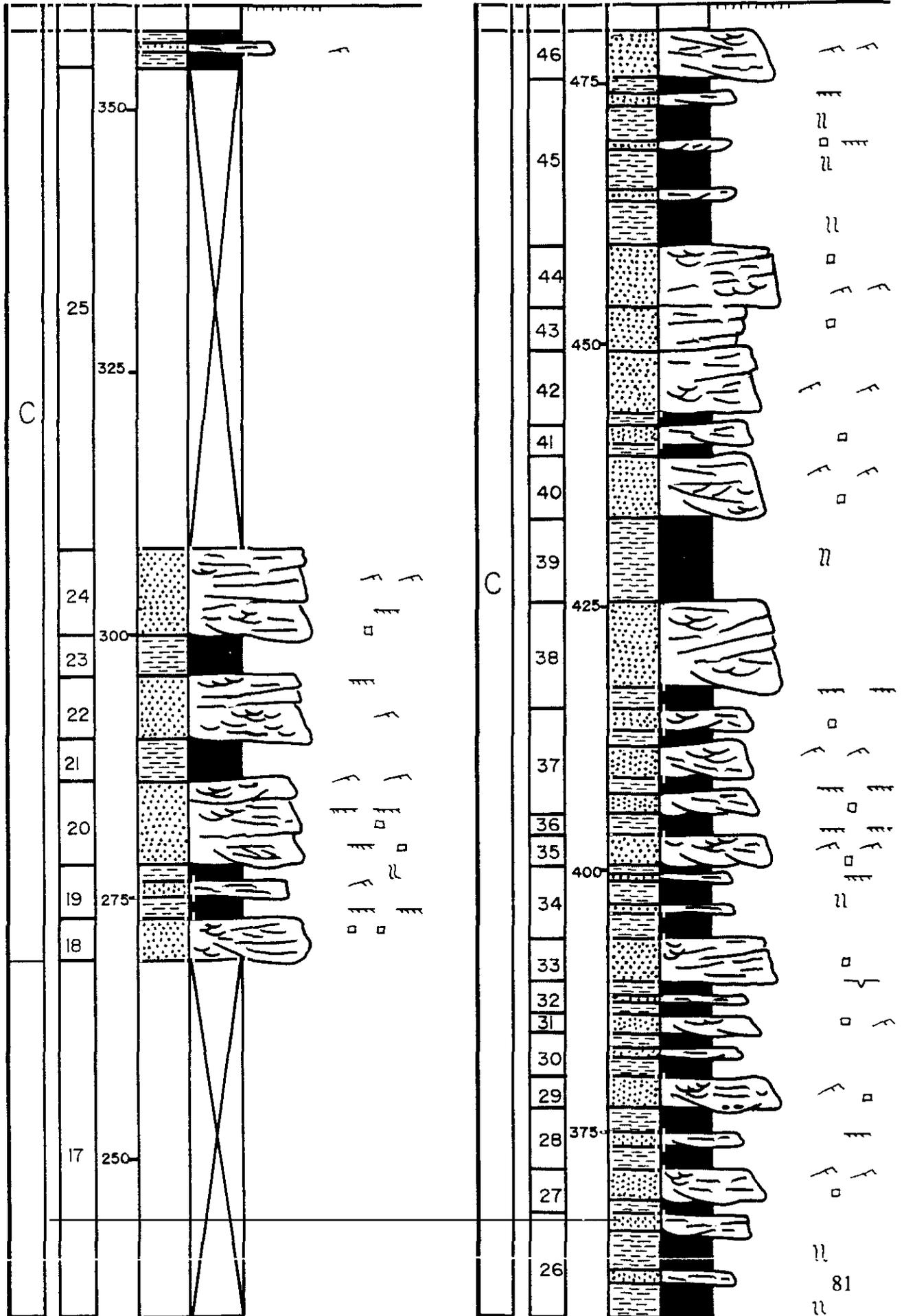
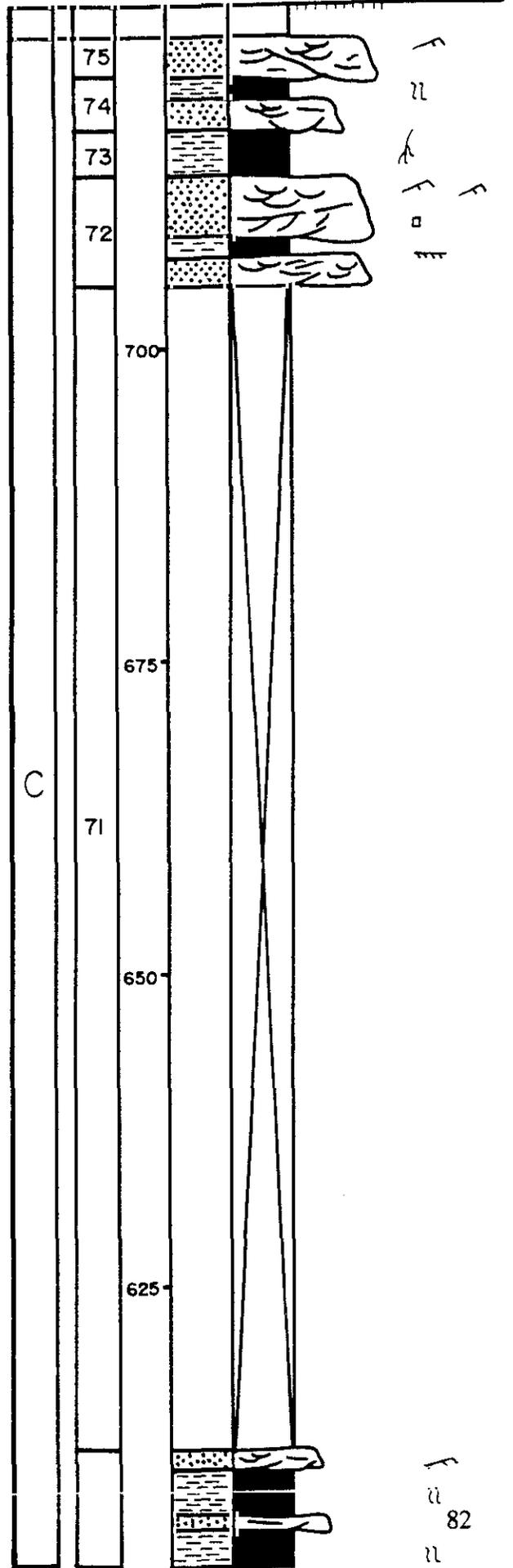
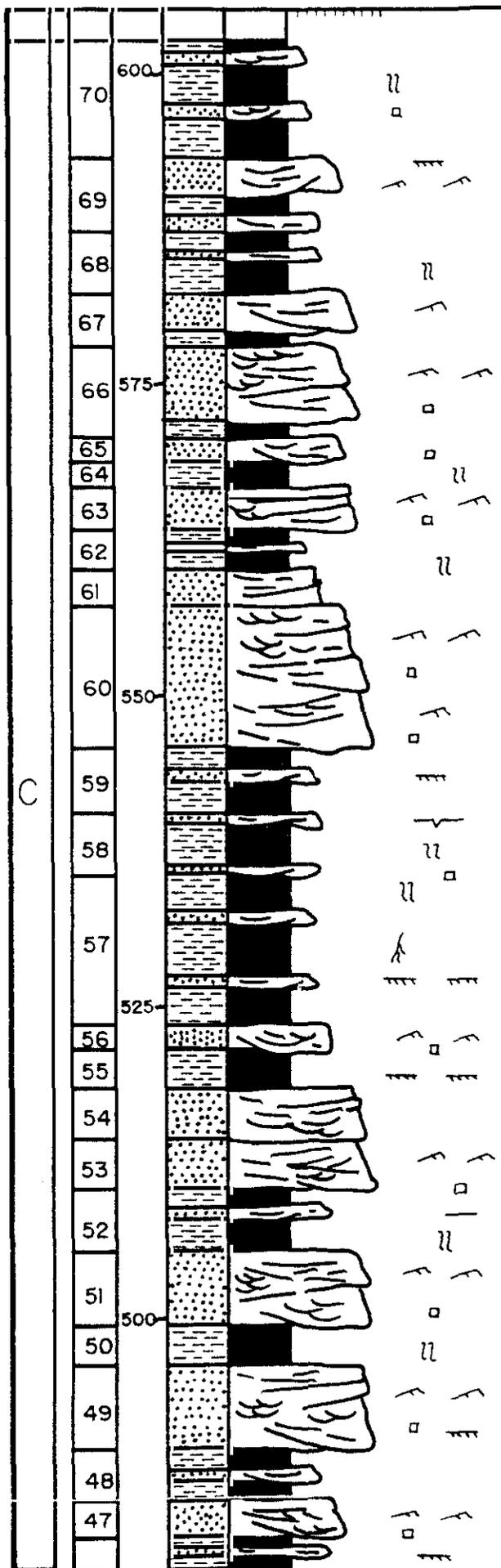
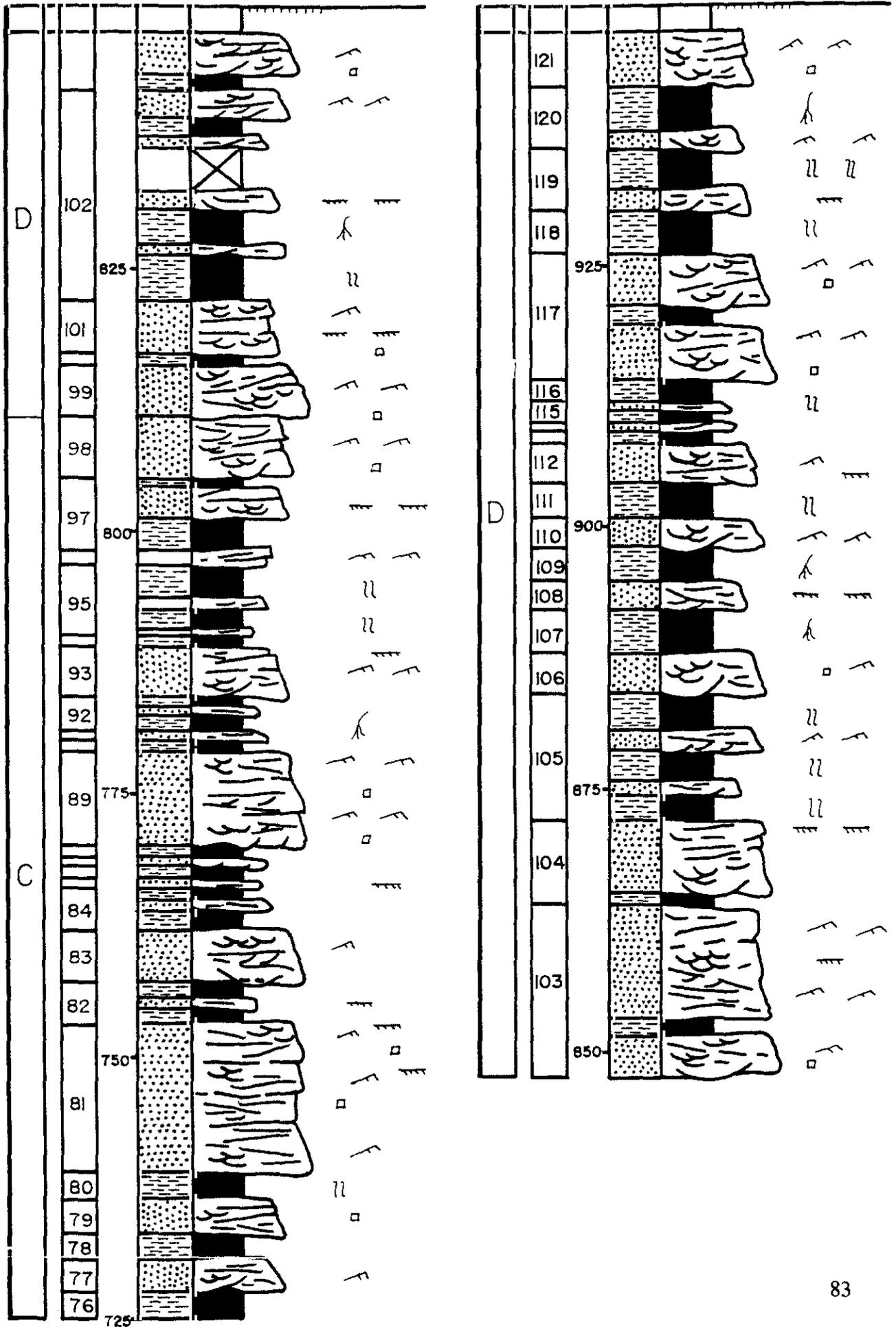
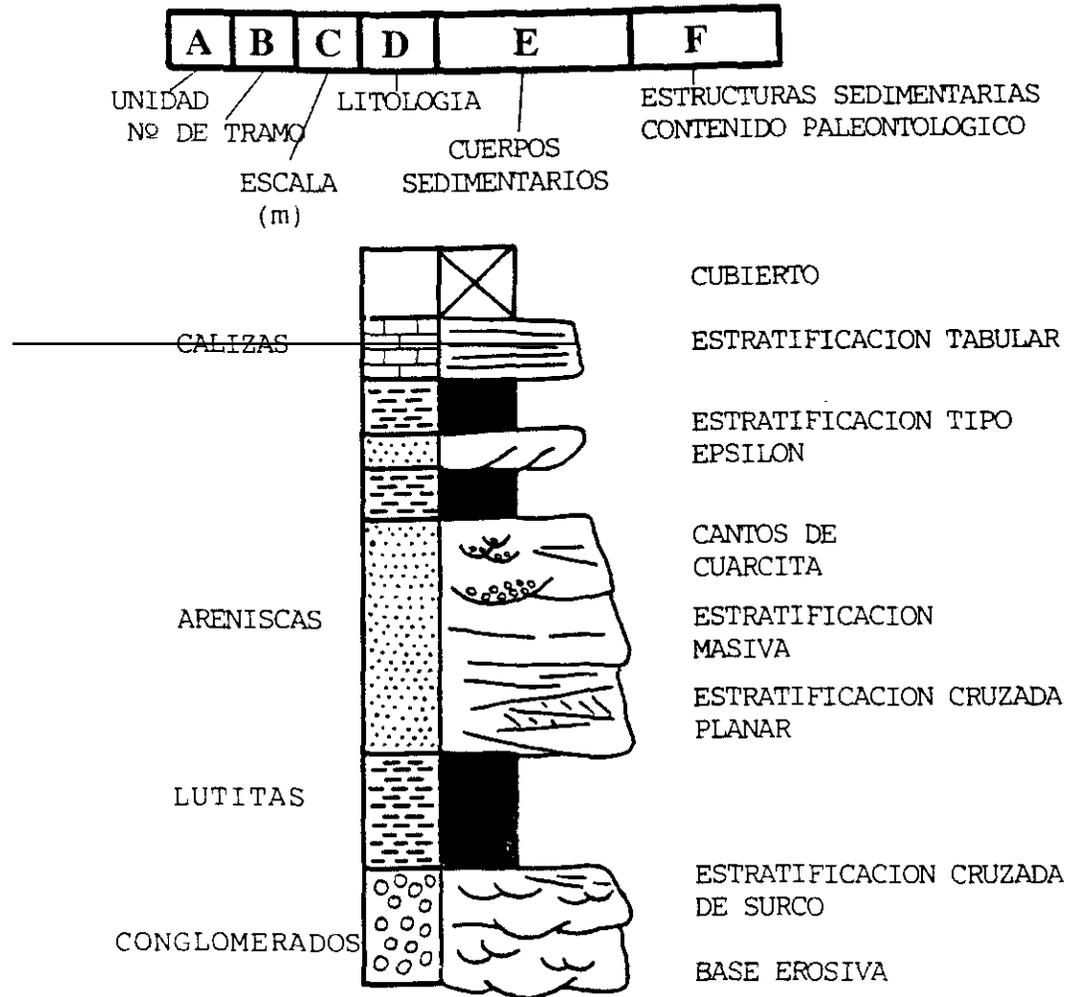


Figura 15.- Columna estratigráfica de Yanguas.









ESTRUCTURAS SEDIMENTARIAS Y CONTENIDO PALEONTOLOGICO

- ↖ Ripples de corriente
- ≡ Nivel Ferruginizado
- ∩ Grietas de desecación
- ∪ Bioturbación
- Cristales o moldes de pirita
- ↘ Huellas de raíces
- ∩ Bivalvos
- ∪ Gasterópodos
- ∩ Ichnitas
- ∪ Restos vegetales

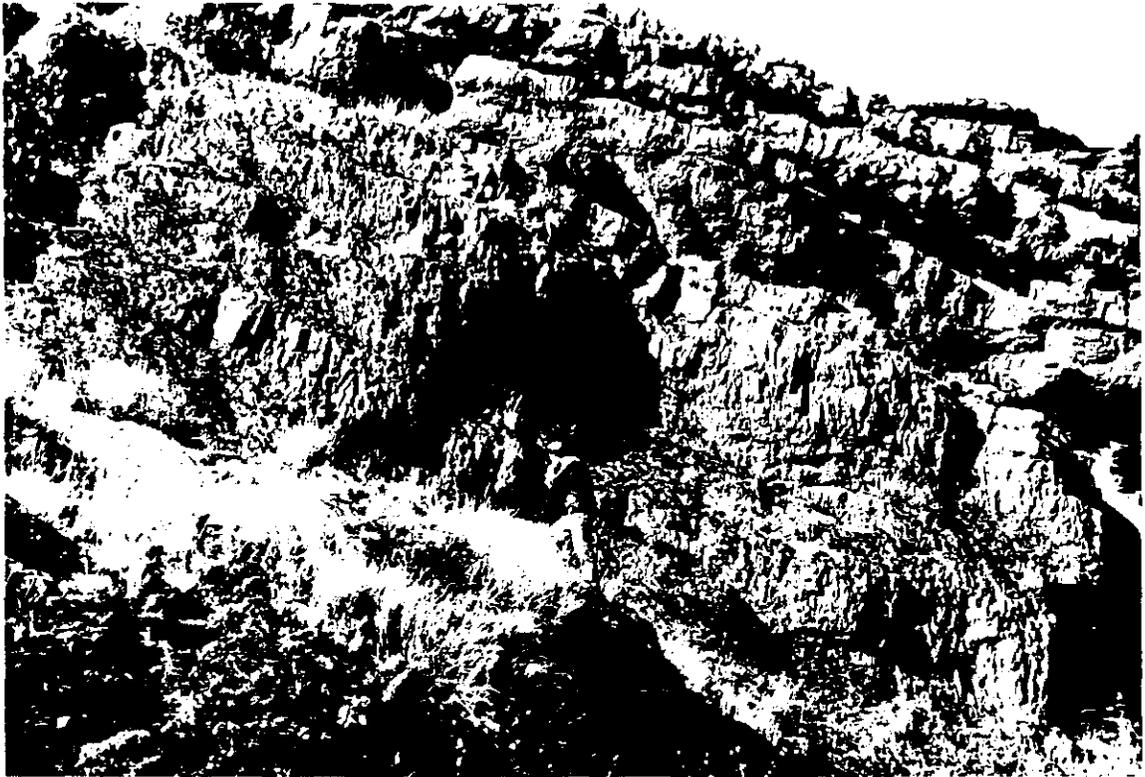
Leyenda general para la representación gráfica de las columnas estratigráficas.



**Figura 16.-** Detalle del contacto entre las lutitas negras del techo del Grupo Oncala y las cuarcitas de la base de la Unidad A en la serie de Yanguas.



**Figura 17.-** Aspecto general del mismo contacto, marcado por el importante resalte que dan las cuarcitas.



**Figura 18.-** Esquistosidad en uno de los niveles lutíticos de la base de la Unidad A en la serie de Yanguas.



**Figura 19.-** Grietas de tensión rellenas de cuarzo uno de los niveles de cuarcita pertenecientes a la Unidad A en la serie de Yanguas.



Figura 20.- Niveles de arenisca con estratificación cruzada y acreción lateral, correspondientes a la base de la Unidad A en la serie de Yanguas.

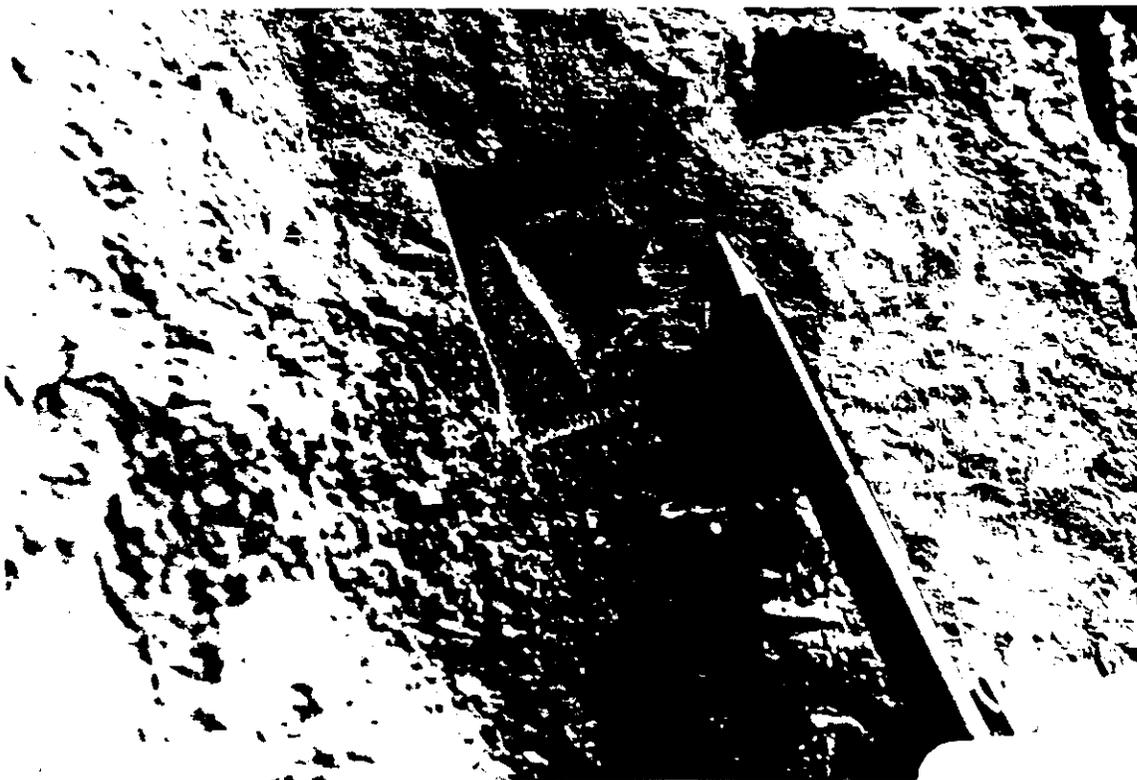


Figura 21.- Moldes cristales de pirita en el que se puede observar una sombra de presión rellena de cuarzo.

Por encima (Tramos 7 a 13; 90 m) la serie continúa con una alternancia de lutitas y areniscas muy recristalizadas. Estas areniscas corresponden a cuerpos canalizados de menor espesor (aproximadamente 1 m), con base erosiva, estratificación cruzada de surco, "ripples" de corriente y acreción lateral. Los tramos lutíticos incluyen niveles edafizados bien desarrollados. Los delgados niveles de arenisca intercalados en estos tramos lutíticos presentan "ripples" de oscilación.

A continuación (Tramos 14 a 17; 137 m) aflora un conjunto fundamentalmente lutítico, en el que hay intercalaciones de niveles decimétricos de areniscas. Estos últimos están, en general, bastante ferruginizados e incluyen "ripples" de corriente, estratificación cruzada de surco y abundantes icnitas de vertebrados terrestres (Figura 22). Los tramos lutíticos presentan numerosos niveles edafizados muy bien desarrollados, así como concentraciones de pirita y micronódulos de clorita en las proximidades de los cuerpos de areniscas (Figura 23).

Después (Tramos 18 a 34; 128 m) la columna continúa con una alternancia de areniscas cuarcíticas muy recristalizadas y lutitas. Este tramo corresponde a un aumento de los términos de carácter tractivo frente a los de decantación, ya que la proporción de cuerpos canalizados es mayor que la de lutitas. Las areniscas presentan de nuevo bases erosivas, estratificación cruzada de surco, desarrollo de suelos a techo de cada banco y en algunos niveles se han reconocido pequeñas fallas sinsedimentarias con deformaciones hidrolásticas. En los niveles lutíticos hay grietas de desecación y aparecen asociados pirita y micronódulos de clorita, una vez más, en las proximidades de los cuerpos más arenosos.

Sobre estos materiales aflora un conjunto (Tramos 35 a 60; 157 m) en el que predominan los cuerpos canalizados de areniscas cuarcíticas, en bancos de mayor espesor (aproximadamente 7 m) y con escasas intercalaciones lutíticas. Las areniscas presentan base erosiva, estratificación cruzada de surco, "ripples" linguoides y a techo de algunos tramos encontramos bioturbación, ferruginización y grietas de desecación. Hacia techo, cada vez hay una mayor abundancia de niveles lutíticos.



Figura 22.- Ichnitas de dinosaurio a techo de un nivel de areniscas.



Figura 23.- Micronódulos de clorita y cristales alterados de pirita en un nivel de areniscas perteneciente a la Unidad B en la serie de Yanguas.



**Figura 24.-** Alternancia de niveles de lutitas negras y areniscas cerca del contacto entre las Unidades C y D, en la columna de Yanguas.



**Figura 26.-** Contacto discordante entre las lutitas del techo del Grupo Oncala y las areniscas del Grupo Urbión en la serie de San Pedro Manrique.

El siguiente intervalo (Tramos 61 a 80; 182 m) aflora en peores condiciones y en él predominan de nuevo los tramos más lutíticos, aunque intercalado un elevado número de cuerpos canalizados de arenisca de poco espesor. Encontramos asimismo abundantes grietas de desecación, así como niveles ferruginizados y bioturbados.

A continuación (Tramos 81 a 98; 77 m) tenemos un nuevo conjunto constituido fundamentalmente por cuerpos canalizados de arenisca, entre los que hay intercalaciones de lutitas negras (Figura 24). Los bancos de arenisca llegan a tener unos 10 m de espesor, presentan base erosiva, estratificación cruzada de surco, "ripples" de corriente y hacia techo de cada banco, niveles ferruginizados.

Por último (Tramos 99 a 121; 136 m) encontramos un nuevo aumento en la proporción de cuerpos canalizados, con escasas intercalaciones lutíticas que van siendo más abundantes hacia techo de la secuencia. Las areniscas presentan base erosiva, estratificación cruzada de surco y frecuentes ferruginizaciones a techo de cada banco. Hay abundantes cristales de pirita asociados a estos materiales.

El techo de la columna corresponde al nivel situado, según la cartografía geológica elaborada, en la misma posición estratigráfica que el techo de la columna de San Andrés.

#### 4.1.1.3.- COLUMNA DE SAN PEDRO MANRIQUE (Figuras 9 y 26):

**Hoja n° 280:** Enciso.

**Situación:** La base se sitúa en el camino que queda junto al Arroyo Mayor, saliendo del pueblo de San Pedro Manrique hacia el norte, justo a la altura del primer puente de piedra que cruza dicho arroyo. La serie continúa siguiendo dicho camino, siempre por la orilla occidental del arroyo, hasta tomar el sendero que lleva a Buimanco.

**Coordenadas:**

Base: Longitud 2° 13' 33"                      Latitud 42° 02' 00"

Techo: Longitud 2° 12' 44"                      Latitud 42° 02' 45"

**Espesor total:** 890 m.

La base de la columna está constituida por una alternancia de lutitas grises y areniscas cuarcíticas en bancos de poco espesor, que corresponden al techo del Grupo Oncala (Figura 25). La parte superior de este nivel está muy ferruginizada y presenta abundantes restos de cristales de pirita.

La serie comienza (Tramos 1 a 5; 41 m) con areniscas cuarcíticas muy recristalizadas, dispuestas en potentes bancos que dan resaltes importantes (Figura 27), entre las que hay algunas intercalaciones lutíticas de hasta 1 m de espesor. Los bancos de arenisca presentan base erosiva, estratificación cruzada de surco y en la parte superior se distinguen "ripples" de corriente. Muestran además, una tendencia estratodecreciente, de forma que hacia techo son más abundantes los paquetes de lutitas verdes y negras, con niveles muy ferruginizados y abundantes cristales de pirita.

A continuación (Tramos 6 a 8; 57 m) aflora un conjunto en el que predominan los materiales lutíticos frente a los cuerpos canalizados de areniscas. Las lutitas, de colores grises y verdes, se disponen en paquetes de aproximadamente 4 m de espesor, que comienzan con

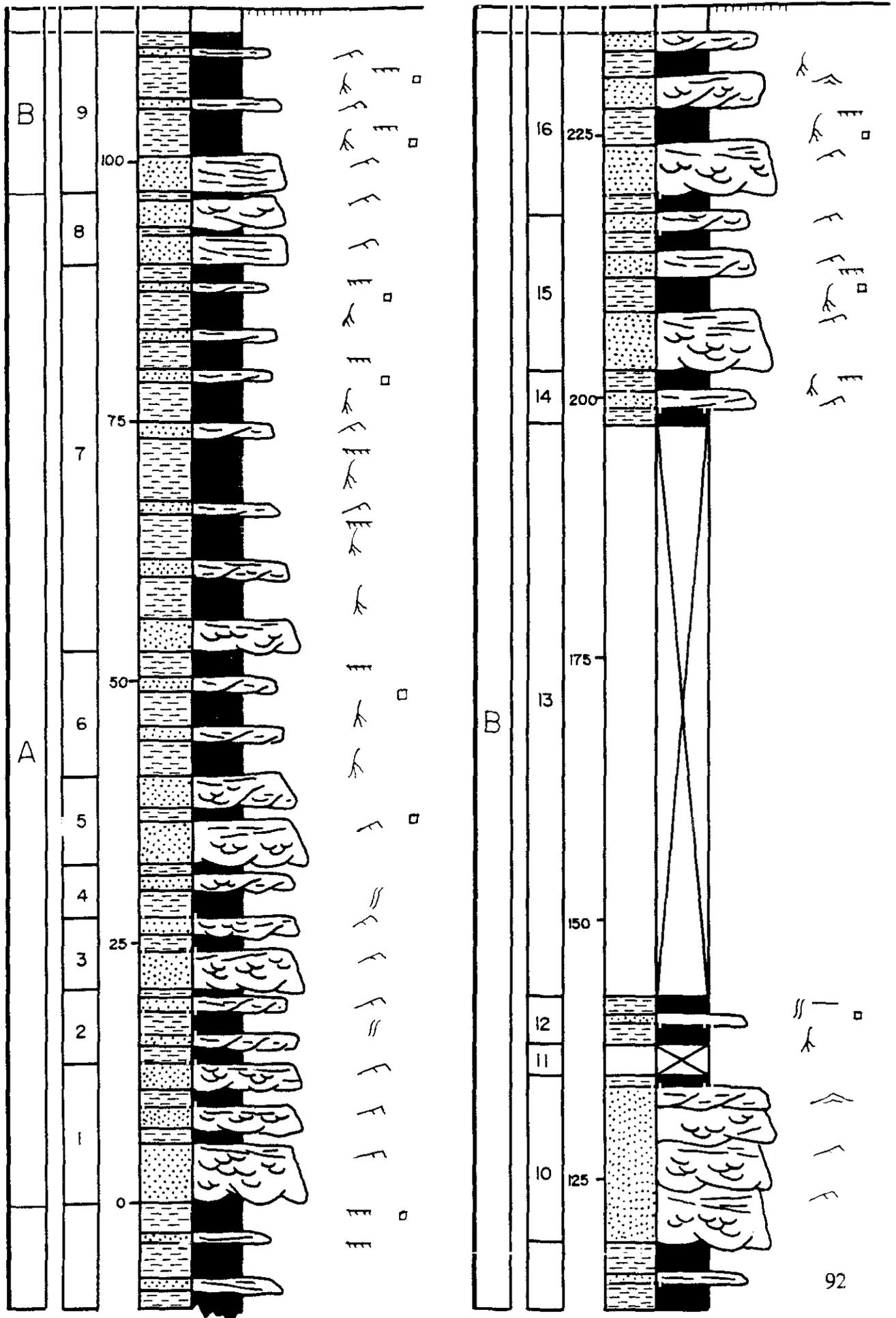
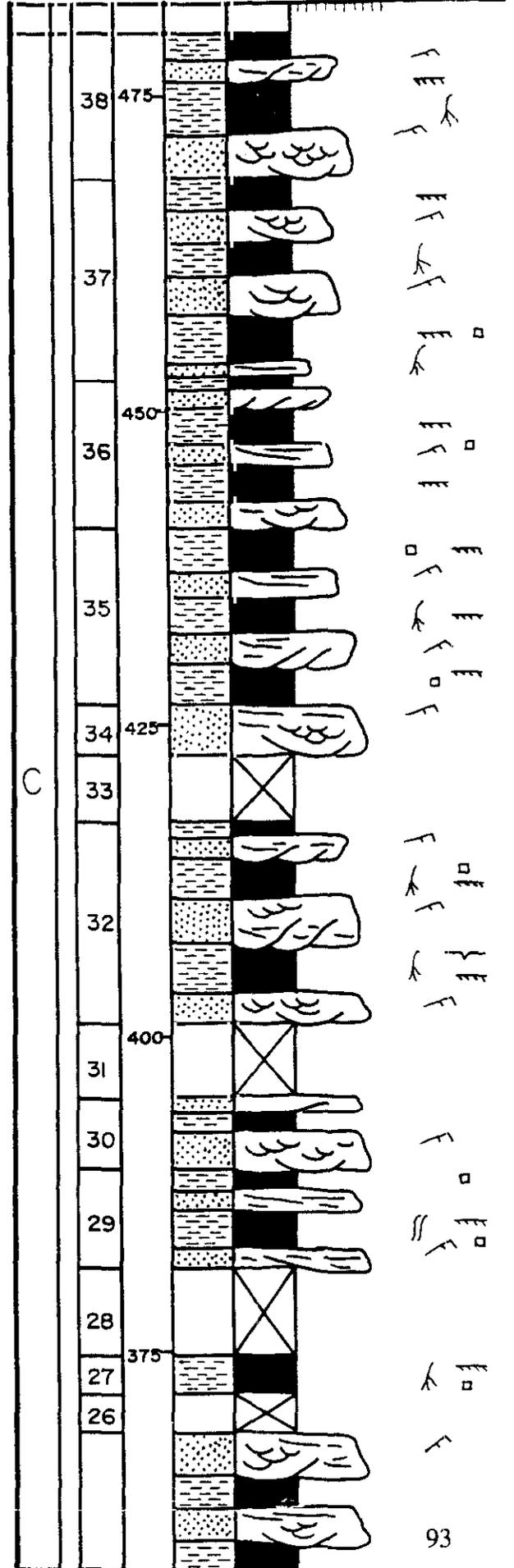
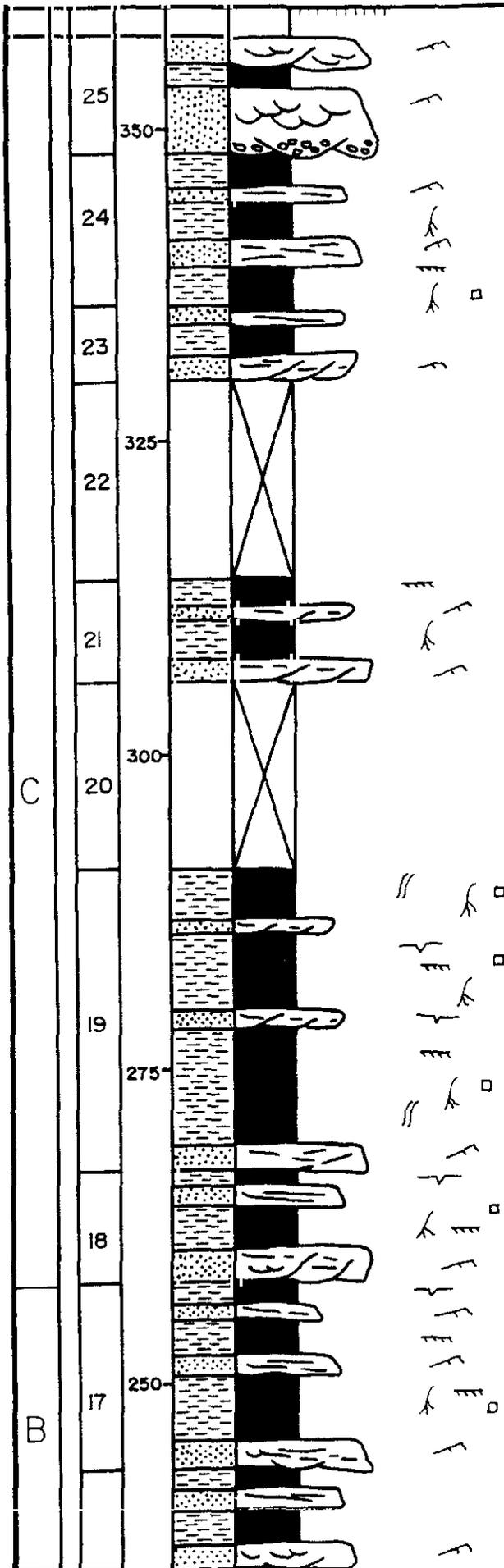
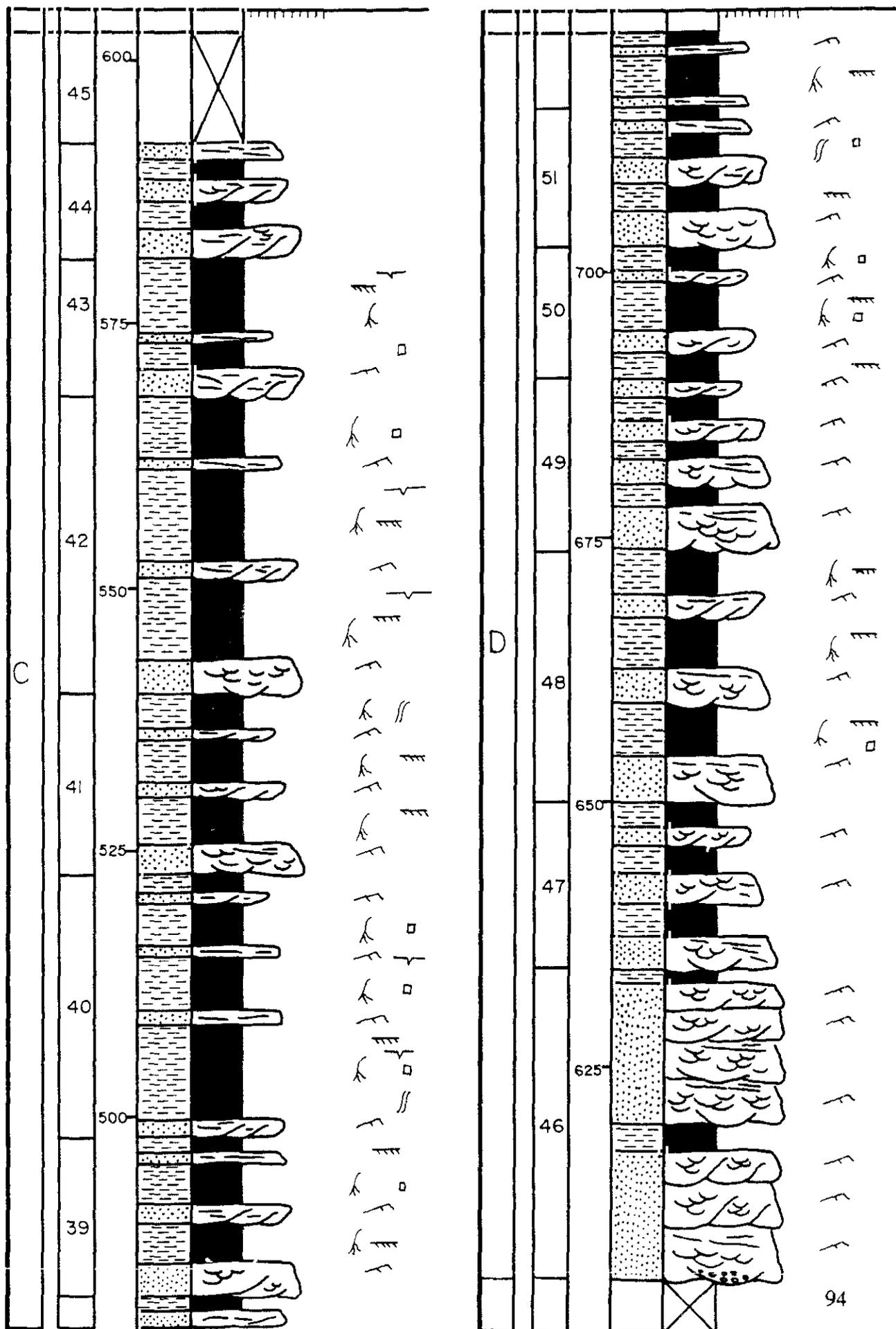
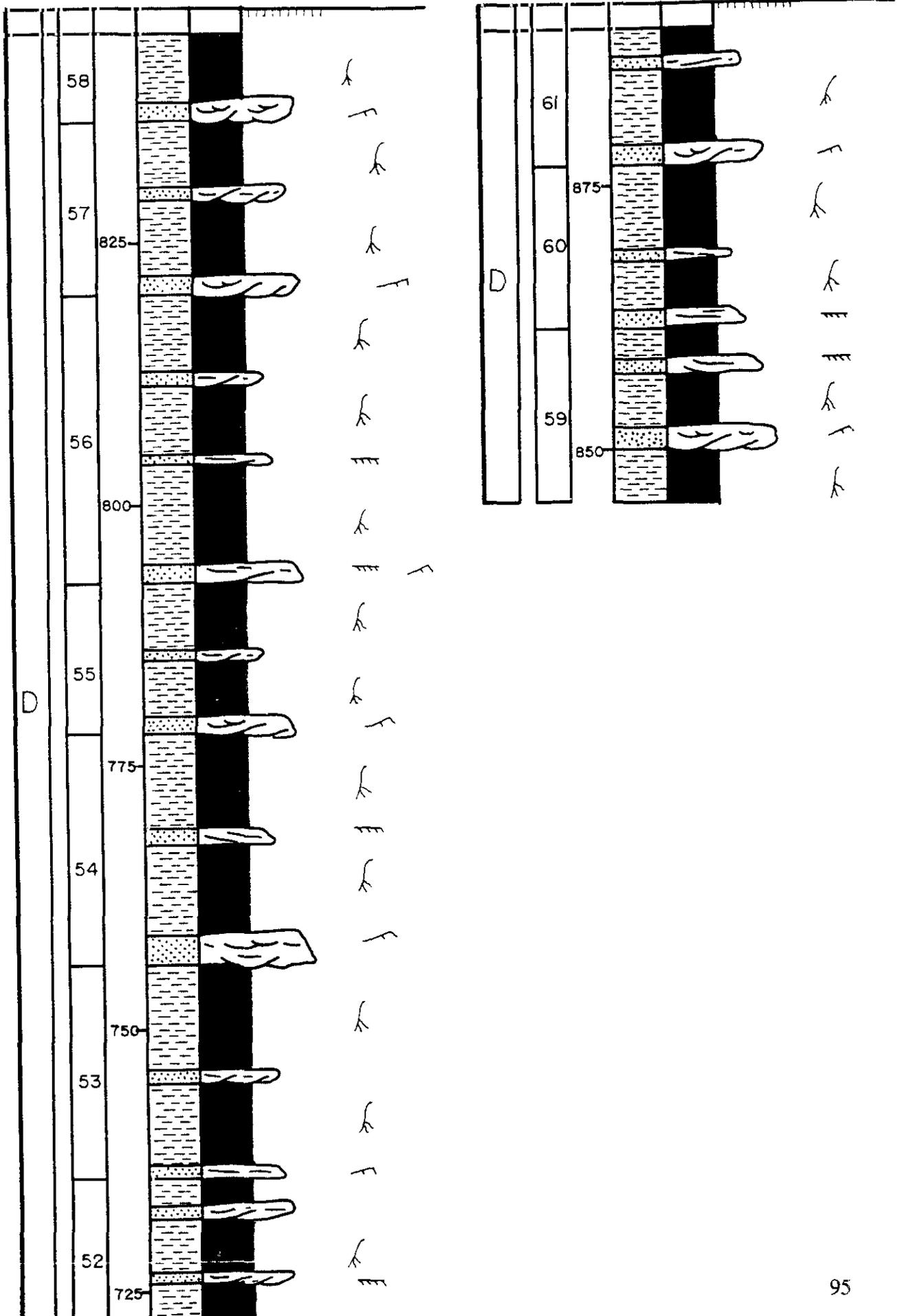
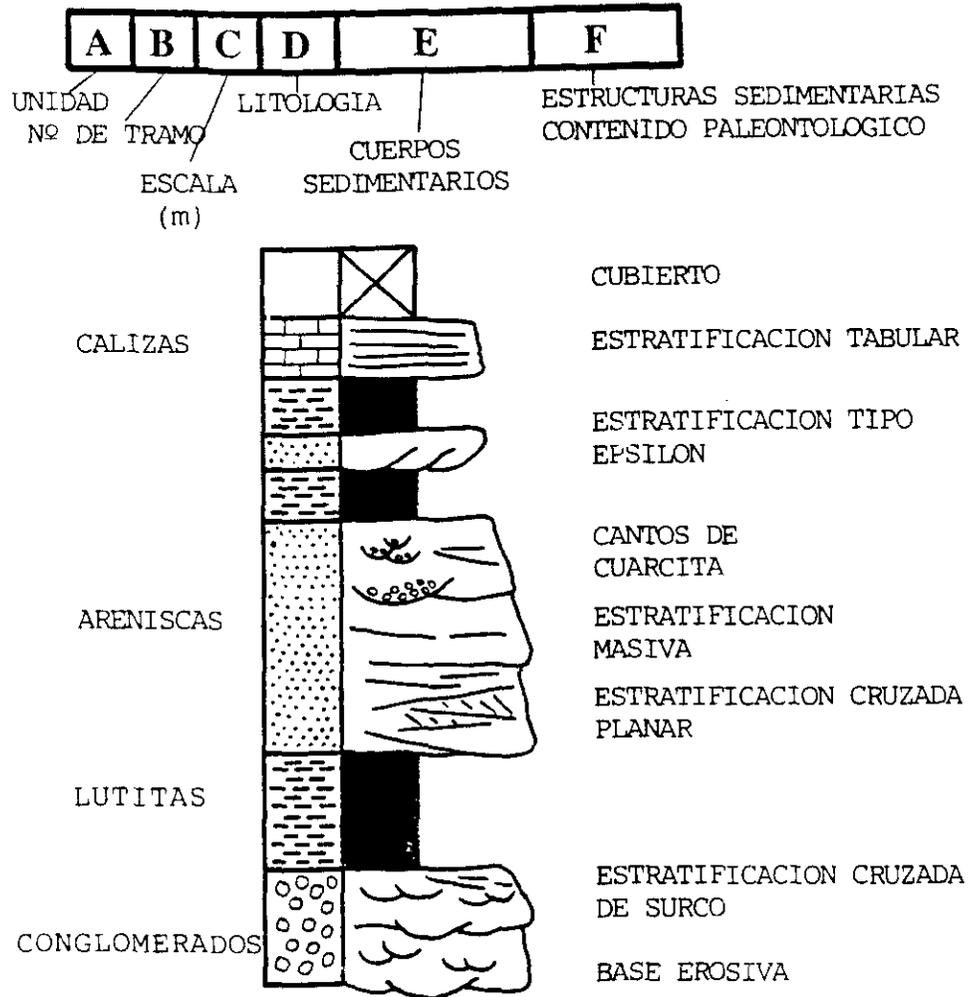


Figura 26.- Columna estratigráfica de San Pedro Manrique.









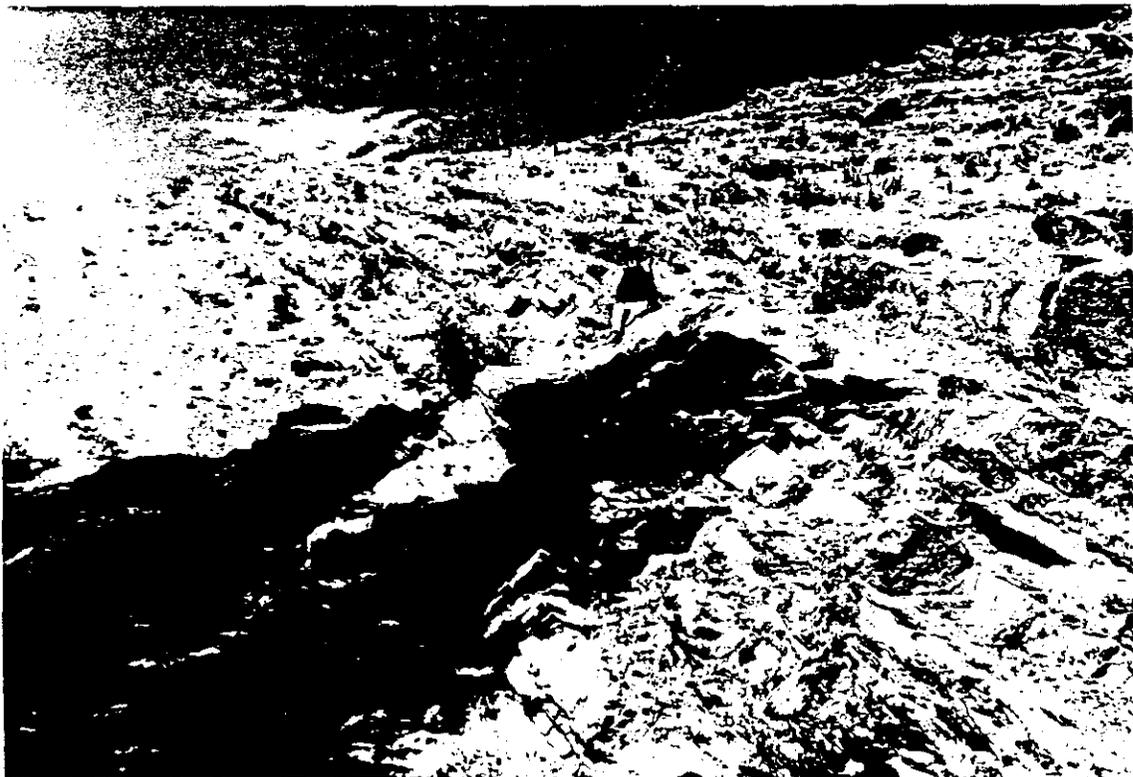
ESTRUCTURAS SEDIMENTARIAS Y CONTENIDO PALEONTOLOGICO

-  Ripples de corriente
-  Nivel Ferruginizado
-  Grietas de desecación
-  Bioturbación
-  Cristales o moldes de pirita
-  Huellas de raices
-  Bivalvos
-  Gasterópodos
-  Ichnitas
-  Restos vegetales

Leyenda general para la representación gráfica de las columnas estratigráficas.



**Figura 28.-** Alternancia de lutitas y areniscas de la base de la Unidad B, dispuestas en "on-lap" sobre el techo de la Unidad A en la serie de San Pedro Manrique.



**Figura 27.-** Niveles de arenisca cuarcítica con estratificación cruzada planar.



Figura 29.- Nivel edafizado, con abundantes moldes de cristales de pirita.

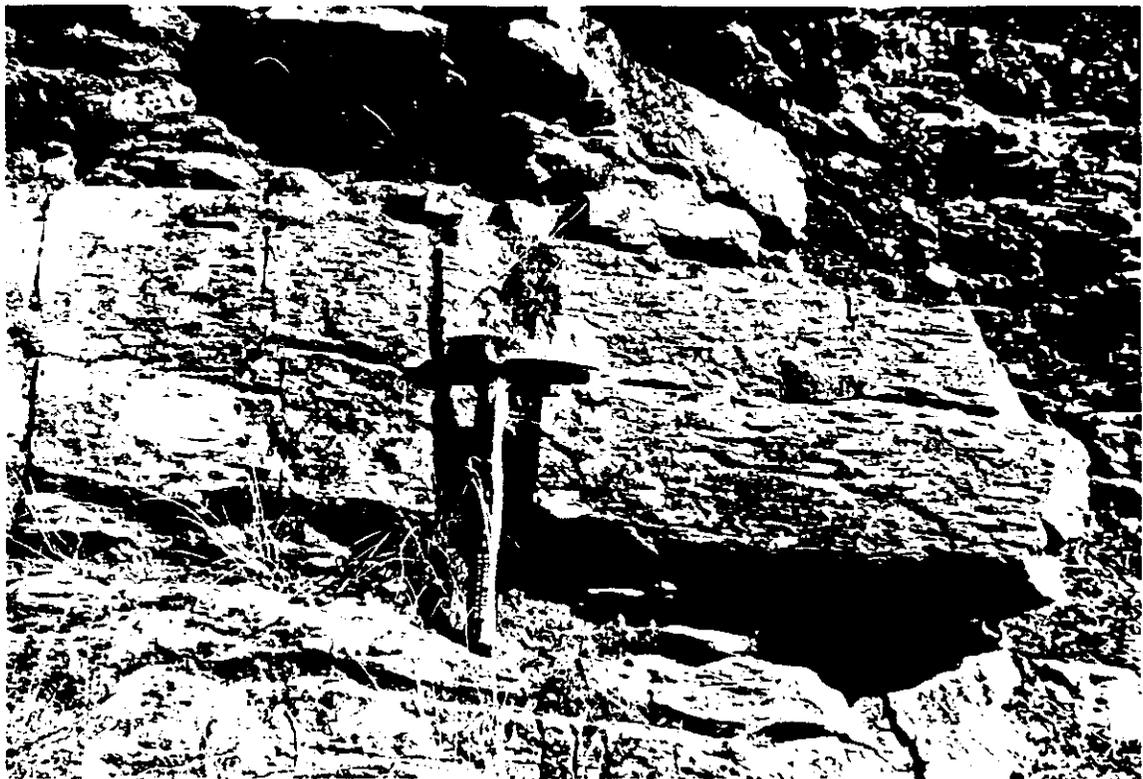


Figura 30.- Laminación cruzada de "ripples" de corriente en un nivel de areniscas.

un nivel de arenisca de espesor variable y van pasando a niveles más lutíticos hasta llegar a un nuevo banco de areniscas (Figura 28). Hay gran cantidad de niveles edafizados bien desarrollados, con abundantes cristales de pirita de pequeño tamaño (hasta 1 cm) (Figura 29).

Por encima (Tramos 9 a 17; 160 m) encontramos una nueva alternancia de areniscas cuarcíticas y lutitas, donde el porcentaje de cuerpos canalizados vuelve a ser más elevado. Estos materiales están organizados en secuencias de unos 20 m de espesor, que comienzan con un potente paquete de areniscas de grano fino canalizadas, con base erosiva, estratificación cruzada de surco que pasa a planar hacia techo, abundantes "ripples" de corriente y niveles ferruginizados. Por encima se pasa de forma gradual a niveles cada vez más lutíticos, muy ferruginizados y que en zonas próximas a los cuerpos canalizados presentan concentraciones de cristales de pirita y de micronódulos de clorita.

El siguiente intervalo (Tramos 18 a 24; 90 m) está formado por un conjunto en el que predominan los tramos lutíticos, aunque hay intercalaciones de cuerpos canalizados de areniscas de espesor variable. El conjunto está bastante ferruginizado, con un importante desarrollo de niveles edafizados. A techo de los bancos más consolidados son frecuentes las grietas de desecación. En los bancos de arenisca se distinguen "ripples" de corriente (Figura 30) y estratificación cruzada planar.

Sobre estos materiales (Tramos 25 a 38; 135 m) tenemos de nuevo una mayor presencia de cuerpos de arenisca canalizados, con intercalaciones lutíticas que van siendo más abundantes hacia el techo de este intervalo. Los cuerpos canalizados de arenisca presentan base erosiva, con cantos milimétricos en algunos casos y estratificación cruzada de surco. Las lutitas contienen abundantes cristales de pirita, así como niveles fuertemente ferruginizados.

Después (Tramos 39 a 45; 122 m) aflora un conjunto predominantemente lutítico, con intercalaciones de algunos cuerpos canalizados de arenisca de poco espesor. Encontramos frecuentes ferruginizaciones y grietas de desecación entre las lutitas. A medida que pasamos hacia el techo de este intervalo, los paquetes de lutitas son menos potentes, y tenemos una mayor proporción de areniscas.



**Figura 31.-** Cuerpos canalizados de arenisca con acreción lateral, correspondientes a "point-bars".



**Figura 32.-** Lutitas violetas correspondientes a términos de llanura de inundación dentro de la Unidad D, en la columna de San Pedro Manrique.

---

A continuación (Tramos 46 a 52; 131 m) encontramos una serie de niveles constituidos por areniscas canalizadas, muy recristalizadas, con esporádicas intercalaciones de lutitas grises. Corresponde a un claro predominio de los términos de carga de fondo, pues apenas encontramos niveles lutíticos. Las areniscas se disponen en potentes bancos que dan grandes resaltes y presentan superficies erosivas, estratificación cruzada de surco, "ripples" de corriente y acreción lateral (Figura 31). Hacia techo de este intervalo comienzan a aparecer paquetes lutíticos de mayor espesor.

---

Por último, tenemos un conjunto (Tramos 53 a 61; 154 m) formado principalmente por lutitas de color violeta, con abundantes moldes de raíces rellenos por limos de color verdoso (Figura 32), entre los que hay algunos niveles de areniscas de poco espesor.

Al igual que en la serie de Yanguas, el techo de esta columna corresponde al nivel situado en la misma posición estratigráfica que el techo de la columna de San Andrés.

**4.1.1.4.- COLUMNA DE VALDEMADERA (Figuras 9 y 33):**

**Hojas n° 281 y 319:** Cervera del Río Alhama y Agreda, respectivamente.

**Situación:** La serie se levanta a lo largo de la pista que va desde Valdemadera hacia Cornago, siguiendo el Arroyo Valle de Fuente por la ladera oriental y bordeando posteriormente el cerro donde está situada la torre de vigilancia forestal.

**Coordenadas:**

Base: Longitud 2° 06' 31"                      Latitud 42° 00' 22"

Techo: Longitud 2° 05' 09"                      Latitud 42° 01' 15"

**Espesor total:** 817 m.

La base de la columna está constituida por una alternancia de lutitas margosas y calizas en bancos muy ferruginizados, que corresponden al techo del Grupo Oncala (Formación Valdeprado) en este punto (Figura 34).

La parte inferior (Tramos 1 a 4; 100 m) está formada por un conjunto fundamentalmente lutítico muy ferruginizado, con intercalaciones de areniscas dispuestas en bancos de poco espesor. Las areniscas presentan estratificación cruzada planar. Las lutitas están muy bioturbadas e incluyen concentraciones de cristales de pirita, de aproximadamente 1.5 cm, dispuestas como en "bolsadas" junto a las zonas más arenosas. Son frecuentes las grietas de desecación en los niveles más consolidados. Hacia techo los niveles lutíticos son cada vez más margosos y hay abundantes paquetes de lutitas negras, ricas en materia orgánica.

A continuación (Tramos 5 a 8; 32 m) tenemos una alternancia de calizas, lutitas margosas y esporádicas intercalaciones de arenisca (Figura 35). Las calizas se presentan en bancos de poco espesor (hasta 40 cm), de aspecto tableado, muy bioturbados y con abundantes grietas de desecación. Contienen asimismo numerosas conchas de gasterópodos y bivalvos. Las lutitas, también bioturbadas, presentan laminaciones finas, niveles ricos en

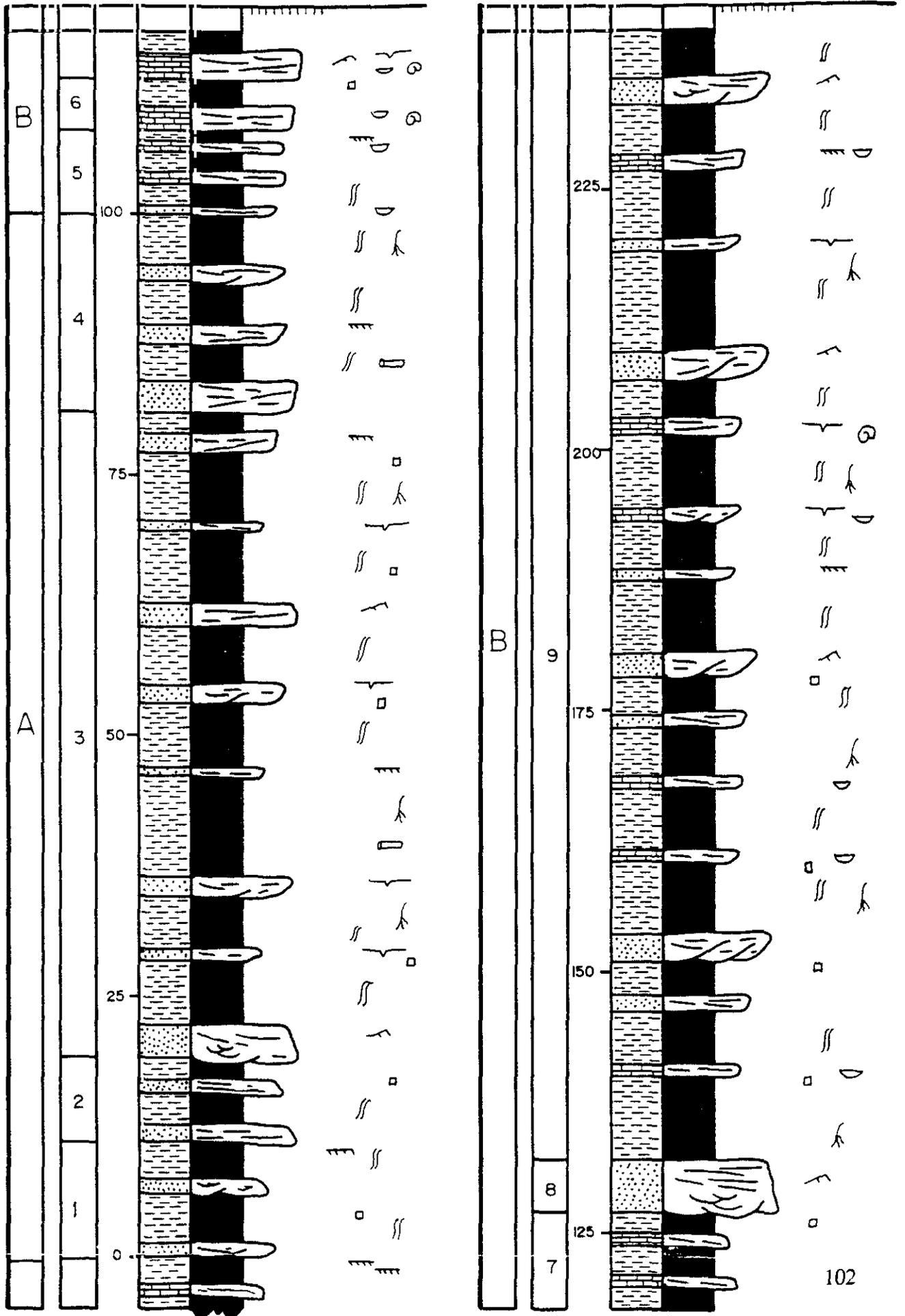
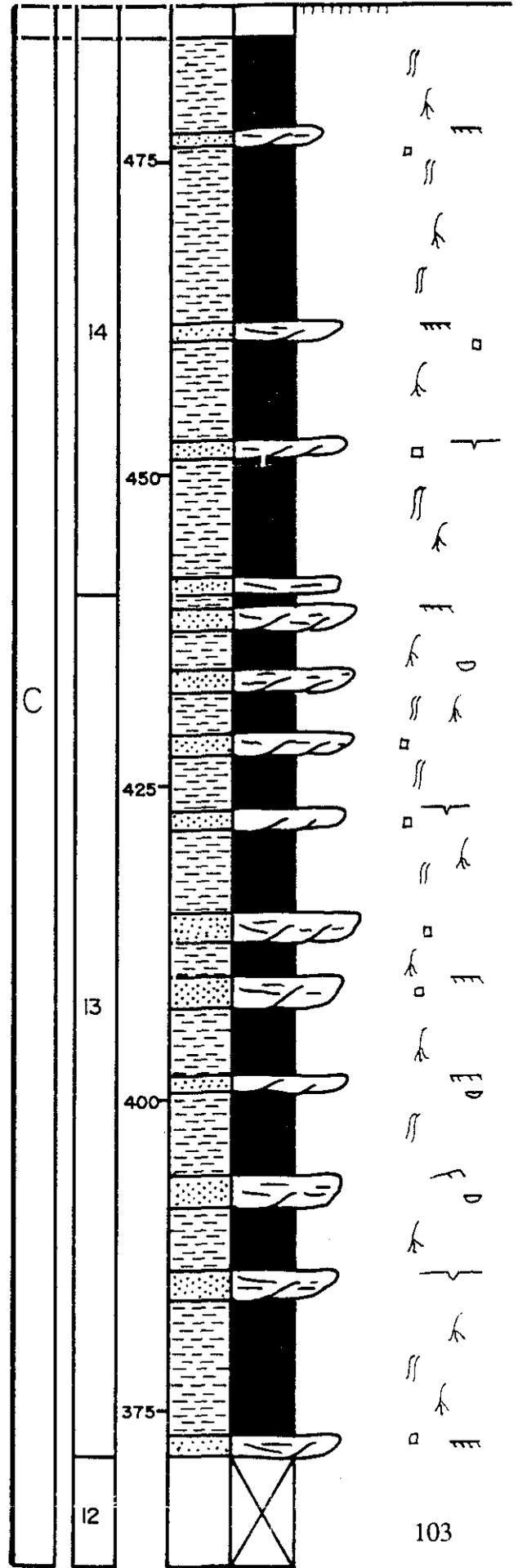
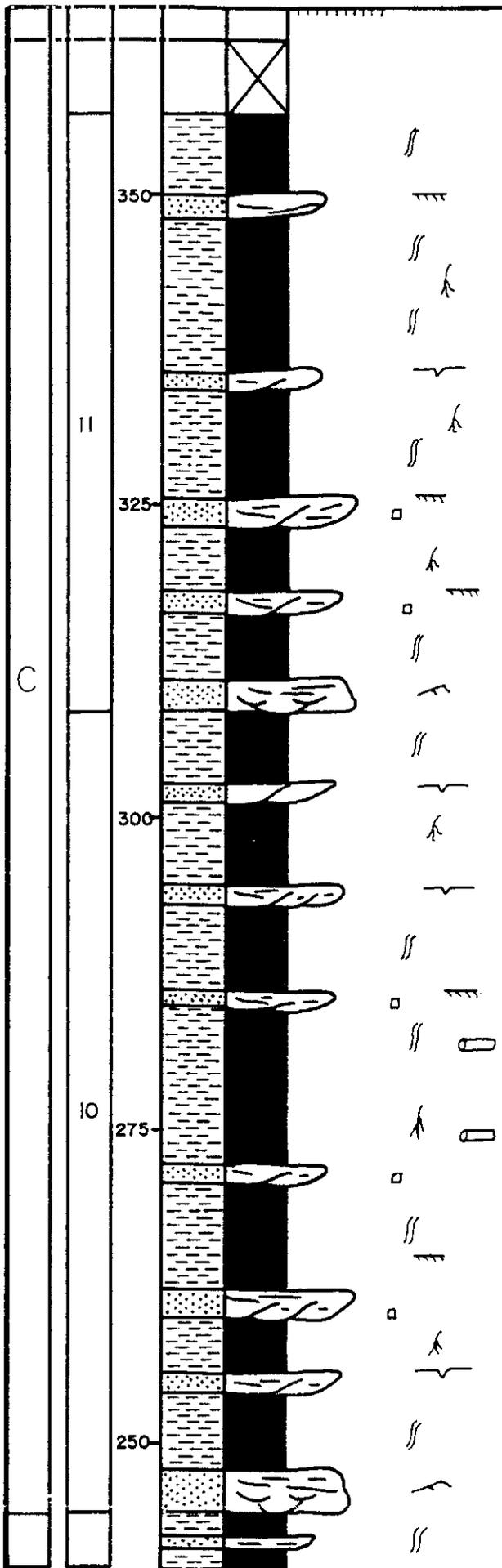
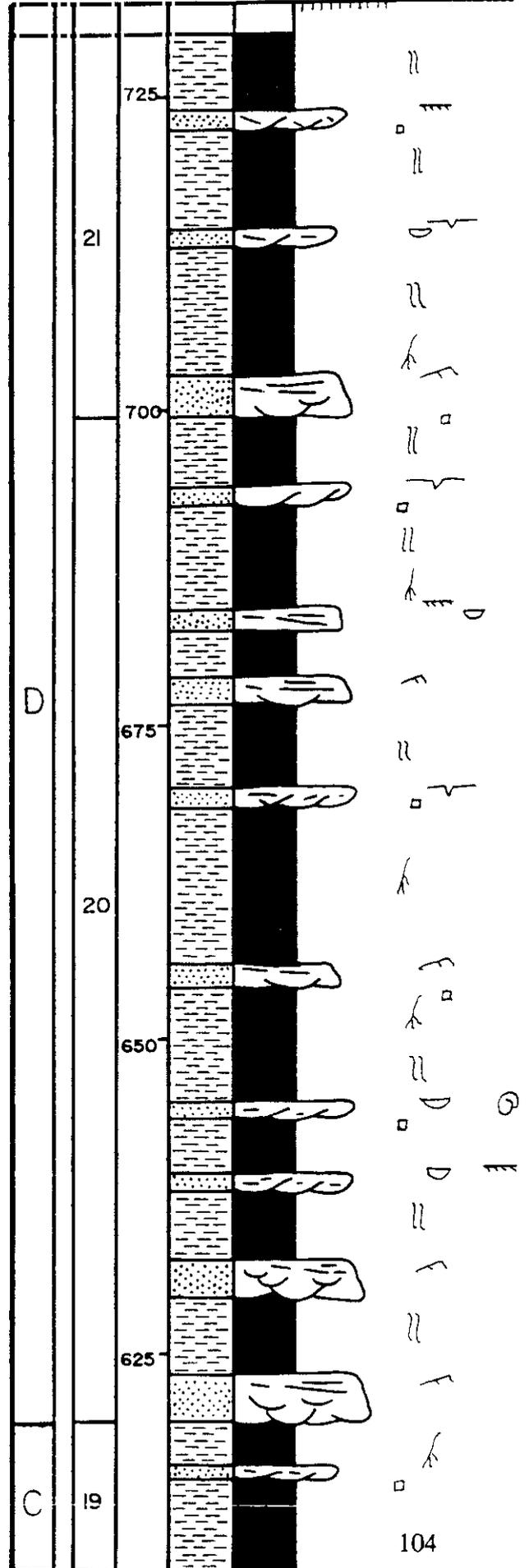
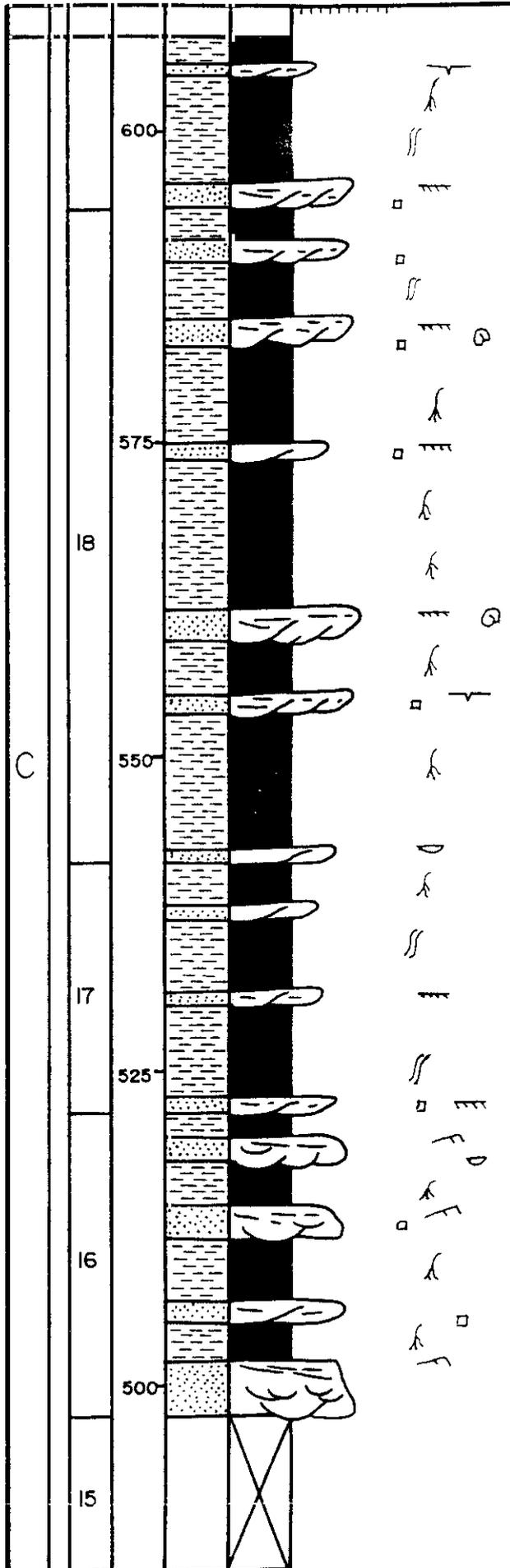
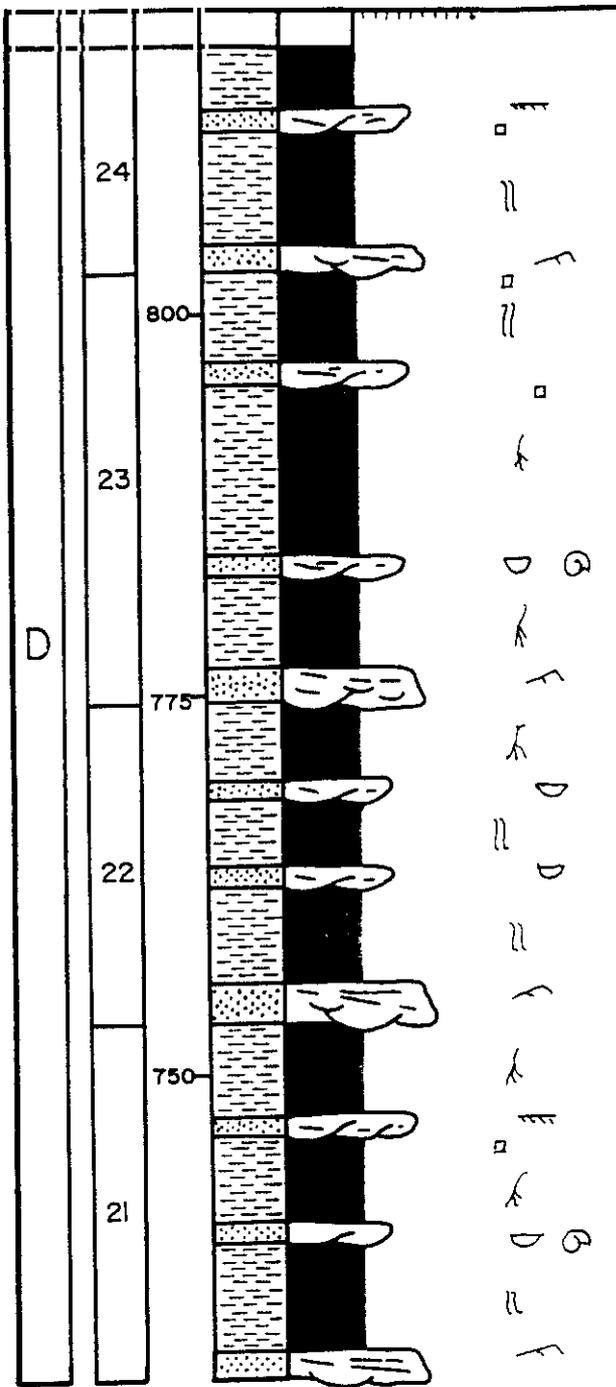
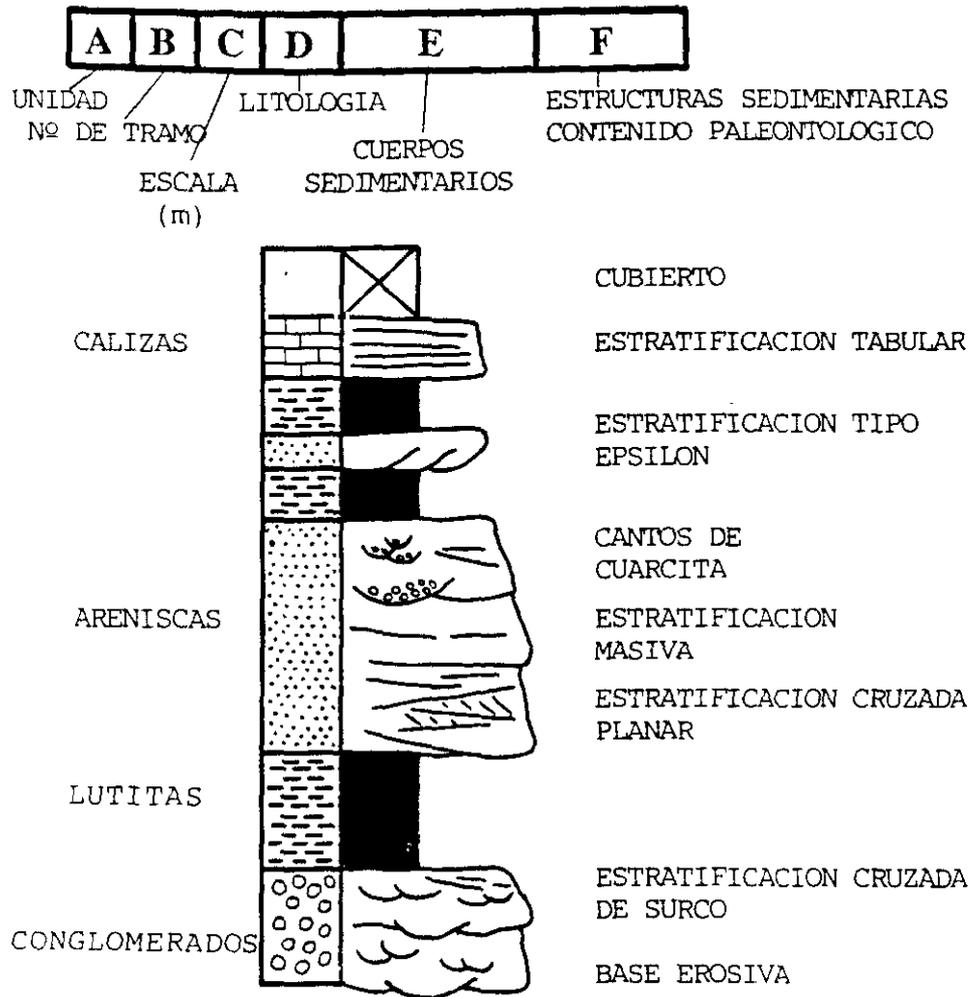


Figura 33.- Columna estratigráfica de Valdemadera.









ESTRUCTURAS SEDIMENTARIAS Y CONTENIDO PALEONTOLOGICO

- ↗ Ripples de corriente
- ≡ Nivel Ferruginizado
- ∨ Grietas de desecación
- ∪ Bioturbación
- Cristales o moldes de pirita
- ↘ Huellas de raíces
- ∩ Bivalvos
- ⊙ Gasterópodos
- ∩ Ichnitas
- ∩ Restos vegetales

Leyenda general para la representación gráfica de las columnas estratigráficas.



**Figura 34.-** Contacto entre los niveles ferruginizados del techo del Grupo Oncala y la base de la Unidad A en la serie de Valdemadera.



**Figura 35.-** Secuencia típica de un lóbulo de desbordamiento en la Unidad B (serie de Valdemadera), con niveles de margas que pasan gradualmente a areniscas.

materia orgánica y concentraciones de cristales de pirita de pequeño tamaño. Las areniscas aparecen en bancos de poco espesor en la base y presentan tendencia estratocreciente, de modo que hacia techo se disponen en potentes bancos (hasta 4 m), con estratificación cruzada planar.

Por encima (Tramo 9; 112 m) encontramos una alternancia de lutitas y areniscas en bancos, con intercalaciones de calizas y margas. Estos materiales se organizan en una serie de secuencias estratocrecientes y granocrecientes, de aproximadamente 20 m, que comienzan con un predominio de tramos lutíticos, pero hacia techo son más abundantes los cuerpos de arenisca, con estratificación oblicua de acreción lateral. En algunos niveles de arenisca se distinguen bases erosivas, estratificación cruzada planar y "ripples" a techo.

Sobre estos materiales aflora un conjunto (Tramos 10 a 12; 127 m) fundamentalmente lutítico, aunque con intercalaciones de arenisca en bancos en los primeros tramos. Hacia techo predominan las lutitas negras, ricas en materia orgánica (Figura 36), con abundantes conchas de bivalvos y gasterópodos. Los niveles de arenisca tienen poco espesor y presentan estratificación cruzada de surco.

La columna continúa (Tramos 13 a 15; 126 m) con una alternancia de areniscas y lutitas dispuestas en secuencias estratocrecientes de unos 2 a 3 m. En la mayoría de los cuerpos de arenisca se observan tendencias granocrecientes, constituyendo lóbulos con estratificación oblicua de acreción frontal ("off-lap") (Figura 37), aunque algunos de ellos presentan morfología característica de canal, con base erosiva y cantos blandos de lutitas en la base.

Después (Tramos 16 a 19; 122 m) tenemos un intervalo en el que predominan las lutitas, con escasas intercalaciones de arenisca. El conjunto comienza con un potente banco de arenisca cuarcítica muy recrystalizada que da un importante resalte y presenta base erosiva. A continuación encontramos lutitas con algunos niveles de arenisca de poco espesor que presentan estratificación oblicua y tendencia granocreciente. Hay abundantes concentraciones de cristales de pirita de pequeño tamaño, y niveles fuertemente ferruginizados y bioturbados. A techo de este intervalo hay un nivel arenoso de poca potencia que presenta



**Figura 36.-** Lutitas negras, ricas en materia orgánica, pertenecientes a la Unidad C en la columna de Valdemadera.



**Figura 37.-** Cuerpo de arenisca con estratificación de "bottom-set".

micronódulos de clorita muy alterados, similares a los que aparecen en las series de Yanguas y San Pedro Manrique.

El siguiente conjunto (Tramos 20 y 21; 134 m) está constituido por una alternancia de lutitas y areniscas. Comienza con unos niveles canalizados, de 2 a 3 m de espesor, de arenisca cuarcítica, seguidos de lutitas con niveles de areniscas que presentan estratificación oblicua. Hay frecuentes zonas bioturbadas y abundante fauna de ostrácodos y gasterópodos.

La parte final de la columna (Tramos 22 a 24; 64 m) es un conjunto fundamentalmente lutítico, con esporádicas intercalaciones de areniscas. Los niveles de arenisca presentan morfologías de lóbulos y canales alternativamente. En los tramos más lutíticos son frecuentes los niveles bioturbados, así como los restos de ostrácodos y gasterópodos.

De acuerdo con la cartografía geológica de estos materiales, el techo de la columna corresponde al nivel situado en la misma posición estratigráfica que el techo de la serie de San Andrés.

#### **4.1.2.- UNIDADES ESTRATIGRAFICAS.**

##### **CARACTERIZACION SEDIMENTOLOGICA.**

En base a la correlación de las distintas columnas y a la cartografía geológica levantada, se han diferenciado cuatro unidades estratigráficas de carácter genético. De estas cuatro unidades, tres (A, B y C) pueden ser consideradas como unidades limitadas por discontinuidades ("unconformity bounded units" según la I.S.S.C., 1987; 1989) y una de ellas (D) equivale a la parte inferior de una unidad mayor de este tipo (Figura 38).

##### **4.1.2.1.- Unidad A:**

Está constituida fundamentalmente por cuerpos canalizados de arenisca, con estratificación cruzada de surco y en menor medida con estratificación cruzada planar, así como por algunos niveles de areniscas conglomeráticas con cantos de cuarcita y cuarzo muy redondeados. Estas areniscas afloran en niveles de 3-4 m de espesor y base erosiva, que disminuyen de tamaño hacia techo de cada banco y presentan esporádicas intercalaciones lutíticas entre los cuerpos de acreción lateral. En algunos cuerpos canalizados se distinguen deformaciones hidroplásticas. Constituyen cuerpos de gran extensión lateral, tipo "sheet", producto del amalgamiento de varios cuerpos canalizados simples.

Esta asociación se puede interpretar como el relleno de los canales mayores de un sistema fluvial meandriforme.

A medida que nos desplazamos hacia la parte suroriental de la cuenca, la proporción de cuerpos canalizados frente a paquetes lutíticos va descendiendo paulatinamente dentro de esta unidad, de forma que en la serie de Valdemadera encontramos un conjunto fundamentalmente lutítico, con abundantes niveles ricos en materia orgánica, frecuentes bioturbaciones por raíces y zonas muy ferruginizadas. Entre ellos afloran intercalados niveles tabulares de arenisca de escasa potencia y gran extensión lateral, que pueden aparecer aislados o en paquetes estratocrecientes de hasta 2-3 m de espesor. En ellos se reconocen abundantes laminaciones de "ripples".

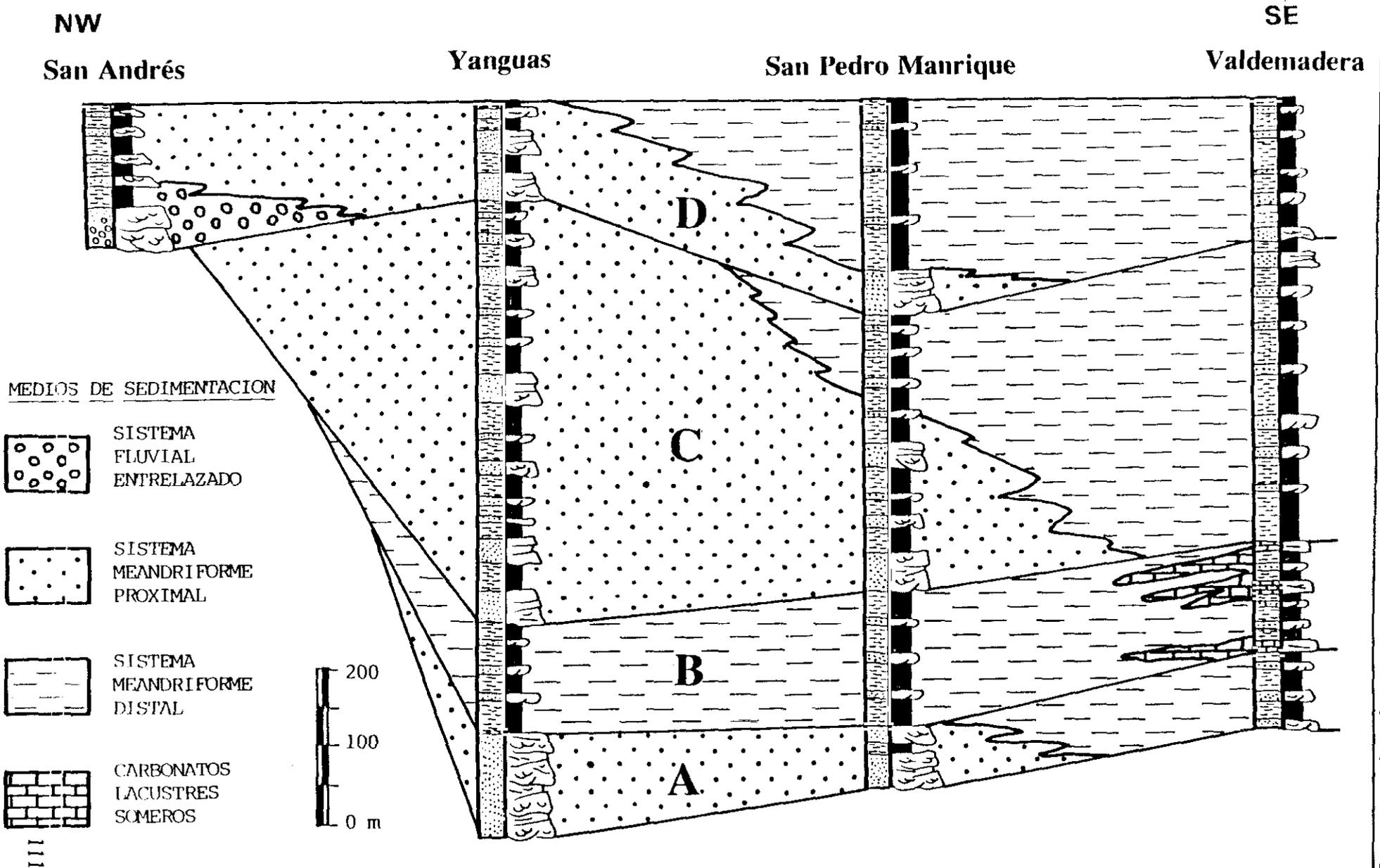
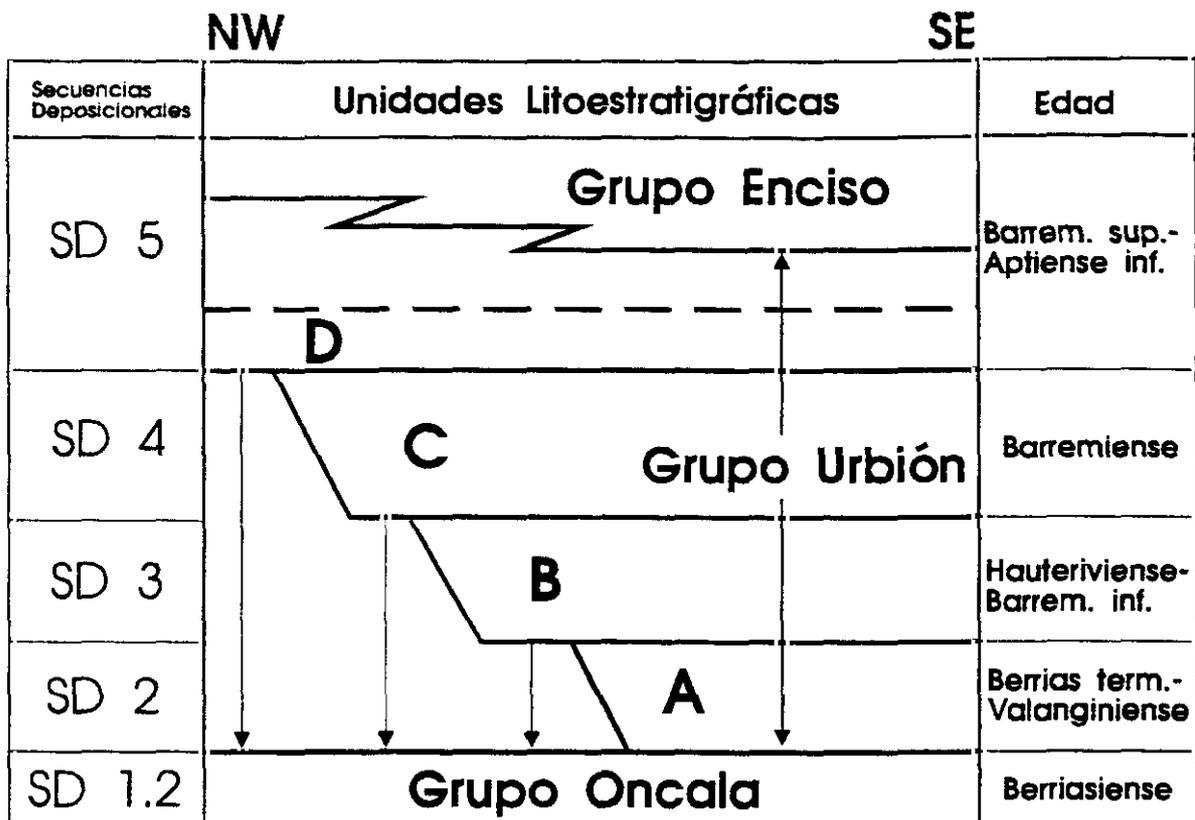


Figura 38.- Correlación entre las distintas Unidades a lo largo de las cuatro columnas estratigráficas levantadas, junto con los medios de sedimentación que representan.



**Figura 39.-** Relaciones de yacencia entre las Unidades A, B, C y D. Como se puede observar, estas Unidades van siendo progresivamente más extensivas hasta llegar a la Unidad D, representada a lo largo de toda la cuenca.

Esta otra asociación puede interpretarse como generada fundamentalmente en la llanura de inundación del sistema fluvial de carácter meandriforme, donde los niveles arenosos representarían etapas de desbordamiento del canal, con depósitos de derrame. En algunas zonas se darían condiciones favorables para la acumulación y conservación de materia orgánica.

Esta Unidad A llega a alcanzar un espesor máximo de unos 200 m y está representada únicamente en las columnas de Yanguas, San Pedro Manrique y Valdemadera, ya que hacia el borde occidental de la cuenca la unidad se acuña hasta desaparecer (Figuras 38 y 39).

Se apoya siempre de forma discordante sobre el techo del Grupo Oncala. Como suprayacente tiene a la Unidad B. El límite inferior de la unidad lo constituye la importante discordancia finiberriasiense (Mas et al., in lit.) y el límite superior corresponde a una discontinuidad de edad no precisada, que puede ser intravalangiense o intrahauteriviense (op. cit.).

Esta unidad equivale, hacia el este, a la "Unidad Heterolítica Inferior" de Salinas y Mas (1991) y a la Secuencia Depositional Berriasiense terminal-Valangiense definida en el conjunto de la cuenca por Mas et al. (in lit.).

#### **4.1.2.2.- Unidad B:**

La segunda unidad está compuesta mayoritariamente por lutitas, que presentan intercalados niveles decimétricos de areniscas (Figura 40). Se trata de potentes paquetes de lutitas y lutitas arenosas de color verde y gris, con abundantes niveles intensamente bioturbados por raíces. Hay además concentraciones de cristales de pirita, más frecuentes en zonas próximas a los cuerpos de arenisca. Muchos de estos niveles están ferruginizados y pueden presentar abundantes grietas de desecación. Las areniscas se presentan en niveles tabulares de escasa potencia, pero de bastante extensión lateral, en los que se pueden reconocer "ripples" de corriente y ocasionalmente estratificación cruzada de surco. A techo de los cuerpos de arenisca también son frecuentes los niveles con bioturbación por raíces.



Figura 40.- Aspecto general de la Unidad B en la serie de Yanguas, con predominio de tramos lutíticos correspondientes a ambientes de llanura de inundación.



Figura 41.- Alternancia de areniscas con escasos niveles de lutitas, pertenecientes a la Unidad C en la serie de Yanguas.

El conjunto puede ser interpretado como resultado del funcionamiento de la llanura de inundación de un sistema meandriforme. Encontramos frecuentes desarrollos de perfiles edáficos, bien representados sobre todo en la serie de San Pedro Manrique. Los niveles arenosos representan depósitos de derrame por desbordamiento del canal.

Hacia la parte de Valdemadera esta unidad presenta niveles de lutitas margosas con huellas de raíces y cuerpos tabulares, de poco espesor, de areniscas de grano fino. Estos niveles de areniscas presentan tendencia estratocreciente y generalmente aparecen también bioturbados. Por encima pasamos de forma muy gradual a niveles de calizas bioturbadas, que ocasionalmente incluyen gasterópodos y bivalvos.

Esta asociación indica una gran actividad edáfica y un proceso de encharcamiento progresivo dentro de la llanura de inundación. El avance gradual del proceso de inundación daría lugar a episodios de instalación de lagos carbonatados someros.

La Unidad B, que llega a alcanzar los 500 m de espesor, sólo está representada en las series de Yanguas, San Pedro Manrique y Valdemadera. Aunque esta unidad B es más extensiva hacia el oeste que la Unidad A, también se acuña hasta desaparecer hacia la parte occidental de la cuenca (Figuras 38 y 39).

Se apoya sobre la Unidad A, reconociéndose a veces un contacto discordante. Hacia la parte occidental se apoya sobre el techo del Grupo Oncala. Como suprayacente aparece siempre a la Unidad C. El límite inferior de esta unidad es la discontinuidad intrahauteriviense (Mas et al., in lit.), que representa una paraconformidad y el límite superior es una discontinuidad Barremiense inferior (op. cit.), que se manifiesta por una discordancia.

Esta unidad equivale, hacia el este, a la "Formación Cabretón" de Tischer (1965) y Salinas y Mas (1991), así como a la Secuencia Depositional Hauteriviense superior-Barremiense definida por Mas et al. (in lit.) para el conjunto de la cuenca.

#### 4.1.2.3.- Unidad C:

La Unidad C está constituida por una alternancia de areniscas cuarcíticas de grano fino y lutitas, en las que la proporción de cuerpos canalizados vuelve a ser bastante elevada, luego supone un paso hacia condiciones más proximales dentro del sistema (Figura 41). Las areniscas se disponen en potentes bancos con morfología de canal, base erosiva y estratificación cruzada de surco. A techo de algunos niveles se reconocen "ripples" linguoides. En otros es frecuente encontrar bioturbación por raíces y zonas fuertemente ferruginizadas. Como norma general, estos cuerpos de arenisca afloran agrupados en niveles complejos de espesor variable (hasta 7 m), muy continuos lateralmente y separados por bancos de lutitas de poco espesor y bastante extensión lateral. En estas lutitas encontramos también abundantes niveles bioturbados por raíces, zonas ferruginizadas y concentraciones de pequeños cristales de pirita y micronódulos de clorita en zonas adyacentes a los cuerpos arenosos. Ocasionalmente se observa laminación de "ripples".

Esta asociación sería el producto de la sedimentación dentro de un sistema fluvial meandriforme, con canales de alta sinuosidad cuya carga consistiese fundamentalmente en material de grano fino.

En la parte oriental de la cuenca (columna de Valdemadera), la unidad está compuesta por una alternancia de lutitas y areniscas dispuestas en secuencias estratocrecientes de espesor variable (Figura 42). En la mayoría de los cuerpos de arenisca se observan tendencias granocrecientes y estratificación oblicua de acreción frontal, constituyendo pequeños cuerpos deltaicos de tipo Gilbert. Otros presentan morfología característica de canal, con base erosiva y cantos blandos de lutita en la base. Los tramos lutíticos pueden presentar concentraciones de materia orgánica en algunas zonas, así como bioturbación por raíces y grietas de desecación.

El conjunto puede ser interpretado como el generado en la llanura de inundación de un río meandriforme de alta sinuosidad. Los cuerpos arenosos representan depósitos de derrame por desbordamiento del canal, mientras que en los niveles lutíticos habría desarrollo

de procesos edáficos y zonas en las que se favorecería la acumulación y conservación de la materia orgánica vegetal.

La Unidad C llega a alcanzar un espesor máximo de aproximadamente 900 m, siendo más extensiva hacia el oeste que las Unidades A y B. No obstante, al igual que éstas, se acuña hacia la parte occidental de la cuenca hasta desaparecer (Figuras 38 y 39), por lo que únicamente está representada en las columnas de Yanguas, San Pedro Manrique y Valdemadera. Como suprayacente tiene siempre a la Unidad D.

Se apoya sobre la Unidad B y hacia el borde occidental también sobre el techo del Grupo Oncala. El límite inferior de la Unidad C es la discordancia Barremiense inferior antes mencionada, que marca el comienzo de una reactivación del sistema, mientras que el límite superior es una importante discontinuidad de edad intrabarremiense (Mas et al., in lit.), que se manifiesta por una discordancia.

Esta Unidad C equivale, hacia el este, a la "Unidad Heterolítica de Transición" de Salinas y Mas (1991), así como a la Secuencia Depositional Barremiense definida en el conjunto de la Cuenca de Cameros por Mas et al. (in lit.).

#### **4.1.2.4.- Unidad D:**

En la parte occidental de la cuenca (columna de San Andrés) la Unidad D está formada por una sucesión que incluye microconglomerados en la base, seguidos por una alternancia de areniscas y lutitas. Los microconglomerados se disponen en bancos de unos 3 m de espesor que presentan base erosiva, estratificación cruzada de surco y tendencia granodecreciente. La geometría externa es tabular, con base erosiva y gran extensión lateral. Por encima encontramos cuerpos canalizados de areniscas cuarcíticas muy recristalizadas, dispuestas en potentes bancos de base erosiva, estratificación cruzada de surco y en menor medida estratificación cruzada planar. Estas areniscas forman, junto con las lutitas, secuencias estratodecrecientes de unos 15 m de potencia, de modo que hacia el techo de cada secuencia quedan cuerpos tabulares decimétricos de arenisca de bastante extensión lateral,

entre paquetes lutíticos muy bioturbados por raíces.

Esta asociación puede ser interpretada como característica de ambientes fluviales de baja sinuosidad, de tipo entrelazado ("braided"), interpretación que se fundamenta principalmente en la ausencia de indicios de acreción lateral y el escaso desarrollo de las facies de decantación. Los microconglomerados se depositarían como resultado de la migración de barras transversales en canales profundos, durante las etapas de flujo alto. Los canales de arenisca corresponden a etapas de flujo más bajo, donde el río llevaría carga de fondo fundamentalmente arenosa. Los paquetes de lutitas con desarrollo de perfiles edáficos corresponden a la llanura de inundación, con algunos depósitos de derrame por desbordamiento del canal.

Hacia el interior de la cuenca (columnas de Yanguas y San Pedro Manrique), la Unidad D está constituida fundamentalmente por lutitas violetas con niveles de arenisca de grano fino intercalados (Figura 43). Las lutitas presentan bioturbación por raíces, niveles ferruginizados y grietas de desecación. Las areniscas, más abundantes en la serie de Yanguas, se disponen en cuerpos canalizados de base erosiva, estratificación cruzada planar y estratificación cruzada de surco, así como niveles de acreción lateral. El techo de algunos niveles presenta bioturbación por raíces.

El conjunto puede ser interpretado como resultado de la migración lateral de barras de meandro en canales de alta sinuosidad. Las lutitas y los depósitos de desbordamiento representan la llanura de inundación.

En la parte oriental de la cuenca (columna de Valdemadera) la unidad está compuesta por secuencias estratocrecientes y granocrecientes de areniscas de grano fino y lutitas, con esporádicas intercalaciones de cuerpos canalizados. Hay abundantes niveles ferruginizados, bioturbación por raíces y grietas de desecación.

Esta asociación representa depósitos de llanura de inundación del sistema meandriforme, en el que hay abundantes niveles correspondientes a desbordamiento de canal y desarrollo de perfiles edáficos.



Figura 42.- Facies correspondientes a sistemas entrelazados, que constituyen la base de la Unidad D en Lumbreras (borde occidental de la cuenca).



Figura 43.- Aspecto general de la Unidad D en la serie de San Pedro Manrique, con predominio de facies de llanura de inundación.

La unidad D se apoya sobre la Unidad C y debido al acuñaamiento de las unidades A, B y C, en el borde occidental se apoya directamente sobre el techo del Grupo Oncala. Como se ha indicado anteriormente, la Unidad D corresponde a la parte inicial de una unidad mayor, ya que su límite inferior es la discordancia intrabarremiense antes mencionada, mientras que el límite superior no corresponde a una discordancia, sino que se ha situado en un nivel guía, fácilmente correlacionable en las cuatro columnas estratigráficas levantadas a lo largo de la cuenca (Figuras 38 y 39).

La Unidad D equivale, hacia el este, a la parte inferior de la "Unidad de Limos y Areniscas" de Salinas y Mas (1991), así como al comienzo de la Secuencia Depositional Barremiense superior-Aptiense inferior que Mas et al. (in lit.) definen para toda la cuenca.

## **4.2.- CARACTERIZACION MINERALOGICA**

### **4.2.1.- Conjunto Basal.**

#### **4.2.1.1.- Mineralogía global.**

- Cuarzo.
- Plagioclasa.
- Cloritoide.
- Pirita.
- Materia carbonosa grafitizada.
- Otras fases minerales.

#### **4.2.1.2.- Mineralogía de arcillas.**

- Illita.
- Clorita.
- Paragonita e interestratificado moscovita/paragonita.
- Vermiculita.
- Rectorita.

### **4.2.2.- Unidad D.**

#### **4.2.2.1.- Mineralogía global.**

- Cuarzo.
- Plagioclasa.
- Otras fases minerales.

#### **4.2.2.2.- Mineralogía de arcillas.**

- Illita.
- Clorita.
- Pirofilita.
- Interestratificado illita/esmectita (10Å/14Å).
- Caolinita.
- Vermiculita e interestratificado clorita/vermiculita.
- Paragonita e interestratificado moscovita/paragonita.

#### **4.2.- CARACTERIZACION MINERALOGICA:**

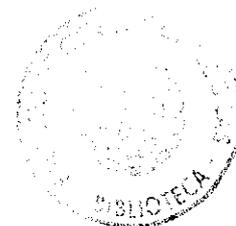
Como se indicó al comienzo de este trabajo, el objetivo principal del mismo consiste en caracterizar y estudiar la evolución de los minerales de la arcilla en el Grupo Urbión, partiendo de cuatro cortes estratigráficos (cuyo espesor llega a superar los 900 m) distribuidos a lo largo de la Cuenca de los Cameros. Para llevar a cabo un estudio de este tipo es imprescindible conocer de forma detallada las relaciones entre las distintas unidades en cada columna estratigráfica, de modo que podamos saber en todo momento a qué unidad y a qué ambiente sedimentario corresponden los materiales que empleamos para establecer comparaciones.

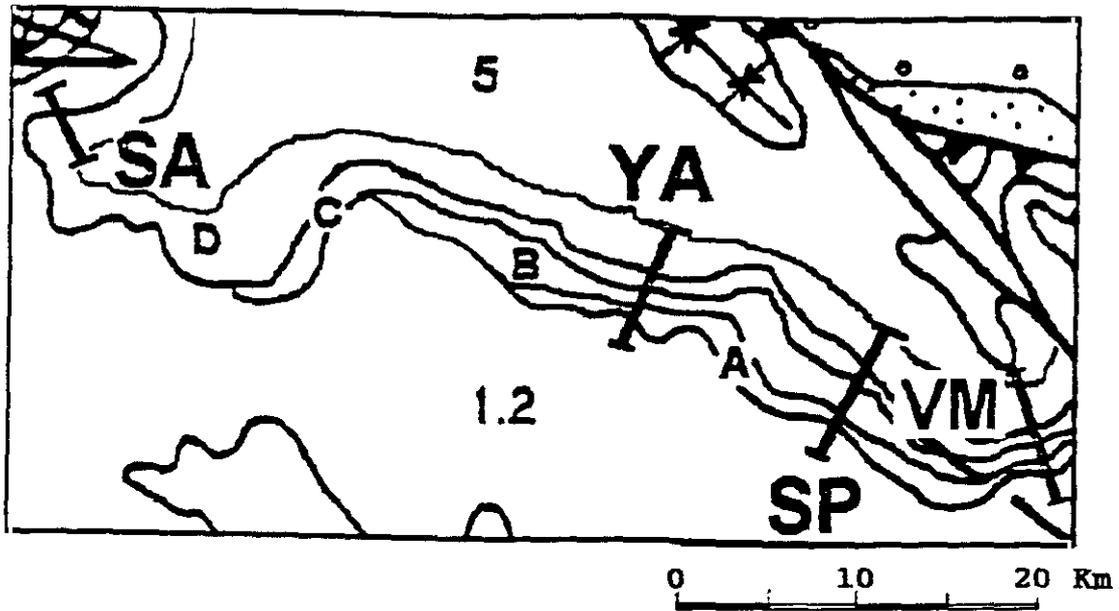
Teniendo en cuenta estas consideraciones y con el fin de evitar una descripción tediosa y repetitiva de las asociaciones mineralógicas presentes en cada una de las columnas estudiadas, se ha optado por agrupar los materiales en dos grandes conjuntos para elaborar la exposición de los resultados. La distinción entre ambos se ha realizado utilizando como criterio la presencia de una composición mineralógica más o menos homogénea, así como la distribución espacial de las unidades en el conjunto de la cuenca:

1.- Conjunto basal: Incluye los materiales correspondientes a las Unidades A, B y C, que sólo están representadas en las columnas de Yanguas, San Pedro Manrique y Valdemadera (Figura 44).

2.- Unidad D: El segundo conjunto está representado por los materiales de la Unidad D, que es la más extensiva dentro de la cuenca y está representada en las cuatro columnas estudiadas en este trabajo (Figura 44).

Durante la descripción de las distintas fases minerales se emplea, en la medida de lo posible, un esquema en el que partimos de las observaciones de campo, para pasar a continuación a detallar las descripciones derivadas del estudio de láminas delgadas mediante **Microscopía de Luz Transmitida**. Posteriormente se exponen los datos correspondientes al análisis por **Difracción de Rayos X (DRX)**, importante para la caracterización de estas fases,



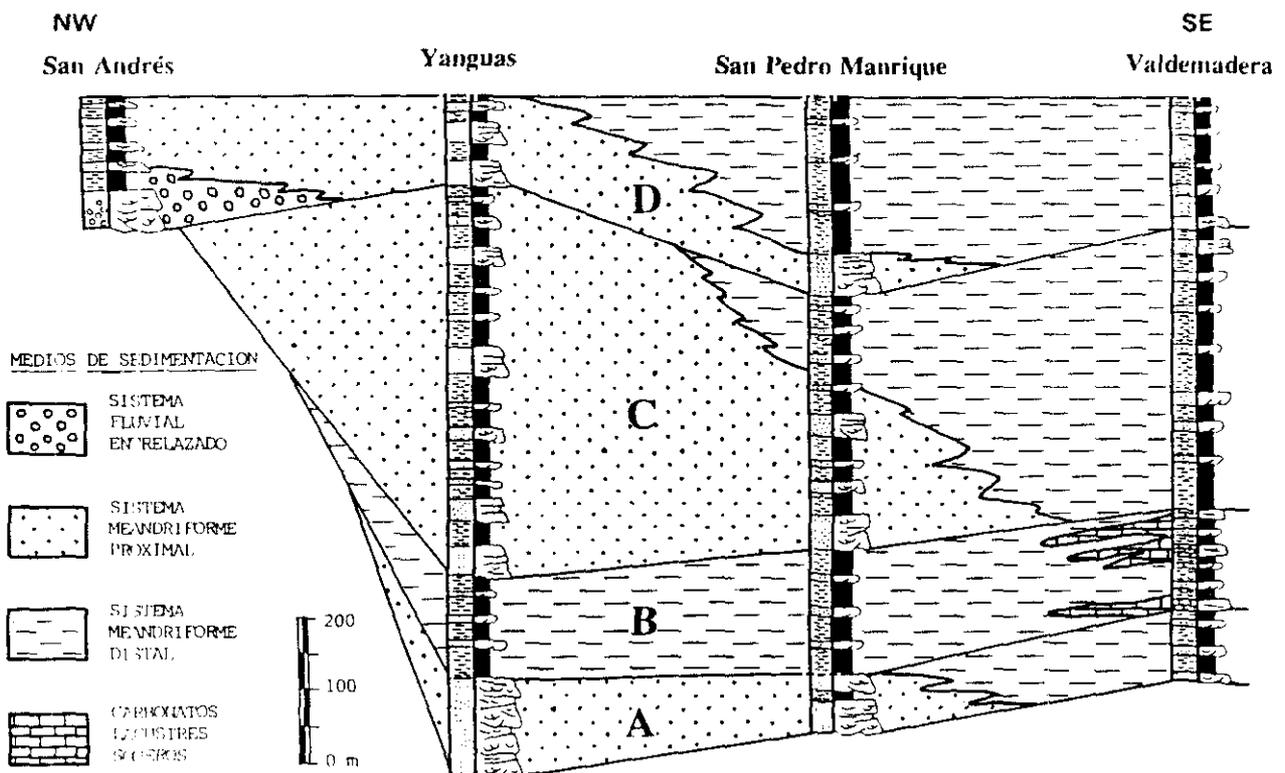


**SERIES ESTUDIADAS:**

- SA - SAN ANDRÉS
- YA - YANGUAS
- SP - SAN PEDRO MANRIQUE
- VM - VALDEMADERA

**SECUENCIAS DEPOSICIONALES:**

- SD 1.2 = Gr. Oncala (Berriasiense)
- A = SD 2 (Berrias. term.-Valanginiense)
- B = SD 3 (Hauteriv.-Barremiense inf.)
- C = SD 4 (Barremiense)
- D = Parte inf. de SD 5 (Barr. sup.-Apt. inf.)



**Figura 44.-** Localización de las series estudiadas, junto con la correlación de las distintas unidades y la interpretación de los medios de sedimentación.

así como para la determinación de sus parámetros cristaloquímicos. A continuación se describen las observaciones realizadas en el estudio mediante **Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)** y **de Transmisión (TEM)**. Finalmente se presentan los resultados correspondientes a los análisis mediante **Energía dispersiva de Rayos X (EDAX)**, a partir de los cuales se calcula la fórmula estructural de estas fases minerales.

#### **4.2.1.- CONJUNTO BASAL:**

El espesor de este conjunto basal es muy elevado en las tres series (alrededor de 750 m), por lo que resulta difícil expresar gráficamente las variaciones en la composición mineralógica y su relación con los cambios sedimentológicos, o con el paso de una Unidad a otra. Con el fin de poder apreciar estas variaciones se han elaborado unas columnas sintéticas en las que se resumen de forma general las características de las distintas Unidades en estas series (Figuras 45, 46 y 47).

Este conjunto basal está constituido, tal y como ya se ha indicado, por las Unidades A, B y C. Desde el punto de vista sedimentológico, la composición de estas unidades es bastante similar en las columnas de Yanguas y San Pedro Manrique. En las Unidades A y C encontramos un predominio de cuerpos canalizados de areniscas cuarcíticas, mientras que en la Unidad B hay una mayor proporción de tramos lutíticos, con intercalaciones de cuerpos tabulares de arenisca con bastante extensión lateral. En la columna de Valdemadera se observa un predominio de tramos lutíticos con escasas intercalaciones de areniscas en las Unidades A y C, mientras que la Unidad B se caracteriza por la presencia de abundantes niveles carbonatados.

La composición mineralógica de los materiales pertenecientes a estas unidades es bastante homogénea, aunque en la serie de Valdemadera se observan algunas diferencias significativas. En las Figuras 45, 46 y 47 se han representado las variaciones en la mineralogía global y en la mineralogía de arcillas (fracciones  $<20 \mu\text{m}$  y  $<2 \mu\text{m}$ ), frente a la correspondiente columna sintética para las tres series en las que aflora este conjunto.

#### 4.2.1.1.- MINERALOGIA GLOBAL:

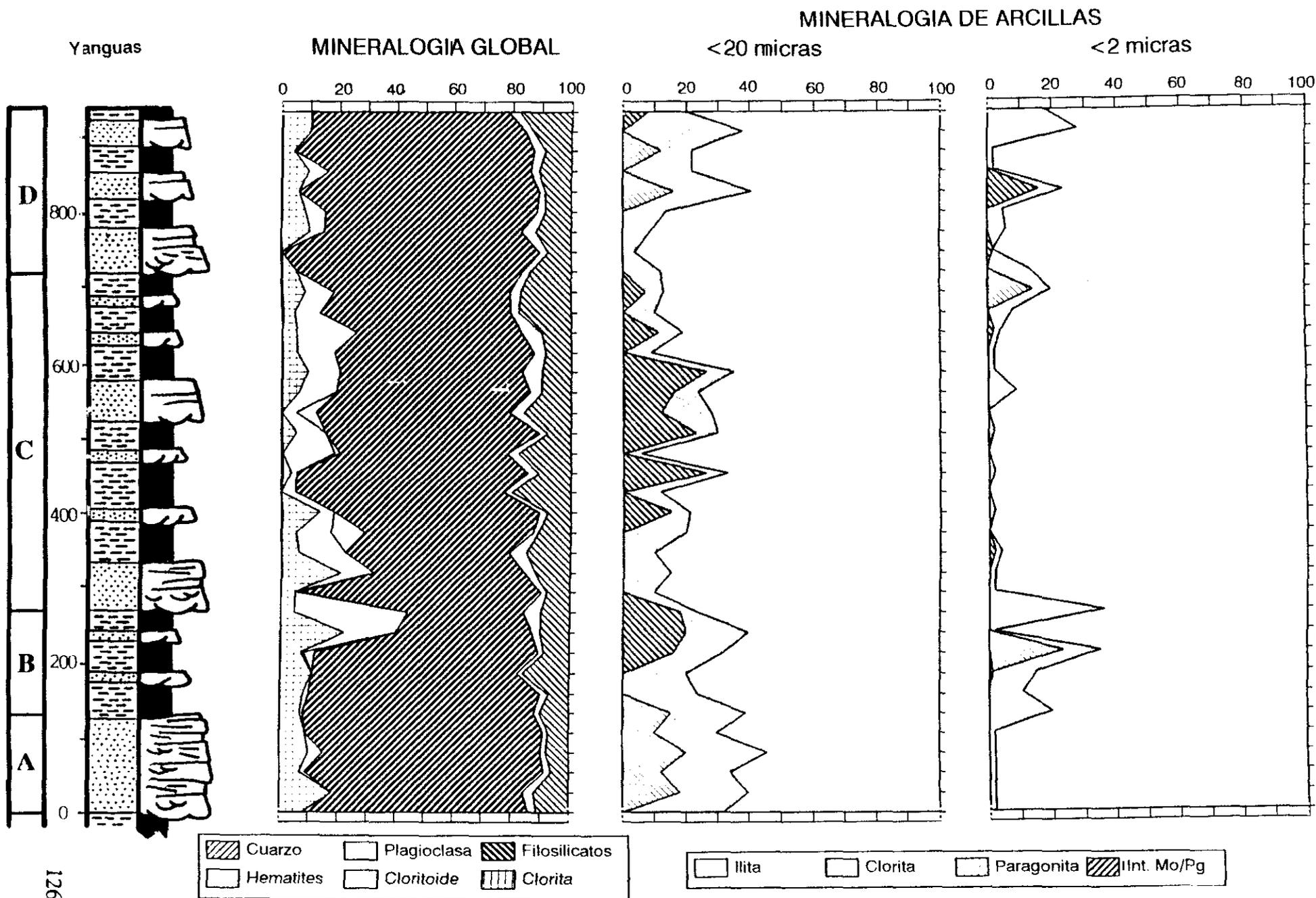
La composición mineralógica global de estos materiales, determinada a partir del polvo ( $< 53 \mu\text{m}$ ) en difracción de rayos-X (DRX) y del estudio mediante microscopía de luz transmitida (TEM), está formada por filosilicatos, cuarzo, plagioclasa, así como por cantidades variables de cloritoide, pirita, materia carbonosa grafitizada, hematites y rutilo. En las muestras pertenecientes a la Unidad B dentro de la serie de Valdemadera encontramos también calcita como uno de los minerales mayoritarios. Asimismo, en un número muy reducido de muestras de esta misma columna se ha detectado la presencia de anfíboles cálcicos.

##### - CUARZO:

El cuarzo está presente, en proporciones variables, en todas las muestras correspondientes a estas unidades. Es el mineral mayoritario en las areniscas cuarcíticas, donde se presenta como granos subredondeados de pequeño tamaño ( $< 1 \text{ mm}$ ), con extinción ondulante en algunos de ellos. Los granos presentan bordes bien definidos y están fuertemente unidos entre sí por un cemento poligonal, también de cuarzo, formando una textura en "mosaico".

En las lutitas hay una proporción relativamente elevada de granos de cuarzo subredondeados, bastante heterométricos, en una matriz fundamentalmente arcillosa. Como se puede observar en las Figuras 45 y 46, la proporción de cuarzo en estas muestras a lo largo de las series de Yanguas y San Pedro Manrique es muy uniforme, con un valor medio de aproximadamente 10-15 %. En la columna de Valdemadera el porcentaje de cuarzo es menor, de forma que no supera el 5 % (Figura 47). Entre los granos de cuarzo hay abundantes óxidos de Fe y restos de micas detríticas.

También es frecuente la presencia, en los niveles más consolidados, de cuarzo fibroso como relleno de grietas y fisuras. En los tramos basales de la columna de Yanguas, principalmente en las areniscas cuarcíticas de la Unidad A, encontramos pequeños cristales de cuarzo fibroso tapizando las sombras de presión asociadas a los cristales de pirita.



**Figura 45.-** Evolución de la composición mineralógica global, así como de las fracciones <math>< 20 \mu\text{m}</math> y <math>< 2 \mu\text{m}</math>, frente a la columna estratigráfica sintética elaborada para la serie de Yanguas.

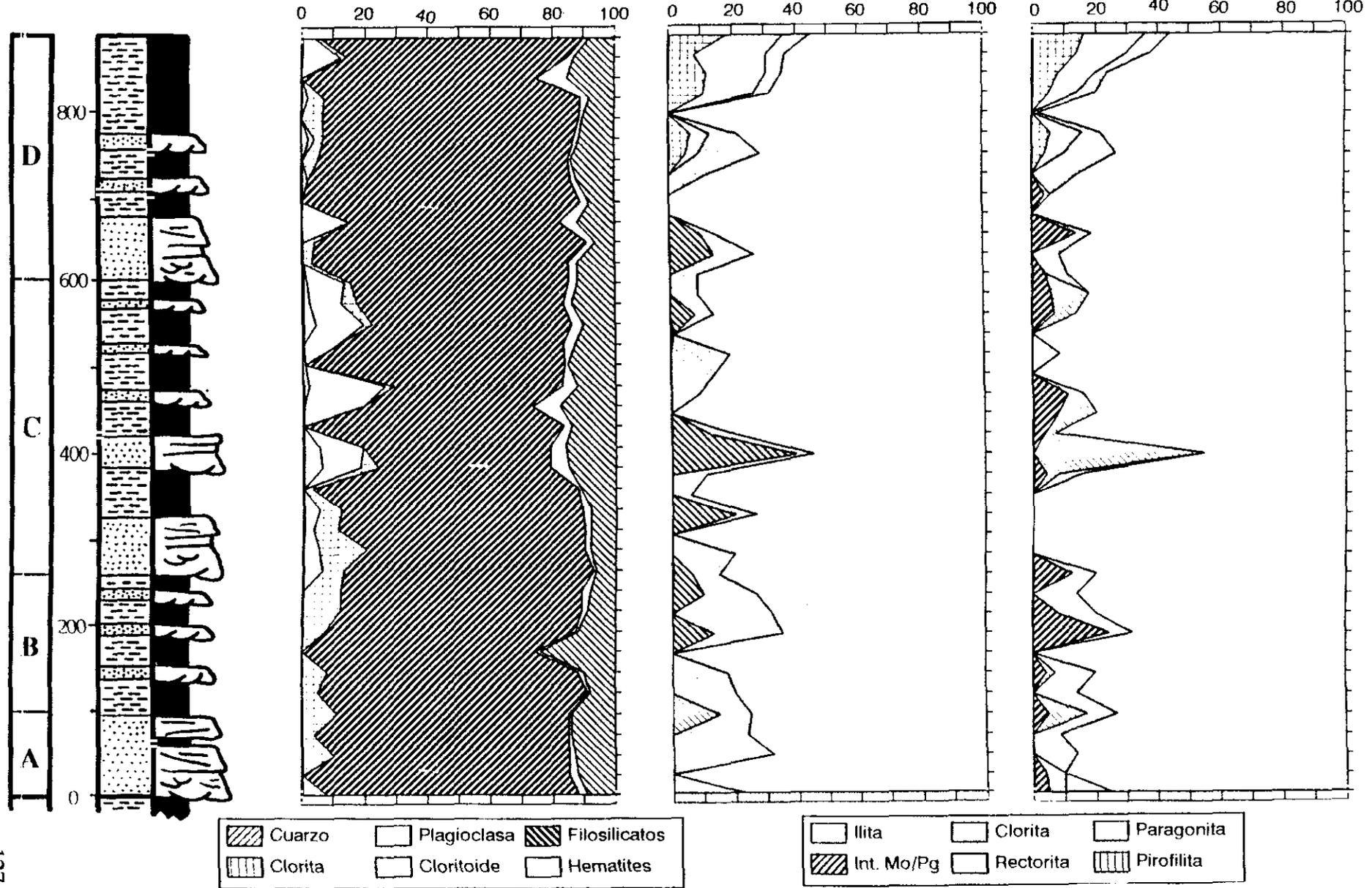
San Pedro Manrique

MINERALOGÍA GLOBAL

MINERALOGÍA DE ARCILLAS

<20 micras

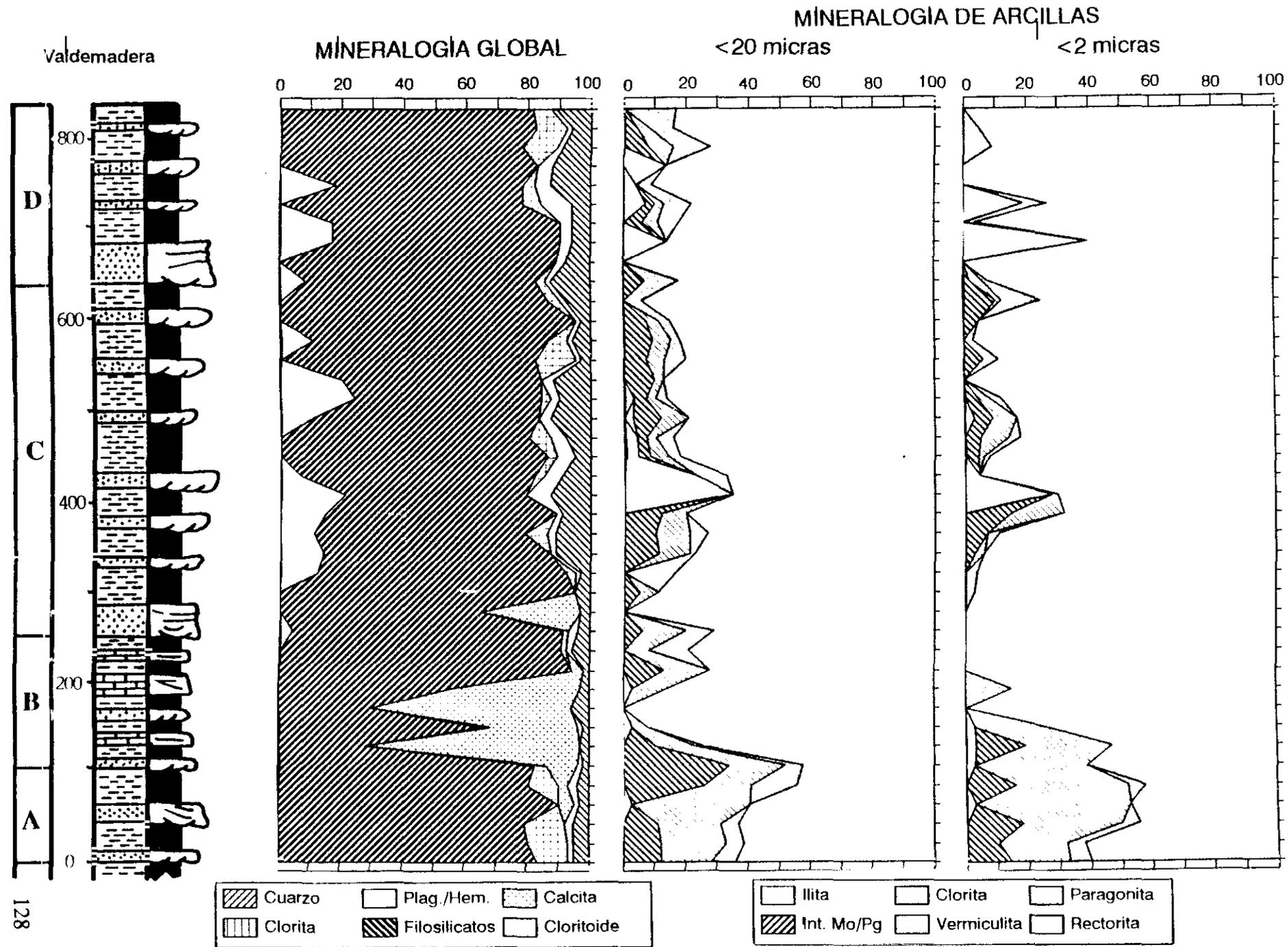
<2 micras



4.- Resultados

Caracterización Mineralógica

Figura 46.- Evolución de la composición mineralógica global, así como de las fracciones <20  $\mu\text{m}$  y <2  $\mu\text{m}$ , frente a la columna estratigráfica sintética elaborada para la serie de San Pedro Manrique.



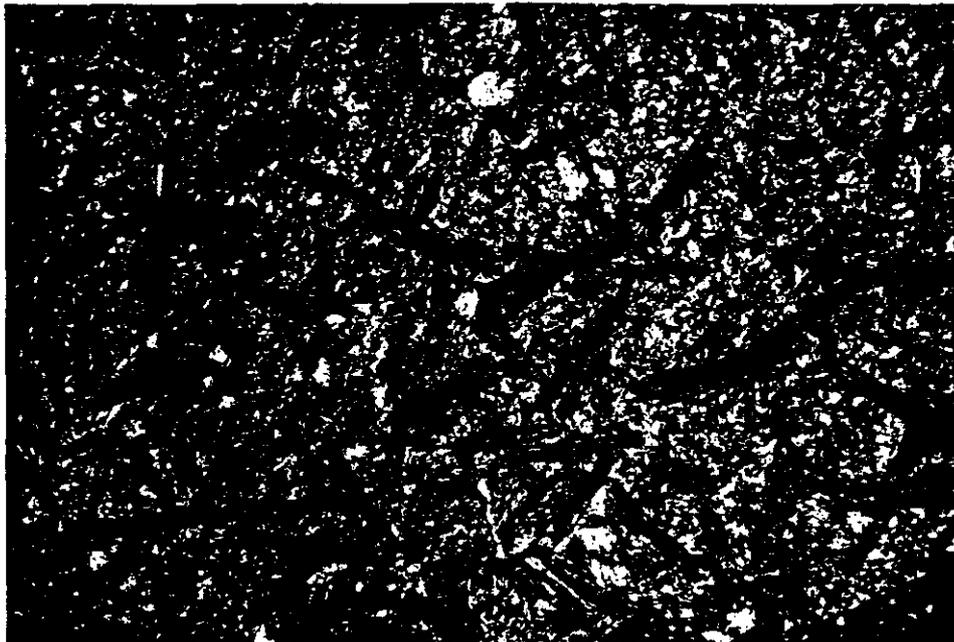
**Figura 47.-** Evolución de la composición mineralógica global, así como de las fracciones < 20  $\mu\text{m}$  y < 2  $\mu\text{m}$ , frente a la columna estratigráfica sintética elaborada para la serie de Valdemadera

**- PLAGIOCLASA:**

Al igual que el cuarzo, está también presente en la mayoría de las muestras estudiadas, aunque en menor proporción. Prácticamente en ninguna muestra supera el 5 % del total y en general aparece a nivel de indicios (Figuras 45, 46 y 47). Se presenta como granos subredondeados de pequeño tamaño (<0.5 mm) y bastante alterados. En las muestras más lutíticas únicamente son identificables en **DRX**, dado su reducido tamaño.

**- CLORITOIDE:**

En este conjunto basal encontramos una proporción variable de cloritoide a lo largo de las tres series. En las areniscas aparece como pequeños cristales prismáticos (<0.5 mm) dispersos entre los granos de cuarzo. Es mucho más abundante en las muestras lutíticas, donde llega a alcanzar una proporción del 35%. En estas lutitas se presenta también como cristales alargados prismáticos de tamaño algo mayor (<1 mm), dispuestos sin ninguna orientación preferente (Figura 48).

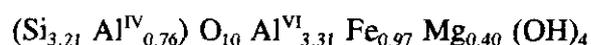


**Figura 48.-** Cristales prismáticos de cloritoide presentes en las lutitas del Conjunto Basal, reconocidos durante el estudio óptico.

Como se puede observar en la Figura 45, en la serie de Yanguas el cloritoide se concentra principalmente en las muestras lutíticas correspondientes a las Unidades B y C, mientras que en la Unidad A existe sólo a nivel de indicios. En las columnas de San Pedro Manrique (Figura 46) y de Valdemadera (Figura 47) la distribución es similar, ya que en la Unidad A y en parte de la Unidad B la proporción de cloritoide es muy reducida. En la parte superior de la Unidad B y en la Unidad C el porcentaje varía entre el 10 y el 30 %, hasta que desaparece bruscamente al pasar a la Unidad D.

El estudio mediante **microscopía electrónica de barrido (SEM)** ha permitido observar en detalle algunas características de estos cloritoides, así como su relación con los filosilicatos entre los que aparece. En las Figuras 49 y 50 se puede observar la morfología de estos cloritoides, como prismas alargados, en una muestra correspondiente a la Unidad C en Valdemadera.

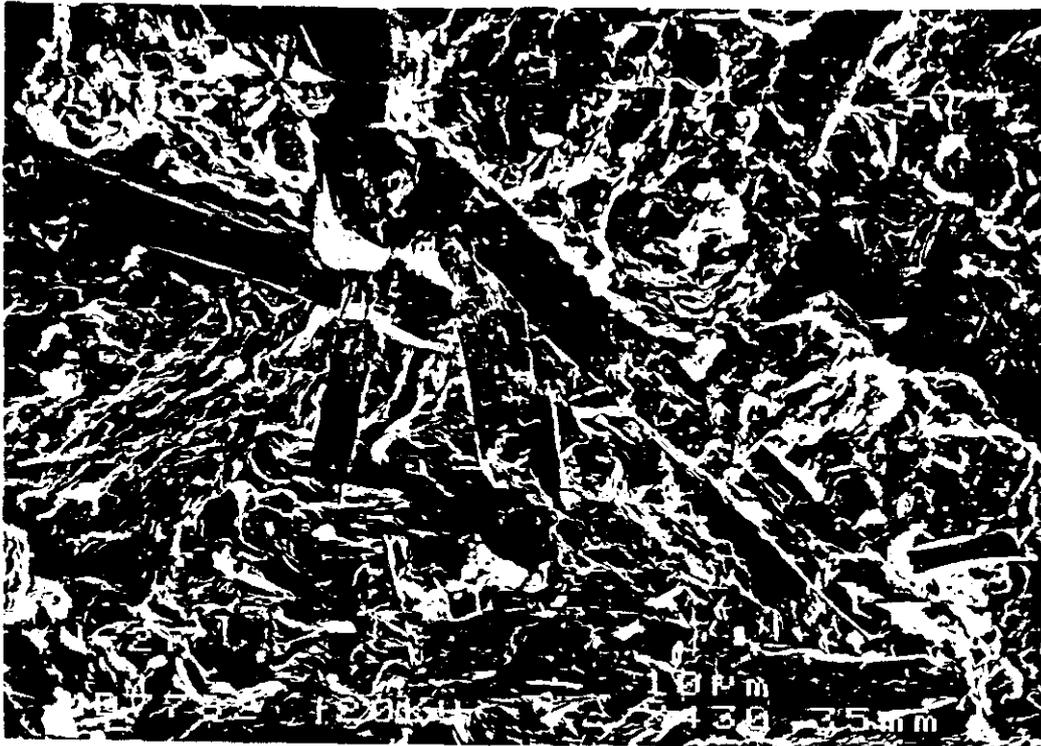
En algunas de las muestras seleccionadas para el estudio mediante microscopía electrónica de transmisión (**TEM**) y Análisis de Energía dispersiva de rayos X (**EDAX**), se ha determinado la composición de estos cloritoides. Se trata de cloritoides de composición muy férrica, cuya fórmula estructural media puede expresada como sigue:



#### - PIRITA:

La pirita es un mineral abundante en estos materiales, aunque su distribución no es demasiado uniforme, ya que en general aparece en forma de importantes concentraciones o "bolsadas", junto con otras fases como micronódulos policristalinos de clorita, asociados a las areniscas y a las lutitas arenosas.

En la serie de Yanguas la pirita se presenta como cristales de gran tamaño (de 1 a 6 cm), muy abundantes en los cuerpos de arenisca de la Unidad A, donde muestran frecuentes sombras de presión.



**Figura 49.-** Cristales prismáticos de cloritoide en una matriz arcillosa detectados en la muestra VDM-15, perteneciente al Conjunto Basal, reconocidos durante el estudio mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).



**Figura 50.-** Detalle de uno de los cristales de cloritoide de la imagen anterior.

En las columnas de San Pedro Manrique y Valdemadera los cristales de pirita presentan un tamaño menor (aproximadamente 0.2-1.5 cm), aunque su distribución es muy similar, ya que aparecen asociadas a los tramos más arenosos.

**Tabla 10.-** Valores de reflectividad máxima ( $R_{max}$ ) y mínima ( $R_{min}$ ) de la vitrinita en muestras pertenecientes al Conjunto Basal en la serie de Yanguas.

MUESTRA	$R_{max}$	$\bar{R}_{max}$	$R_{min}$	$\bar{R}_{min}$
YAN-101	6.8 6.3 6.0 5.9 5.7	6.3	3.5 4.2 3.3 4.0 3.8	3.8
YAN-102	6.1 6.6 6.5 6.3 6.1	6.3	1.9 2.0 2.0 1.9 2.1	2.0
YAN-103	6.9 5.7 5.5 6.0 6.8	6.2	2.4 3.0 3.1 3.2 2.4	2.8
YAN-104	6.6 6.2 6.3 6.2 5.9	6.2	4.1 2.0 2.4 2.2 2.4	2.6
YAN-105	7.4 6.8 6.9 6.3 6.5	6.8	2.6 2.1 2.0 2.4 1.9	2.2
YAN-106	7.2 6.9 6.2 6.2 6.1	6.5	2.0 2.1 2.0 2.8 2.1	2.2

#### - MATERIA CARBONOSA GRAFITIZADA:

Es frecuente la presencia en estos materiales de cantidades variables de materia carbonosa grafitizada. Sin embargo, únicamente en la serie de Yanguas las características de la materia orgánica (tamaño de partícula y concentración) permiten realizar medidas de reflectividad de la vitrinita, que vienen resumidas en la Tabla 10.

Aunque para llevar a cabo un estudio sobre la reflectividad de la vitrinita es necesario contar con un gran número de muestras, en este trabajo se han realizado dichas medidas con el fin de completar los datos (de "cristalinidad", composición, parámetros cristaloquímicos, etc.) sobre las condiciones de formación de estos materiales.

Los datos indican que la materia carbonosa grafitizada que aparece en estos materiales puede ser clasificada dentro del campo de las meta-antracitas.

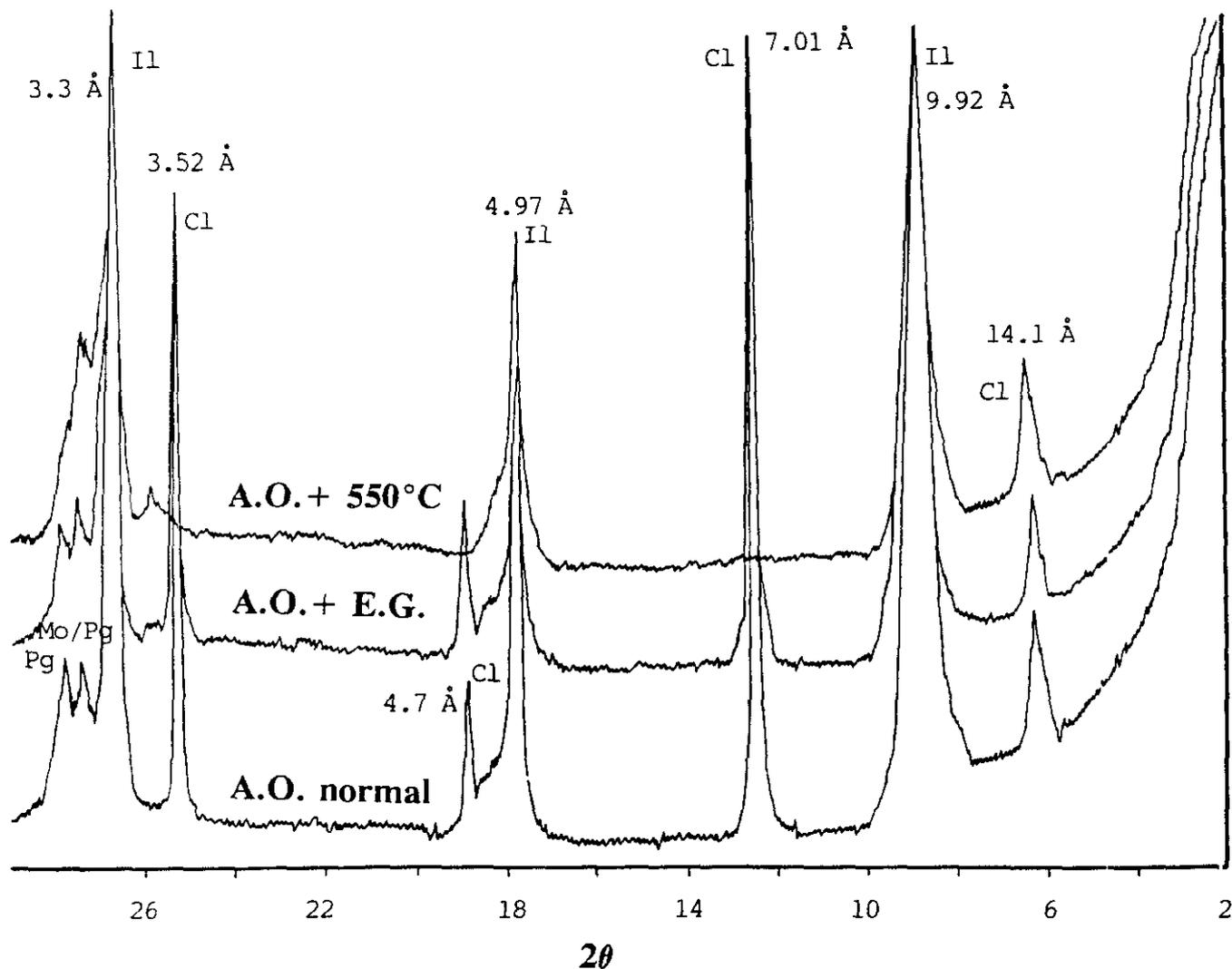
#### - OTRAS FASES MINERALES:

En la mayoría de las muestras, además de las fases ya descritas, encontramos pequeñas cantidades de hematites, rutilo y calcita.

El **hematites** ha sido detectado tanto en **DRX** como en el estudio mediante TEM y proporciona a las muestras en que aparece un color rojizo o violeta característico.

El **rutilo** únicamente ha sido identificado en el estudio mediante TEM y se presenta como finos cristales aciculares.

En un número reducido de muestras se ha detectado también la presencia de calcita. En las series de Yanguas y de San Pedro Manrique apenas aparece como indicios (Figuras 45 y 46). Sin embargo, hacia la parte oriental de la cuenca, en el corte de Valdemadera, llega a ser una de las fases mayoritarias en algunas de las muestras pertenecientes a la Unidad B (Figura 47).



**Figura 51.-** Difractogramas correspondientes a los agregados orientados (normal, E.G. y 550°C) de la fracción  $< 2 \mu\text{m}$  en la muestra YAN-25, que presenta la asociación de minerales de la arcilla más característica para las muestras del Conjunto Basal. *Il*=Ilita; *Cl*=Clorita; *Pg*=Paragonita; *Mo/Pg*=Interestratificado moscovita/paragonita.

#### 4.2.1.2.- MINERALOGIA DE ARCILLAS:

En todas las muestras recogidas se ha determinado la composición mineralógica de las fracciones  $<20 \mu\text{m}$  y  $<2 \mu\text{m}$ , a partir del análisis por difracción de rayos X (**DRX**) sobre agregados orientados (preparados dejando evaporar sobre un vidrio de 4x4 cm la solución correspondiente, tal como se describe en el apartado de métodos experimentales). Los datos han sido completados mediante el estudio por **microscopía de luz transmitida, SEM y TEM/EDAX**.

En las Unidades A, B y C la asociación de minerales de la arcilla más característica está constituida principalmente por illita, clorita, paragonita e interestratificado moscovita/paragonita (Figura 51). En algunas muestras pertenecientes a la columna de Valdemadera se han detectado cantidades variables de interestratificado regular illita/esmectita (rectorita), así como de vermiculita.

##### - **ILITA:**

La illita es el mineral mayoritario en todas las muestras de este conjunto basal analizadas a lo largo de las tres series. En la fracción  $<20 \mu\text{m}$  la proporción de illita puede variar entre el 50 y el 95%, con un porcentaje medio del 75% (Figuras 45, 46 y 47). Hay una proporción relativamente elevada de cristales tabulares de mica blanca detrítica, de composición fengítica, dispersos tanto en las areniscas como en las lutitas.

En la fracción  $<2 \mu\text{m}$  el porcentaje de illita es mayor, con un valor medio del 80% aproximadamente (Figuras 45, 46 y 47). En algunas de las muestras puede llegar a ser el único filosilicato presente.

Se han determinado una serie de parámetros cristaloquímicos de las illitas a partir de los resultados de **DRX**. Los datos correspondientes a la serie de Yanguas están expuestos en la Tabla 11. En esta columna, las illitas muestran un valor medio del espaciado basal  $d_{002} = 9.925 \pm 0.03 \text{ \AA}$ . Estas illitas son de naturaleza dioctaédrica, como indica el hecho de que el

MUESTRAS	$d_{002}$	$d_{331,060}$	$b_0$
YAN-1	9.905	1.4971	8.9826
YAN-2	9.905	1.4971	8.9826
YAN-3	9.927	1.4999	8.9994
YAN-4	9.881	1.4981	8.9886
YAN-5	9.883	1.4988	8.9928
YAN-6	9.927	1.4968	8.9808
YAN-7	9.927	1.4973	8.9838
YAN-8	9.927	1.4990	8.9940
YAN-9	9.927	1.4977	8.9862
YAN-10	9.927	1.4990	8.9940
YAN-11	9.927	1.4977	8.9862
YAN-12	9.927	1.4998	8.9928
YAN-13	9.927	1.4988	8.9928
YAN-14	9.927	1.4968	8.9808
YAN-15	9.943	1.4973	8.9838
YAN-16	9.927	1.4999	8.9994
YAN-17	9.927	1.4968	8.9808
YAN-18	9.905	1.4968	8.9808
YAN-19	9.927	1.4971	8.9826
YAN-20	9.905	1.4973	8.9838
YAN-21	9.927	1.4990	8.9940
YAN-22	9.927	1.4966	8.9796
YAN-23	9.927	1.4986	8.9916
YAN-24	9.905	1.4966	8.9796
YAN-25	9.927	1.4971	8.9826
YAN-26	9.905	1.4988	8.9928
YAN-27	9.927	1.4966	8.9796
YAN-28	9.927	1.4977	8.9862
YAN-29	10.04	1.4986	8.9916
YAN-30	9.972	1.4986	8.9916
YAN-31	9.927	1.4964	8.9784

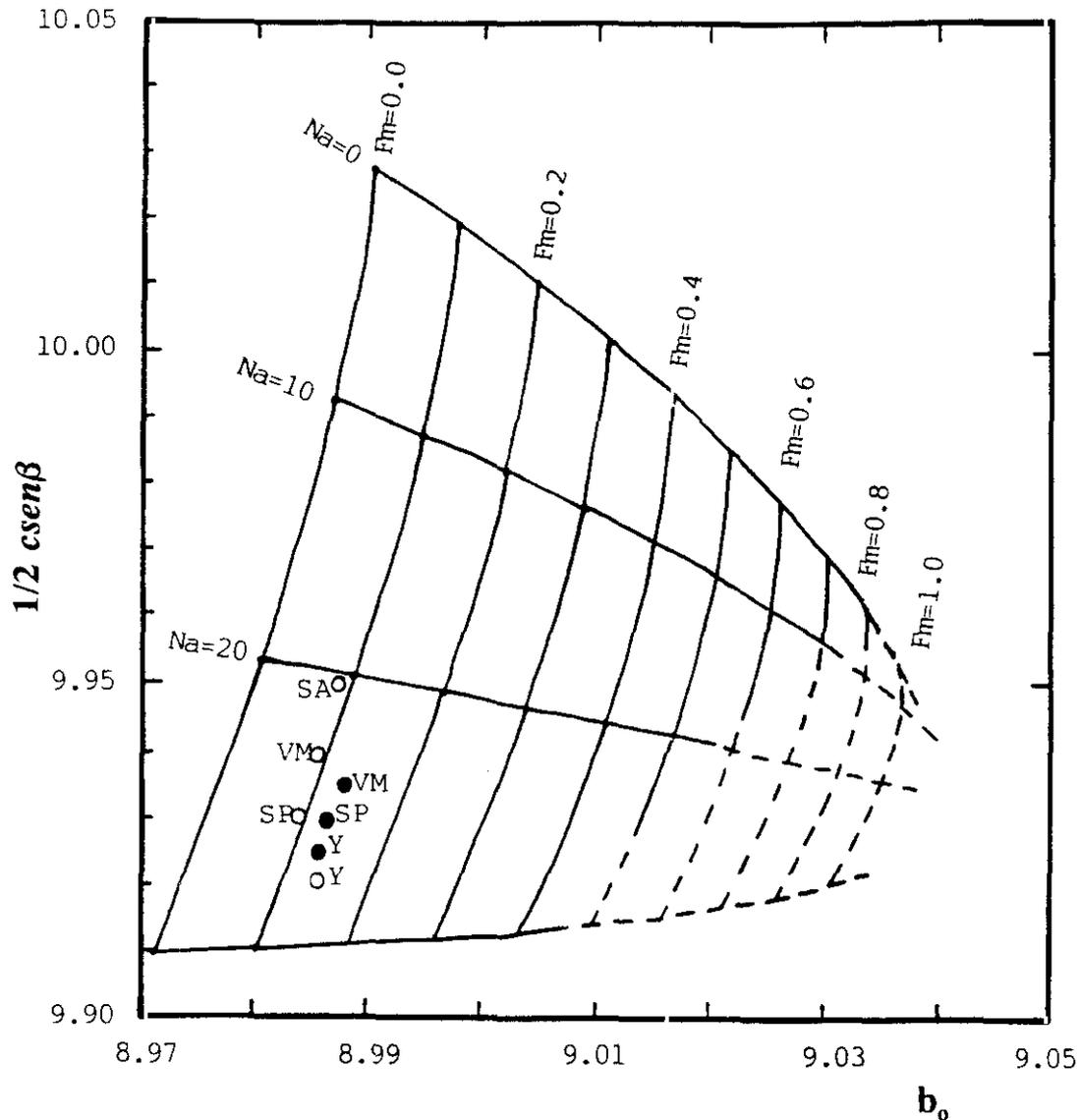
Tabla 11.- Parámetros cristaloquímicos correspondientes a las ilitas del Conjunto Basal en la serie de Yanguas.

MUESTRAS	$d_{002}$	$d_{331,060}$	$b_0$
SPM-1	10.017	1.4996	8.9976
SPM-2	9.927	1.4977	8.9862
SPM-3	9.905	1.4990	8.9940
SPM-3A	9.905	1.4994	8.9964
SPM-4	9.927	1.4986	8.9916
SPM-5	9.927	1.4959	8.9754
SPM-5A	9.927	1.4959	8.9754
SPM-7	9.927	1.4988	8.9928
SPM-8	9.927	1.4977	8.9862
SPM-8A	9.972	1.4973	8.9838
SPM-9	9.927	1.4977	8.9862
SPM-10	9.927	1.4981	8.9886
SPM-11	9.927	1.4999	8.9994
SPM-12	9.927	1.4977	8.9862
SPM-13	9.927	1.4990	8.9940
SPM-14	9.927	1.4990	8.9940
SPM-15	9.927	1.5003	9.0018
SPM-15A	9.994	1.4990	8.9940
SPM-16	9.927	1.4973	8.9838
SPM-17	9.972	1.4973	8.9838
SPM-18	9.905	1.4973	8.9838
SPM-19A	9.905	1.4973	8.9838
SPM-19B	9.927	1.4977	8.9862
SPM-20	9.905	1.4981	8.9886
SPM-21	9.905	1.4970	8.9820
SPM-22	9.927	1.4981	8.9886
SPM-23	9.927	1.4973	8.9838
SPM-24	9.927	1.4977	8.9862
SPM-25	9.927	1.4981	8.9886
SPM-26	9.905	1.4977	8.9862
SPM-27	9.927	1.4977	8.9862

Tabla 12.- Parámetros cristaloquímicos correspondientes a las ilitas del Conjunto Basal en la serie de San Pedro Manrique.

MUESTRAS	$d_{002}$	$d_{331,060}$	$b_0$
VDM-1A	9.927	1.4977	8.9862
VDM-1B	9.927	1.4973	8.9838
VDM-1C	9.947	1.4994	8.9964
VDM-1D	9.927	1.4977	8.9862
VDM-1E	9.927	1.4977	8.9862
VDM-1F	9.947	1.4959	8.9754
VDM-1	9.927	1.4977	8.9862
VDM-2	9.947	1.4977	8.9862
VDM-3	9.927	1.4977	8.9862
VDM-4	9.947	1.4977	8.9862
VDM-5	9.927	1.4977	8.9862
VDM-6	9.927	1.4977	8.9862
VDM-7	9.927	1.4977	8.9862
VDM-8	9.927	1.4977	8.9862
VDM-9	9.927	1.4981	8.9886
VDM-10	9.905	1.4973	8.9838
VDM-11	9.927	1.4973	8.9838
VDM-12	9.927	1.4999	8.9994
VDM-13	9.927	1.4999	8.9994
VDM-14	9.905	1.4964	8.9784
VDM-15	9.927	1.4994	8.9964
VDM-16	9.927	1.4973	8.9838
VDM-17	9.927	1.4981	8.9886
VDM-18	9.927	1.4977	8.9862
VDM-19	9.927	1.4986	8.9916
VDM-20	9.927	1.4977	8.9862
VDM-21	9.927	1.4999	8.9994
VDM-22	9.992	1.4968	8.9808
VDM-23	9.927	1.4973	8.9838
VDM-24	9.947	1.4964	8.9784
VDM-25	9.927	1.4973	8.9838

Tabla 13.- Parámetros cristaloquímicos correspondientes a las ilitas del Conjunto Basal en la serie de Valdemadera.



**Figura 52.-** Representación gráfica de los valores medios del espaciado basal  $d_{002}$  y del parámetro  $b_0$  para las ilitas pertenecientes al Conjunto Basal (círculos negros) y a la Unidad D (círculos blancos), en el ábaco elaborado por Guidotti et al. (1992) para estimar los valores de  $Na/(Na+K)$  y  $\Sigma(Fe+Mg)$ . Series de San Andrés (SA), Yanguas (YA), San Pedro Manrique (SP) y Valdemadera (VM).

valor medio de  $d_{33\bar{1},060} = 1.497 \pm 0.003 \text{ \AA}$ . El parámetro  $b_o$  presenta un valor de  $8.986 \pm 0.02 \text{ \AA}$ . Si representamos los valores del espaciado basal  $d_{002}$  y del parámetro  $b_o$  en las curvas de relación propuestas por Guidotti et al. (1992), obtenemos un *grado de paragonitización* para estas ilitas de 0.26, así como un contenido en  $\Sigma(\text{Mg} + \text{Fe}_{\text{Total}})$  próximo a 0.13 (Figura 52).

En la columna de San Pedro Manrique (Tabla 12) el valor medio del espaciado  $d_{002} = 9.930 \pm 0.02 \text{ \AA}$ , lo cual implica un grado de paragonitización ligeramente menor que en la serie de Yanguas, próximo al 0.25 (Figura 52). Son también dioctaédricas, con una media para el espaciado  $d_{33\bar{1},060} = 1.497 \pm 0.004 \text{ \AA}$ . El parámetro  $b_o$  equivale a  $8.987 \pm 0.02 \text{ \AA}$ , lo cual combinado con el valor medio del espaciado basal  $d_{002}$  indica que el contenido en  $\Sigma(\text{Mg} + \text{Fe}_{\text{Total}})$  es 0.13, similar al encontrado en la serie de Yanguas.

Hacia el sector oriental de la cuenca, en la serie de Valdemadera (Tabla 13), el valor medio del espaciado basal de las ilitas es algo mayor,  $d_{002} = 9.935 \pm 0.02 \text{ \AA}$  y por consiguiente el *grado de paragonitización disminuye*, con un valor de 0.24 (Figura 52). El espaciado de la reflexión 060 presenta un valor de  $1.498 \pm 0.003 \text{ \AA}$ , luego son también de naturaleza dioctaédrica. Los datos correspondientes al parámetro  $b_o$  son ligeramente superiores a los observados en las series de Yanguas y de San Pedro Manrique, con un valor medio de  $8.988 \pm 0.02 \text{ \AA}$ . Como se puede observar en la Figura 52, los resultados correspondientes al espaciado basal  $d_{002}$  y al parámetro  $b_o$  indican que el contenido en  $\Sigma(\text{Mg} + \text{Fe}_{\text{Total}})$  permanece invariable respecto a las series anteriores, con un valor de 0.13.

Utilizando las reflexiones diagnóstico propuestas por Maxwell y Hower (1967), podemos decir que las ilitas pertenecientes a este Conjunto Basal corresponden al politipo  $2M_1$ , característico según algunos autores (Maxwell y Hower, 1967; Hunziker et al., 1986) de condiciones epimetamórficas.

El estudio mediante **microscopía electrónica de barrido (SEM)** realizado sobre una serie de muestras lutíticas seleccionadas en este conjunto basal indica la presencia de cristales tabulares de micas detríticas, de tamaño relativamente grande ( $< 30 \mu\text{m}$ ) y que presentan una



Figura 53.- Aspecto de las ilitas pertenecientes a la muestra YAN-1 (Conjunto Basal), reconocidas durante el estudio mediante SEM.

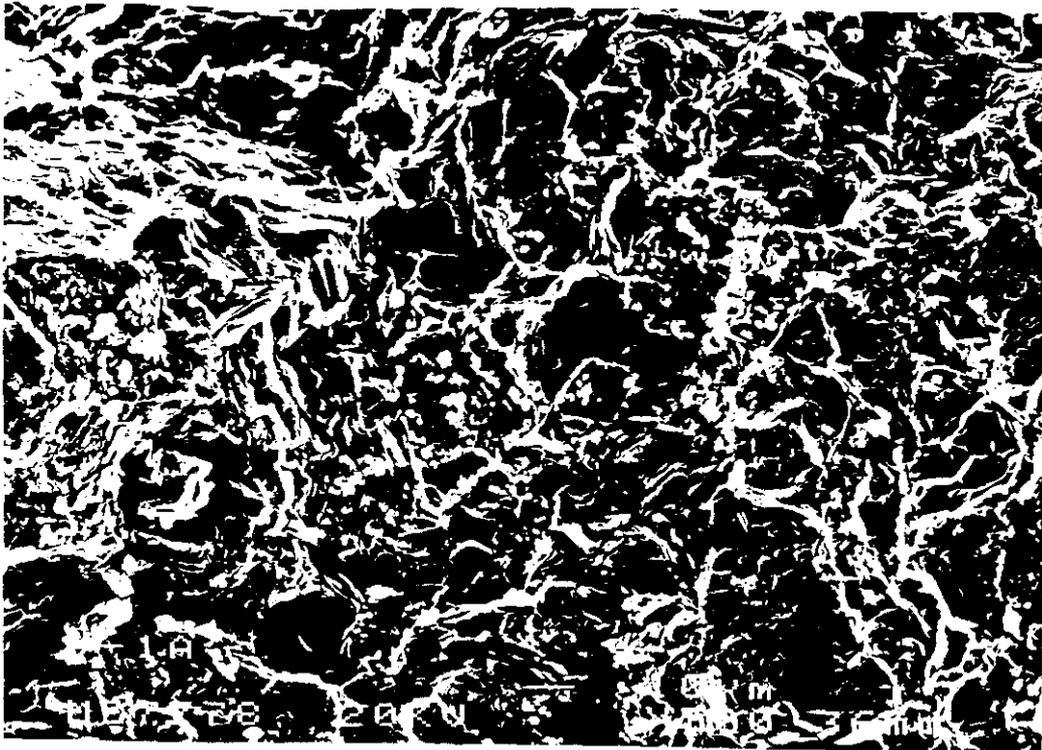


Figura 54.- Iltas pertenecientes a la muestra VDM-1A, entre las que se distingue el molde de un cristal de pirita (Estudio mediante SEM).



**Figura 55.-** Aspecto de las ilitas pertenecientes a la muestra YAN-24 (Conjunto Basal), reconocidas durante el estudio mediante SEM.

orientación preferente no muy bien definida. Estas micas detríticas están rodeadas por placas de illita de menor tamaño (1-10  $\mu\text{m}$ ), frecuentemente curvadas y que no presentan orientación preferente (Figura 53). En algunas muestras es posible observar la presencia de moldes de cristales de pirita, cloritoide o cuarzo, entre las ilitas (Figura 54 y 55).

Se ha llevado a cabo también un estudio mediante TEM sobre el polvo correspondiente a la fracción  $<2 \mu\text{m}$  en muestras seleccionadas a lo largo de las tres series. Las ilitas se disponen en placas de contorno pseudo hexagonal. El análisis de energías dispersivas de rayos X (EDAX) ha permitido determinar las composiciones de estas ilitas.

MUESTRA	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	CaO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
M-16	47.55	41.71	0.87	9.15	-	0.74	-	-
M-17	48.08	42.77	0.2	8.95	-	-	-	-
M-18	50.90	37.96	4.4	6.74	-	-	-	-
M-19	47.31	44.10	0.49	8.11	-	-	-	-
M-20	49.08	43.34	0.64	4.68	-	0.21	2.05	-
M-21	50.24	41.75	0.89	6.71	-	-	-	0.41
M-22	48.02	38.80	2.51	7.41	1.85	1.42	-	-
M-25	46.42	42.71	1.07	6.18	3.61	-	-	-
M-26	46.18	43.00	0.81	5.63	4.37	-	-	-
M-27	47.47	41.51	1.05	6.53	3.41	-	-	-
M-65	46.19	40.30	2.9	5.78	4.82	-	-	-
M-67	45.81	42.59	0.51	6.72	4.38	-	-	-
M-69	47.50	39.83	2.29	8.21	2.16	-	-	-

Tabla 14.- Composiciones de las ilitas pertenecientes al Conjunto Basal en la serie de Yanguas, obtenidas a partir del análisis mediante EDAX y expresadas como porcentaje en peso de óxidos.

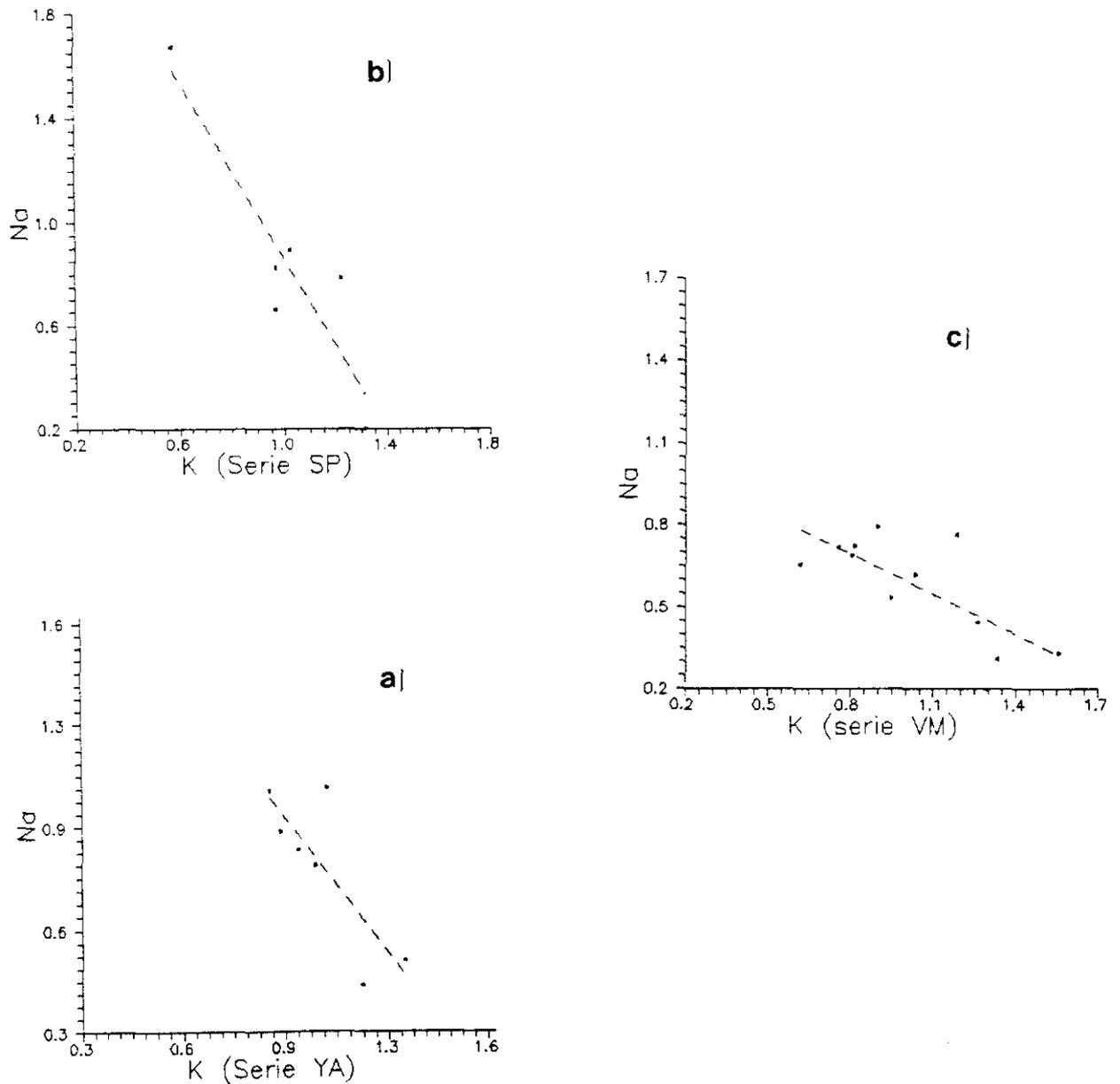
En las Tablas 14, 15 y 16 se presentan los resultados correspondientes a las ilitas analizadas en las series de Yanguas, San Pedro Manrique y Valdemadera, como porcentaje en peso de los óxidos. Las fórmulas estructurales calculadas en base a 22 átomos de oxígeno están expuestas en las Tablas 17, 18 y 19. La mayoría de las ilitas presentan en su composición Si, Al, Fe, K y Na. En algunos análisis se ha detectado la presencia de otros elementos como Mg y Ca, así como pequeñas proporciones de Ti y Cr.

Muestra	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO
M-30	42.53	45.78	1.57	6.44	3.69	-	-
M-34	46.00	42.47	1.57	3.68	6.94	-	-
M-40	50.60	33.21	4.74	8.21	-	-	3.24
M-46	47.93	41.25	1.56	6.15	2.75	0.36	-
M-49	46.73	41.35	2.39	6.12	3.42	-	-
M-50	44.88	43.62	0.61	7.65	3.24	-	-
M-102	54.11	33.90	2.58	9.42	-	-	-

**Tabla 15.-** Composiciones de las ilitas seleccionadas en la serie de San Pedro Manrique, expresadas en porcentaje en peso de óxidos.

La relación Si:Al en las posiciones tetraédricas es aproximadamente 3:1. El Al<sup>VI</sup> junto con una pequeña proporción de Fe<sup>3+</sup> (y ocasionalmente Mg, Ti, Cr, Sr y Nd) rellena los huecos octaédricos, confirmando el carácter dioctaédrico de estos filosilicatos. El hecho de que la mayoría de las ilitas presenten una proporción relativamente elevada de Na en la capa interlaminar indica un alto grado de paragonitización. En la Figura 56 se ha representado de forma gráfica la proporción de K frente a la de Na para las ilitas que presentan ambos cationes en la interlámina. Como se puede observar existe una buena correlación entre ellos, lo cual parece indicar que hay un progresivo reemplazamiento de K por Na en la estructura de las ilitas. En otros casos, como sucede en las ilitas correspondientes a la Unidad A en la serie de Yanguas, el K es el único catión interlaminar. En un número reducido de muestras pertenecientes a la Unidad D en Valdemadera, se ha detectado asimismo la presencia de Ca en

la interlámina, lo que probablemente refleja la mayor disponibilidad de dicho catión en estos materiales.



**Figura 56.-** Relación entre las proporciones de K y Na detectadas mediante EDAX en las ilitas correspondientes al Conjunto Basal en las series de a) Yanguas, b) San Pedro Manrique y c) Valdemadera.

MUESTRA	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>
M-70	50.73	39.08	1.91	8.14	-	-	0.14	-
M-71	46.49	39.33	3.00	7.85	1.82	-	1.51	-
M-73	51.63	32.76	3.10	9.29	-	-	3.23	-
M-74	43.45	32.72	7.74	5.54	2.05	-	-	-
M-75	42.65	33.58	3.64	4.77	-	-	-	15.35
M-76	48.82	39.73	1.73	6.54	2.57	0.60	-	-
M-77	48.63	39.87	1.34	5.16	3.01	2.01	-	-
M-78	48.93	41.35	1.00	8.72	-	-	-	-
M-80	48.76	39.42	1.60	5.67	3.29	1.26	-	-
M-81	48.47	40.27	1.77	4.82	3.00	0.99	0.67	-
M-82	49.99	40.51	1.29	8.21	-	-	-	-
M-83	48.75	39.29	1.36	7.44	3.16	-	-	-
M-84	51.97	39.80	0.84	5.18	2.90	-	-	-
M-86	49.79	39.22	1.31	8.39	1.29	-	-	-
M-87	48.57	38.12	2.30	9.66	1.35	-	-	-
M-88	50.91	41.86	0.42	4.02	2.79	-	-	-

Tabla 16.- Composiciones de las ilitas pertenecientes al Conjunto Basal en la serie de Valdemadera, obtenidas a partir del análisis mediante EDAX y expresadas como porcentaje en peso de óxidos.

MUESTRA	Si	Al <sup>IV</sup>	Al <sup>VI</sup>	Fe	Ti	Cr	K	Na	Ca
M-16	5.918	2.082	4.037	0.081	0.069	-	1.452	-	-
M-17	5.952	2.048	4.192	0.019	-	-	1.413	-	-
M-18	6.284	1.716	3.808	0.409	-	-	1.062	-	-
M-19	5.837	2.163	4.251	0.045	-	-	1.277	-	-
M-20	5.967	2.033	4.177	0.059	-	0.02	0.725	-	0.267
M-21	6.138	1.862	4.150	0.082	-	0.04	1.045	-	-
M-22	5.998	2.002	3.711	0.036	0.133	-	1.181	0.447	-
M-25	5.770	2.230	4.027	0.100	-	-	0.980	0.870	-
M-26	5.736	2.264	4.031	0.760	-	-	0.893	1.052	-
M-27	5.899	2.101	3.984	0.094	-	-	1.034	0.821	-
M-65	5.798	2.202	3.761	0.274	-	-	0.926	0.926	-
M-67	5.725	2.275	3.999	0.048	-	-	1.071	1.063	-
M-69	5.960	2.040	3.850	0.216	-	-	1.315	0.526	-

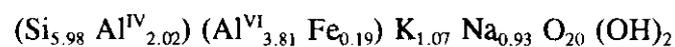
Tabla 17.- Fórmulas estructurales de las ilitas pertenecientes al Conjunto Basal en la serie de Yanguas, calculadas en base a 22 átomos de oxígeno.

Muestra	Si	Al <sup>IV</sup>	Al <sup>VI</sup>	Fe	K	Na	Ca	Mg
M-30	5.716	2.284	3.975	0.147	1.026	0.893	-	-
M-34	5.711	2.289	3.926	0.086	0.582	1.671	-	-
M-40	6.350	1.650	3.261	0.447	1.314	-	-	0.6
M-46	5.940	2.060	3.965	0.146	0.972	0.661	0.1	-
M-49	5.825	2.175	3.901	0.224	0.974	0.826	-	-
M-50	5.623	2.377	4.066	0.057	1.224	0.786	-	-
M-102	6.723	1.277	3.687	0.241	1.493	-	-	-

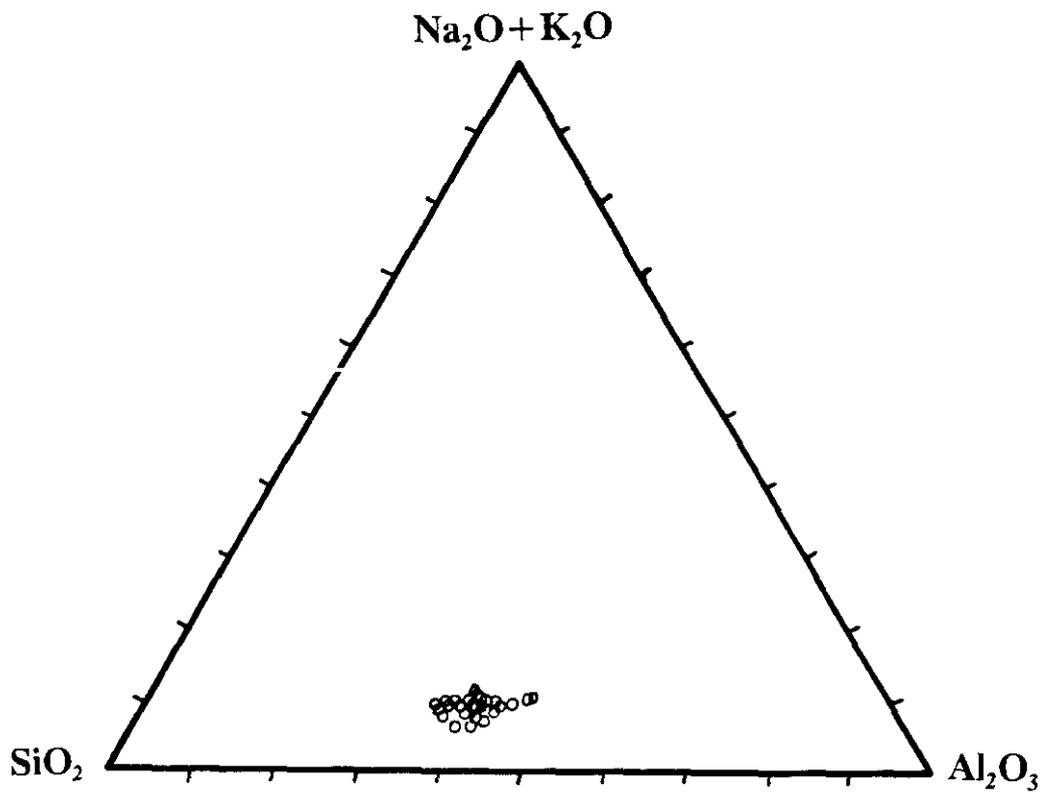
**Tabla 18.-** Fórmulas estructurales correspondientes a las ilitas del Conjunto Basal en la serie de San Pedro Manrique, calculadas en base a 22 átomos de oxígeno.

En la Figura 57 se han representado en un diagrama ternario los porcentajes de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y (K<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O) correspondientes a estas ilitas.

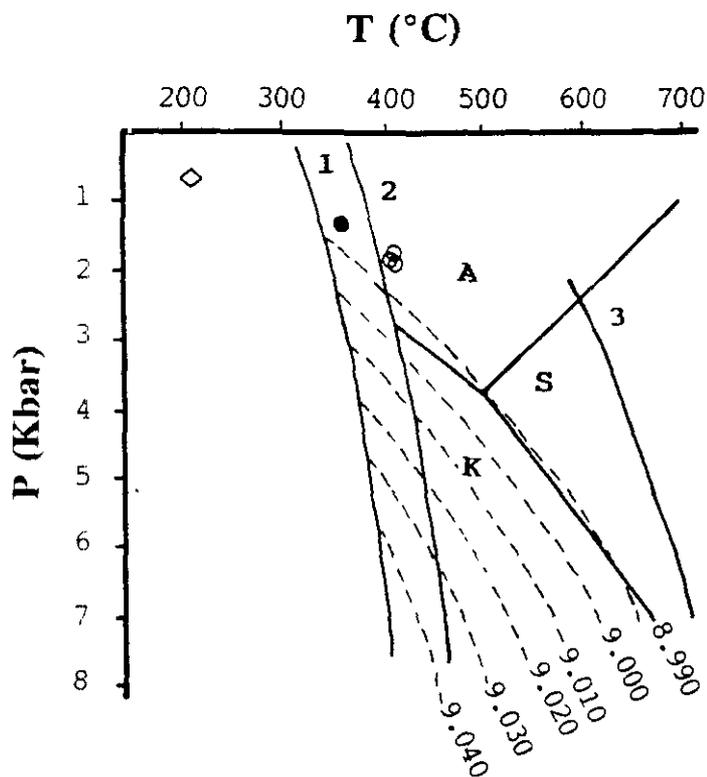
La fórmula estructural media de las ilitas pertenecientes al Conjunto Basal en las tres series puede ser expresada como sigue:



Por otro lado, la representación de los valores correspondientes al parámetro  $b_0$  de las ilitas pertenecientes al Conjunto Basal en el gráfico elaborado por Guidotti y Sassi (1986), indica que estos materiales estuvieron sometidos a presiones de 2 Kbar aproximadamente (Figura 58).



**Figura 57.-** Representación gráfica de las composiciones de las illitas del Conjunto Basal, determinadas mediante EDAX, en el diagrama  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ .



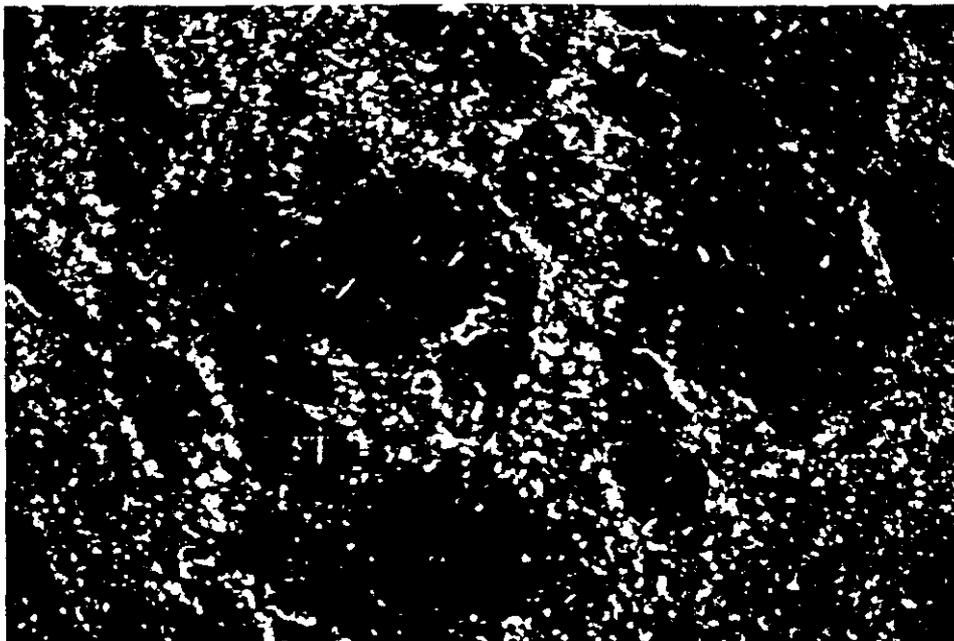
**Figura 58.-** Representación de los valores medios del parámetro  $b_0$  de las ilitas pertenecientes a las muestras del Conjunto Basal (círculos blancos) y de la Unidad D (círculos negros para la serie de San Pedro Manrique y rombo blanco para la de San Andrés), en el gráfico elaborado por Guidotti y Sassi (1986) para estimar las condiciones de presión. Se han representado también los campos de estabilidad de andalucita (A), distena (K) y sillimanita (S). La curva 1 corresponde a la reacción  $\text{Caolinita} + \text{Cuarzo} = \text{Pirofilita} + \text{H}_2\text{O}$ ; La 2,  $\text{Pirofilita} = \text{Al-Silicato} + \text{Cuarzo} + \text{H}_2\text{O}$ ; La 3,  $\text{Estauroлита} + \text{Cuarzo} + \text{Moscovita} = \text{Al-Silicato} + \text{Biotita} + \text{H}_2\text{O}$ .

MUESTRA	Si	Al <sup>IV</sup>	Al <sup>VI</sup>	Fe	Mg	K	Na	Ca	Ti
M-70	5.689	2.311	3.955	0.178	0.025	1.283	-	-	-
M-71	5.847	2.153	3.677	0.284	0.283	1.259	0.445	-	-
M-73	6.476	1.524	3.318	0.293	0.603	1.486	-	-	-
M-74	5.836	2.164	3.017	0.782	-	0.949	0.534	-	-
M-75	5.364	2.636	2.342	0.345	-	0.766	-	-	1.452
M-76	6.063	1.937	3.879	0.162	-	1.036	0.619	0.080	-
M-77	6.024	1.976	3.845	0.125	-	0.815	0.722	0.267	-
M-78	6.059	1.941	4.091	0.093	-	1.378	-	-	-
M-80	6.055	1.945	3.824	0.149	-	0.899	0.793	0.167	-
M-81	5.984	2.016	3.844	0.165	-	0.759	0.719	0.132	-
M-82	6.168	1.832	4.060	0.120	-	1.292	-	-	-
M-83	6.083	1.917	3.862	0.128	-	1.185	0.764	-	-
M-84	6.267	1.733	4.002	0.078	-	0.808	0.688	-	-
M-86	6.188	1.812	3.934	0.123	-	1.330	0.310	-	-
M-87	6.120	1.880	3.781	0.218	-	1.553	0.331	-	-
M-88	6.168	1.832	4.146	0.039	-	0.621	0.656	-	-

Tabla 19.- Fórmulas estructurales de las ilitas pertenecientes al Conjunto Basal en la serie de Valdemadera, calculadas en base a 22 átomos de oxígeno.

### - CLORITAS:

La clorita está presente, en mayor o menor proporción, en la mayoría de las muestras analizadas en este Conjunto Basal. Puede aparecer como placas detríticas, procedentes de la degradación de biotitas. También puede presentarse como mineral autigénico, bien incluido en la matriz lutítica, o bien como micronódulos policristalinos rellenando poros (Figura 59). Estos micronódulos llegan a alcanzar 3 mm de diámetro y van siempre asociados a cristales de pirita, formando "bolsadas" en las proximidades de los cuerpos de arenisca (Figuras 60, 61, 62 y 63).



**Figura 59.-** Micronódulos policristalinos de clorita pertenecientes a la muestra YAN-12 (Conjunto Basal), reconocidos durante el estudio mediante microscopía de luz transmitida.



**Figura 60.-** Concentraciones de micronódulos de clorita (parte inferior de la imagen) y cristales de pirita (parte superior), en las proximidades de los cuerpos de arenisca.



**Figura 61.-** Detalle de los micronódulos de clorita.

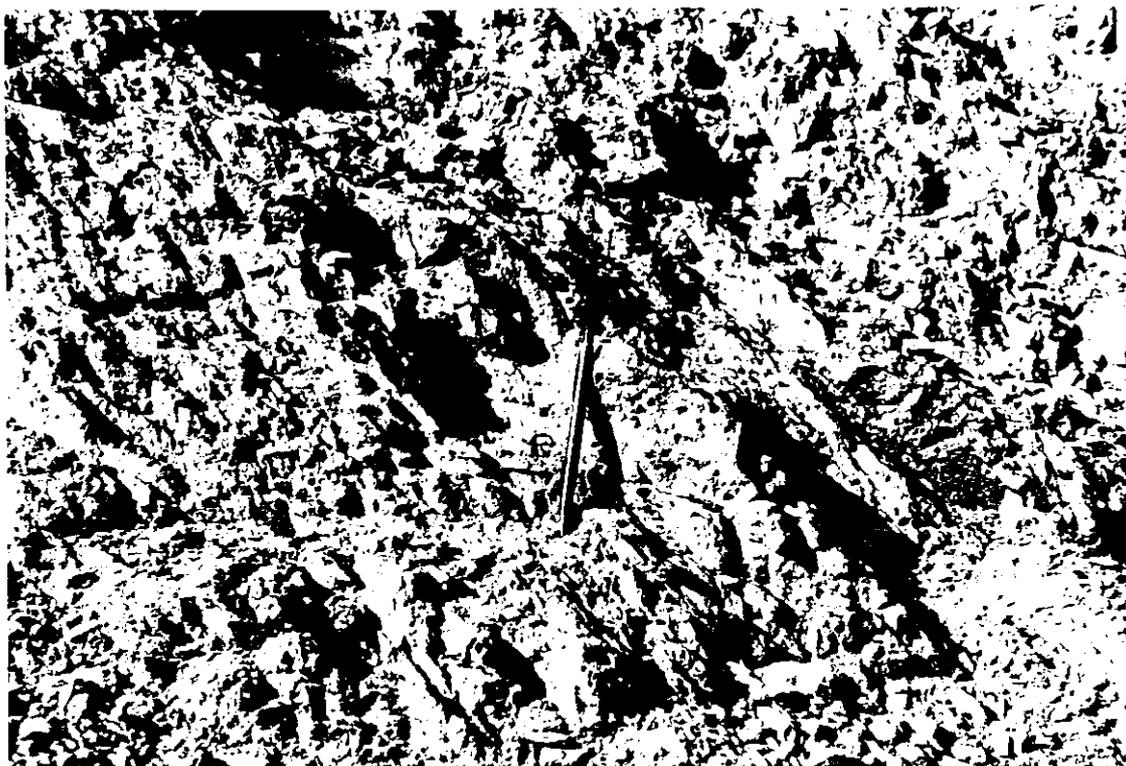


Figura 62.- Nivel de lutitas arenosas con abundantes moldes de cristales de pirita.

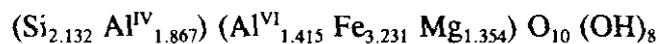


Figura 63.- Concentración de micronódulos de clorita en un nivel de lutitas arenosas perteneciente al Conjunto Basal.

Una de las características más destacables es el hecho de que existe una relación mutuamente excluyente entre la clorita y la materia orgánica carbonizada. En aquellas muestras que presentan una proporción elevada de materia carbonosa, la fase estable que aparece a 14 Å es la vermiculita.

Al contrario de lo que ocurría con la ilita, la clorita se concentra generalmente en las fracciones más gruesas (<20 μm), de forma que su proporción en la fracción <2 μm es muy reducida. En la serie de Yanguas (Figura 45) el porcentaje de clorita en ambas fracciones es bastante variable, llegando a constituir el 25 % de la fracción <20 μm correspondiente a los tramos más arenosos.

Se han determinado una serie de parámetros cristaloquímicos de estas cloritas a partir de los datos de **DRX** (Tabla 20). Se trata de cloritas trioctaédricas, como indica el valor medio del espaciado  $d_{060} = 1.552 \pm 0.003$  Å. Los valores del espaciado basal  $d_{001} = 14.059 \pm 0.04$  Å y del parámetro  $b_o = 9.311 \pm 0.02$  Å, han sido utilizados para calcular la composición de estas cloritas aplicando las relaciones propuestas por Albee (1962), Von Engelhardt (1942) y Kepezhinskas (1965). Los resultados obtenidos están expuestos en la Tabla 21. Como se puede observar, son cloritas muy ricas en Fe, en las que la relación Fe/(Fe+Mg) presenta un valor medio del 68 %. Siguiendo las especificaciones sugeridas por Nieto y Rodríguez Gallego (1982), la fórmula estructural media de las cloritas calculada respecto a 18 oxígenos es la siguiente:



En la serie de San Pedro Manrique la clorita es más abundante hacia la base de la columna. En la fracción <2 μm correspondiente a las muestras de la Unidad B aparece únicamente a nivel de indicios, aunque en la fracción <20 μm puede llegar a constituir el 20 % de los filosilicatos (Figura 46).

Los parámetros cristaloquímicos determinados a partir de los datos de **DRX** (Tabla 22) presentan pocas variaciones respecto a los de la columna de Yanguas. El espaciado basal

MUESTRAS	$d_{001}$	$d_{060}$	$b_0$
YAN-1	14.017	1.5470	9.9820
YAN-2	14.017	1.5470	9.2820
YAN-3	14.152	1.5499	9.2994
YAN-4	14.062	1.5522	9.3132
YAN-5	14.017	1.5541	9.3246
YAN-6	14.017	1.5537	9.3222
YAN-7	14.152	1.5537	9.3222
YAN-8	14.017	1.5527	9.3162
YAN-9	14.197	1.5511	9.3066
YAN-10	14.017	1.5532	9.3192
YAN-11	14.017	1.5532	9.3192
YAN-12	14.017	1.5532	9.9132
YAN-13	14.017	1.5532	9.3192
YAN-15	14.017	1.5537	9.3222
YAN-16	14.017	1.5524	9.3144
YAN-17	14.197	1.5522	9.3132
YAN-18	14.152	1.5541	9.3246
YAN-20	14.017	1.5518	9.3108
YAN-21	14.017	1.5499	9.2994
YAN-22	14.017	1.5508	9.3048
YAN-23	14.152	1.5524	9.3144
YAN-24	14.197	1.5524	9.3144
YAN-25	14.152	1.5534	9.3204
YAN-26	14.152	1.5499	9.2994
YAN-27	14.017	1.5488	9.2928
YAN-28	14.017	1.5513	9.3078
YAN-30	14.017	1.5508	9.3048
YAN-31	14.017	1.5522	9.3132

**Tabla 20.-** Parámetros cristaloquímicos de las cloritas pertenecientes al Conjunto Basal en la serie de Yanguas.

MUESTRA	Al <sup>IV</sup>	Al <sub>Tot</sub>	Al <sup>VI</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mg	F
YAN-2	1.951	3.593	1.641	2.214	2.144	54.92
YAN-3	1.513	2.629	1.116	2.836	2.049	58.77
YAN-4	1.869	3.271	1.403	3.329	1.269	69.59
YAN-5	2.058	3.593	1.535	3.736	0.729	77.38
YAN-6	2.052	3.593	1.541	3.650	0.809	76.11
YAN-7	1.570	2.629	1.059	3.650	1.291	70.78
YAN-8	2.037	3.593	1.556	3.436	1.008	72.95
YAN-9	1.370	2.307	0.937	3.093	1.970	70.79
YAN-10	2.044	3.593	1.548	3.543	0.909	74.53
YAN-13	2.044	3.593	1.548	3.543	0.909	74.53
YAN-16	2.032	3.593	1.560	3.371	1.068	71.99
YAN-17	1.386	2.307	0.921	3.329	1.751	64.26
YAN-18	1.576	2.629	1.053	3.736	1.212	72.05
YAN-20	2.023	3.593	1.569	3.243	1.188	70.10
YAN-21	1.995	3.593	1.598	2.836	1.566	64.09
YAN-22	2.008	3.593	1.584	3.029	1.387	66.94
YAN-23	1.550	2.629	1.078	3.371	1.550	66.67
YAN-25	1.565	2.629	1.063	3.586	1.351	69.83
YAN-26	1.513	2.629	1.116	2.836	2.049	58.77
YAN-27	1.978	3.593	1.614	2.600	1.786	60.62
YAN-28	2.016	3.593	1.577	3.136	1.287	68.52
YAN-30	2.008	3.593	1.584	3.029	1.387	66.94
YAN-31	2.029	3.593	1.563	3.329	1.108	71.37

Tabla 21.- Composiciones de las cloritas del Conjunto Basal en la serie de Yanguas, determinadas a partir de los datos de DRX. La F corresponde a la relación  $Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Mg)$ .

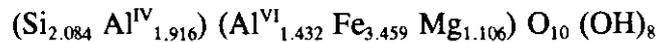
MUESTRAS	$d_{001}$	$d_{060}$	$b_0$
SPM-1	14.017	1.5546	9.3276
SPM-3	14.017	1.5546	9.3276
SPM-3A	14.017	1.5548	9.3288
SPM-4	14.017	1.5546	9.3276
SPM-5	14.062	1.5499	9.2994
SPM-5A	14.017	1.5546	9.3276
SPM-7	14.152	1.5522	9.3132
SPM-8	14.017	1.5527	9.3162
SPM-8A	14.152	1.5522	9.3132
SPM-9	14.017	1.5524	9.3144
SPM-10	14.017	1.5532	9.3192
SPM-11	14.062	1.5580	9.3480
SPM-12	14.152	1.5504	9.3024
SPM-14	14.017	1.5499	9.2994
SPM-17	14.243	1.5589	9.3534
SPM-18	14.152	1.5499	9.2994
SPM-19A	14.017	1.5589	9.3534
SPM-20	14.017	1.5580	9.3480
SPM-21	14.017	1.5494	9.2964
SPM-22	14.152	1.5522	9.3132
SPM-23	14.062	1.5537	9.3222
SPM-24	14.017	1.5522	9.3132
SPM-27	14.062	1.5494	9.2964

**Tabla 22.-** Parámetros cristaloquímicos de las cloritas pertenecientes al Conjunto Basal en la serie de San Pedro Manrique.

MUESTRA	Al <sup>IV</sup>	Al <sup>Tot</sup>	Al <sup>VI</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mg	F
SPM-1	2.065	3.592	1.527	3.842	0.629	78.95
SPM-3	2.065	3.592	1.527	3.842	0.629	78.95
SPM-3A	2.068	3.592	1.524	3.885	0.589	79.58
SPM-4	2.065	3.592	1.527	3.842	0.629	78.95
SPM-5	1.834	3.271	1.437	2.835	1.727	62.31
SPM-5A	2.065	3.592	1.527	3.842	0.629	78.95
SPM-7	1.547	2.628	1.081	3.328	1.590	66.04
SPM-8	2.036	3.592	1.555	3.435	1.008	72.94
SPM-8A	1.547	2.628	1.081	3.328	1.590	66.04
SPM-9	2.032	3.592	1.560	3.371	1.068	71.99
SPM-10	2.044	3.592	1.548	3.542	0.908	74.52
SPM-11	1.955	3.271	1.315	4.571	0.114	87.93
SPM-12	1.520	2.628	1.108	2.942	1.948	60.34
SPM-14	1.994	3.592	1.597	2.835	1.566	64.09
SPM-17	1.322	1.978	0.655	4.764	0.579	83.63
SPM-18	1.512	2.628	1.115	2.835	2.048	58.76
SPM-20	2.116	3.592	1.476	4.571	-	89.70
SPM-21	1.987	3.592	1.605	2.728	1.666	62.51
SPM-23	1.891	3.271	1.380	3.650	0.969	74.33
SPM-24	2.029	3.592	1.563	3.328	1.108	71.36
SPM-27	1.826	3.271	1.444	2.728	1.826	60.73

Tabla 23.- Composiciones de las cloritas del Conjunto Basal en la serie de San Pedro Manrique, calculadas a partir de los datos de DRX. La F equivale a la relación  $Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Mg)$ .

$d_{001} = 14.048 \pm 0.04$  Å es ligeramente menor, mientras que los valores medios correspondientes a  $d_{060}$  y al parámetro  $b_0$  equivalen a  $1.553 \pm 0.004$  Å y  $9.316 \pm 0.03$  Å respectivamente. En la Tabla 23 están expuestas las composiciones calculadas a partir de estos datos. La relación  $Fe/(Fe+Mg)$  es de nuevo bastante elevada, en torno al 71 % y la fórmula estructural media de estas cloritas puede expresarse como:



En la columna de Valdemadera la clorita está presente en un número más reducido de muestras y hay menos diferencias en la proporción de clorita entre las fracciones  $<20$  y  $<2$   $\mu m$  (Figura 47). Hacia la parte superior de este Conjunto Basal, en la Unidad C, las cloritas vuelven a aparecer como micronódulos policristalinos muy alterados, asociados a los tramos más arenosos.

En cuanto a los parámetros cristaloquímicos (Tabla 24), el valor medio del espaciado basal  $d_{001} = 14.067 \pm 0.03$  Å es algo más elevado que en las otras dos series, mientras que el espaciado  $d_{060} = 1.551 \pm 0.003$  Å y el parámetro  $b_0 = 9.308 \pm 0.02$  Å presentan valores ligeramente inferiores. Las composiciones determinadas a partir de los datos de DRX están expuestas en la Tabla 25. La relación  $Fe/(Fe+Mg)$  es menor que la encontrada en las muestras de Yanguas y San Pedro Manrique, con un valor próximo al 66 %. La fórmula estructural media para las cloritas de la serie de Valdemadera es la siguiente:



Una de las características más importantes de estas cloritas es el hecho de que todas corresponden al politipo  $II_b$ , utilizando las reflexiones diagnóstico sugeridas por Bailey (1980).

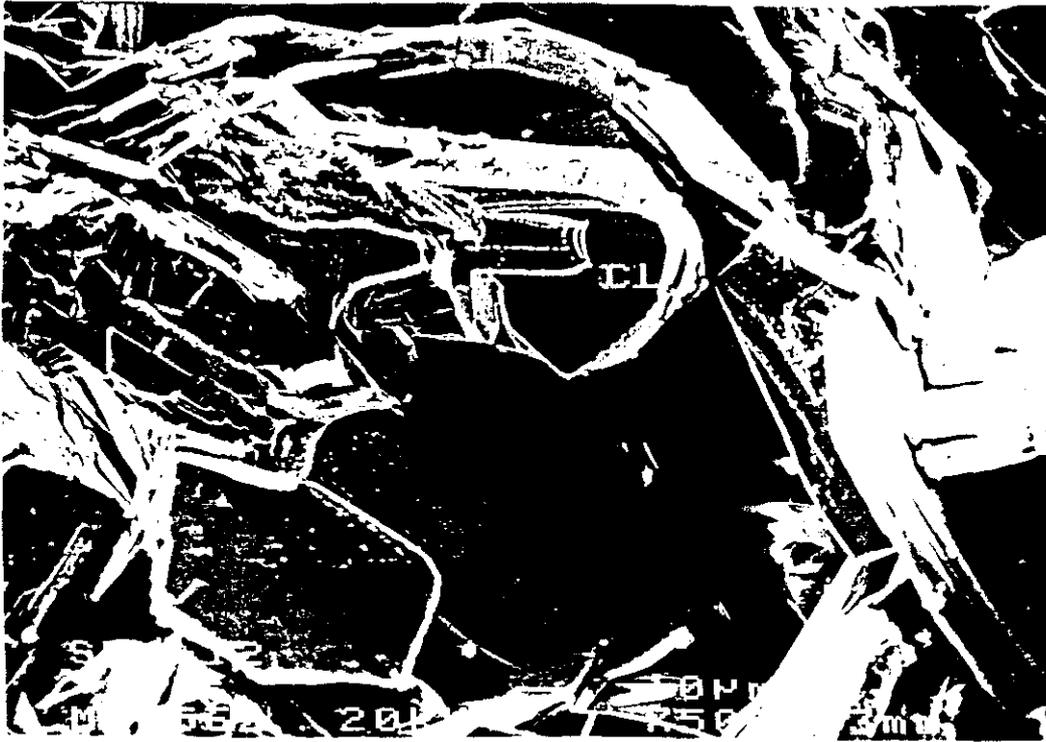
El estudio mediante **microscopía electrónica de barrido (SEM)** en muestras seleccionadas de las tres series indica que las cloritas se presentan como placas de tamaño relativamente grande ( $>40$   $\mu m$ ), en algunos casos apiladas de forma más o menos ordenada.



Figura 64.- Placas de clorita dispuestas según una marcada orientación en la muestra SPM-22 (Conjunto Basal), reconocidas durante el estudio mediante SEM.



Figura 65.- Intercrecimiento de cristales de clorita pertenecientes a la muestra SPM-19 (Conjunto Basal), reconocido durante el estudio mediante SEM.



**Figura 66.-** En las placas de clorita de mayor tamaño se observan abundantes concreciones de óxidos de Fe (muestra SPM-12; estudio mediante SEM).

La orientación de las placas no coincide en general con la observada en el conjunto de la muestra (Figura 64). Hay frecuentes intercrecimientos entre los cristales de clorita (Figura 65). En otros casos la clorita puede aparecer como grandes placas ( $> 100 \mu\text{m}$ ) aisladas en cuya superficie se observan abundantes concreciones de óxidos de Fe, sin una relación bien definida con el resto de los filosilicatos. (Figura 66).

La caracterización de estas cloritas se ha completado mediante el estudio por TEM/EDAX. En la Tabla 26 se presentan los resultados de los análisis realizados en muestras seleccionadas de las tres columnas. Como se puede observar, se trata de cloritas ricas en Fe, en las que la relación  $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$  presenta un valor medio de 0.77. En algunos

de estos análisis de cloritas se ha detectado una pequeña proporción de K, cuya presencia puede ser debida a contaminación con cristales de mica que pudieran quedar por encima o por debajo del cristal de clorita. Otra posible explicación es que estas cloritas sean el resultado de un proceso de cloritización progresiva de otros filosilicatos (ilita o ilita/esmectita), en cuyo caso el K podría corresponder a restos de niveles de ilita remanentes entre las capas de clorita. Estas hipótesis serán analizadas en profundidad en la discusión de resultados.

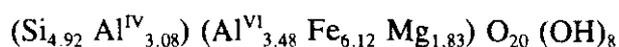
MUESTRA	$d_{001}$	$d_{060}$	$b_0$
VDM-1A	13.884	1.5513	9.3078
VDM-1B	14.062	1.5532	9.3192
VDM-1C	14.017	1.5499	9.2994
VDM-1E	14.017	1.5546	9.3276
VDM-1F	14.152	1.5546	9.3276
VDM-7	14.017	1.5499	9.2994
VDM-10	14.017	1.5494	9.2964
VDM-12	14.017	1.5475	9.2850
VDM-15	14.152	1.5546	9.3276
VDM-16	14.107	1.5522	9.3132
VDM-17	13.884	1.5499	9.2994
VDM-19	14.017	1.5508	9.3048
VDM-21	14.243	1.5527	9.3162
VDM-22	14.152	1.5499	9.2994
VDM-24	14.062	1.5499	9.2994
VDM-25	14.062	1.5532	9.3192

**Tabla 24.-** Parámetros cristaloquímicos de las cloritas correspondientes al Conjunto Basal en la serie de Valdemadera.

La Figura 67 corresponde a la representación gráfica de estas cloritas en el diagrama Al-Fe-Mg. La mayoría de las cloritas presentan una composición muy uniforme, con altos contenidos en Fe y Al y una proporción de Mg bastante baja.

Por otro lado, si proyectamos la proporción de  $Al^{IV}$  frente a la relación  $Fe/(Fe+Mg)$ , la mayoría de las cloritas analizadas quedan dentro del campo definido por Curtis et al. (1985) para cloritas metamórficas, correspondientes al politipo Iib (Figura 68).

En la Tabla 27 se presentan las fórmulas estructurales de estas cloritas, calculadas respecto a 28 átomos de oxígeno. Su composición media puede ser expresada como sigue:



De acuerdo con la clasificación propuesta por Wiewióra y Weiss (1990), estas cloritas pueden clasificarse como ortocloritas de tipo chamosítico.

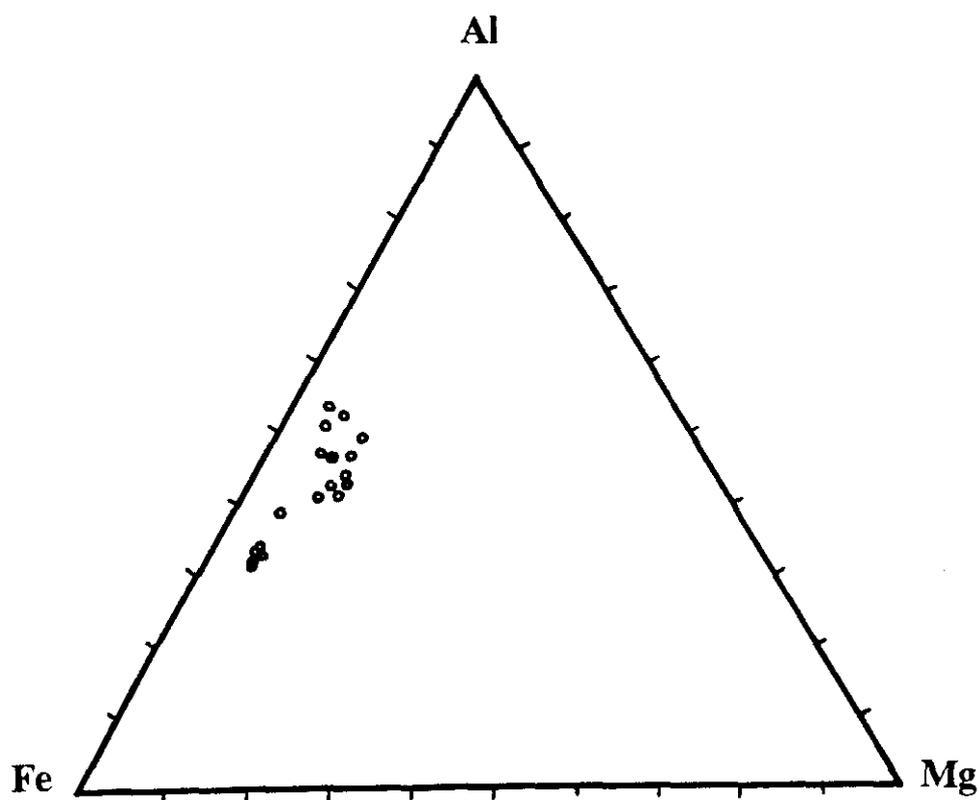
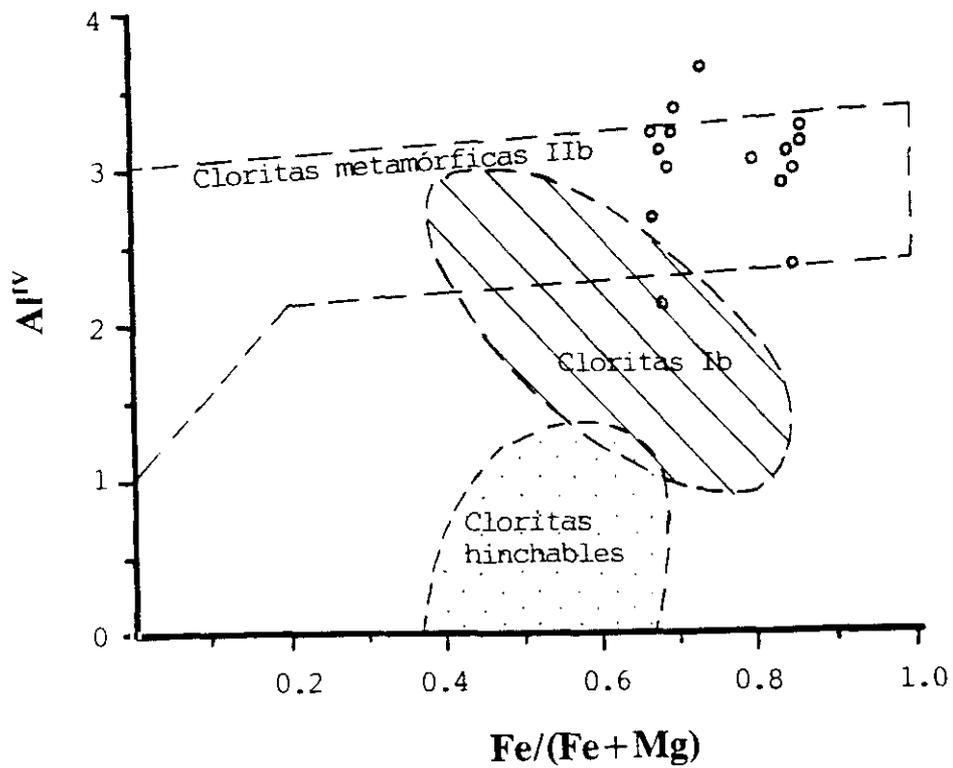


Figura 67.- Representación gráfica de las composiciones de las cloritas del Conjunto Basal, determinadas mediante EDAX, en el diagrama Al-Fe-Mg.

Como se ha indicado anteriormente, distintos autores han apuntado la relación de dependencia que existe entre la cantidad de  $Al^{IV}$  en posiciones tetraédricas en las cloritas y su temperatura de formación (Cathelineau y Nieva, 1985; Cathelineau, 1988; entre otros). Aunque posteriormente se discutirán las importantes limitaciones de dicho parámetro como geotermómetro, en la Tabla 28 se presentan las temperaturas estimadas en muestras seleccionadas en las tres series donde está representado el Conjunto Basal, a partir de la ecuación propuesta por Kanidriotis y MacLean (1987) para cloritas ricas en Al.

Muestra	$Al^{IV}$	$Al^{Tot}$	$Al^{VI}$	$Fe^{2+}$	Mg	F
VDM-1A	2.490	4.542	2.051	3.135	0.812	73.76
VDM-1B	1.883	3.271	1.387	3.542	1.069	72.75
VDM-1C	1.994	3.592	1.597	2.835	1.566	64.09
VDM-1E	2.065	3.592	1.527	3.842	0.629	78.95
VDM-1F	1.583	2.628	1.045	3.842	1.111	73.62
VDM-7	1.994	3.592	1.597	2.835	1.566	64.09
VDM-10	1.987	3.592	1.605	2.728	1.666	62.51
VDM-12	1.958	3.592	1.633	2.321	2.044	56.50
VDM-15	1.583	2.628	1.045	3.842	1.111	73.62
VDM-16	1.735	2.950	1.242	3.328	1.429	67.81
VDM-17	2.469	4.542	2.072	2.835	1.091	69.34
VDM-19	2.008	3.592	1.584	3.028	1.381	66.94
VDM-21	1.229	1.978	0.748	3.435	1.815	64.03
VDM-22	1.512	2.628	1.115	2.835	2.048	58.76
VDM-24	1.834	3.271	1.437	2.835	1.727	62.31
VDM-25	1.883	3.271	1.387	3.542	1.069	72.75

**Tabla 25.-** Composiciones de las cloritas correspondientes al Conjunto Basal en la secuencia de Valdemadera, calculadas a partir de los datos de DRX. La F corresponde a la relación  $Fe^{2+}/(Fe^{2+} + Mg)$ .



**Figura 68.-** Representación gráfica de las composiciones de las cloritas del Conjunto Basal (círculos blancos), determinadas mediante EDAX, en el diagrama Al<sup>IV</sup>-Fe/(Fe+Mg), propuesto por Curtis et al. (1985).

MUESTRA	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	K <sub>2</sub> O	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
M-24	31.79	28.52	30.40	7.88	1.41	-	-	-
M-31	26.38	34.85	33.47	4.59	0.70	-	-	-
M-33	24.79	31.17	35.29	8.75	-	-	-	-
M-35	26.48	30.85	33.65	8.55	0.46	-	-	-
M-37	26.18	33.85	31.28	8.13	0.56	-	-	-
M-38	24.13	31.78	35.66	8.44	-	-	-	-
M-39	25.46	32.28	33.23	9.03	-	-	-	-
M-51	21.97	35.11	35.48	7.24	0.20	-	-	-
M-52	29.29	34.42	27.49	7.54	1.27	-	-	-
M-91	23.55	25.35	46.45	4.22	0.44	-	-	-
M-92	23.84	24.66	46.62	4.67	0.20	-	-	-
M-95	23.06	25.24	46.48	4.09	-	0.76	-	-
M-98	29.39	26.91	38.20	3.76	1.20	-	0.55	-
M-100	24.81	25.14	45.16	4.56	0.34	-	-	-
M-103	24.85	24.51	45.52	4.73	0.40	-	-	-

Tabla 26.- Composiciones de las cloritas del Conjunto Basal, obtenidas mediante EDAX y expresadas como porcentaje en peso de óxidos.

MUESTRA	Si	Al <sup>IV</sup>	Al <sup>VI</sup>	Fe	Mg	K	Mn	Cr	Ti
M-24	5.854	2.146	4.043	4.680	2.162	0.332	-	-	-
M-31	4.936	3.064	4.621	5.237	1.281	0.166	-	-	-
M-33	4.714	3.286	3.701	5.611	2.481	-	-	-	-
M-35	4.987	3.013	3.834	5.299	2.401	0.111	-	-	-
M-37	4.859	3.141	4.265	4.857	2.250	0.133	-	-	-
M-38	4.601	3.399	3.743	5.686	2.398	-	-	-	-
M-39	4.776	3.224	3.914	5.214	2.526	-	-	-	-
M-51	4.196	3.804	4.100	5.667	2.060	0.049	-	-	-
M-52	5.309	2.691	4.663	4.167	2.037	0.294	-	-	-
M-91	4.801	3.199	2.892	7.921	1.282	0.114	-	-	-
M-92	4.859	3.141	2.784	7.948	1.420	0.052	-	-	-
M-95	4.710	3.290	2.787	8.005	1.246	-	0.107	-	-
M-98	5.663	2.337	3.774	6.156	1.079	0.294	-	0.084	-
M-100	4.997	3.003	2.966	7.608	1.369	0.074	-	-	-
M-103	5.027	2.973	2.871	7.702	1.425	0.104	-	-	-

Tabla 27.- Fórmulas estructurales de las cloritas del Conjunto Basal, calculadas en base a 28 átomos de oxígeno.

**Tabla 28.-** Estimación de la temperatura de formación de las cloritas del Conjunto Basal, a partir de las relaciones propuestas por Kanidriotis y MacLean (1987).

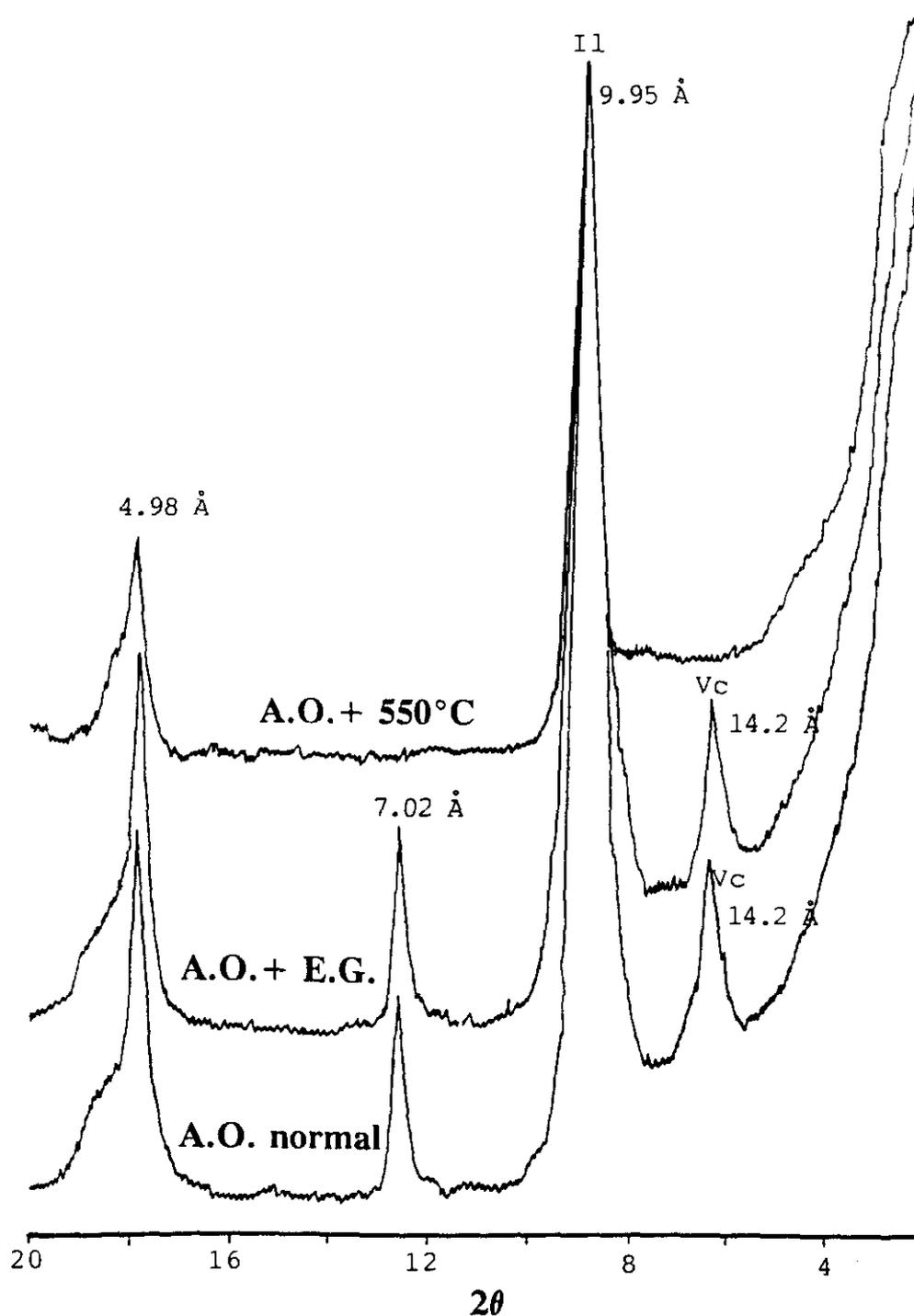
MUESTRA	Al <sup>IV</sup>	Fe/(Fe+Mg)	Al <sup>IV</sup> <sub>c</sub>	T(°C)
YAN-3	3.02	0.69	3.50	389°C
SPM-12	3.04	0.60	3.46	385°C
VDM-15	3.16	0.77	3.69	409°C

#### **-PARAGONITA E INTERESTRATIFICADO MOSCOVITA/PARAGONITA:**

La paragonita y el interestratificado moscovita/paragonita están presentes en la mayoría de las muestras de este Conjunto Basal en las tres series. Ambas fases han sido detectadas fundamentalmente mediante el estudio por difracción de rayos-X. La reflexión 001 de la paragonita a 9.6 Å únicamente es identificable en un número muy reducido de muestras, ya que solapa con la reflexión 002 a 9.92 Å de la illita. Sin embargo, las reflexiones 002 a 4.8 Å y 003 a 3.21 Å sí son fácilmente diferenciables de las reflexiones 004 y 006 de la illita a 5 Å y a 3.32 Å respectivamente.

Un problema similar ocurre con el interestratificado moscovita/paragonita, cuyas reflexiones a 9.8 Å y 4.9 Å solapan con las reflexiones de la illita. Su identificación precisa se realiza sobre la reflexión a 3.25 Å, claramente distinguible de las reflexiones a 3.32 Å y 3.21 Å de la illita y paragonita respectivamente.

La proporción de ambas fases es bastante variable a lo largo de las tres series, llegando a alcanzar el 50 % del conjunto de los filosilicatos en algunas muestras. En la serie de Yanguas, el porcentaje de paragonita e interestratificado moscovita/paragonita disminuye sensiblemente en la fracción <2 μm, donde a pesar de ello se pueden reconocer diferencias significativas entre las distintas muestras. En las columnas de San Pedro Manrique y Valdemadera no hay demasiadas variaciones en la proporción de ambas fases entre las dos fracciones. Por otro lado, no se observa una variación uniforme en la vertical en ninguna de las tres series estudiadas.



**Figura 69.-** Difractogramas correspondientes a los agregados orientados (normal, E.G. y 550°C) de la fracción  $< 2 \mu\text{m}</math> de la muestra SPM-26, rica en materia orgánica, en la que la fase estable a 14 Å es la vermiculita. Il=Ilita; Vc=Vermiculita.$

**- VERMICULITA:**

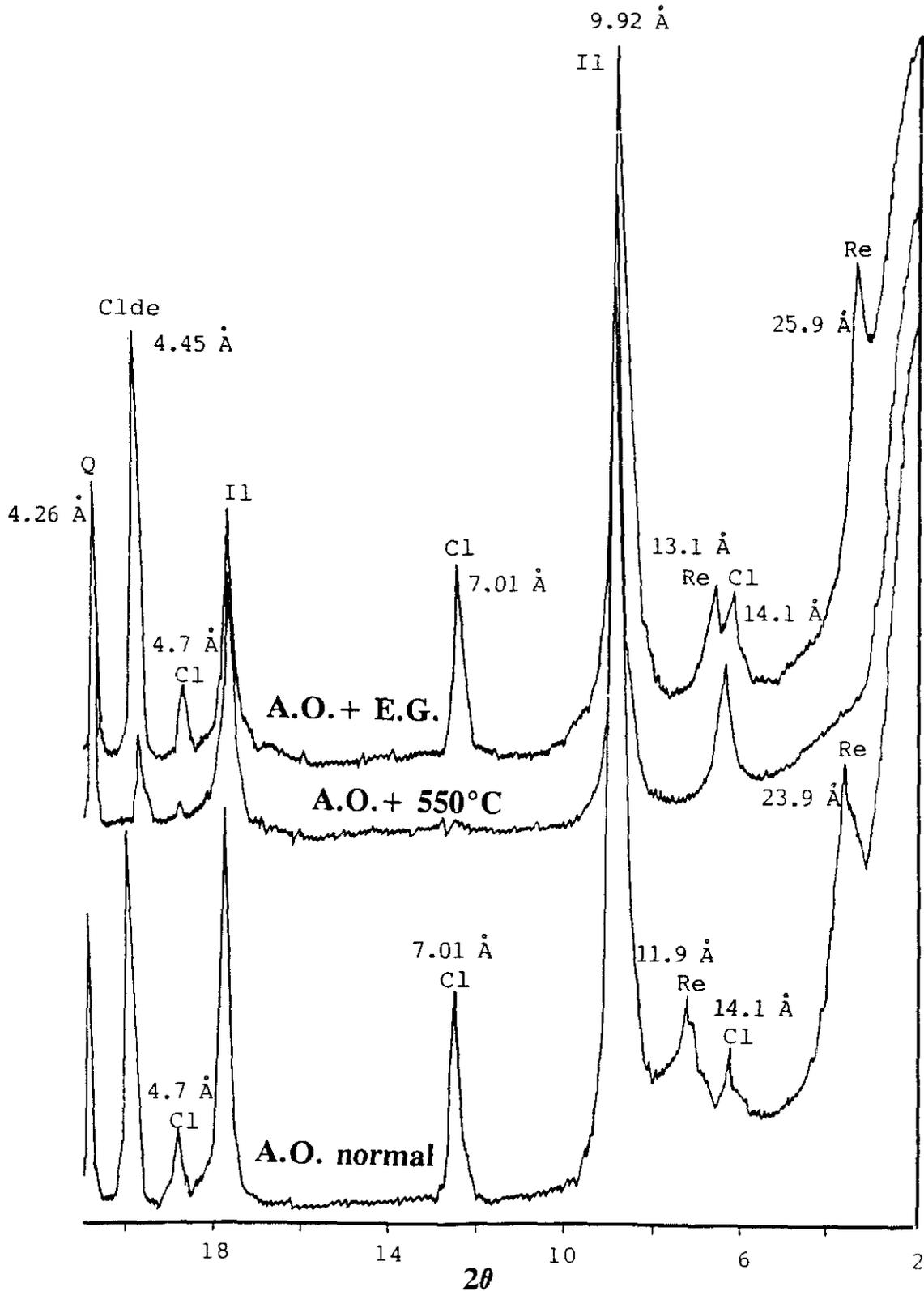
Como ya se ha indicado anteriormente, la vermiculita es la fase de 14 Å estable en aquellas muestras que presentan una elevada proporción de materia orgánica carbonizada. Esta fase ha sido detectada en el estudio por **DRX**, a partir del tratamiento térmico y de la solvatación con etilenglicol (Figura 69).

Los motivos por los que la vermiculita está presente en estas muestras serán discutidos posteriormente, aunque podemos apuntar una posible relación con el carácter hidrófobo de la materia orgánica, que actuaría como un aislante eficaz frente a los fluidos que pudiesen circular por estos materiales.

**- RECTORITA (INTERESTRATIFICADO REGULAR ILITA/ESMECTITA)  
(10Å/14 Å):**

En un número reducido de muestras correspondientes a la Unidad C en la serie de Valdemadera, se ha detectado la presencia de un interestratificado regular ilita/beidellita (rectorita) a partir del estudio mediante **DRX** fundamentalmente. En algunas muestras llega a constituir el 40 % de los filosilicatos, aunque en la mayoría de los casos no sobrepase el 10%.

Este interestratificado aparece en este Conjunto Basal asociado siempre con ilita, cuarzo y hematites y puede presentarse también junto con clorita, cloritoide, o con ambas fases (Figura 70).



**Figura 70.-** a) Difractogramas correspondientes a los agregados orientados (normal, E.G. y 550°C) de la fracción  $<20 \mu\text{m}$  en la muestra VDM-27 y b) en la VDM-11. Il=Ilita; Cl=Clorita; Q=Cuarzo; Clde=Cloritoide; Re=Rectorita.

#### **4.2.2.- UNIDAD D:**

La Unidad D es la más extensiva en el conjunto de la Cuenca de los Cameros, de forma que está representada en las cuatro columnas estudiadas en este trabajo, desde el sector oriental hasta el occidental (Figura 44).

En el sector occidental de la cuenca, al que corresponde la serie de San Andrés, únicamente está representada esta Unidad D, que apoya de forma discordante sobre el techo del Grupo Oncala. Desde el punto de vista sedimentológico, esta serie comienza con unos bancos de microconglomerados, por encima de los cuales encontramos una alternancia de lutitas y areniscas (Figura 71).

En las columnas de Yanguas, San Pedro Manrique y Valdemadera, la Unidad apoya sobre el techo de la Unidad C y está constituida fundamentalmente por lutitas con intercalaciones de niveles de arenisca de bastante extensión lateral (Figuras 45, 46 y 47).

Desde el punto de vista mineralógico, la Unidad D presenta una mayor variedad composicional que el Conjunto Basal, principalmente si consideramos las asociaciones de minerales de la arcilla. En las Figuras 45, 46, 47 y 71 se presentan las columnas de variación, tanto para la mineralogía global (polvo  $< 53 \mu\text{m}$ ) como para la mineralogía de arcillas (fracciones  $< 20 \mu\text{m}$  y  $< 2 \mu\text{m}$ ).

##### **4.2.2.1.- MINERALOGIA GLOBAL:**

La composición mineralógica global de las lutitas y lutitas arenosas correspondientes a la Unidad D está constituida por filosilicatos, cuarzo, plagioclasa, hematites y en algunas muestras, pequeñas cantidades de rutilo, materia orgánica carbonizada y calcita. En un número muy reducido de muestras pertenecientes a la serie de Valdemadera encontramos una pequeña proporción de cloritoide.

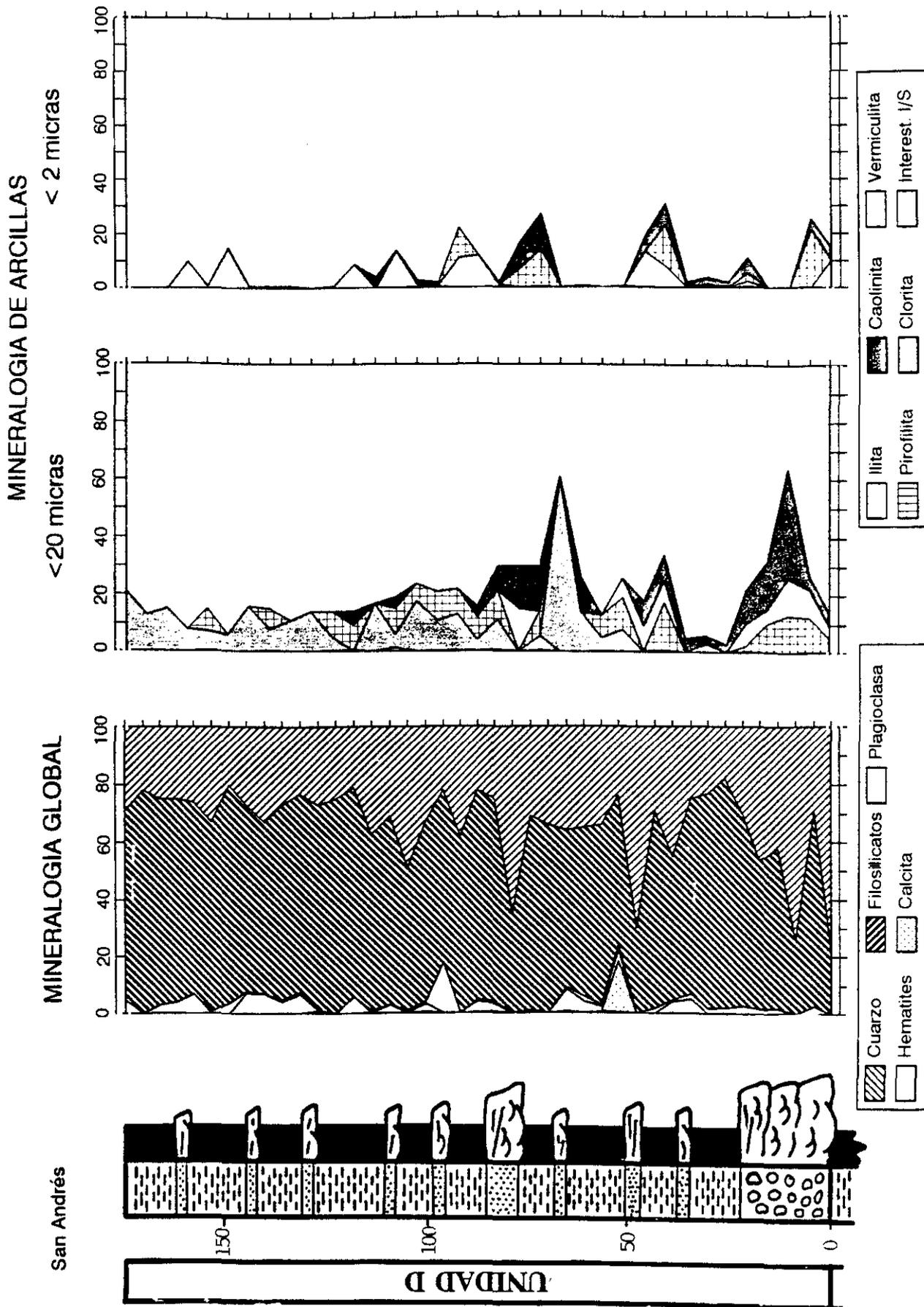


Figura 71.- Evolución de la composición mineralógica global, así como de las fracciones <20  $\mu\text{m}$  y <2  $\mu\text{m}$ , frente a la columna estratigráfica sintética elaborada para la serie de San Andrés.

granos subredondeados de pequeño tamaño ( $<0.4$  mm), que en general están muy alterados. En la mayoría de las muestras lutíticas únicamente es distinguible mediante **DRX**.

**- OTRAS FASES MINERALES:**

Además de cuarzo y plagioclasa, estas muestras presentan cantidades variables de hematites, rutilo, materia orgánica carbonizada y calcita.



**Figura 72.-** Macla "en codo" característica del rutilo, en la muestra SPM-33 (Unidad D), reconocida durante el estudio mediante SEM.

**- CUARZO:**

El cuarzo está presente en todas las muestras de la Unidad D, aunque su proporción varía sensiblemente entre las distintas series estratigráficas. Es el componente mayoritario en los microconglomerados que afloran en la base de la columna de San Andrés, donde se presenta como granos subredondeados, con un diámetro medio aproximado de 5 mm.

El cuarzo también es el mineral más abundante en las areniscas que aparecen intercaladas entre los paquetes lutíticos de esta Unidad D en distintos puntos de la cuenca. En estas areniscas se presenta como granos subredondeados de pequeño tamaño (< 1 mm), en los que ocasionalmente se reconoce extinción ondulante. Están unidos por un cemento silíceo y en algunas muestras se observa la presencia entre estos granos de micas detríticas y de óxidos de Fe.

En las muestras lutíticas hay asimismo una proporción variable de granos de cuarzo de pequeño tamaño (< 0.2 mm) incluidos entre los filosilicatos. Como puede observarse en la Figura 71, el porcentaje de cuarzo en las muestras de San Andrés es muy variable, llegando a alcanzar el 55 % en las lutitas más arenosas, aunque en general no supera el 30 %. En las series de Yanguas y San Pedro Manrique (Figuras 45 y 46), las muestras de la Unidad D presentan una proporción de cuarzo bastante uniforme, con un valor medio aproximado del 15 %. El porcentaje de cuarzo disminuye sensiblemente en las muestras de la Unidad D en Valdemadera, de modo que en la mayoría de los casos no supera el 5 % (Figura 47).

**- PLAGIOCLASA:**

La plagioclasa está presente en la mayoría de las muestras estudiadas en una proporción muy reducida. En la serie de San Andrés aparece únicamente en algunas muestras a nivel de indicios, aunque puede llegar a constituir el 10 % de la composición mineralógica global (Figura 71). En las columnas de Yanguas, San Pedro Manrique y Valdemadera, la plagioclasa se presenta en todas las muestras con un porcentaje medio del 5 %. Se trata de

**- Hematites:**

En la mayoría de las muestras pertenecientes a la Unidad D se ha detectado la presencia de una pequeña proporción de hematites, fundamentalmente a partir del estudio por **DRX** y **TEM**. En las series de San Andrés y San Pedro Manrique (Figuras 71 y 46) está presente en un elevado número de muestras. Sin embargo, en las series de Yanguas y de Valdemadera (Figuras 45 y 47) aparece sólo a nivel de indicios.

**- Rutilo:**

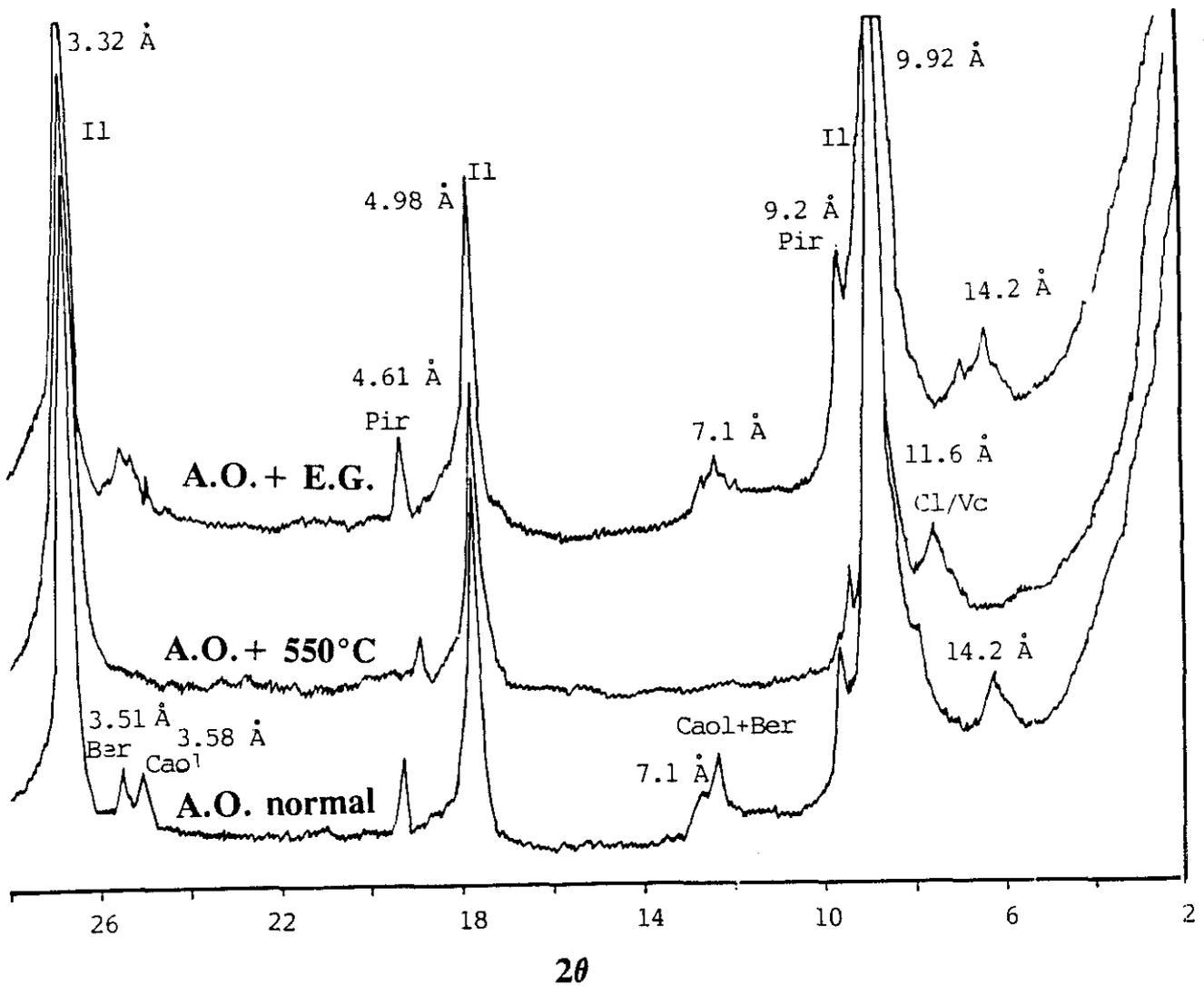
El rutilo únicamente ha sido identificado a partir del estudio mediante microscopía electrónica de transmisión (**TEM**), al igual que ocurría en el Conjunto Basal. Se presenta como cristales aciculares de pequeño tamaño y en algunas muestras se llega a reconocer la macla en codo característica de este mineral (Figura 40).

**- Calcita:**

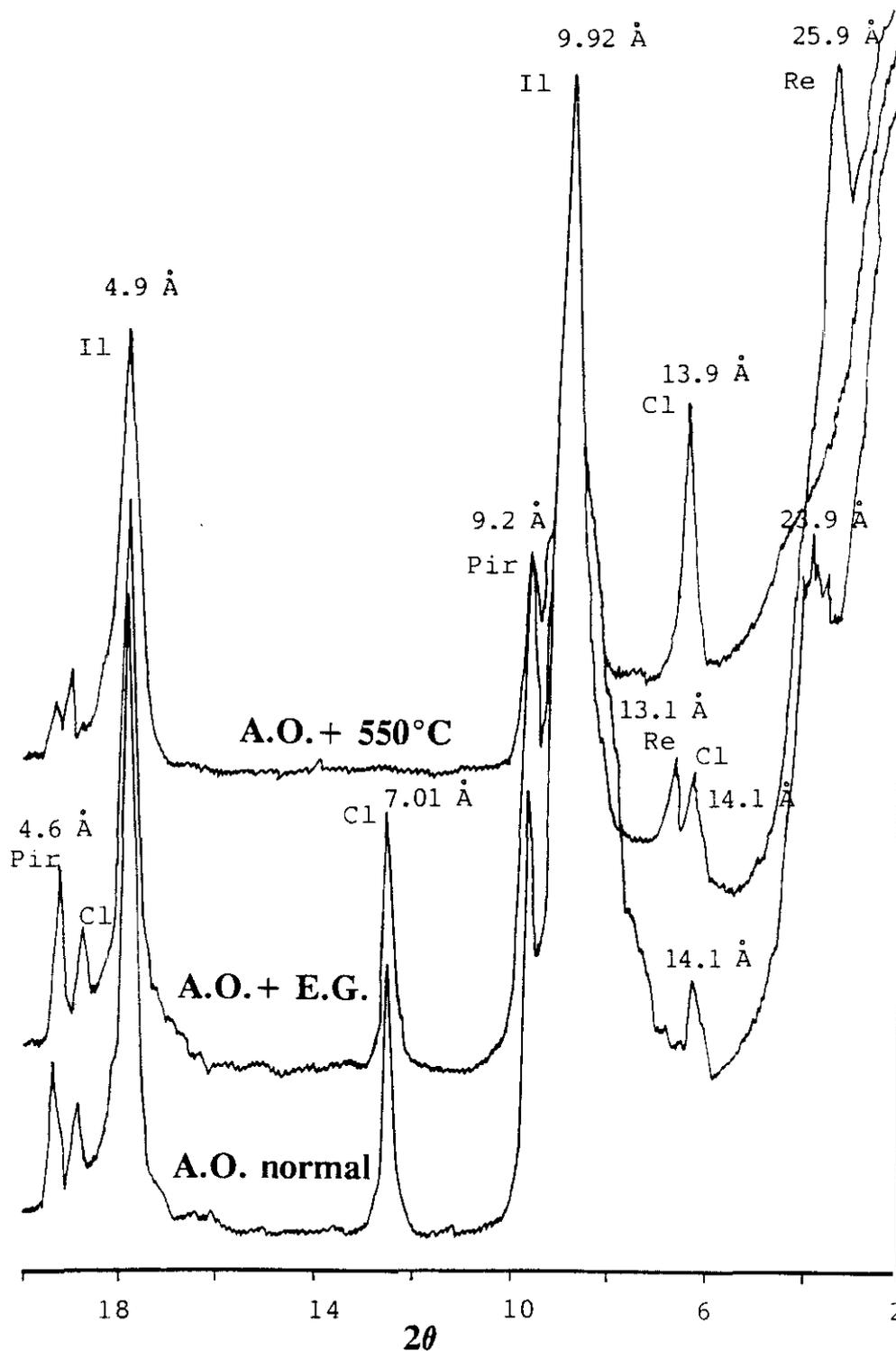
La calcita aparece en un número muy reducido de muestras pertenecientes a la serie de San Andrés, en las que su proporción no supera en ningún caso el 20 %. En el resto de las series está presente, esporádicamente, a nivel de indicios.

**4.2.2.2.- MINERALOGIA DE ARCILLAS:**

De igual modo que en el Conjunto Basal, se ha determinado la composición mineralógica de las fracciones  $<20 \mu\text{m}$  y  $<2 \mu\text{m}$  en todas las muestras pertenecientes a la Unidad D, mediante el estudio por **DRX**, **microscopía de luz transmitida**, **SEM** y **TEM/EDAX**.



**Figura 73.-** Difractogramas correspondientes a los agregados orientados (normal, E.G. y 550°C) de la fracción  $<2 \mu\text{m}$  en la muestra PSA-11, que presenta la asociación de minerales de la arcilla más característica para las muestras de la Unidad D en el borde occidental de la cuenca. Il=Ilita; Cl=Clorita; Cl/Vc=Interestratificado clorita/vermiculita; Cao=Caolinita; Pir=Pirofilita; Cao=Caolinita.



**Figura 74.-** Difractogramas correspondientes a los agregados orientados (normal, E.G. y 550°C) de la fracción  $<2 \mu\text{m}</math> en la muestra SPM-34, que presenta la asociación de minerales de la arcilla más característica para las muestras de la Unidad D en la serie de San Pedro Manrique. *Il*=Ilita; *Cl*=Clorita; *Re*=Rectorita; *Pir*=Pirofilita.$

En el borde occidental de la cuenca, donde está situada la columna de San Andrés, la asociación de minerales de la arcilla está constituida por illita, proporciones variables de pirofilita, caolinita, bertierina (clorita a 7 Å), vermiculita e interstratificados irregulares illita/esmectita (10 Å/14 Å) y clorita/vermiculita (14 Å/14 Å) (Figura 73).

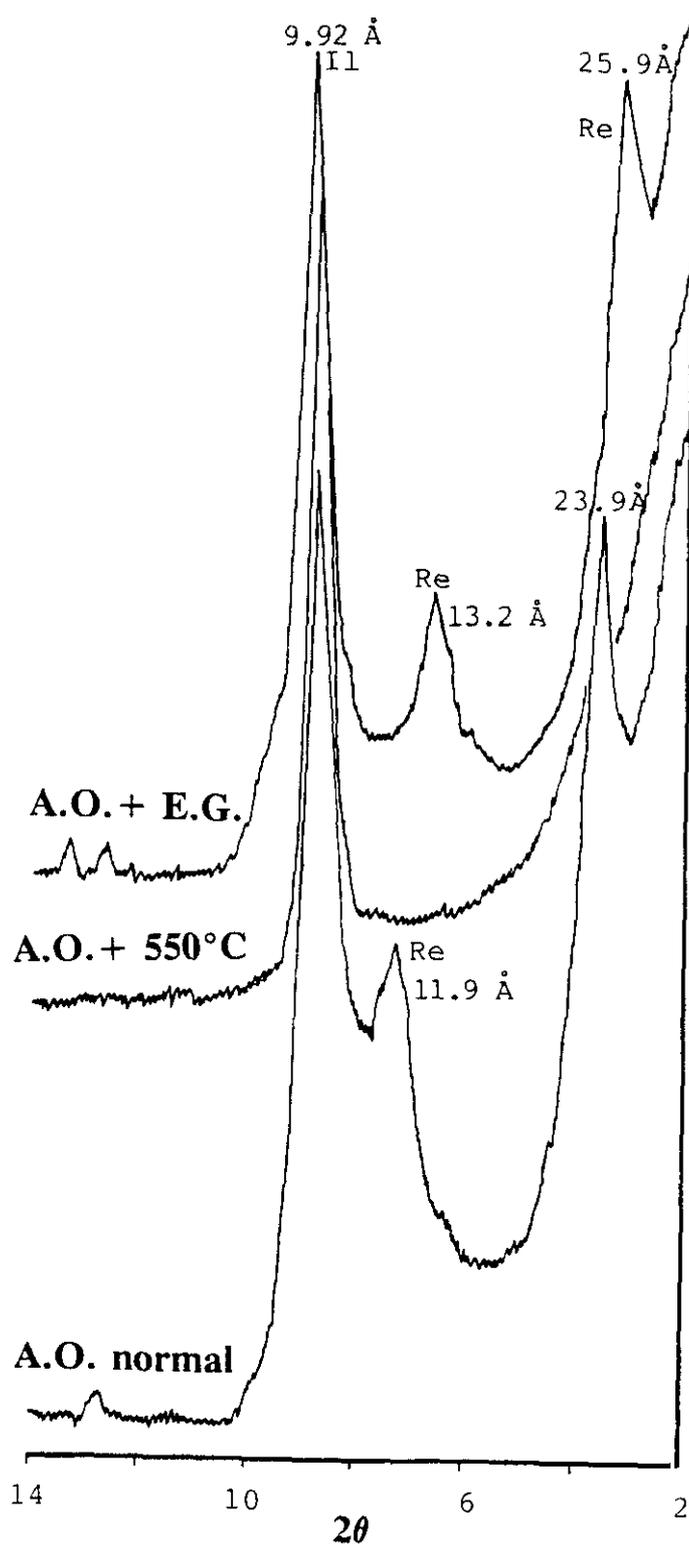
Hacia la parte central de la cuenca hay variaciones significativas. En la columna de Yanguas encontramos illita, clorita, e indicios de paragonita y de interstratificado moscovita/paragonita. En la serie de San Pedro Manrique la Unidad D supone un cambio brusco en la composición mineralógica respecto al Conjunto Basal, marcado por la desaparición de cloritoide y por la presencia de pirofilita, rectorita y una clorita de composición más alumínica, junto con la illita (Figura 74).

En la parte oriental de la cuenca (columna de Valdemadera) encontramos en algunas muestras illita, clorita, interstratificado moscovita/paragonita y paragonita, mientras que en otras se ha detectado también la presencia de rectorita (interstratificado regular 10 Å/14 Å) (Figura 75).

#### - **ILLITA:**

La illita es el componente mayoritario en las muestras pertenecientes a la Unidad D. En la fracción  $< 20 \mu\text{m}$  el porcentaje de este mineral varía entre el 35 y el 90 %, con un valor medio del 70 %. En la fracción  $< 2 \mu\text{m}$  su proporción aumenta para la mayoría de las muestras, de forma que en algunos casos llega a constituir el 100 % de los filosilicatos (Figuras 45, 46, 47 y 71). En las fracciones más gruesas hay una pequeña proporción de micas detríticas, igual que ocurría en el Conjunto Basal, detectadas fundamentalmente mediante el estudio óptico.

Se han determinado una serie de parámetros cristaloquímicos de estas illitas a partir de los datos de DRX. En la columna de San Andrés (Tabla 29), el valor medio del espaciado basal  $d_{002} = 9.95 \pm 0.03 \text{ \AA}$ , lo cual indica, según la relaciones propuestas por Guidotti et al. (1992), que el grado de paragonitización no es muy elevado, con un valor próximo a 0.2



**Figura 75.-** Difractogramas correspondientes a los agregados orientados (normal, E.G. y Il = *Illita*, *Re* = *Rectorita*.

MUESTRA	$d_{002}$	$d_{331,666}$	$b_c$
PSA-2	9.905	1.4964	8.9788
PSA-4	10.040	1.4977	8.9862
PSA-6	9.927	1.4977	8.9862
PSA-7	9.927	1.4977	8.9862
PSA-8	9.927	1.4977	8.9862
PSA-9	9.949	1.4968	8.9808
PSA-10	9.927	1.4964	8.9788
PSA-11	9.927	1.4964	8.9788
PSA-12	10.109	1.4977	8.9862
PSA-13	9.927	1.4988	8.9928
PSA-14	10.040	1.4981	8.9886
PSA-15	9.839	1.4994	8.9964
PSA-16	9.860	1.4977	8.9862
PSA-17	9.927	1.4981	8.9886
PSA-17A	9.994	1.4986	8.9916
PSA-19	9.927	1.4977	8.9862
PSA-20	10.107	1.4977	8.9862
PSA-21	9.927	1.4999	8.9994
PSA-22	10.040	1.4988	8.9928
PSA-23	9.994	1.4977	8.9862
PSA-24	9.949	1.4966	8.9796
PSA-25	9.927	1.4977	8.9862
PSA-26	9.927	1.4977	8.9862
PSA-27	9.883	1.4977	8.9862
PSA-28	9.927	1.4977	8.9862
PSA-29	9.927	1.4968	8.9808
PSA-30	9.927	1.4962	8.9772
PSA-31	9.927	1.4988	8.9928
PSA-32	9.927	1.4977	8.9862
PSA-33	10.017	1.4961	8.9766
PSA-34	9.905	1.4977	8.9862
PSA-35	9.983	1.4999	8.9994
PSA-36	10.040	1.4977	8.9862
PSA-37	9.905	1.4962	8.9772
PSA-38	9.927	1.4962	8.9772
PSA-39	9.949	1.4977	8.9862

Tabla 29.- Parámetros cristaloquímicos correspondientes a las ilitas de la Unidad D en la serie de San Andrés.

(Figura 51). El espaciado  $d_{331,060} = 1.499 \pm 0.004$  Å indica que son de naturaleza dioctaédrica. El valor medio del parámetro  $b_o$  equivale a  $8.988 \pm 0.02$  Å, de forma que teniendo en cuenta el valor del espaciado basal  $d_{002}$  y aplicando la relación de Guidotti et al. (1992), el valor de  $\Sigma(\text{Fe}_{\text{Total}} + \text{Mg})$  es aproximadamente 0.1 (Figura 51).

**Tabla 30.-** Parámetros cristaloquímicos correspondientes a las ilitas de la Unidad D en la serie de Yanguas.

MUESTRA	$d_{002}$	$d_{331,060}$	$b_o$
YAN-32	9.927	1.4977	8.9862
YAN-33	9.927	1.4988	8.9928
YAN-34	9.927	1.4972	8.9832
YAN-35	9.927	1.4972	8.9832
YAN-36	9.905	1.4966	8.9796
YAN-37	9.927	1.4966	8.9796
YAN-38	9.927	1.4986	8.9916
YAN-39	9.905	1.4971	8.9826
YAN-40	9.927	1.4971	8.9826
YAN-41	9.905	1.4988	8.9928

Las ilitas correspondientes a la Unidad D en la serie de Yanguas (Tabla 30) presentan un espaciado basal  $d_{002} = 9.92 \pm 0.03$  Å luego el grado de paragonitización es más elevado que en el borde occidental, con un valor próximo a 0.27 (Figura 51). El espaciado  $d_{331,060}$  y el parámetro  $b_o$  equivalen a  $1.498 \pm 0.003$  Å y  $8.986 \pm 0.02$  Å respectivamente, lo que indica que el contenido en  $\Sigma(\text{Fe}_{\text{Total}} + \text{Mg})$  es más elevado que en la serie anterior, con un valor de 0.15 (Figura 51).

Si continuamos hacia el este, en la columna de San Pedro Manrique (Figura 9), el espaciado basal  $d_{002}$  de las ilitas en la Unidad D es algo mayor, con un valor de  $9.93 \pm 0.03$  Å, lo que implica un grado de paragonitización de 0.25 (Figura 51), ligeramente menor que

en la serie de Yanguas. Los valores medios para el espaciado  $d_{331,060}$  y el parámetro  $b_o$  son  $1.497 \pm 0.004 \text{ \AA}$  y  $8.984 \pm 0.02 \text{ \AA}$  (Tabla 31). El contenido en  $\Sigma(\text{Mg} + \text{Fe}_{\text{Total}})$ , deducido a partir de los datos sobre  $d_{002}$  y  $b_o$ , es similar al encontrado en el borde occidental de la cuenca (serie de San Andrés), con un valor de 0.1 (Figura 51).

**Tabla 31.-** Parámetros cristaloquímicos correspondientes a las ilitas de Unidad D en la serie de San Pedro Manrique.

ILITAS	$d_{002}$	$d_{331,060}$	$b_o$
SPM-28	9.927	1.4973	8.9838
SPM-29	9.927	1.4990	8.9940
SPM-30	9.972	1.4973	8.9838
SPM-31	9.927	1.4970	8.9820
SPM-32	9.927	1.4966	8.9796
SPM-33	9.927	1.4966	8.9796
SPM-34	9.927	1.4966	8.9796
SPM-35	9.927	1.4973	8.9838
SPM-36	9.927	1.4973	8.9838
SPM-37	9.927	1.4977	8.9862
SPM-38	9.927	1.4981	8.9886
SPM-39	9.905	1.4977	8.9862

En la columna de Valdemadera (Tabla 32) las ilitas pertenecientes a esta unidad muestran un valor del espaciado basal  $d_{002} = 9.94 \pm 0.03 \text{ \AA}$  y por tanto un grado de paragonitización algo menor, equivalente a 0.23 (Figura 51). El espaciado  $d_{331,060} = 1.498 \pm 0.003 \text{ \AA}$  y el parámetro  $b_o = 8.986 \pm 0.02 \text{ \AA}$  indican que el contenido en  $\Sigma(\text{Fe}_{\text{Total}} + \text{Mg})$  es 0.1, similar al calculado para las columnas de San Andrés y San Pedro Manrique (Figura 51).

**Tabla 32.-** Parámetros cristaloquímicos correspondientes a las ilitas de la Unidad D en al serie de Valdemadera.

ILITAS	$d_{002}$	$d_{331,060}$	$b_0$
VDM-26	9.927	1.4977	8.9862
VDM-27	10.017	1.4973	8.9838
VDM-28	9.927	1.4973	8.9838
VDM-29	9.927	1.4999	8.9994
VDM-30	9.947	1.4999	8.9994
VDM-31	10.017	1.4990	8.9940
VDM-32	9.927	1.4990	8.9940
VDM-33	9.927	1.4981	8.9886
VDM-34	9.927	1.4977	8.9862

Utilizando las reflexiones diagnóstico propuestas por Maxwell y Hower (1967) podemos decir que estas ilitas corresponden al politipo  $2M_1$ , salvo en la serie de San Andrés, donde encontramos una pequeña proporción de micas pertenecientes al politipo  $1M$ , que generalmente no supera el 25%..

El estudio mediante **microscopía electrónica de barrido (SEM)** encontramos grandes placas ( $>40 \mu\text{m}$ ) correspondientes probablemente a micas detríticas (Figura 76), rodeadas por cristales de ilita de menor tamaño ( $<15 \mu\text{m}$ ), en las que se llega a reconocer cierta orientación preferente (Figuras 77 y 78).

En el estudio por **microscopía electrónica de transmisión (TEM)** elaborado sobre el polvo correspondiente a la fracción  $<2 \mu\text{m}$ , las partículas de ilita muestran contornos pseudopoligonales (Figura 79), con abundantes óxidos de Fe y cristales aciculares de rutilo entre ellas.

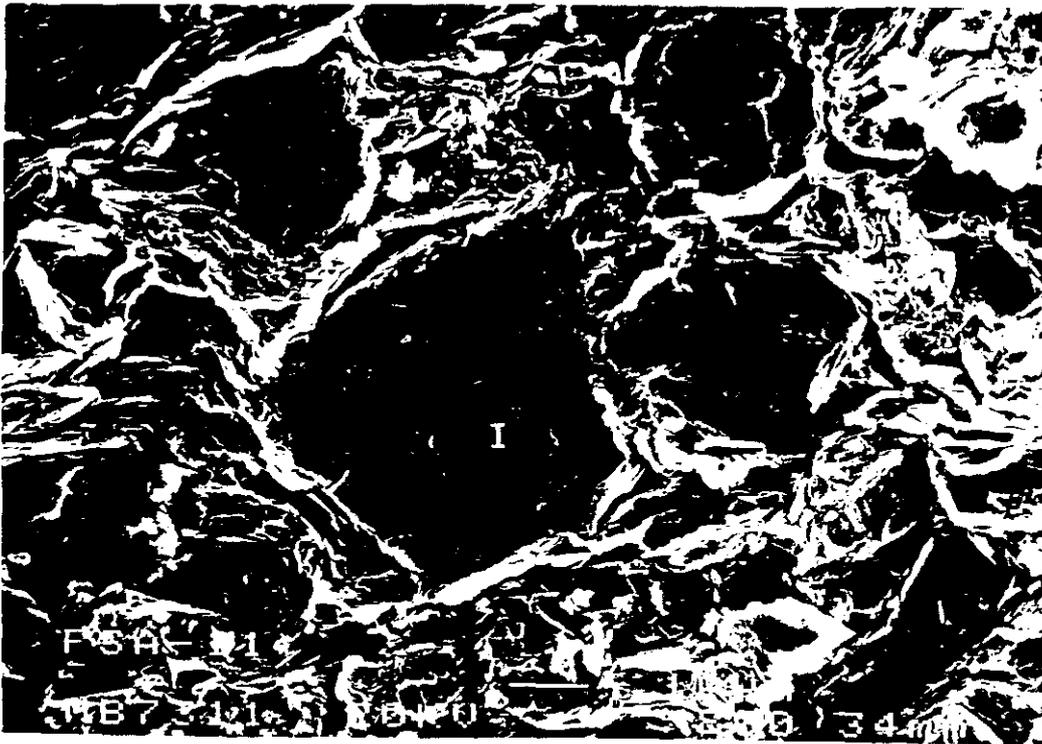


Figura 76.- Placas de illita pertenecientes a la muestra PSA-11 (Unidad D en la serie de San Andrés), reconocidas durante el estudio mediante SEM.



Figura 77.- Placas de illita ligeramente curvadas en la muestra PSA-29 (Unidad D), detectadas durante el estudio mediante SEM.



**Figura 78.-** Placa de ílita de gran tamaño, rodeada por otras de menor tamaño y dispuestas según una orientación preferente (muestra PSA-25; estudio mediante SEM).



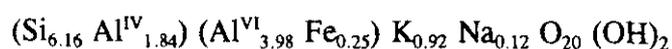
**Figura 79.-** Partículas pseudopoligonales de la ílita en la muestra SPM-34 (Unidad D), reconocidas durante el estudio mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

Se han realizado una serie de análisis mediante EDAX en algunas de estas ilitas. En la Tabla 33 se presentan los análisis correspondientes a las muestras de la columna de San Andrés. En la mayoría de ellas el K es el único catión interlaminar. En algunos casos encontramos Na, que puede llegar a ser el catión interlaminar predominante, junto con el K.

**Tabla 33.-** Composiciones de las ilitas de la Unidad D en la serie de San Andrés, obtenidas mediante EDAX y expresadas como porcentaje en peso de óxidos.

Muestra	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
M-1	53.86	34.18	3.16	8.80	-	-
M-2	48.13	40.75	5.02	6.10	-	-
M-4	51.44	42.00	1.29	5.27	-	-
M-5	51.66	37.89	2.98	7.46	-	-
M-6	50.01	42.15	2.81	5.03	-	-
M-7	50.63	44.74	-	4.63	-	-
M-8	49.39	41.36	1.26	7.99	-	-
M-9	47.18	40.85	1.70	10.27	-	-
M-11	51.58	41.44	0.95	2.36	3.67	-
M-12	51.42	39.60	2.28	6.70	-	-
M-13	49.57	37.29	6.00	2.92	4.22	-
M-14	49.63	41.27	1.60	4.46	3.04	-
M-15	47.89	39.83	5.32	4.28	2.20	0.48

Como se puede observar en la Figura 80a, existe una correlación bastante buena entre los contenidos en ambos cationes en la interlámina. Se ha calculado la fórmula estructural para estas ilitas respecto a 22 oxígenos y los resultados están expuestos en la Tabla 34. La fórmula media para las ilitas en este sector puede expresarse como:



**Tabla 34.-** Fórmulas estructurales correspondientes a las ilitas de la Unidad D en la serie de San Andrés, calculadas en base a 22 átomos de oxígeno.

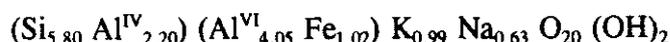
Muestra	Si	Al <sup>IV</sup>	Al <sup>VI</sup>	Fe	K	Na	Ti
M-1	6.682	1.318	3.680	0.295	1.393	-	-
M-2	5.954	2.046	3.895	0.467	0.963	-	-
M-4	6.219	1.781	4.205	0.117	0.813	-	-
M-5	6.369	1.631	3.875	0.277	1.173	-	-
M-6	6.081	1.919	4.122	0.257	0.781	-	-
M-7	6.077	1.923	4.405	-	0.709	-	-
M-8	6.090	1.910	4.101	0.117	1.257	-	-
M-9	5.929	2.071	3.981	0.161	1.646	-	-
M-11	6.216	1.784	4.101	0.086	0.363	0.857	-
M-12	6.295	1.705	4.009	0.210	1.046	-	-
M-13	6.133	1.867	3.572	0.559	0.461	1.012	-
M-14	6.072	1.928	4.024	0.147	0.696	0.720	-
M-15	5.998	2.002	3.711	0.495	0.676	0.528	0.044

**Tabla 35.-** Composiciones de las ilitas correspondientes a la Unidad D en la serie de Yanguas, obtenidas a partir del análisis mediante EDAX y expresadas como porcentaje en peso de óxidos.

Muestra	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO
M-65	46.19	40.30	2.90	5.78	4.82	-
M-67	45.81	42.59	0.51	6.72	4.38	-
M-69	47.50	39.83	2.29	8.21	2.16	-

Si nos desplazamos hacia el interior de la cuenca (Figura 9), en las columnas de Yanguas y de San Pedro Manrique aumenta sensiblemente la cantidad de Al<sup>IV</sup> en posiciones tetraédricas, así como la proporción de K y Na en la interlámina. En las Tablas 35 y 37 se

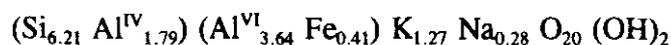
presentan los análisis correspondientes a las ilitas de la Unidad D en ambas series. La correlación entre los contenidos de K y Na es mucho peor que la observada en la serie de San Andrés (Figura 80b y c). Se han determinado también las fórmulas estructurales de estas ilitas (Tablas 36 y 38), de modo que la fórmula media puede ser expresada como sigue:



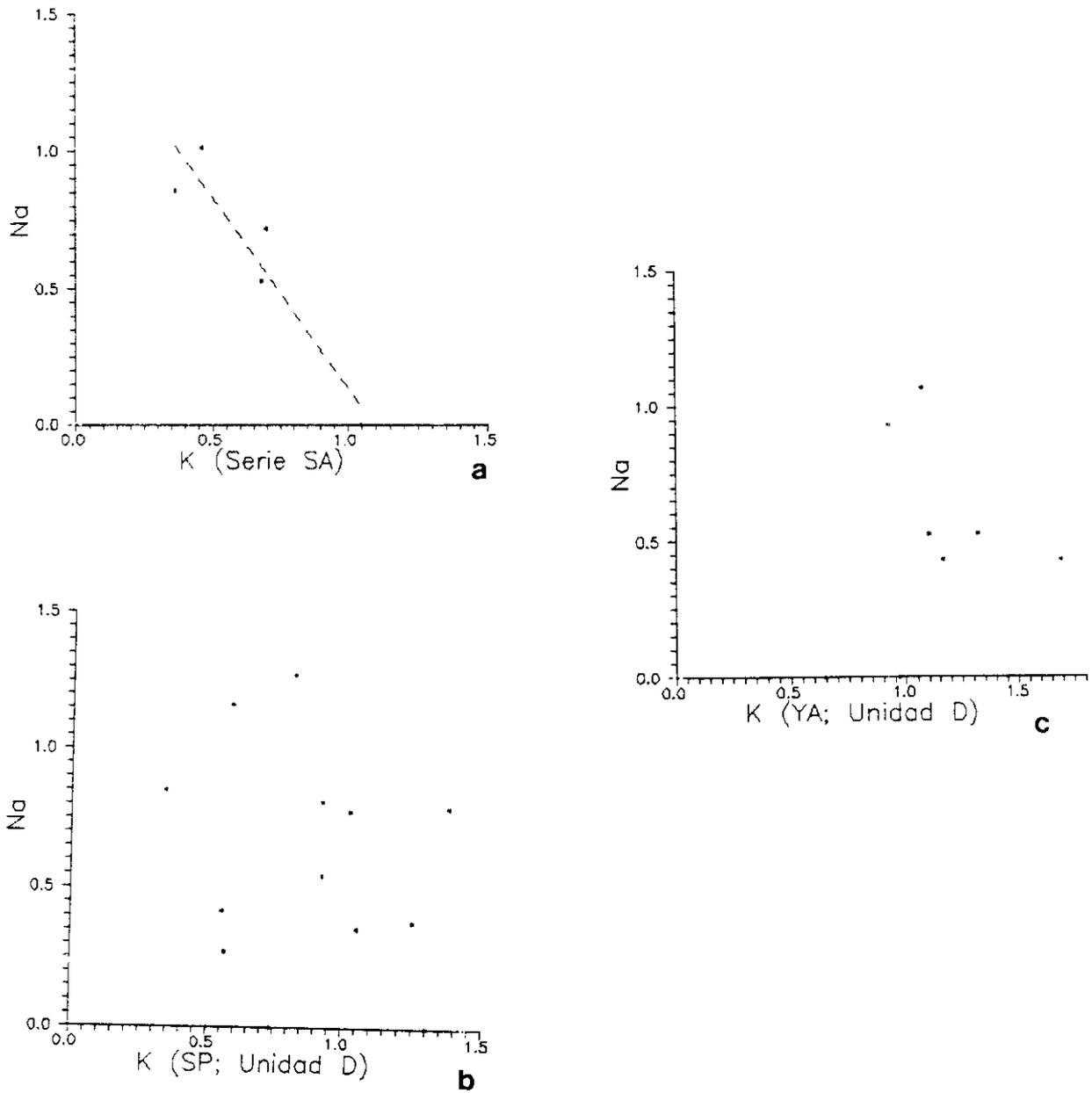
**Tabla 36.-** Fórmulas estructurales de las ilitas pertenecientes a la Unidad D en la serie de Yanguas, calculadas en base a 22 átomos de oxígeno.

Muestra	Si	Al <sup>IV</sup>	Al <sup>IV</sup>	Fe	K	Na	Mg
M-65	5.798	2.202	3.761	0.274	0.926	0.926	-
M-67	5.725	2.275	3.999	0.048	1.071	1.063	-
M-69	5.960	2.040	3.850	0.216	1.315	0.526	-

Hacia el sector oriental de la cuenca, en la columna de Valdemadera (Tabla 39), las ilitas de la Unidad D presentan un aumento en el contenido de  $\Sigma(\text{K}+\text{Na})$  en la capa interlamina, aunque la proporción de Na es menor que la observada en las series del interior de la cuenca. La fórmula estructural de estas ilitas se presenta en la Tabla 40, de forma que la composición media se puede expresar como:



El rango de presiones deducido a partir de los valores del parámetro  $b_0$  en las ilitas de la Unidad D, en las áreas depocentrales, es algo más reducido que el observado en las muestras del Conjunto Basal. Como se puede apreciar en la Figura 57, estos datos corresponden a presiones de 1.5 Kbar aproximadamente. En el sector occidental de la cuenca (serie de San Andrés) encontramos unas condiciones de presión aún menores, próximas a 1kbar.



**Figura 80.-** Relación entre las proporciones de K y Na detectadas mediante EDAX en las illitas correspondientes a la Unidad D en las series de a) San Andrés, b) San Pedro Manrique y c) Yaguas.

MUESTRA	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
M-41	46.00	41.61	1.23	5.12	5.29	-	-	0.55	0.2
M-42	50.05	39.49	1.75	8.25	-	-	0.42	-	-
M-43	48.41	40.44	1.37	5.84	3.39	-	-	0.22	0.33
M-44	47.14	41.25	1.21	6.45	3.24	-	-	-	-
M-45	51.55	40.88	1.97	3.66	1.16	0.77	-	-	-
M-54	55.14	36.26	3.37	4.78	-	-	0.03	0.43	-
M-55	49.68	40.88	0.81	3.72	4.91	-	-	-	-
M-56	48.32	42.06	1.44	5.89	2.29	-	-	-	-
M-57	45.92	40.46	1.85	8.52	3.25	-	-	-	-
M-59	44.46	35.55	3.97	3.47	1.73	0.69	-	10.12	-
M-60	47.94	41.35	1.24	7.87	1.59	-	-	-	-
M-61	51.40	38.56	1.82	6.72	1.50	-	-	-	-
M-62	49.71	43.38	0.89	2.21	3.64	-	-	0.17	-

Tabla 37.- Composiciones de las illitas pertenecientes a la Unidad D en la serie de San Pedro Manrique, obtenidas a partir del análisis mediante EDAX y expresadas como porcentaje en peso de óxidos.

MUESTRA	Si	Al <sup>IV</sup>	Al <sup>VI</sup>	Fe	K	Na	Ca	Mg	Ti	Cr
M-41	5.736	2.264	3.853	0.115	0.815	1.279	-	-	0.052	0.019
M-42	6.191	1.809	3.949	0.163	1.302	-	-	0.085	-	-
M-43	5.996	2.004	3.900	0.128	0.923	0.815	-	-	0.021	0.033
M-44	5.857	2.143	4.000	0.113	1.022	0.781	-	-	-	-
M-45	6.235	1.765	4.063	0.18	0.565	0.272	0.1	-	-	-
M-54	6.669	1.331	3.837	0.306	0.737	-	-	0.005	0.039	-
M-55	6.082	1.918	3.982	0.074	0.581	1.166	-	-	-	-
M-56	5.952	2.048	4.058	0.133	0.926	0.547	-	-	-	-
M-57	5.804	2.196	3.833	0.176	1.374	0.796	-	-	-	-
M-59	5.554	2.446	2.788	0.374	0.553	0.419	0.094	-	0.951	-
M-60	5.960	2.040	4.019	0.116	1.248	0.384	-	-	-	-
M-61	6.326	1.674	3.919	0.168	1.053	0.359	-	-	-	-
M-62	5.999	2.001	4.169	0.081	0.341	0.852	-	-	0.015	-

Tabla 38.- Fórmulas estructurales de las iilitas pertenecientes a la Unidad D en la serie de San Pedro Manrique, calculadas en base a 22 átomos de oxígeno.

**- CLORITA:**

La clorita aparece también en la mayoría de las muestras de Unidad D, aunque en general su porcentaje es menor que el encontrado en el Conjunto Basal. En este caso ya no se presenta como micronódulos policristalinos relleno de huecos, sino que se encuentra formando parte de la matriz arcillosa, junto con la illita y otros filosilicatos. Por este motivo, sólo ha sido identificada en el estudio óptico en un número muy reducido de muestras.

**Tabla 39.-** Composiciones de las illitas pertenecientes a la Unidad D en la serie de Valdemadera, obtenidas a partir del análisis mediante EDAX y expresadas como porcentaje en peso de óxidos.

Muestra	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
M-89	47.24	37.76	6.05	8.95	-	-
M-90	48.70	40.07	1.49	6.93	2.18	0.63
M-93	48.83	36.64	2.35	10.43	1.75	-
M-94	47.89	38.66	4.43	7.25	1.77	-
M-96	54.93	30.56	8.38	6.13	-	-

**Tabla 40.-** Fórmulas estructurales de las illitas de la Unidad D en la serie de Valdemadera, calculadas en base a 22 átomos de oxígeno.

Muestra	Si	Al <sup>IV</sup>	Al <sup>VI</sup>	Fe	K	Na	Cr
M-91	5.981	2.019	3.616	0.576	1.446	-	-
M-90	6.046	1.954	3.909	0.139	1.098	0.524	0.062
M-93	6.194	1.806	3.672	0.224	1.687	0.430	-
M-94	6.004	1.996	3.717	0.418	1.160	0.430	-
M-96	6.817	1.183	3.288	0.738	0.970	-	-

A diferencia de las observaciones realizadas en el Conjunto Basal, hay pocas variaciones en el porcentaje de clorita entre las fracciones  $<20 \mu\text{m}$  y  $<2 \mu\text{m}$ . Únicamente en la serie de San Andrés se observa una mayor proporción de este mineral en la fracción  $<20 \mu\text{m}$ .

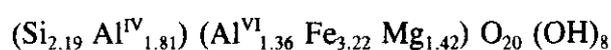
En la mayoría de las muestras correspondientes a esta columna de San Andrés se ha identificado la presencia de bertierina, o clorita a  $7 \text{ \AA}$ . Aunque en algunos casos la reflexión principal de este mineral se solapa con la 001 de la caolinita, ambas fases pueden ser fácilmente distinguidas a partir de las reflexiones de segundo orden, a  $3.51 \text{ \AA}$  y a  $3.57 \text{ \AA}$  respectivamente. La proporción de bertierina aumenta progresivamente a medida que nos acercamos al techo de la serie (Figura 71).

**Tabla 41.-** Parámetros cristaloquímicos de las cloritas pertenecientes a la Unidad D en la serie de Yanguas.

Muestras	$d_{001}$	$d_{060}$	$b_0$
YAN-32	14.017	1.5522	9.3132
YAN-33	14.017	1.5522	9.3132
YAN-34	14.017	1.5492	9.2952
YAN-35	14.017	1.5522	9.3132
YAN-36	14.017	1.5522	9.3132
YAN-37	14.017	1.5508	9.3048
YAN-38	14.152	1.5524	9.3144
YAN-39	14.197	1.5524	9.3144
YAN-40	14.152	1.5534	9.3204
YAN-41	14.152	1.5499	9.2994

Hacia el interior de la cuenca, en la columna de Yanguas (Figura 45) encontramos hasta un 30 % de clorita en las muestras de la Unidad D. Se han determinado una serie de parámetros cristaloquímicos a partir de los datos de DRX y los resultados están expuestos en la Tabla 41. El valor medio del espaciado basal  $d_{001}$  es de  $14.08 \pm 0.04$ . Son illitas de

naturaleza trioctaédrica, como indica el hecho de que el espaciado  $d_{060} = 1.552 \pm 0.002$  Å. El parámetro  $b_0$  equivale a  $9.310 \pm 0.01$  Å. Aplicando las relaciones propuestas por Von Engelhardt (1942), Albee (1962) y Kephezinskas (1965), se han determinado los contenidos en  $Fe^{2+}$ ,  $Al^{Total}$ , así como la relación  $Fe/(Fe+Mg)$ . Siguiendo el esquema especificado por Nieto y Rodríguez Gallego (1982) se han calculado las fórmulas estructurales de estas cloritas respecto a 18 átomos de oxígeno (Tabla 42). Como se puede observar, se trata de cloritas ricas en Fe, en las que la relación  $Fe/(Fe+Mg)$  presenta un valor medio de 0.67. La fórmula media puede ser expresada como:

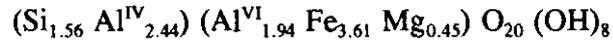


**Tabla 42.-** Composiciones de las cloritas de la Unidad D en la serie de Yanguas, determinadas a partir de los datos de DRX.

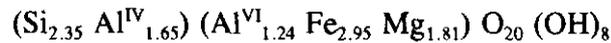
Muestra	Si	Al <sup>IV</sup>	Al <sup>Tot</sup>	Al <sup>VI</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mg
YAN-32	1.970	2.029	3.592	1.563	3.328	1.108
YAN-33	1.970	2.029	3.592	1.563	3.328	1.108
YAN-34	2.015	1.984	3.592	1.608	2.685	1.705
YAN-35	1.970	2.029	3.592	1.563	3.328	1.108
YAN-36	1.970	2.029	3.592	1.563	3.328	1.108
YAN-37	1.991	2.008	3.592	1.584	3.028	1.387
YAN-38	2.449	1.550	2.628	1.078	3.371	1.550
YAN-39	2.610	1.389	2.307	0.917	3.371	1.711
YAN-40	2.434	1.565	2.628	1.063	3.585	1.351
YAN-41	2.487	1.512	2.628	1.115	2.835	2.048

En la serie de San Pedro Manrique (Tabla 43), el espaciado basal  $d_{001}$  de las cloritas presenta un valor de  $13.91 \pm 0.02$  Å, sensiblemente menor que el observado en las muestras del Conjunto Basal. Es espaciado  $d_{060}$  y el parámetro  $b_0$  equivalen respectivamente a  $1.554 \pm 0.001$  Å y  $9.321 \pm 0.004$  Å. Estos parámetros indican que la proporción de Al es bastante más elevada que en el resto de las muestras, así como la relación  $Fe/(Fe+Mg)$ , que

alcanza un valor próximo a 0.8. En la Tabla 44 se presentan las composiciones calculadas para estas cloritas, cuya fórmula estructural media es la siguiente:



En la columna de Valdemadera, la proporción de cloritas detectada en las muestras de la Unidad D es menor. Presentan un espaciado basal  $d_{001} = 14.11 \pm 0.03 \text{ \AA}$  (Tabla 45). El espaciado  $d_{060}$  y el parámetro  $b_0$  equivalen a  $1.550 \pm 0.001 \text{ \AA}$  y  $9.303 \pm 0.004 \text{ \AA}$  respectivamente. En la Tabla 45 se presentan las composiciones de estas cloritas, calculadas a partir de los datos de DRX. La proporción de  $\text{Al}_{\text{Total}}$  y la relación  $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$  disminuyen sensiblemente. La fórmula estructural media de stas cloritas corresponde a la siguiente expresión:



**Tabla 43.-** Parámetros cristalocímicos correspondientes a las cloritas de la Unidad D en la serie de San Pedro Manrique.

Muestras	$d_{001}$	$d_{060}$	$b_0$
SPM-31	13.895	1.5536	9.3216
SPM-32	13.917	1.5532	9.3192
SPM-33	13.885	1.5536	9.3216
SPM-34	13.929	1.5536	9.3216

**Tabla 44.-** Composiciones de las cloritas de la Unidad D en la serie de San Pedro Manrique, determinadas a partir de los datos de DRX.

CLORITA	Si	Al <sup>IV</sup>	Al <sup>Tot</sup>	Al <sup>VI</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mg
SPM-31	1.513	2.486	4.464	1.978	3.628	0.393
SPM-32	1.598	2.401	4.307	1.905	3.542	0.551
SPM-33	1.478	2.521	4.535	2.013	3.628	0.357
SPM-34	1.635	2.364	4.221	1.856	3.628	0.514

**Tabla 45.-** Parámetros cristaloquímicos de las cloritas correspondientes a la Unidad D en la serie de Valdemadera.

Muestras	d <sub>001</sub>	d <sub>060</sub>	b <sub>0</sub>
VDM-29	14.152	1.5499	9.2994
VDM-30	14.152	1.5499	9.2994
VDM-31	14.152	1.5499	9.2994
VDM-32	14.017	1.5513	9.3078
VDM-33	14.152	1.5522	9.3132
VDM-34	14.062	1.5494	9.2964

Utilizando las reflexiones diagnóstico propuestas por Bailey (1980), podemos decir que las cloritas de la Unidad D en las series de Yanguas, San Pedro Manrique y Valdemadera corresponden al politipo II<sub>b</sub>.

Asimismo, de acuerdo con el esquema sugerido por Wiewióra y Weiss (1990), estas cloritas pueden clasificarse como ortocloritas de tipo chamosítico.

**Tabla 46.-** Composiciones de las cloritas pertenecientes a la Unidad D en la serie de Valdemadera, determinadas a partir de los datos de DRX.

Muestras	Si	Al <sup>IV</sup>	Al <sup>Tot</sup>	Al <sup>VI</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mg
VDM-29	2.487	1.512	2.628	1.115	2.835	2.048
VDM-30	2.487	1.512	2.628	1.115	2.835	2.048
VDM-31	2.487	1.512	2.628	1.115	2.835	2.048
VDM-32	1.984	2.015	3.592	1.576	3.135	1.287
VDM-33	2.452	1.547	2.628	1.081	3.328	1.590
VDM-34	2.173	1.826	3.271	1.444	2.728	1.826

El pequeño porcentaje de clorita presente en estos materiales, hace que los estudios mediante SEM y TEM/EDAX apenas aporten resultados, pues resulta muy difícil encontrar partículas aisladas de dicho mineral.

#### - PIROFILITA:

La pirofilita está presente en las muestras de la Unidad D correspondientes a las series de San Andrés y San Pedro Manrique. En las columnas de Yanguas y de Valdemadera únicamente ha sido detectada a nivel de indicios, en un número muy reducido de muestras.

En la serie de San Andrés la pirofilita es una de las fases más frecuentes y llega a constituir hasta el 15 % de los filosilicatos. Su proporción a lo largo de la columna es bastante variable, aunque en general es más frecuente en los tramos basales. Hacia techo de la columna desaparece prácticamente por completo (Figura 71).

En la columna de San Pedro Manrique también es uno de los filosilicatos más abundantes, con una proporción media del 20% aproximadamente (Figura 46). Su aparición coincide en esta serie con el comienzo de la Unidad D, así como con la desaparición de cloritoide, la presencia de rectorita (interestratificado regular 10 Å/14 Å) y de una clorita de composición más aluminica que la encontrada en los materiales del Conjunto Basal.

**Tabla 47.-** Composición de las pirofilitas seleccionadas pertenecientes a muestras de la Unidad D en la serie de San Pedro Manrique, obtenidas a partir del análisis mediante EDAX.

MUESTRA	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
M-63	64.70	34.82	0.48
M-58	64.75	34.46	0.78

El estudio mediante TEM/EDAX ha permitido analizar algunas partículas de pirofilita correspondientes a las muestras de San Pedro Manrique (Tabla 47). Presentan una pequeña proporción de K, probablemente debida a la presencia de cristales de ilita. La fórmula estructural de estas pirofilitas calculada respecto a 24 oxígenos puede expresarse como:



#### - INTERESTRATIFICADO ILITA/ESMECTITA (10 Å/14 Å):

El interestratificado ilita/esmectita (I/S) es otra de las fases características en las muestras pertenecientes a la Unidad D. En la columna de San Andrés, la ilita va siempre asociada con un interestratificado I/S, del tipo R < 3 (Reynolds, 1980) y que presenta entre un 15-30 % de capas hinchables.

En la serie de Yanguas no ha sido identificada esta fase. Sin embargo, en las columnas de San Pedro Manrique y de Valdemadera se ha detectado la presencia de un interestratificado regular ilita/beidellita (rectorita), del tipo R = 1, que llega a constituir hasta el 20 % de los filosilicatos, tanto en la fracción < 20 μm como en la < 2 μm. En la serie de San Pedro Manrique siempre va asociado con ilita, pirofilita y clorita, mientras que en la sucesión de Valdemadera la rectorita aparece con ilita, clorita, y/o cloritoide e indicios de interestratificado moscovita/paragonita.

#### - CAOLINITA:

La caolinita está presente únicamente en algunas muestras de la serie de San Andrés, en el borde occidental de la cuenca. Esta fase ha sido identificada en el estudio mediante **DRX**, gracias principalmente al tratamiento con dimetil-sulfóxido (D.M.S.O.), que desplaza el pico de 7 Å a 11.18 Å, ya que dicha reflexión solapa con la de la bertierina. Asimismo, la reflexión de segundo orden de la caolinita, a 3.58 Å, se distingue fácilmente de la 002 de la bertierina, a 3.52 Å. Su porcentaje es bastante variable, aunque es más abundante en los primeros tramos de la columna (Figura 71).

#### - VERMICULITA E INTERESTRATIFICADO CLORITA/VERMICULITA:

En las muestras con un elevado contenido en materia orgánica, al igual que ocurría en el Conjunto Basal, encontramos **vermiculita** en lugar de clorita.

Asimismo, en algunas muestras correspondientes a la serie de San Andrés, se ha detectado la presencia de un **interestratificado clorita/vermiculita**. Esta fase se caracteriza por la aparición de una reflexión a 14 Å aproximadamente, que permanece invariable al ser solvatada la muestra con etilenglicol, y colapsa a 11-12 Å tras el tratamiento térmico a 550°C (Tabla 5). Su proporción en estos materiales es reducida, aunque al igual que la caolinita, tiende a concentrarse en los tramos basales de la columna.

#### - PARAGONITA E INTERESTRATIFICADO MOSCOVITA/PARAGONITA:

Las muestras pertenecientes a la Unidad D en las columnas de Yanguas y de Valdemadera presentan en su composición una pequeña proporción de paragonita y de interestratificado moscovita/paragonita, detectado tanto en el estudio por **DRX** (a partir de las reflexiones de segundo y tercer orden) como por **TEM/EDAX**. El porcentaje de ambas fases no supera el 15 % del conjunto de los filosilicatos. En las series de San Pedro Manrique y San Andrés no aparece ninguna de las dos fases.

### 4.3.- ESTUDIO DE "CRISTALINIDADES".

#### 4.3.1.- Calibración de los límites de la anquizona.

- Diferencias de "cristalinidad" en los patrones.
  - *La posición de inserción.*
  - *El uso de un par de rendijas más estrechas.*
  - *El uso de diferentes rendijas receptoras.*
  - *Efecto de posibles orientaciones en la superficie pulida de los patrones.*

#### 4.3.2.- "Cristalinidad" de la ilita (fracción $< 2 \mu\text{m}$ ).

- "Cristalinidad" en la fracción  $< 20 \mu\text{m}$ .
- *Efecto de la solvatación con etilen-glicol.*
- *La reflexión 004.*
- *Comparación con otros índices de "cristalinidad".*
  - a) *Índice de Weaver.*
  - b) *Índice de Weber.*

#### 4.3.3.- "Cristalinidad" de la clorita:

- *La reflexión 001.*
- *Efecto de la solvatación con etilen-glicol.*
- *Comparación con la "cristalinidad" de la ilita.*

### **4.3.- ESTUDIO DE "CRISTALINIDADES":**

La "cristalinidad" de la illita y en menor medida la de la clorita, constituyen una de las herramientas más habituales en estudios realizados sobre terrenos afectados por diagénesis y metamorfismo de bajo o muy bajo grado (Kubler, 1967; Frey, 1970; Kisch, 1980; Duba y Williams-Jones, 1983; Merriman y Roberts, 1985; Roberts et al, 1991; entre otros).

En todas las muestras recogidas durante la elaboración de este trabajo se ha llevado a cabo un estudio sobre las "cristalinidades" de illita y clorita, a partir de los difractogramas correspondientes a los agregados orientados de las fracciones  $< 20 \mu\text{m}$  y  $< 2 \mu\text{m}$ . El índice utilizado, como ya se ha indicado en el apartado de métodos experimentales, es el propuesto por Kubler (1967), equivalente a la anchura a media altura de la reflexión a  $10 \text{ \AA}$ .

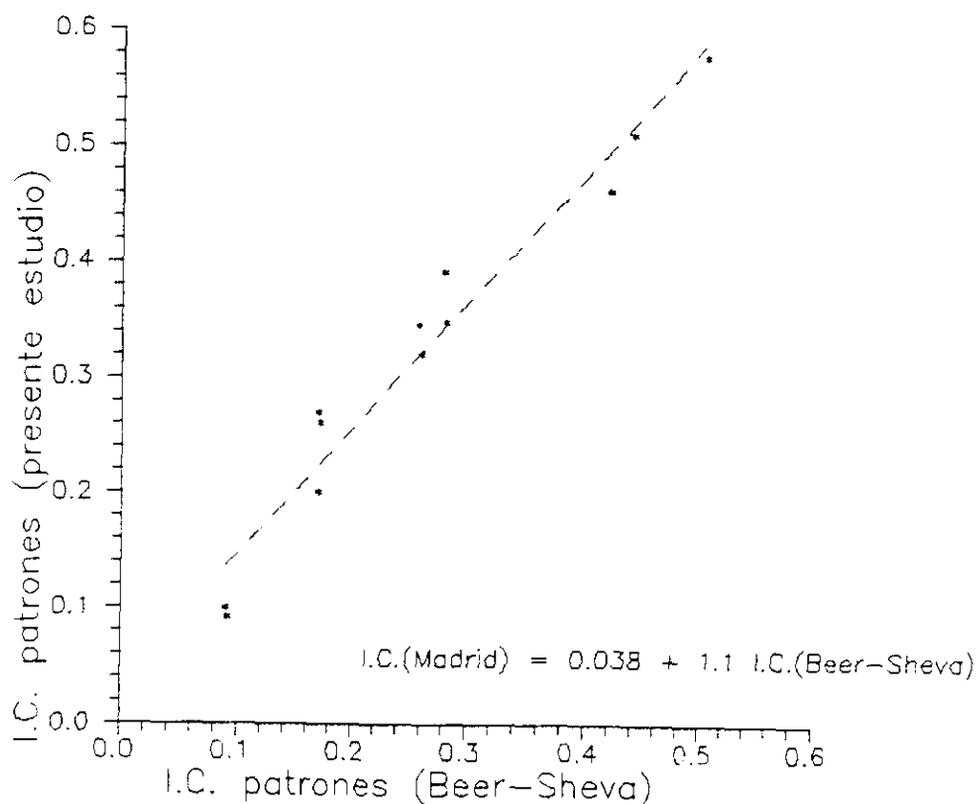
#### **4.3.1.- CALIBRACION DE LOS LIMITES DE LA ANQUIZONA:**

Como ya ha sido mencionado en el apartado de métodos experimentales, para realizar medidas fiables de "cristalinidad" es necesario calibrar los límites de la anquizona mediante el empleo de patrones, de forma que podamos establecer comparaciones con otras zonas de estudio.

Los patrones utilizados en este trabajo consisten en un conjunto de láminas de pizarras pulidas, de tamaño y forma similares (aproximadamente  $2 \times 4 \text{ cm}$ ) y que abarcan un amplio rango de "cristalinidades", así como dos cristales de moscovita. Estos patrones han sido facilitados por el Profesor H. J. Kisch, junto con las características del equipo y las condiciones de trabajo empleadas en Beer-Sheva (Israel): Generador Philips 1730/goniómetro 1050, radiación de  $\text{Cu K}\alpha$ , filtro de Ni, rendijas  $1^\circ\text{-}0.2 \text{ mm-}1^\circ$ , detector Xenon proporcional (PW 1711), constante de tiempo de 2 s, velocidad de barrido  $0.6^\circ 2\theta/\text{min}$  y velocidad de papel ajustada de forma que  $1^\circ 2\theta$  equivale a 40 mm. Todos los patrones fueron rodados al menos seis veces: tres veces insertados en un sentido y otras tres en el sentido contrario, para evitar posibles inhomogeneidades de las muestras.

**Tabla 48.-** Valores de "cristalinidad" obtenidos en los patrones empleados para la calibración de los límites de la anquizona.

Muestra	Anchura del pico ( $^{\circ}2\theta$ )			Intensidad (c.p.s.)
	Posición 1	Posición 2	V. medio	
K-N75-13B VII	0.27	0.25	0.26 <sub>1</sub>	1100-1300
	0.27	0.25		
	0.26	0.27		
	0.27	0.25		
	0.27	0.25		
	0.27	0.25		
60	0.58	0.58	0.57 <sub>7</sub>	400-600
	0.60	0.60		
	0.54	0.60		
	0.60	0.60		
	0.58	0.52		
	0.57	0.55		
K-N75-59A IV	0.36	0.34	0.34 <sub>6</sub>	500
	0.35	0.35		
	0.34	0.33		
	0.35	0.32		
	0.33	0.36		
	0.35	0.35		
K-N75-65 IX	0.34	0.38	0.34 <sub>8</sub>	400-500
	0.39	0.34		
	0.39	0.30		
	0.32	0.35		
	0.34	0.35		
	0.32	0.35		
K-N74-10C II	0.45	0.44	0.46 <sub>2</sub>	300
	0.42	0.47		
	0.45	0.44		
	0.44	0.49		
	0.45	0.50		
	0.49	0.50		
Musc. 1	0.09	0.09	0.09 <sub>2</sub>	11000
	0.09	0.09		
	0.09	0.10		
	0.09	0.09		
	0.09	0.09		



**Figura 81.-** Calibración de los límites de la anquizona en las condiciones y equipos instrumentales empleados en Madrid y en Beer-Sheva. Los valores medidos en Beer-Sheva son aproximadamente  $0.03^\circ \Delta 2\theta$  más estrechos que los obtenidos por Kubler en Neuchatel. Los límites de la anquizona a  $0.25^\circ$  y  $0.42^\circ \Delta 2\theta$  propuestos por Kubler, equivalen en este trabajo a  $0.28^\circ$  y  $0.47^\circ \Delta 2\theta$  respectivamente.

Los valores de "cristalinidad" obtenidos de esta forma están expuestos en la Tabla 48. Estos valores son, según Kisch, ligeramente inferiores ( $0.03-0.04^\circ\Delta 2\theta$ ) a los valores equivalentes de Kubler, debido fundamentalmente al hecho de que éste último utiliza una velocidad de barrido ( $2^\circ\Delta 2\theta/\text{min}$ ) mayor combinada con la misma constante de tiempo (C.T. = 2 s).

Las equivalencias con los datos de Kubler no están basadas en mediciones directas realizadas sobre estos patrones en Neuchatel, sino que han sido interpoladas por Kisch en curvas de calibrado preparadas a partir de otros patrones analizados bajo las condiciones especificada por Kubler (1980): Philips 1050/25, radiación de  $\text{Cu K}\alpha$ , rendijas  $1^\circ-0.2 \text{ mm}^{-1}$ , velocidad de barrido  $2^\circ/\text{min}$  y velocidad de papel  $20 \text{ mm}/\text{min}$ .

En la Figura 81 se han representado los valores obtenidos en Beer-Sheva y Madrid para el conjunto de patrones. De acuerdo con la línea de regresión encontrada, los límites de la anquizona establecidos por Kubler en  $0.42$  y  $0.25^\circ\Delta 2\theta$  equivalen en este trabajo a  $0.47$  y  $0.28^\circ\Delta 2\theta$  respectivamente. La ecuación correspondiente a la recta de regresión puede ser expresada como:

$$IC_{(\text{Madrid})} = 0.038 + (IC_{(\text{Beer-Sheva})} \times 1.1)$$

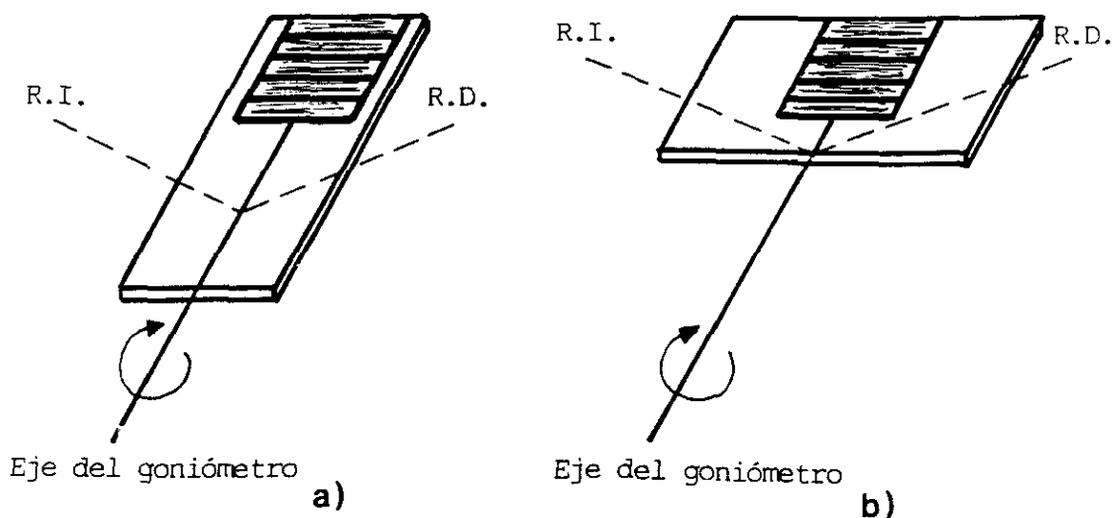
#### **- Diferencias de "cristalinidad" en los patrones:**

Se han realizado una serie de pruebas sobre los patrones de pizarra pulida, con el fin de estudiar la influencia de algunos factores, como:

- I) La posición de inserción de la muestra.
- II) El uso de un par de rendijas de divergencia/dispersión más estrechas.
- III) El empleo de diferentes rendijas receptoras.
- IV) Posibles efectos de orientación de las micas en la superficie pulida de los patrones.

### D) La posición de inserción:

En algunas muestras de pizarra pulida se han detectado diferencias en la anchura del pico de la ilita, dependiendo de la posición de inserción. En general se obtienen picos más anchos (en el orden de aproximadamente  $0.01^\circ \Delta 2\theta$ ) cuando las muestras se insertan de manera que su borde más alargado queda paralelo al rayo y por tanto, perpendicular al eje del goniómetro (Figura 82a). En algunos casos, las diferencias entre esta posición y la normal, con el borde alargado de la muestra paralelo al eje del goniómetro (Figura 82b), llegan a ser del orden de  $0.02-0.03^\circ \Delta 2\theta$ , como ocurre con las muestras Sc90-4B y 4C.



**Figura 82.-** Posición de inserción de los patrones de pizarra pulida: a) Posición normal, con el borde más alargado paralelo al eje del goniómetro. b) Con el borde alargado perpendicular al eje del goniómetro.

## **II) El uso de un par de rendijas de divergencia/dispersión más estrechas:**

Las diferencias antes mencionadas podrían deberse a la utilización de un par de rendijas de  $1^\circ$ . Para un ángulo de difracción aproximado de  $2\theta=9^\circ$  esta rendija es demasiado ancha si insertamos muestras de 2 cm (posición normal; Figura 82a), ya que parte del rayo se pierde al ser su anchura mayor que la de la superficie de la muestra expuesta a radiación. En cambio, si la muestra se inserta con el borde más alargado (4 cm) perpendicular al eje del goniómetro (Figura 82b), el rayo completo incide sobre la superficie de la muestra.

Este problema podría ser solucionado mediante el empleo de un par de rendijas más estrechas. Así, se han rodado una serie de muestras utilizando pares de rendijas de  $1^\circ$  y de  $1/2^\circ$  para ver si se mantienen las mismas diferencias entre ambas posiciones.

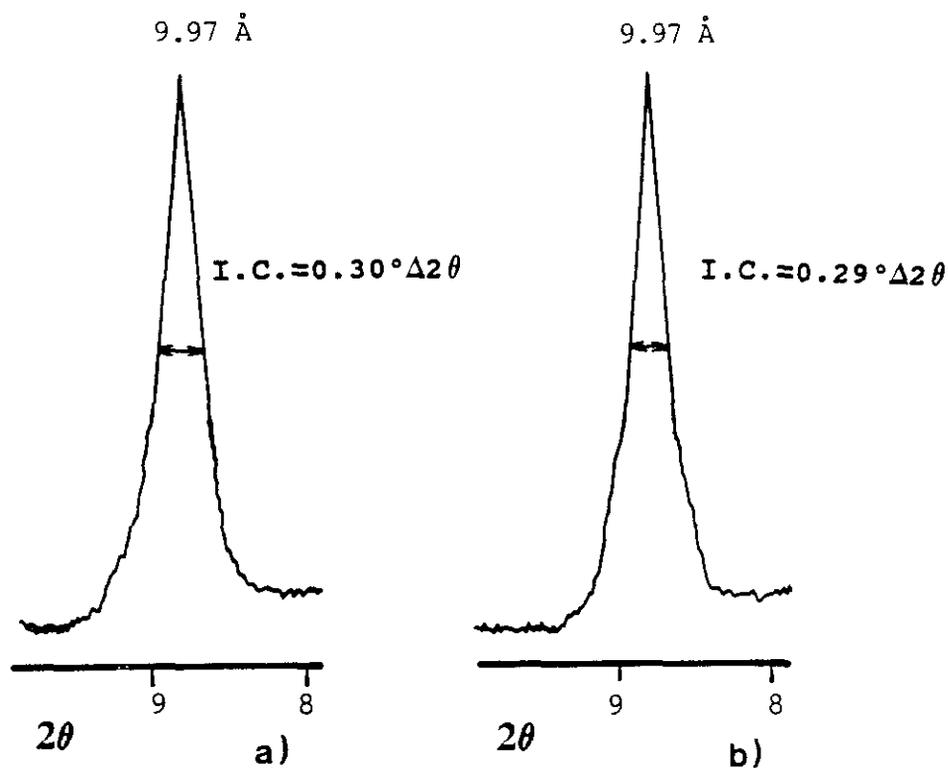
Primeramente se han empleado muestras en polvo, con el fin de eliminar los efectos de la forma y la textura de los patrones. El uso de las rendijas de  $1/2^\circ$  da lugar a un ligero estrechamiento ( $0.01^\circ \Delta 2\theta$ ) de los picos a  $10 \text{ \AA}$  respecto a los obtenidos con rendijas de  $1^\circ$  (Figura 83).

En los patrones de pizarra pulida se observa asimismo un estrechamiento de los picos similar al emplear las rendijas de  $1/2^\circ$ . No obstante, el estrechamiento producido por el cambio a un par de rendijas menor ( $1/2^\circ$ ), es más acentuado cuando las muestras se insertan con el borde más alargado perpendicular al eje del goniómetro que en la posición normal. Estas diferencias más marcadas parecen reflejar un mayor cambio en la superficie expuesta a radiación. En la posición normal, empleando una rendija de  $1^\circ$  parte de la radiación se pierde, y al cambiar a una rendija menor ( $1/2^\circ$ ) las variaciones son menos significativas.

Sin embargo, en las muestras Sc90-4B y 4C, donde se observaban las mayores diferencias con el par de rendijas de  $1^\circ$ , el estrechamiento al cambiar a rendijas de  $1/2^\circ$  es muy similar en ambas posiciones, lo cual parece indicar que en este caso en particular las variaciones son inherentes a las muestras.

### III) El uso de diferentes rendijas receptoras:

En la elaboración de este trabajo se ha utilizado una rendija receptora de 0.2 mm. Se han rodado una serie de patrones con rendijas receptoras de 0.1 y 0.3 mm y los resultados indican que el cambio de esta rendija produce en los picos, respectivamente, un estrechamiento y un ensanchamiento del mismo orden (aproximadamente  $0.01^\circ \Delta 2\theta$ ) en comparación con los valores obtenidos con la rendija de 0.2 mm.



**Figura 83.-** a) "Cristalinidad" de la illita en el patrón KN-74-XII, empleando una rendija receptora de  $1^\circ$ . b) Estrechamiento del pico de la illita al utilizar una rendija de  $1/2^\circ$ .

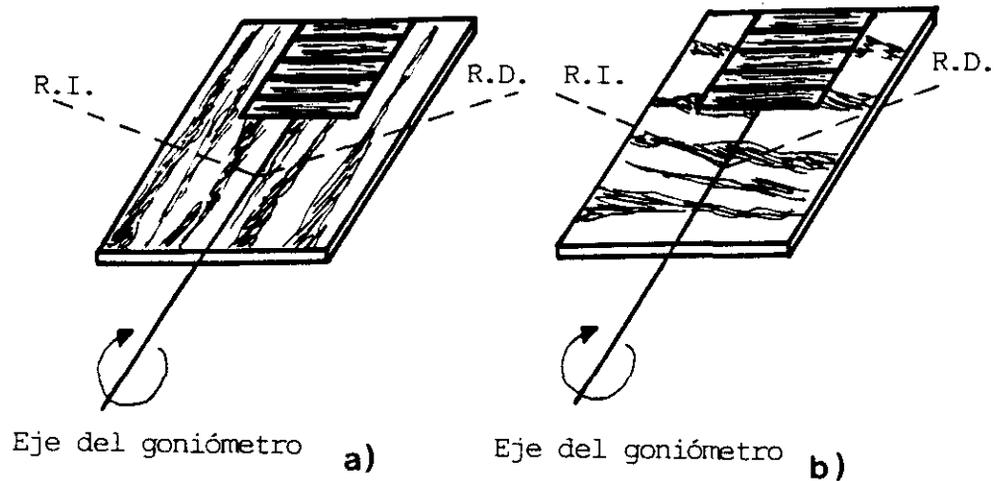
**IV) Efecto de posibles orientaciones en la superficie pulida de los patrones:**

Dado que en algunas muestras (como la Sc90-4B y 4C) las diferencias entre las posiciones de inserción no son atribuibles al efecto de la forma, o al tamaño de las rendijas, se han realizado una serie de pruebas para estudiar la influencia de posibles orientaciones preferentes en las superficies pulidas, como lineaciones de micas debidas a foliación o crenulación, así como a la presencia de secciones paralelas a la estratificación o a la esquistosidad.

Con este fin se prepararon láminas de pizarras pulidas a partir de secciones "paralelas a la estratificación" (Secciones B) y "paralelas a la esquistosidad" (Secciones C), en diez muestras que presentaban lineaciones bien definidas. Se obtuvieron así superficies pulidas en las que es posible reconocer fácilmente la presencia de dichas lineaciones (debidas bien a secciones B o C). Cada una de las muestras fue rodada dos veces, de modo que la lineación quedara paralela al eje del goniómetro en un caso y perpendicular a dicho eje en el otro (Figura 84).

Cuando las muestras son insertadas de forma que la lineación queda perpendicular al eje del goniómetro, las anchuras de los picos a  $10 \text{ \AA}$  son invariablemente mayores que en la posición contraria (con la lineación paralela a dicho eje). Las diferencias de "cristalinidad" entre ambas posiciones varían entre  $0.04^\circ$ - $0.06^\circ \Delta 2\theta$ . Únicamente en tres casos se observan diferencias  $< 0.03^\circ \Delta 2\theta$ . Las variaciones tienden a ser mayores en secciones tipo C, particularmente en aquellas muestras cuya fábrica predominante está definida por la estratificación (de modo que las secciones paralelas a la esquistosidad presentan fuertes lineaciones).

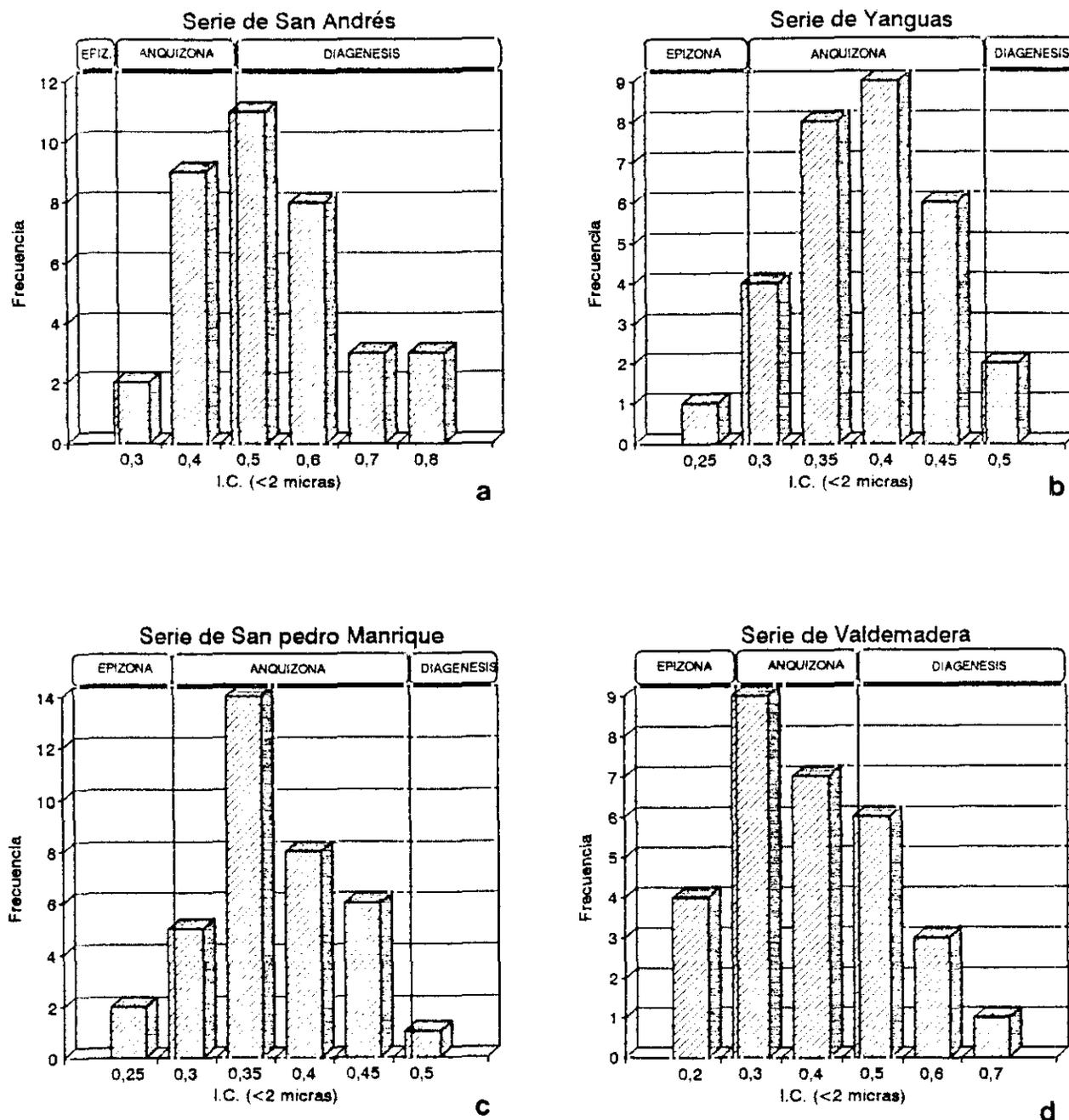
En secciones preparadas mediante este procedimiento sobre las muestras Sc90-4B y 4C se observa el mismo comportamiento, con picos más anchos al rodar las muestras con la lineación perpendicular al eje del goniómetro. Por tanto, los patrones deben ser rodados siempre en una posición pre-establecida.



**Figura 84.-** Posición de inserción de las secciones B (cortadas perpendicularmente a la estratificación) y C (cortadas perpendicularmente a la esquistosidad). a) Lineación paralela al eje del goniómetro. b) Lineación perpendicular al eje del goniómetro.

#### 4.3.2.- "CRISTALINIDAD" DE LA ILITA:

En la exposición de los resultados sobre "cristalinidades" se emplea un esquema diferente al utilizado para la descripción de la composición mineralógica, ya que en lugar de comparar las características de cada Unidad a lo largo de la cuenca, se consideran las variaciones de muro a techo en cada una de las series estratigráficas. Partimos del borde occidental, en la columna de San Andrés, para pasar a continuación a las series del interior de la cuenca (Figura 9).



**Figura 85.-** Representación gráfica de los valores de "cristalinidad" de la illita correspondientes a la fracción  $<2 \mu\text{m}$  en las series de a) San Andrés, b) Yanguas, c) San Pedro Manrique y d) Valdemadera. Las líneas verticales marcan los límites de la anquizona determinados a partir de la calibración con patrones.

En la Figura 85a se han representado los valores de "cristalinidad" de la ilita correspondientes a los agregados orientados de la fracción  $< 2 \mu\text{m}$  en la serie de San Andrés. Las líneas verticales representan los límites inferior y superior de la anquizona. Como se puede observar, la mayoría de las muestras presentan valores característicos de la zona de diagénesis, aunque parte de los datos quedan próximos al límite de la anquizona. Existe además una gran dispersión en estos datos, con valores que varían entre  $0.34^\circ$  y  $0.82^\circ \Delta 2\theta$ . La "cristalinidad" media de la ilita en esta fracción  $< 2 \mu\text{m}$  es  $0.57^\circ \Delta 2\theta$ . Es importante destacar el hecho de que no se observa ningún tipo de variación uniforme en la vertical, debido posiblemente a la escasa potencia de esta columna.

Hacia el interior de la cuenca, en la serie de Yanguas, las medidas de "cristalinidad" correspondientes a la fracción  $< 2 \mu\text{m}$  son características de la zona de anquimetamorfismo, como se puede apreciar en la Figura 85b. Los datos muestran una menor dispersión, pues varían entre  $0.24^\circ$  y  $0.52^\circ \Delta 2\theta$ , con un valor medio de  $0.40^\circ \Delta 2\theta$ . Al igual que en la serie de San Andrés, no se han detectado variaciones uniformes en la vertical para los valores de "cristalinidad". La única diferencia perceptible es un sensible estrechamiento de los picos de la ilita (aproximadamente  $0.15^\circ \Delta 2\theta$  más estrechos) en las primeras muestras de la columna, correspondientes a la Unidad A. No obstante, las diferencias desaparecen rápidamente al superar estos primeros tramos.

En la serie de San Pedro Manrique, los resultados sobre "cristalinidades" de la ilita en la fracción  $< 2 \mu\text{m}$  son muy similares a los observados en la columna de Yanguas, ya que la mayoría de las muestras quedan dentro del campo de la anquizona (Figura 85c). Los valores van desde  $0.23^\circ$  a  $0.54^\circ \Delta 2\theta$ , mientras que la "cristalinidad" media para estos materiales es  $0.38^\circ \Delta 2\theta$ . Tampoco en esta columna se observa una tendencia uniforme de variación en la vertical, aunque al igual que en la serie de Yanguas, hay un estrechamiento de los picos a  $10 \text{ \AA}$  en las muestras de la base de la columna, algo menos acentuado que en dicha serie.

En el sector oriental de la cuenca, donde está situada la columna de Valdemadera, las "cristalinidades" correspondientes a la fracción  $< 2 \mu\text{m}$  quedan asimismo dentro del campo

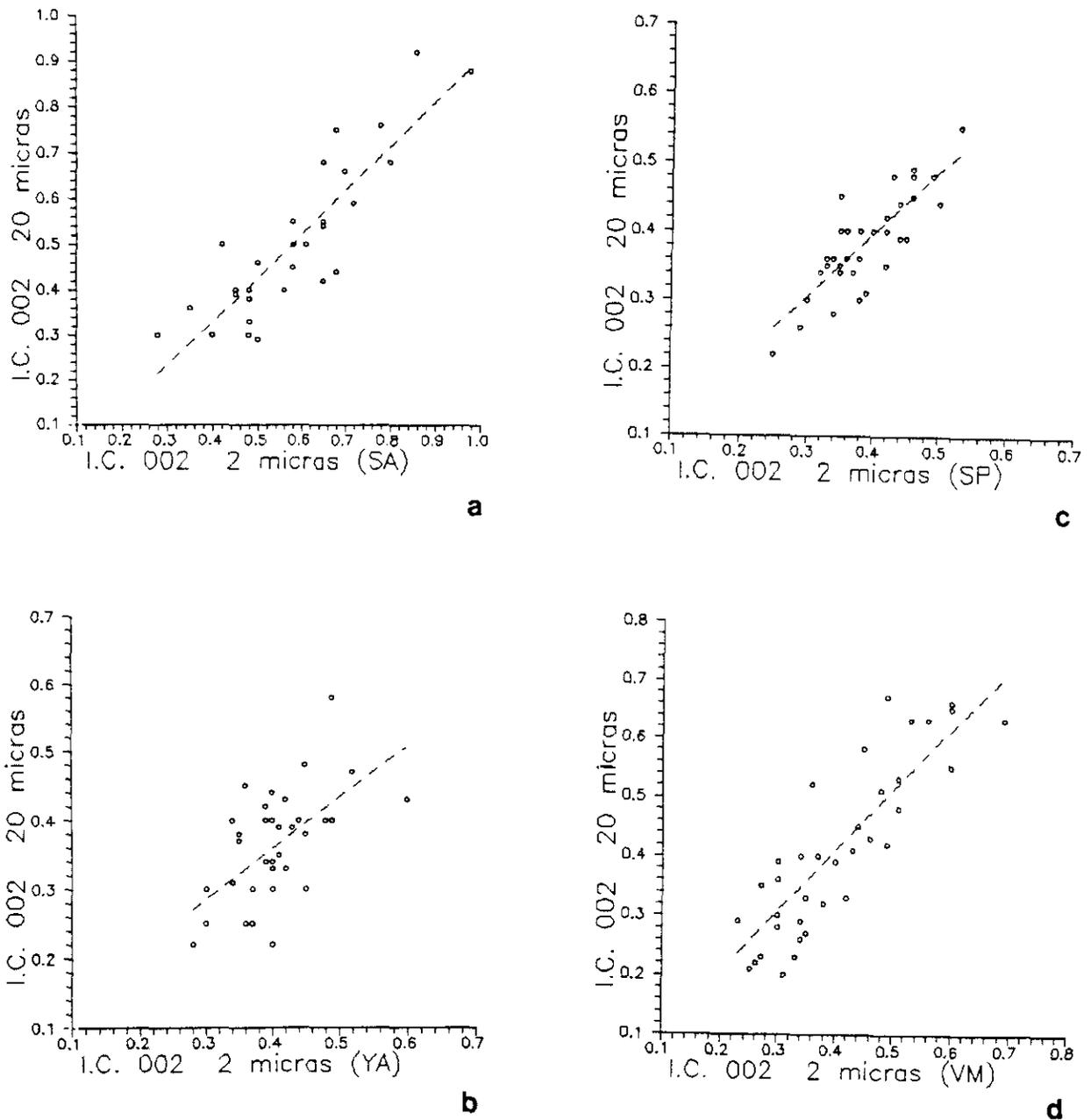
del anquimetamorfismo (Figura 85d), aunque con valores ligeramente mayores, más próximos al límite con la zona de diagénesis, que en las series de Yanguas y San Pedro Manrique. Los datos varían entre  $0.27^\circ$  y  $0.61^\circ \Delta 2\theta$ , con un valor medio para la "cristalinidad" equivalente a  $0.43^\circ \Delta 2\theta$ . En cuanto a la evolución de las "cristalinidades" a lo largo de la columna, podemos decir que al comienzo de la misma no se observa una tendencia definida en estos datos, pero contrariamente a lo que ocurría en las series de las áreas depocentrales, sí se aprecia un estrechamiento bastante acentuado de los picos a  $10 \text{ \AA}$  hacia el techo de la columna. Así pues, se trata de una evolución de las "cristalinidades" inversa, ya que lo normal es que este parámetro aumente gradualmente de base a techo.

**- "Cristalinidad" en la fracción  $< 20 \mu\text{m}$ :**

Se ha llevado a cabo un estudio de las "cristalinidades" correspondientes a la fracción  $< 20 \mu\text{m}$  en todas las muestras, con el fin de observar la influencia del tamaño de partícula y de la presencia de micas detríticas.

En la Figura 86a se han representado los valores de "cristalinidad" de la ilita en la fracción  $< 2 \mu\text{m}$  frente a los de la fracción  $< 20 \mu\text{m}$ , para las muestras de la serie de San Andrés. Como se puede observar, hay una buena correlación entre ambos conjuntos de datos y en general la "cristalinidad" de la ilita tiende a ser ligeramente mayor (valores absolutos menores) en la fracción  $< 20 \mu\text{m}$ . Este hecho probablemente indica la presencia de una pequeña cantidad de micas detríticas asociadas a las fracciones más gruesas. Las diferencias, que en general no superan los  $0.1^\circ \Delta 2\theta$ , son menos marcadas en el rango de valores más reducidos ( $0.35^\circ$ - $0.45^\circ \Delta 2\theta$ ), debido quizá a que en estas muestras la proporción de micas detríticas se mantiene también en la fracción fina, lo que será comentado en la discusión posterior.

Hacia la parte central de la cuenca, en las series de Yanguas y San Pedro Manrique, las diferencias de "cristalinidad" entre ambas fracciones son algo menores, aunque todavía perceptibles (Figuras 86 b y c). En la serie de Yanguas la correlación es peor que la observada en el resto de las columnas.



**Figura 86.-** Relación entre los valores de "cristalinidad" de la illita ( $\Delta 2\theta$ ) determinados en los A.O. correspondientes a la fracción  $< 2 \mu\text{m}$  y  $< 20 \mu\text{m}$  para las series de a) San Andrés (SA), b) Yanguas (YA), c) San Pedro Manrique (SP) y d) Valdemadera (VM).

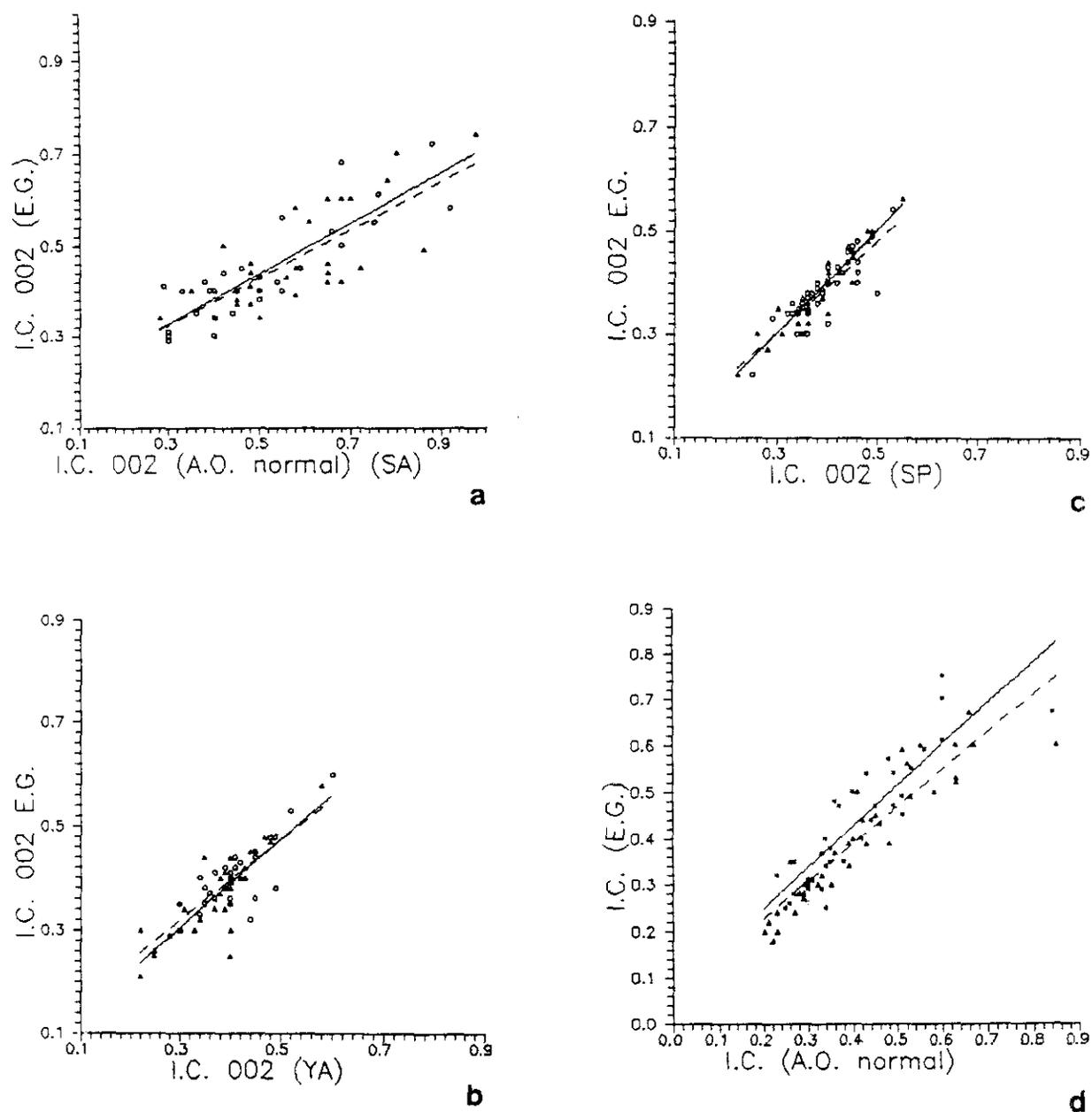
En la serie de Valdemadera encontramos de nuevo variaciones del orden de  $0.10^\circ \Delta 2\theta$  entre las "cristalinidades" correspondientes a ambas fracciones (Figura 86d), algo menores que las detectadas en la columna de San Andrés.

**- Efecto de la solvatación con etilen-glicol:**

Distintos autores han sugerido la conveniencia de determinar la "cristalinidad" de la ilita en los agregados orientados solvatados con etilenglicol (E.G.), con el fin de identificar la presencia de niveles de esmectita interestratificados con la ilita (Kisch y Frey, 1987; Alonso y Brime, 1990; Roberts et al., 1991).

En la Figura 87a se han representado los valores de "cristalinidad" en agregado orientado normal frente a los solvatados con E.G., correspondientes a las fracciones  $< 20 \mu\text{m}$  y  $< 2 \mu\text{m}$  de las muestras de la columna de San Andrés. Como se puede apreciar, hay un estrechamiento en la mayoría de las muestras después del tratamiento con etilenglicol, debido a la presencia de niveles de esmectita asociados a la reflexión a  $10 \text{ \AA}$ . El valor medio de la "cristalinidad" en estas ilitas tras dicho tratamiento es  $0.47^\circ \Delta 2\theta$ . La reducción de la anchura de los picos indica que el porcentaje de niveles "hinchables" asociados al pico de la ilita es del orden del 15-30%.

Hacia la parte central y oriental de la cuenca, en las columnas de Yanguas, San Pedro Manrique y Valdemadera, no se observa prácticamente ninguna variación en las "cristalinidades" de la ilita después de la solvatación con etilenglicol. Como se puede observar en las Figuras 87b, c y d, la correlación entre los datos correspondientes a agregados orientados normales y con E.G. es bastante buena, con un coeficiente de regresión próximo a 1. En la columna de Valdemadera se aprecia un ligero ensanchamiento de los picos a  $10 \text{ \AA}$  en los agregados solvatados con E.G., aunque la tendencia general es similar a la observada en las otras dos series.



**Figura 87.-** Relación entre los valores de "cristalinidad" de la ilita ( $^{\circ}\Delta 2\theta$ ) determinados en A.O. normales y solvatados con etilenglicol (E.G.) en las series de a) San Andrés, b) Yaguas, c) San Pedro Manrique y d) Valdemadera. La línea continua corresponde a la fracción  $<20\mu\text{m}</math> y la discontinua a la  $<2\mu\text{m}</math>.$$

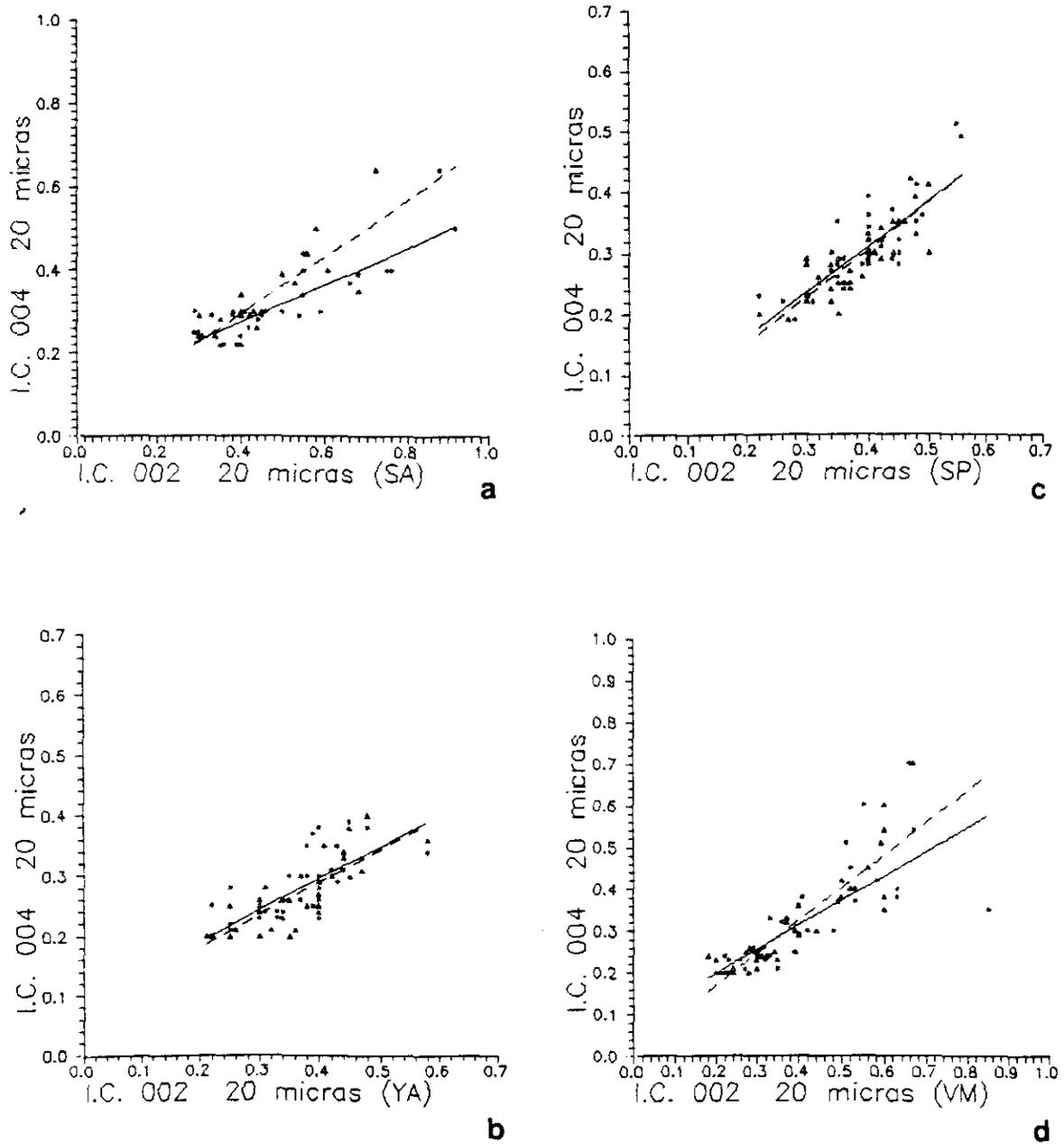
### - La reflexión 004:

Habitualmente el índice de "cristalinidad" de la illita se determina sobre la reflexión 002, aunque algunos autores como Arkai (1991) indican que dicho parámetro puede ser medido sobre la reflexión 004, a 5 Å, obteniendo una buena correlación con el pico a 10 Å.

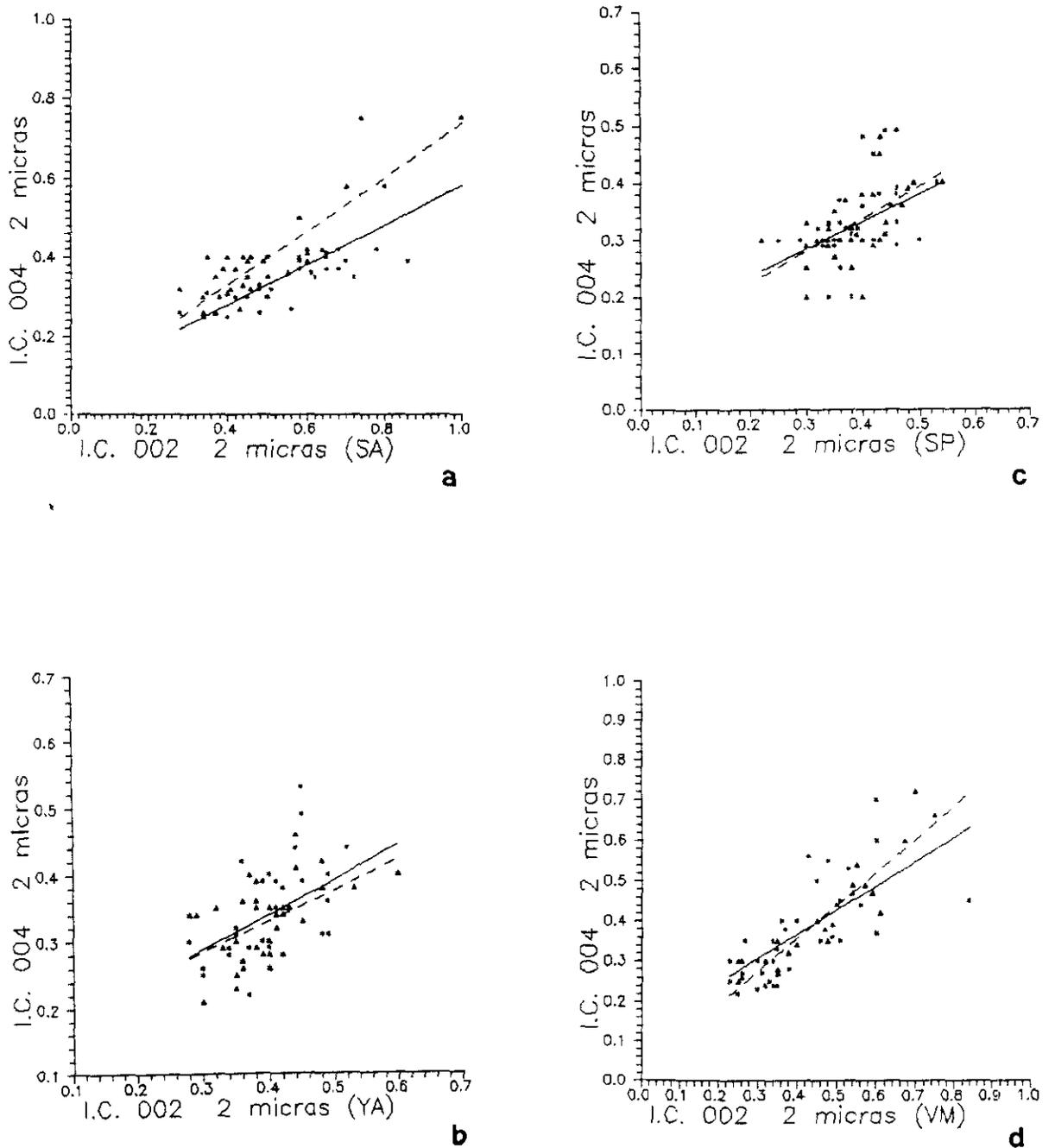
En todas las muestras analizadas durante la elaboración de este estudio se ha determinado la anchura a media altura de ambas reflexiones, con el fin de observar las posibles variaciones. La tendencia general que encontramos es un estrechamiento de la reflexión 004 respecto a la 002, aunque las diferencias varían de unas series a otras.

En la columna de San Andrés, en el borde occidental de la cuenca, se produce un sensible estrechamiento de los picos a 5 Å (Figuras 88a y 89a). El valor medio de la "cristalinidad" para la reflexión 004 en esta serie es  $0.37^\circ \Delta 2\theta$ . El estrechamiento del pico a 5 Å respecto al de 10 Å es del orden del 30-40%. Estas variaciones probablemente guardan relación con la presencia de niveles de esmectita interestratificados con la illita, cuya influencia sobre la reflexión 002 es más importante que sobre la 004. Como se puede apreciar, las diferencias de "cristalinidad" son menores si consideramos la anchura a media altura de la reflexión 002 en A.O. solvatado con etilenglicol y la correspondiente a la reflexión 004 en A.O. normal.

En la serie de Yanguas, se observa también un estrechamiento de la reflexión 004 respecto a la 002 en los agregados de ambas fracciones, aunque las diferencias son menores que las encontradas en el borde occidental de la cuenca (Figuras 88b y 89b). El estrechamiento en estas muestras es aproximadamente de un 25 %. El valor medio de la "cristalinidad" correspondiente a la reflexión 004 en estas muestras es  $0.34^\circ \Delta 2\theta$ . No obstante, en este caso las diferencias no pueden ser atribuidas a la influencia de niveles de esmectita interestratificados con la illita, ya que no se observan diferencias significativas después del tratamiento con E.G.. Aunque este problema será discutido de forma detallada posteriormente, para explicar estas variaciones podemos apuntar como un factor muy importante la presencia de proporciones variables de paragonita e interestratificado moscovita/paragonita,



**Figura 88.-** Relación entre los valores de "cristalinidad" de la ilita ( $^{\circ}\Delta 2\theta$ ) determinados sobre las reflexiones 002 y 004 en los A.O. correspondientes a la fracción  $< 20 \mu\text{m}$ , en las series de a) San Andrés, b) Yanguas, c) San Pedro Manrique y d) Valdemadera. La línea de regresión continua corresponde a los agregados orientados normales (A.O. normal) y la discontinua a los solvatados con etilenglicol (A.O.+E.G.).



**Figura 89.-** Relación entre los valores de "cristalinidad" de la illita ( $^{\circ}\Delta 2\theta$ ) determinados sobre las reflexiones 002 y 004 en los A.O. correspondientes a la fracción  $< 2 \mu\text{m}$ , en las series de a) San Andrés, b) Yanguas, c) San Pedro Manrique y d) Valdemadera. La línea de regresión continúa corresponde a los agregados orientados normales (A.O. normal) y la discontinua a los solvatados con etilenglicol (A.O.+E.G.).

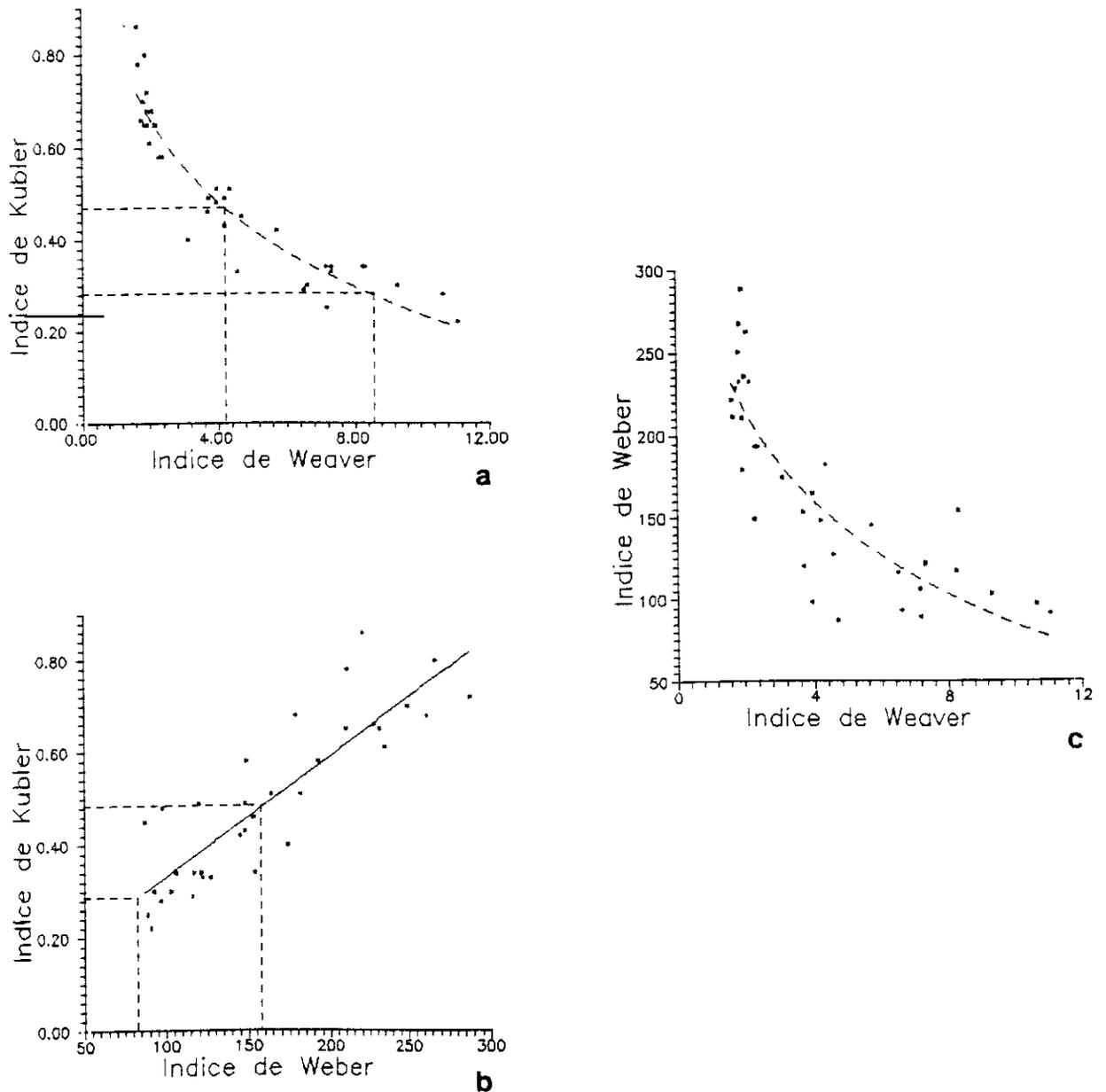
cuyas reflexiones basales se solapan con la reflexión 002 de la illita, pero no con la 004, al menos no en la misma medida.

En la serie de San Pedro Manrique, el valor medio de la "cristalinidad" para la reflexión 004 es  $0.33^\circ \Delta 2\theta$ . Los resultados son muy similares a los obtenidos en la serie anterior, con un estrechamiento de aproximadamente el 20 % en la reflexión 004 respecto a la 002 (Figuras 88c y 89c). Del mismo modo, no se observan variaciones importantes después de la solvatación con etilenglicol, luego probablemente las diferencias entre ambas reflexiones se deban también a la presencia de paragonita e interestratificado moscovita/-paragonita en estas muestras.

En el sector oriental de la cuenca, donde se sitúa la columna de Valdemadera, el estrechamiento de la reflexión 004 es del orden del 25-30 % (Figuras 88d y 89d), aunque existe una mayor dispersión de los datos. La "cristalinidad" media determinada sobre dicha reflexión equivale a  $0.37^\circ \Delta 2\theta$ . En cuanto a la respuesta a la solvatación con etilenglicol, se observa un comportamiento intermedio entre los encontrados en las áreas central y occidental de la cuenca. El estrechamiento de la reflexión 004 es ligeramente menor si consideramos la reflexión 002 de la muestra solvatada con E.G., lo que indica una cierta influencia de niveles de esmectita interestratificados, aunque no tan marcada como en la serie de San Andrés.

#### **- Comparación con otros índices de "cristalinidad":**

Aunque el índice propuesto por Kubler (1967), es decir, la anchura a media altura de la reflexión 002 de la illita es el más ampliamente utilizado en este tipo de estudios, algunos autores emplean los índices sugeridos por Weaver (1960) o por Weber (1972). En una serie de muestras seleccionadas entre las distintas series se han determinado los tres tipos de índices, con el fin de establecer comparaciones y contrastar los resultados con los datos obtenidos por otros autores como Blenkinsop (1988). Las muestras cubren un amplio rango de "cristalinidades", que abarca desde la zona de diagénesis hasta la de epimetamorfismo.



**Figura 90.-** Comparación entre las "cristalinidades" determinadas mediante los índices propuestos por Weaver (1960), Kubler (1964) y Weber (1972). a) Índice de Weaver frente al de Kubler. b) Índice de Weber frente al de Kubler. c) Índice de Weaver frente al de Weber.

a) Índice de Weaver:

Este parámetro corresponde al cociente entre la altura del pico determinada a 10 Å y a 10.5 Å, por lo que no tiene unidades. En la Figura 90a se han representado los datos obtenidos para este índice de Weaver frente a los del índice de Kubler ( $^{\circ}\Delta 2\theta$ ) y como se puede observar, los datos se ajustan bien a una curva de correlación logarítmica. Los límites inferior y superior de la anquizona equivalentes a los de Kubler corresponden a 4.2 y 8.5 respectivamente (Tabla 49). Los valores de las muestras pertenecientes a la zona de diagénesis se ajustan muy bien a la curva de correlación, mientras que en las muestras recogidas en la zona de epimetamorfismo encontramos una mayor dispersión alrededor de dicha curva.

**Tabla 49.-** Comparación entre los límites de la anquizona determinados mediante los índices de Kubler, Weaver y Weber.

Índice	Diagénesis	Anquizona	Epizona
Kubler	0.47	0.28	
Weaver	4.2	8.5	
Weber	154	83	

b) Índice de Weber:

El índice de "cristalinidad" de Weber equivale al cociente entre las anchuras a media altura de los picos 002 de la ilita y 100 del cuarzo ( $(Hb_{002ilita}/Hb_{100cuarzo}) \times 100$ ), luego tampoco tiene unidades. Los datos de este índice están representados en la Figura 90b, frente a los del índice de Kubler. Existe una correlación lineal entre ambos conjuntos de datos, aunque la dispersión de los puntos es mayor que en el caso anterior, tanto para las muestras de la diagénesis como de la epizona. Los límites inferior y superior de la anquizona corresponden respectivamente a 154 y 83 (Tabla 49).

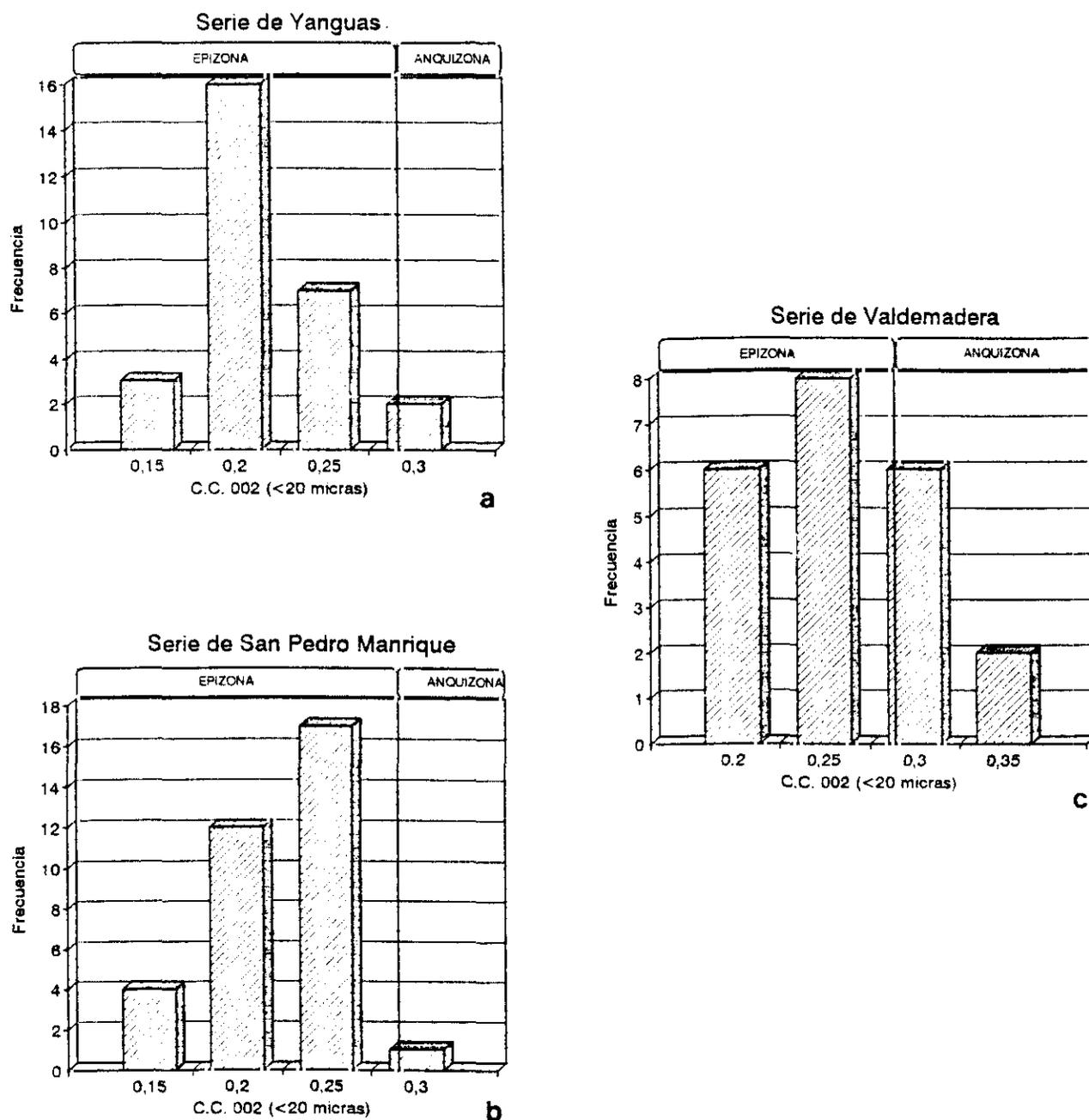
Por otro lado, en la Figura 90c se presentan los datos del índice de Weaver frente a los correspondientes al índice de Weber. Como se puede apreciar, la correlación es peor que la observada en los dos gráficos anteriores.

#### 4.3.3.- "CRISTALINIDAD" DE LA CLORITA:

La anchura a media altura de la reflexión 002 de la clorita ha sido empleada en distintos estudios para estimar el grado de diagénesis y metamorfismo de bajo grado y completar o sustituir así los datos aportados por la "cristalinidad" de la illita (Ludwig, 1972; Le Corre, 1975; Dandois, 1981; Yang y Hesse, 1991; Arkai, 1991).

En aquellas muestras que presentan clorita en su asociación mineralógica se ha determinado su "cristalinidad" tanto en la fracción  $<20 \mu\text{m}$  como en la  $<2 \mu\text{m}$ . En la mayoría de las muestras encontramos clorita autigénica en la fracción  $<20 \mu\text{m}$ , ya que ésta se presenta como micronódulos policristalinos y es menos abundante en la fracción fina. Por este motivo, podemos considerar indistintamente los resultados de una u otra fracción en lo referente a la "cristalinidad" de la clorita.

En la serie de San Andrés, la presencia de una proporción variable de caolinita en la mayoría de las muestras enmascara la reflexión a  $7 \text{ \AA}$  de la clorita, por lo que resulta prácticamente imposible realizar medidas de "cristalinidad" fiables. En la serie de Yaguas, los valores de "cristalinidad" varían entre  $0.16^\circ$  y  $0.31^\circ \Delta 2\theta$ , con una media de  $0.23^\circ \Delta 2\theta$ , sensiblemente inferior a la "cristalinidad" media de la illita en estas muestras ( $0.40^\circ \Delta 2\theta$ ). Como se puede observar en la Figura 91a, los resultados obtenidos son característicos de la zona de epimetamorfismo. Al igual que ocurría con la "cristalinidad" de la illita, apenas se aprecian variaciones uniformes en la vertical. Sí se observa un estrechamiento de los picos en las muestras correspondientes a la base de la columna, donde el valor de "cristalinidad" máximo no supera  $0.20^\circ \Delta 2\theta$ .



**Figura 91.-** Representación gráfica de los valores de "cristalinidad" de la clorita determinados sobre la reflexión 002, a 7 Å, en las series de a) Yanguas, b) San Pedro Manrique y c) Valdemadera. Las líneas verticales corresponden a los límites de la anquizona calibrados anteriormente.

En la columna de San Pedro Manrique, los resultados son muy similares, con "cristalinidades" que varían entre el  $0.17^\circ$  y  $0.30^\circ \Delta 2\theta$  y un valor medio de  $0.23^\circ \Delta 2\theta$ , lo que indica que estas muestras se sitúan dentro del campo de la epizona (Figura 91b). No se observa una tendencia de variación uniforme en la vertical, pero del mismo modo que en la serie anterior, hay un sensible estrechamiento de la reflexión 002 de la clorita en las muestras de la base de la columna.

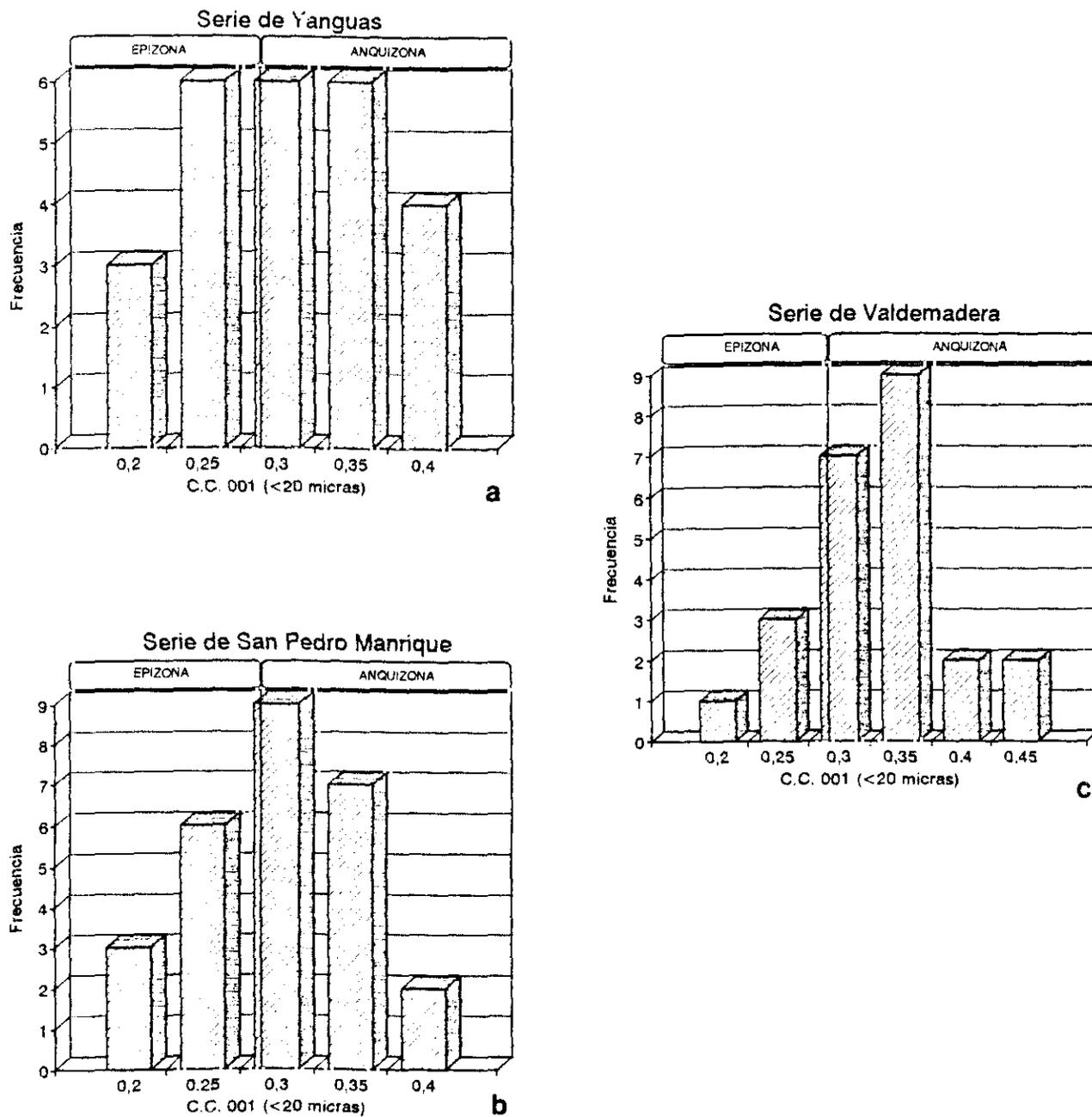
Hacia el sector oriental de la cuenca (Figura 9), en la serie de Valdemadera, hay una mayor dispersión de los resultados de "cristalinidad", pues los datos varían entre  $0.19^\circ$  y  $0.54^\circ \Delta 2\theta$ , con un valor medio de  $0.26^\circ \Delta 2\theta$ . Como se puede apreciar en la Figura 91c, las "cristalinidades" en esta columna corresponden al límite entre la anquizona y la epizona. En cuanto a la evolución en la vertical, encontramos un comportamiento similar al observado en las "cristalinidades" de la illita en esta serie, ya que no se aprecia una tendencia definida, salvo a techo de la columna, donde se produce un estrechamiento de los picos a  $7 \text{ \AA}$  ( $0.20^\circ$  a  $0.22^\circ \Delta 2\theta$ ).

#### **- La reflexión 001:**

Generalmente la "cristalinidad" de la clorita se determina sobre la reflexión 002, ya que en la mayoría de los casos es la que presenta una mayor intensidad relativa, sobre todo si se trata de cloritas ricas en Fe. Sin embargo, algunos autores llevan a cabo medidas también sobre la 001 (Yang y Hesse, 1991; Arkai, 1991).

En la columna de Yanguas se observa un ensanchamiento de la reflexión a  $14 \text{ \AA}$  respecto al pico a  $7 \text{ \AA}$  como tendencia general, con valores que varían entre  $0.20^\circ$  y  $0.42^\circ \Delta 2\theta$  y una "cristalinidad" media de  $0.26^\circ \Delta 2\theta$  (Figura 92a).

En la serie de San Pedro Manrique el ensanchamiento de los picos a  $14 \text{ \AA}$  es más acusado, ya que encontramos valores entre  $0.23^\circ$  y  $0.56^\circ \Delta 2\theta$ , siendo la "cristalinidad" media equivalente a  $0.32^\circ \Delta 2\theta$  (Figura 92b).



**Figura 92** Representación gráfica de los valores de "cristalinidad" de la clorita determinados sobre la reflexión 001, a 14 Å, en las series de a) Yanguas, b) San Pedro Manrique y c) Valdemadera. Las líneas verticales corresponden a los límites de la anquizona calibrados anteriormente.

En la columna de Valdemadera los valores de "cristalinidad" varían entre  $0.21^\circ$  y  $0.45^\circ\Delta 2\theta$ , con una media de  $0.34^\circ\Delta 2\theta$ , algo más baja que la determinada en las series anteriores, como se puede observar en la Figura 92c.

**- Efecto de la solvatación con etilenglicol:**

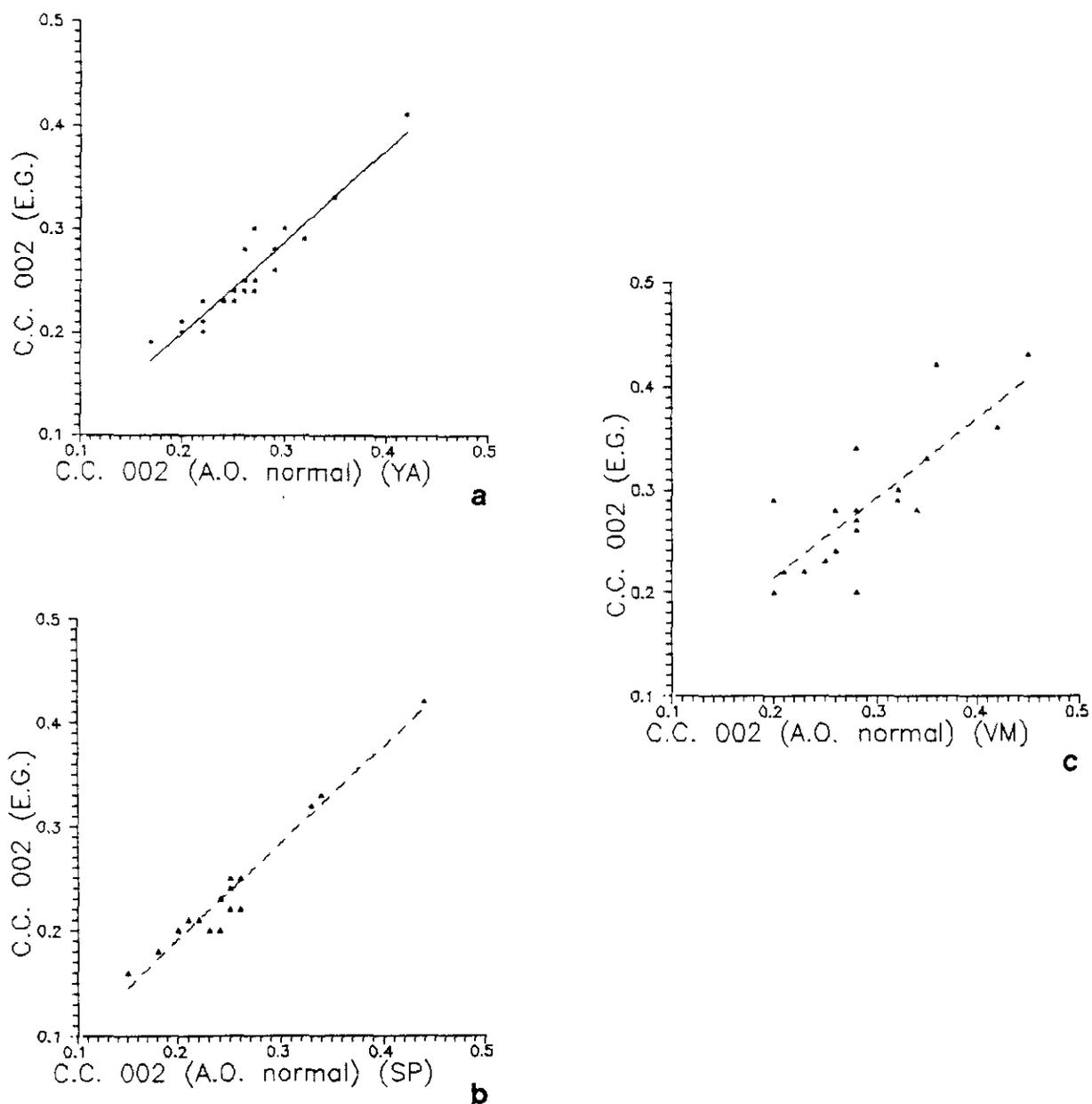
Para estudiar la posible influencia de niveles de esmectita asociados con la clorita, se han determinado también las "cristalinidades" después del tratamiento con E.G. en la reflexión 002. En la mayoría de las muestras se observa un ligero estrechamiento de los picos tras dicho tratamiento, aunque en aquellas cloritas que presentan una elevada "cristalinidad" (alrededor de  $0.20^\circ\Delta 2\theta$ ) prácticamente no se aprecian variaciones.

En las Figuras 93a y b se presentan los resultados para las columnas de Yanguas y San Pedro Manrique. Como se puede observar, los resultados correspondientes a la reflexión a 7 Å indican que la "cristalinidad" de las cloritas permanece casi inalterada tras el tratamiento con E.G., lo que parece indicar la ausencia de niveles de esmectita interestratificados con las cloritas.

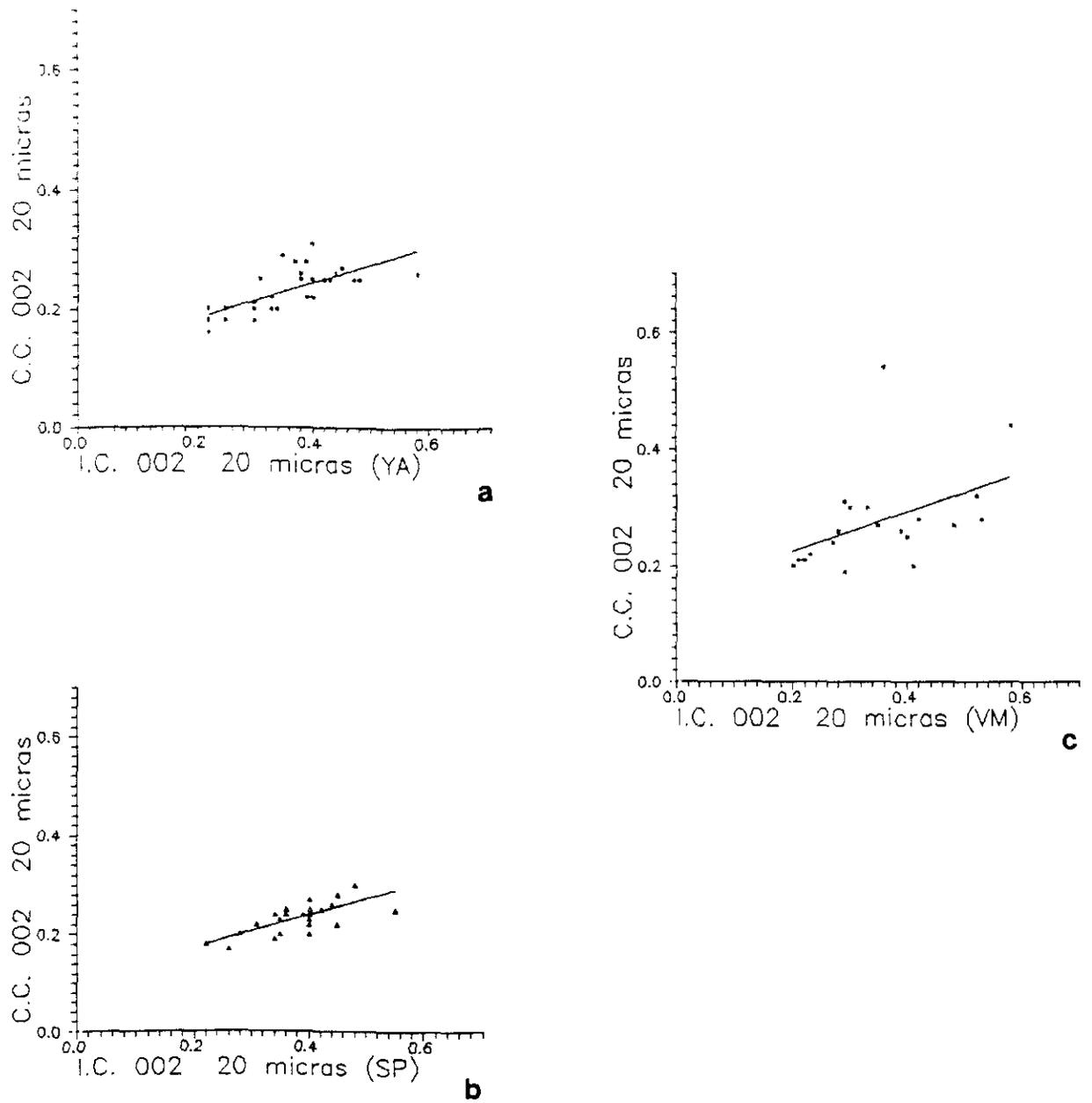
Hacia la parte oriental, en la columna de Valdemadera, encontramos un ligero estrechamiento de la reflexión 002 después del tratamiento con etilenglicol (Figura 93c). Asimismo, encontramos una mayor dispersión de los datos, debido probablemente al reducido número de datos con que contamos, ya que en esta serie es frecuente la presencia de vermiculita en lugar de clorita como fase estable a 14 Å.

**- Comparación con la "cristalinidad" de la illita:**

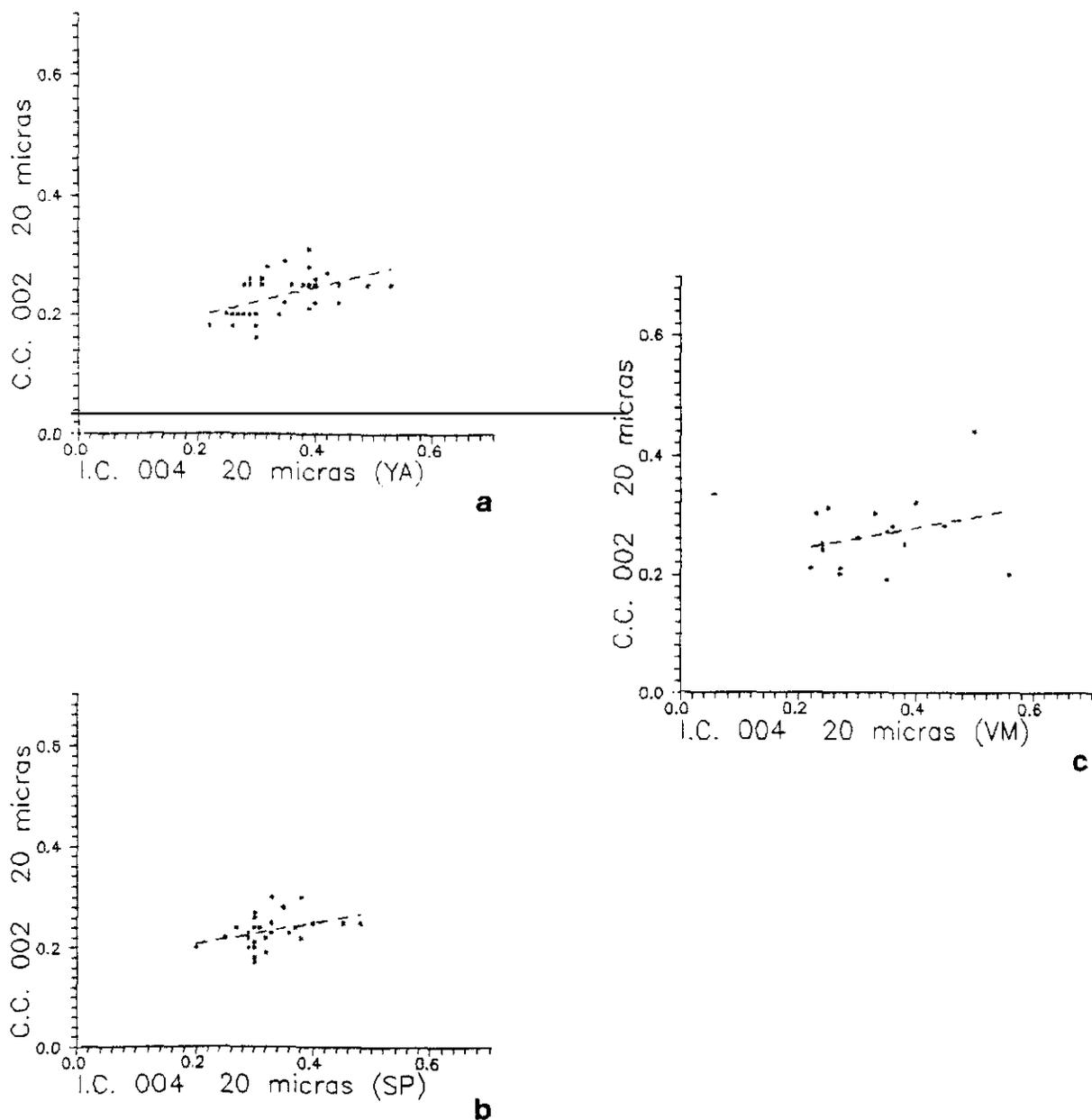
Se han representado los valores de "cristalinidad" de la clorita (reflexión a 7 Å) frente a los de la illita (para las reflexiones a 10 Å y a 5 Å), con el fin de estudiar de forma comparada las relaciones entre ambos parámetros.



**Figura 93.-** Relación entre los valores de "cristalinidad" de la clorita ( $^{\circ}\Delta 2\theta$ ) determinados en A.O. normales y solvatados con etilenglicol (E.G.) en las series de a) Yanguas, b) San Pedro Manrique y c) Valdemadera.



**Figura 94.-** Relación entre los valores de "cristalinidad" determinados sobre las reflexiones 002 de illita y clorita para las series de a) Yanguas, b) San Pedro Manrique y c) Valdemadera.



**Figura 95.-** Relación entre los valores de "cristalinidad" medidos sobre las reflexiones 004 de la illita y 002 de la clorita para las series de a) Yanguas, b) San Pedro Manrique y c) Valdemadera.

**a) La reflexión 002 (10 Å) de la ilita frente a la 002 (7 Å) de la clorita:**

Tanto en las series de las áreas depocentrales como en el sector oriental de la cuenca se observa un sensible estrechamiento de la reflexión 002 de la clorita respecto a la 002 de la ilita en la mayoría de las muestras (Figura 94). Así pues, la "cristalinidad" de la clorita tiende a ser mejor que la de la ilita y en contra de lo que cabría esperar, la correlación entre ambos conjuntos de datos no es demasiado buena. En las series de Yanguas y San Pedro Manrique las diferencias entre ambos parámetros son muy marcadas, pues se observa una reducción aproximada del 35 % en la anchura de los picos. En la columna de Valdemadera las variaciones son ligeramente menores, manteniéndose alrededor del 25-30 %.

**b) La reflexión 004 (5 Å) de la ilita frente a la 002 (7 Å) de la clorita:**

Las relación entre las reflexiones secundarias de ilita y clorita, a 5 Å y a 7 Å respectivamente, es muy similar a la anterior, pues en la mayoría de las muestras se observa un estrechamiento del pico a 7 Å (Figura 95). No obstante, las diferencias son menos marcadas que las detectadas en la reflexión 002 de la ilita.

## **5.- DISCUSION**

### **5.1.- Aspectos estratigráficos y sedimentológicos.**

#### **Caracterización de Unidades**

- **Unidad A**
- **Unidad B**
- **Unidad C**
- **Unidad D**

### **5.2.- Distribución mineralógica.**

#### **5.2.1.- Conjunto Basal (Unidades A, B y C):**

- **Areas depocentrales (Yanguas y San Pedro Manrique)**
- **Sector oriental (Valdemadera)**

#### **5.2.2.- Unidad D:**

- **Borde occidental (San Andrés)**
- **Areas depocentrales (Yanguas y San Pedro Manrique)**
- **Sector oriental (Valdemadera)**

### **5.3.- Evolución y caracterización de los filosilicatos mayoritarios en la cuenca**

#### **5.3.1.- Illitas**

- **Conjunto Basal (Unidades A, B y C)**
- **Unidad D**
- **"Cristalinidad" de la illita**

#### **5.3.2.- Cloritas**

- **Conjunto Basal (Unidades A, B y C)**
- **Unidad D**
- **Estimación de las temperaturas de formación**
- **"Cristalinidad" de la clorita**

### **5.4.- Caracterización diagénesis/metamorfismo.**

### **5.1.- ASPECTOS ESTRATIGRAFICOS Y SEDIMENTOLOGICOS:**

Los materiales estudiados en este trabajo han sido divididos en cuatro unidades estratigráficas (Unidades A, B, C y D) limitadas por discontinuidades, que equivalen a una gran parte del Grupo Urbión definido por Tischer (1965) para el Sector Oriental de la Cuenca de Los Cameros. Como ya se ha indicado anteriormente, para llevar a cabo un estudio de la evolución mineralógica y sedimentológica de estos materiales es necesario contar con un control estratigráfico detallado.

*Algunos de los planteamientos iniciales han sido modificados sustancialmente a partir de dicho estudio, fundamentalmente en lo que se refiere a las correlaciones entre las distintas columnas estratigráficas que caracterizan este sector de la cuenca. Como veremos posteriormente, estas modificaciones pueden ser muy importantes a la hora de interpretar las distintas variaciones observadas, tanto en los medios de sedimentación como en las asociaciones mineralógicas. A continuación se describen los aspectos más importantes de cada una de las Unidades diferenciadas:*

#### **Unidad A:**

Aparece representada únicamente en las series de Yanguas, San Pedro Manrique y Valdemadera, en las áreas depocentrales de la Cuenca de Los Cameros y presenta un espesor medio aproximado de 150 m. El límite inferior de la unidad es la discordancia finiberriasiese, mientras que el límite superior corresponde a una discontinuidad intravalanginiense o intrahauteriviense (Mas et al., in lit.). Se apoya siempre de forma discordante sobre el techo del Grupo Oncala y como suprayacente tiene a la Unidad B.

En las columnas de Yanguas y San Pedro Manrique, el conjunto de materiales que corresponden a esta Unidad A ha sido interpretado anteriormente como generado en ambientes fluviales de tipo entrelazado o "braided", dada la escasez de términos de llanura de inundación (Guiraud y Seguret, 1985). Sin embargo, el reconocimiento de abundantes superficies de acreción lateral, el alto grado de interconexión de los cuerpos canalizados y

la marcada tendencia granodecreciente de estos depósitos, nos llevan a interpretarlos como resultado del relleno de los canales mayores de un sistema fluvial meandriforme. Aunque en el sector central la cantidad de cuerpos de canales y su interconexión son grandes, hacia el sector oriental, en la serie de Valdemadera, la proporción de cuerpos canalizados disminuye sensiblemente y los materiales son el resultado del funcionamiento de la llanura de inundación dentro del sistema fluvial meandriforme.

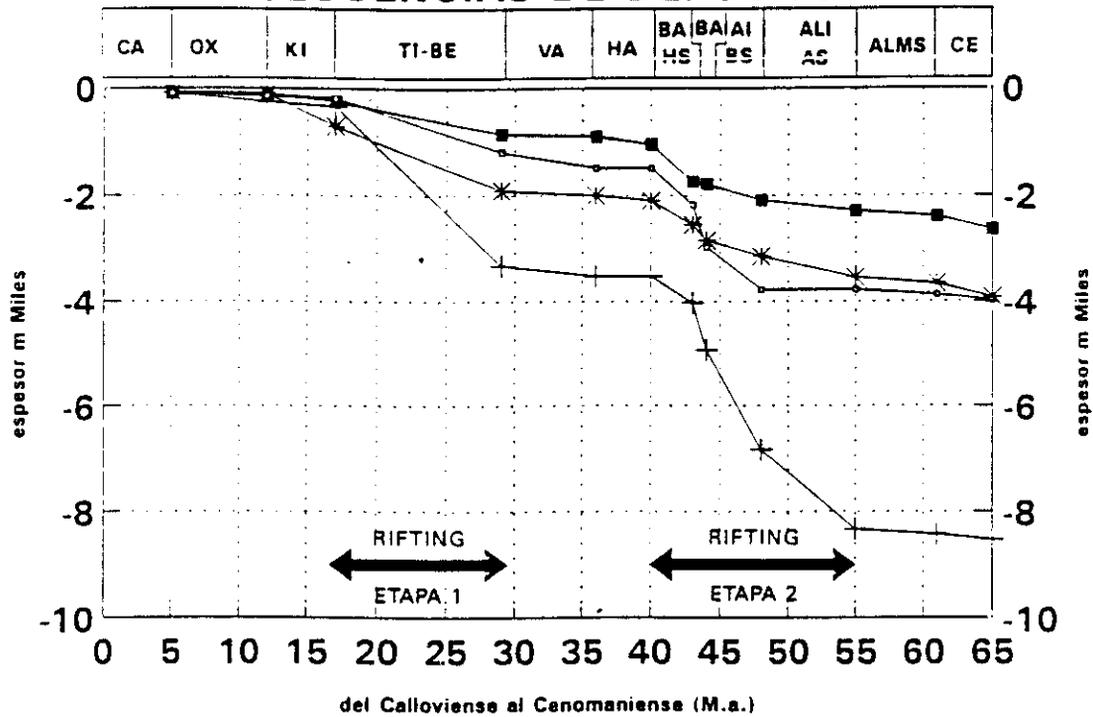
Es muy importante el hecho de que esta Unidad se acuñe gradualmente hacia el oeste hasta desaparecer. En la mayoría de los trabajos realizados en la zona con anterioridad, se consideraba que los materiales que aparecen sobre el techo del Grupo Oncala a lo largo de la Cuenca de los Cameros (la base del Grupo Urbión) representaban un mismo intervalo de tiempo (Tischer, 1965; Salomon, 1982; Guiraud, 1983; Guiraud y Seguret, 1985). Las variaciones en la litología y en los medios de sedimentación observadas en estos materiales se relacionaban con cambios laterales de facies. Sin embargo, en base a la cartografía de detalle Mas et al. (in lit.) distinguen una serie de discontinuidades en estos materiales que permiten diferenciar cuatro secuencias deposicionales: Berriasiense terminal-Valanginiense, Hauteriviense superior-Barremiense, Barremiense y Barremiense superior-Aptiense inferior, que corresponden a grandes rasgos a las unidades definidas por Salinas y Mas (1990) en el extremo oriental de la cuenca, así como a las Unidades A, B, C y D definidas en este trabajo (aunque la unidad D equivale únicamente a la parte basal de la secuencia deposicional Barremiense superior-Aptiense inferior). Cada una de estas unidades va siendo progresivamente más extensiva que las anteriores, de forma que se van acuñando hacia el oeste (Figuras 38 y 39), a la vez que las áreas depocentrales se desplazan gradualmente hacia el noreste.

Por otro lado, las curvas de espesor estratigráfico acumulado elaboradas por Mas et al. (in lit.) para las tres cuencas principales del Dominio Ibérico (Cameros, Ibérica Meridional y Maestrazgo) permiten a estos autores distinguir dos etapas de rifting importante, relacionadas con los períodos de más elevada tasa de sedimentación (Figura 96):

*i) Primera etapa de rifting:* En la Cuenca de los Cameros (al igual que en la Ibérica Meridional) comienza cerca del límite Kimmeridgiense-Titónico, aunque en el Maestrazgo

# Espesores Acumulados

## SECUENCIAS DE DEPOSITO



### Cuencas del Rifting

○ Cameros W    + Cameros E    \* Maestrazgo    ■ Iberica S

Figura 96.- Curvas de espesores acumulados para los distintos sectores de las Cadenas Ibéricas durante el Jurásico superior-Cretácico inferior, según Mas et al. (in lit.)

se inicia antes, hacia el límite Oxfordiense-Kimmeridgiense. Esta etapa se caracteriza por una alta tasa de sedimentación que da lugar a los materiales pertenecientes a los Grupos Tera y Oncala de Tischer (1965), o a la Secuencia Deposicional Titónico-Berriasiense (Mas et al., in lit.).

*ii) Segunda etapa de rifting:* Abarca el intervalo comprendido entre el Barremiense y el Albiense inferior, durante el cual se produjo una aceleración en la acumulación de sedimentos en las tres cuencas.

La Unidad A, que como ya ha sido mencionado equivale a la Secuencia Deposicional Berriasiense terminal-Valanginiense SD.2 (Mas et al., in lit.), corresponde al período de tiempo comprendido entre ambas etapas de rifting, en el que se redujeron considerablemente tanto las áreas de sedimentación como las tasas de sedimentación. Este hecho sería consecuencia, por un lado, de la atenuación del período de rifting y por otro del descenso relativo del nivel del mar que a nivel global se produjo durante esta etapa (Haq et al., 1987). Estos argumentos parecen explicar que la Unidad A sea la de menor espesor y menor extensión de todas las estudiadas en el conjunto de la cuenca, así como la que presenta una mayor coalescencia entre los cuerpos canalizados.

### **Unidad B:**

Al igual que la anterior, la Unidad B únicamente está representada en las columnas de Yanguas, San Pedro Manrique y Valdemadera, con un espesor medio aproximado de unos 300 m. El límite inferior de la unidad es la discontinuidad intrahauteriviense, mientras que el superior corresponde a la discordancia Barremiense inferior (Mas et al., in lit.). Se apoya sobre la Unidad A y hacia el oeste sobre el techo del Grupo Oncala (Figura 39). Como suprayacente tiene siempre a la Unidad C.

El conjunto de materiales pertenecientes a la Unidad B puede ser interpretado como generado en la llanura de inundación de un sistema fluvial meandriforme, con frecuentes

desarrollos de perfiles edáficos. Hacia la parte oriental, en la columna de Valdemadera, la asociación encontrada indica un proceso de encharcamiento progresivo dentro de dicha llanura de inundación, con episodios de instalación de lagos carbonatados someros.

Esta unidad, aunque es más extensiva que la anterior, se acuña hacia el oeste de la cuenca. Equivale a la secuencia deposicional Hauteriviense superior-Barremiense SD.3 (Mas et al., in lit.), así como a la "Formación Cabretón" definida por Tischer (1965) y Salinas y Mas (1990) en el extremo oriental de la cuenca.

De acuerdo con las curvas de espesor estratigráfico acumulado (Figura 96), la Unidad B viene acompañada por un pequeño incremento de la tasa de sedimentación, aunque no demasiado importante, ya que este período (Hauteriviense superior-Barremiense) corresponde al intervalo comprendido entre las dos etapas de rifting antes mencionadas.

#### **Unidad C:**

Esta Unidad, aunque es más extensiva que las anteriores, se acuña también hacia el oeste, de forma que tampoco está representada en el borde occidental de la cuenca. Su espesor medio es aproximadamente de 400 m. El límite inferior de la unidad es la discordancia Barremiense inferior, mientras que el límite superior es la discordancia intrabarremiense (Mas et al., in lit.). La Unidad C se apoya sobre la Unidad B y hacia el borde occidental sobre el techo del Grupo Oncala. Como suprayacente tiene siempre a la Unidad D.

La asociación de materiales correspondientes a esta unidad es el resultado de la sedimentación dentro de un sistema fluvial meandriforme, con canales de alta sinuosidad. En la parte oriental de la cuenca (columna de Valdemadera) encontramos una mayor proporción de depósitos interpretados como generados en la llanura de inundación de dicho sistema fluvial frente a los depósitos canalizados.

La Unidad C equivale a la Secuencia Depositional Barremiense (Mas et al., in lit.)

y a la "Unidad Heterolítica de Transición definida por Salinas y Mas (1990) en el extremo oriental de la cuenca.

Por otro lado, como se puede observar en la Figura 96, la pendiente de la curva de espesor estratigráfico acumulado aumenta fuertemente durante el período correspondiente a esta Unidad, como resultado de una importante reactivación tectónica, acompañada de la llegada de terrígenos gruesos desde el margen meridional, así como de una nueva migración de la zona depocentral hacia el noreste.

#### **Unidad D:**

Esta Unidad supone la uniformización del relleno de la cuenca, ya que es la más extensiva de todas las estudiadas y la única que está representada en las cuatro columnas. El espesor medio aproximado de esta unidad es de 150 m. Su límite inferior es la discordancia intrabarremiense (Mas et al., in lit.). Apoya sobre la Unidad C y en el borde occidental sobre el techo del Grupo Oncala.

En la parte occidental de la cuenca (columna de San Andrés), la asociación de sedimentos puede ser interpretada como generada en un ambiente fluvial de baja sinuosidad, de tipo entrelazado. En las áreas depocentrales encontramos un conjunto característico de un sistema fluvial meandriforme de alta sinuosidad. Hacia la parte oriental de la cuenca (columna de Valdemadera) la asociación de materiales representa predominantemente depósitos de llanura de inundación de dicho sistema meandriforme.

La unidad D equivale a la parte basal de la Secuencia Depositional Barremiense superior-Aptiense inferior SD.5 (Mas et al., in lit.), así como a la parte inferior de la "Unidad de Limos y Areniscas" (Salinas y Mas, 1990).

En cuanto a la tasa de sedimentación (Figura 96), se mantiene la pendiente de la curva de espesor estratigráfico acumulado, dado que la segunda etapa de rifting se mantendría hasta el Albiense medio.

## **5.2.- DISTRIBUCION MINERALOGICA**

Las Unidades anteriormente mencionadas se han agrupado en dos conjuntos, en función de su composición mineralógica, así como del carácter más o menos extensivo que presentan. Por un lado tenemos el Conjunto Basal, constituido por los materiales pertenecientes a las Unidades A, B y C, mientras que el otro conjunto está formado únicamente por los sedimentos correspondientes a la Unidad D.

Si tenemos en cuenta las asociaciones mineralógicas y los valores medios de "cristalinidad" de la illita y la clorita encontrados en las distintas columnas para los dos conjuntos diferenciados, podemos hacer algunas consideraciones sobre las variaciones en las condiciones de formación y la influencia de otros factores, tales como litología (permeabilidad, composición global), deformación, entre otros.

No se emplea el término paragénesis mineral, ya que la caracterización de las distintas fases minerales se ha llevado a cabo fundamentalmente a partir del estudio por difracción de rayos X. En la mayoría de las muestras resulta muy difícil realizar un estudio detallado mediante microscopía de luz transmitida, bien por tratarse de materiales arcillosos, o bien por la presencia de una elevada proporción de hematites, que dificulta enormemente el reconocimiento de las distintas fases minerales. Para poder hablar en sentido estricto de paragénesis mineral es necesario observar la aparición de las distintas fases en contacto (Winkler, 1976), lo cual resulta imposible a partir del estudio por DRX. Por este motivo se considera más apropiado hablar de asociaciones mineralógicas, aunque esto represente ciertas limitaciones a la hora de argumentar sobre las condiciones de formación de estos materiales.

### **5.2.1.- Conjunto Basal:**

#### ***Areas depocentrales:***

Las muestras correspondientes al Conjunto Basal en las series de Yanguas y San Pedro Manrique presentan composiciones muy similares. En ambas series encontramos

cuarzo, illita, clorita, paragonita, interestratificado moscovita/paragonita, cloritoide, una pequeña proporción de plagioclasa y en algunas muestras, proporciones variables de hematites, pirita, materia orgánica carbonizada y menos frecuentemente calcita. Esta asociación mineralógica parece indicar que estos materiales alcanzaron condiciones características de epimetamorfismo. Sin embargo, los datos sobre "cristalinidad" de la illita (con un valor medio de  $0.38^\circ \Delta 2\theta$ ) son más altos de lo que cabría esperar, ya que se sitúan dentro del intervalo correspondiente a la anquizona, la zona de transición entre diagénesis y metamorfismo de bajo grado.

Algunos de estos minerales, como cuarzo y plagioclasa tienen un carácter esencialmente detrítico. La proporción de ambas fases disminuye ligeramente hacia el sector oriental, donde encontramos los materiales correspondientes a las partes más distales del sistema aluvial. Su presencia es importante, ya que estas fases participan en muchas de las reacciones metamórficas descritas generalmente en este tipo de materiales.

El hematites forma parte de la asociación mineralógica de algunas muestras, en las que puede ser considerado como un indicador de condiciones oxidantes. Por otro lado, posteriormente se discutirá su importancia como fase saturadora en Fe en estas muestras.

En cuanto a la pirita, su estudio en estos materiales constituye el objeto de una Tesis Doctoral actualmente en elaboración en el seno del equipo de investigación formado por miembros de los Departamentos de Cristalografía y Mineralogía, Estratigrafía y Petrología, que desde un punto de vista multidisciplinar estudia La Cuenca de Los Cameros. No obstante, es necesario destacar la importancia de su distribución en relación con las características litológicas (permeabilidad principalmente) y con otras fases, como los micronódulos policristalinos de clorita, para el establecimiento de una hipótesis sobre el carácter del metamorfismo en estos materiales.

La presencia conjunta de algunas de las fases antes mencionadas, tales como cuarzo, illita, clorita, paragonita e interestratificado moscovita/paragonita, es relativamente frecuente en metapelitas afectadas por metamorfismo de bajo y muy bajo grado (Frey, 1987). Sin

embargo, la presencia de cloritoide y la ausencia total de niveles hinchables asociados al pico de la ilita sí son más compatibles con condiciones de epimetamorfismo.

El cloritoide no puede ser considerado inequívocamente como un indicador del principio de la epizona (Kisch, 1983; Frey, 1987). Algunos autores han indicado la presencia de este mineral en pizarras que presentaban valores de "cristalinidad" de la ilita característicos de la anquizona (Kubler, 1967; Le Corre, 1975), aunque Frey (1987) sugiere que los valores anómalos de "cristalinidad" se deben a la presencia de pequeñas cantidades de paragonita e interestratificado moscovita/paragonita en dichas pizarras, lo cual daría lugar a un ensanchamiento de la reflexión a 10 Å y por tanto, a "cristalinidades" aparentes más bajas de lo esperado.

*Esta parece también una explicación razonable para las bajas "cristalinidades" medidas en las muestras pertenecientes al Conjunto Basal, dada la constante aparición de ambas fases (paragonita e interestratificado moscovita/paragonita) en estas muestras, tal como indican los análisis de DRX y EDAX.*

Por otro lado, los datos sobre "cristalinidad" de la clorita son característicos de la zona de epimetamorfismo, con un valor medio de  $0.23^\circ \Delta 2\theta$ . Este parámetro ha sido empleado en distintos trabajos de forma similar a la "cristalinidad" de la ilita (Duba y William-Jones, 1983; Yang y Hesse, 1991; Arkai, 1991; entre otros). Estos autores encuentran, en general, buenas correlaciones entre las "cristalinidades" de ilita y clorita, de modo que ambos parámetros pueden ser utilizados indistintamente para estimar la evolución de las condiciones de formación a lo largo de una columna estratigráfica. En el presente estudio la correlación entre ambas "cristalinidades" es bastante pobre, debido probablemente a la proporción variable de paragonita e interestratificado moscovita/paragonita, que provoca el ensanchamiento del pico de la ilita, pero no así el de la clorita. Así, las diferencias se reducen sensiblemente si consideramos la "cristalinidad" de la clorita frente a la anchura a media altura de la reflexión 004 de la ilita.

Existen otra serie de consideraciones a tener en cuenta en la determinación de las

condiciones de formación de estos materiales. Las medidas de reflectividad máxima ( $R_{\max}$ ) y mínima ( $R_{\min}$ ) de la vitrinita llevadas a cabo en muestras pertenecientes al Conjunto Basal en la serie de Yanguas presentan unos valores medios de 6.4% y 2.6% respectivamente, lo cual permite clasificar la materia orgánica presente en estas muestras dentro del campo de las meta-antracitas. Estos resultados deben ser considerados también como indicadores de las condiciones de formación, ya que distintos autores relacionan la aparición de las meta-antracitas con temperaturas características de la zona de epimetamorfismo (Diessel et al., 1978; Teichmüller, 1987; Barrenechea et al., 1992).

Las ilitas y las cloritas presentes en estas muestras corresponden a los politipos  $2M_1$  y  $II_b$ , respectivamente, lo cual indica también unas condiciones típicas de la epizona (Maxwell y Hower, 1967; Hayes, 1970; Curtis et al., 1985).

Asimismo, aunque posteriormente se discutirá con mayor detalle la validez y aplicabilidad de la geotermometría con cloritas, las estimaciones realizadas en este trabajo aplicando la relación propuesta por Kranidiotis y MacLean (1987) indican que la temperatura de formación para estos materiales es aproximadamente de 385°C a 410°C. Estos datos coinciden a grandes rasgos con las estimaciones realizadas por Golberg et al. (1988) y Casquet et al. (1992), quienes empleando las relaciones propuestas por Cathelineau (1988) y Walshe (1986) respectivamente, encuentran temperaturas comprendidas entre los 340° y los 400°C para la formación de estas cloritas. Estas temperaturas son demasiado elevadas para la anquizona y junto con los datos antes expuestos parecen apoyar la idea de que estos materiales alcanzaron condiciones características de epimetamorfismo.

### ***Sector oriental***

En las muestras correspondientes al Conjunto Basal en la parte oriental de la cuenca (Columna de Valdemadera), encontramos una mayor variabilidad en las asociaciones mineralógicas, ya que además de las fases anteriormente descritas, en un número relativamente elevado de muestras encontramos proporciones variable de rectorita (interestratificado regular ilita/esmectita, 10 Å/14 Å). También es frecuente la presencia de

vermiculita en lugar de clorita en estas muestras. Como ya se ha indicado anteriormente, existe una relación mutuamente excluyente entre la clorita y la materia orgánica carbonizada, siendo la vermiculita la fase a 14 Å en aquellos niveles que presentan una elevada concentración de materia orgánica, más abundantes en esta serie que en el resto de las columnas.

Por otro lado, en la mayoría de las muestras pertenecientes a la Unidad B encontramos una elevada proporción de calcita. Como se discutirá posteriormente, la presencia de este mineral es importante para explicar algunas variaciones relacionadas con la "cristalinidad" de la illita.

En este caso, la asignación de las condiciones de formación es más problemática, dado que en las mismas muestras encontramos fases características de la zona de anquimetamorfismo, como es la rectorita (Kisch, 1983; Frey, 1987) y otras claramente metamórficas como es el cloritoide y en un reducido número de muestras, anfíboles cálcicos a nivel de indicios.

La aparición conjunta de cloritoide y rectorita en algunas de estas muestras puede ser debida, según Paradis et al. (1983) a que la velocidad de reacción de las fases ferromagnesianas ricas en Al (como clorita y cloritoide) es mayor que la de los minerales aluminio silicatados (como illita y rectorita). De cualquier modo, su presencia en estas muestras indica unas condiciones de temperatura menores que las detectadas en las áreas depocentrales.

Los valores correspondientes a la "cristalinidad" de la illita en esta columna son ligeramente mayores que en las series de Yanguas y San Pedro Manrique, aunque se sitúan también dentro del campo del anquimetamorfismo, con un valor medio de  $0.43^\circ \Delta 2\theta$ . Al igual que ocurría en las series anteriormente descritas, la mayoría de las muestras presentan en su composición mineralógica proporciones variables de paragonita e interestratificado moscovita/paragonita, por lo que los valores de "cristalinidad" de la illita estarán influenciados de forma similar, dando lugar a "cristalinidades" aparentes más bajas de lo que cabría esperar en ausencia de estas fases. Como se discutirá posteriormente, la elevada proporción

de calcita presente en las muestras de la Unidad B puede estar también relacionada con las bajas "cristalinidades", dada la menor disponibilidad de iones  $K^+$  y  $Na^+$ , lo cual retardaría el proceso de ilitización (Duba y William-Jones, 1983; Frey, 1987; Yang y Hesse, 1991). Por este motivo, para obtener información sobre las condiciones de formación es conveniente considerar de nuevo la importancia de otros parámetros que no se vean afectados por la presencia de estas fases, como la "cristalinidad" de la clorita.

Las reflexiones correspondientes a la paragonita e interestratificado moscovita/paragonita no se solapan con las de la clorita, por lo que este último mineral puede ser un indicador más fiable de las condiciones de formación. Los valores de "cristalinidad" de la clorita determinadas en estas muestras presentan un valor medio de  $0.26^\circ \Delta 2\theta$ , e indican unas condiciones próximas al límite entre anqui y epimetamorfismo..

### **5.2.2.- Unidad D:**

La Unidad D es la única que está representada en las cuatro columnas estratigráficas estudiadas en este trabajo y la que presenta una mayor variabilidad en su composición mineralógica.

#### ***Borde occidental***

En la columna de San Andrés, situada en el borde occidental de la cuenca (Figura 1), la asociación mineralógica en la mayoría de las muestras está compuesta por cuarzo, ilita, pirofilita, caolinita, bertierina (clorita a 7 Å), vermiculita, interestratificados irregulares ilita/esmectita, clorita/vermiculita y ocasionalmente moscovita/paragonita, así como pequeñas proporciones de hematites y plagioclasa.

Al igual que en el Conjunto Basal, las proporciones y tamaños de los granos de cuarzo y plagioclasa en la Unidad D disminuyen progresivamente a medida que nos desplazamos desde el borde occidental (facies proximales) hacia el sector oriental (facies

distantes), debido al carácter fundamentalmente detrítico de ambos minerales.

El hematites está presente prácticamente en todas las muestras de la Unidad D, lo cual indica, como se ha mencionado anteriormente, una elevada disponibilidad de Fe en condiciones oxidantes.

La asociación mineralógica y los datos de "cristalinidad" de la illita, que presenta un valor medio de  $0.57^\circ \Delta 2\theta$ , indican que los sedimentos depositados en el borde occidental de la cuenca alcanzaron condiciones de diagénesis profunda, próximas al límite con el comienzo de la zona de anquimetamorfismo. La gran dispersión encontrada en los datos de "cristalinidad" es también característica de la zona de diagénesis (Kubler, 1968; Kisch, 1980; Merriman y Roberts, 1985).

No obstante, es necesario comentar algunos aspectos, tales como la aparición de pirofilita y menos frecuentemente de interstratificado moscovita/paragonita en estos materiales, así como el porcentaje de capas hinchables asociadas al pico de la illita.

La presencia de pirofilita en un elevado número de muestras podría ser considerada como anómala, ya que habitualmente este mineral se asocia con condiciones de anquimetamorfismo o epimetamorfismo incipiente (Franceschelli et al., 1986; Alonso y Brime, 1990). La proporción de pirofilita en estas muestras disminuye hacia el techo de la serie, hasta desaparecer prácticamente por completo. En la fracción  $< 2 \mu\text{m}$ , además, el porcentaje de pirofilita se reduce sensiblemente respecto a la fracción  $< 20 \mu\text{m}$  (Figura 71). Esta distribución, junto con la presencia de una asociación mineralógica característica de ambiente diagenético parece indicar el carácter detrítico de la pirofilita en esta columna.

Si no se tratase de un mineral detrítico, la presencia de pirofilita junto con caolinita en estas muestras indicaría un rango de temperaturas comprendido entre las condiciones máximas de estabilidad de la caolinita y las mínimas de la pirofilita, lo cual supondría un intervalo entre los  $230^\circ$  y los  $280^\circ\text{C}$  aproximadamente (Thompson, 1969; Hemley, 1980). En cualquier caso, estas temperaturas no son demasiado compatibles con el resto de las fases

minerales presentes, ni con los datos de "cristalinidad" de la illita, lo cual unido al carácter proximal de los sistemas aluviales en este sector de la cuenca parece indicar un origen detrítico para la pirofilita en estas muestras.

En un número muy reducido de muestras se ha detectado asimismo la presencia de interestratificado moscovita/paragonita. Esta fase, identificada por primera vez por Frey (1970), se asocia generalmente a condiciones de bajo metamorfismo (Dunoyer de Segonzac y Heddebaut, 1971; Dandois, 1981; Franceschelli et al., 1986), aunque algunos autores señalan su presencia incluso en la zona de diagénesis profunda (Weaver y Boeckstra, 1984; Merriman y Roberts, 1985).

Por otro lado, el porcentaje relativamente elevado (entre 15-30 %) de niveles hinchables asociados al pico de la illita es característico de condiciones de diagénesis tardía (Freed y Peacor, 1989; Arostegui et al., 1991; Eberl, 1993), ya que en la zona de anquimetamorfismo la presencia de niveles de esmectita se reduce considerablemente.

Este sector occidental de la cuenca es el único en el que se ha detectado una pequeña proporción (hasta un 25%) de illitas correspondientes al politipo  $1M_d$ , característico de la zona de diagénesis (Maxwell y Hower, 1967). Según Hunziker et al. (1986), la transformación del politipo  $1M_d$  al  $2M_1$  comienza durante la diagénesis profunda y se completa al llegar al comienzo de la zona de anquimetamorfismo. La reducida proporción de illitas correspondientes al politipo  $1M_d$  en estas muestras se debe probablemente a la presencia de micas detríticas. En el resto de la columna, las illitas corresponden al politipo  $2M_1$ , característico de las zonas de anqui y epimetamorfismo.

Teniendo en cuenta estas consideraciones podemos señalar que los materiales pertenecientes a la Unidad D en esta parte occidental de la cuenca (Columna de San Andrés) alcanzaron condiciones de diagénesis profunda, próximas a la zona de anquimetamorfismo.

### *Áreas depocentrales*

En las áreas depocentrales de la cuenca encontramos importantes cambios en las asociaciones mineralógicas, fundamentalmente en la serie de San Pedro Manrique.

En la columna de Yaguas, la única variación significativa que se produce respecto al Conjunto Basal es la desaparición del cloritoide, así como la presencia a nivel de indicios de pirofilita en un número muy reducido de muestras. Parece razonable, pues, pensar en un ligero descenso de la temperatura de formación.

Sin embargo, en la serie de San Pedro Manrique sí se observan cambios significativos respecto al Conjunto Basal, ya que la asociación mineralógica está constituida por cuarzo, illita, una clorita de composición más aluminica, rectorita (interestratificado regular illita/esmectita), pirofilita y hematites. Este cambio, marcado también por la desaparición de cloritoide, paragonita e interestratificado moscovita/paragonita, se produce de forma brusca al pasar a las lutitas violetas que indican el comienzo de la Unidad D.

Los valores de "cristalinidad", tanto de la illita como de la clorita son característicos de la anquizona. Es importante destacar que en este caso la "cristalinidad" de la illita sí es un indicador fiable de las condiciones de formación, ya que no existe la posibilidad de interferencia con las reflexiones basales de la paragonita y el interestratificado moscovita/paragonita, al no estar presentes ninguna de las dos fases. Tampoco se produce solapamiento entre las reflexiones basales de illita y pirofilita, ya que ambas fases presentan picos intensos y bien diferenciados.

La presencia de rectorita y pirofilita ha sido descrita por distintos autores en lutitas ricas en materia orgánica, (Dunoyer de Segonzac, 1969; Dunoyer de Segonzac y Heddebaut, 1971).

Esta relación con el contenido en materia orgánica refleja, según Paradis et al. (1983), un importante control composicional. De acuerdo con estos autores, el carácter aluminico y

altamente reductor de las pizarras carbonosas ("black shales") sería el principal condicionante de la aparición de la pirofilita.

Sin embargo, las muestras pertenecientes a la Unidad D en la serie de San Pedro Manrique no presentan materia orgánica y sí una elevada proporción de hematites, lo cual parece indicar la importancia del carácter alumínico, pero no así del ambiente reductor.

Por otro lado, los datos de "cristalinidad" de la ilita en este caso sí son coherentes con la asociación mineralógica encontrada, ya que tanto la pirofilita como la rectorita son minerales típicos de la zona de anquimetamorfismo (Aparicio y Galán, 1980; Dunoyer de Segonzac y Heddebaut, 1971; Merriman y Roberts, 1985; Alonso y Brime, 1990).

### *Sector oriental*

En la parte oriental de la cuenca no encontramos cambios importantes respecto a las asociaciones mineralógicas del Conjunto Basal. En la mayoría de las muestras la asociación mineralógica está constituida por cuarzo, ilita, clorita, paragonita e interestratificado moscovita/paragonita, aunque ocasionalmente se ha detectado la presencia de cloritoide y rectorita.

Los valores de "cristalinidad" de la ilita son ligeramente menores que los correspondientes a las muestras del Conjunto Basal, lo cual probablemente tenga relación con la ausencia de niveles carbonatados que puedan provocar un retardo en el proceso de ilitización, como ocurría en las muestras del Conjunto Basal.

Estos datos son insuficientes para precisar algún cambio en las condiciones de formación. Posiblemente dichas condiciones varían muy poco a lo largo de la columna, de forma que los cambios en las asociaciones mineralógicas pueden ser explicados en función de las variaciones litológicas (composición global y permeabilidad).

### **5.3.- EVOLUCION DE LOS FILOSILICATOS MAYORITARIOS EN LA CUENCA**

Una vez comentados los aspectos referentes a las distintas asociaciones mineralógicas en conjunto, a continuación se discuten las variaciones observadas en ilitas y cloritas por separado, ya que ambas fases están presentes en la mayoría de las muestras estudiadas. Estas fases son, por otro lado, las que mayor atención reciben en trabajos recientes sobre diagénesis y metamorfismo de bajo grado, tanto en relación con las variaciones composicionales y los parámetros cristaloquímicos, como con los datos de "cristalinidad".

#### **5.3.1.- Ilitas**

La ilita es el mineral más abundante en las muestras analizadas a lo largo de las distintas series.

##### ***Conjunto Basal***

Si consideramos de forma conjunta los parámetros cristaloquímicos medidos a partir del estudio por DRX y las composiciones determinadas mediante TEM/EDAX para las ilitas del Conjunto Basal encontramos algunas variaciones entre las tres series en que aparece dicho conjunto (Figura 97).

Los valores medios correspondientes a  $d_{002}$  y  $d_{331,060}$  indican que el grado de paragonitización a lo largo de estas series es muy similar (0.26-0.24), con un ligero descenso hacia el E de la cuenca, mientras que el contenido en (Fe+Mg) se mantiene constante, en torno a un valor aproximado de 0.13 átomos por fórmula unidad.

Al comparar estos resultados con los datos obtenidos mediante TEM/EDAX encontramos variaciones significativas en la relación  $Na/(Na + K)$  para los análisis puntuales, aunque si consideramos la media de dichos análisis, las diferencias se reducen sensiblemente salvo en la serie de San Pedro Manrique, donde el valor medio del grado de paragonitización

es 0.39. Estas diferencias entre el grado de paragonización estimado por DRX y el determinado mediante EDAX, reflejan por un lado, el distinto carácter de ambas técnicas (macro y microcristalina, respectivamente), y por otro el hecho de que desde el punto de vista estrictamente composicional, parte de los análisis corresponden a interestratificados moscovita/paragonita. Entre los análisis mediante EDAX son frecuentes las relaciones  $Na/(Na+K)=0.5$ , claramente por encima del rango de sustitución que admiten las moscovitas y por debajo del que presentan las paragonitas según Frey et al. (1982) y Guidotti (1984).

El pico a 9.9-10 Å de la ilita varía según la proporción de Na que sustituye al K en la interlámina, pero no refleja el porcentaje de paragonita e interestratificado moscovita/paragonita presente en las muestras, ya que estas fases están representadas por sus propias reflexiones a 9.6 Å y 9.8 Å respectivamente.

En las tres series existe, además una buena correlación entre las proporciones de Na y K, lo cual parece indicar que las ilitas están siendo transformadas gradualmente en paragonitas e interestratificados moscovita/paragonita. En general, las ilitas más ricas corresponden a muestras que presentan una elevada proporción de cloritoide en su composición, mientras que las ilitas más potásicas tienden a aparecer en muestras sin cloritoide, como ocurre en la Unidad A en la serie de Yanguas. Esta distribución de los cationes interlaminares es similar a la observada por Paradis et al. (1983) en muestras de composición parecida. Según Guidotti (1984), el principal factor que controla la aparición de paragonita es la disponibilidad de  $Al_2O_3$ , por lo cual es frecuente que vaya asociada a fases ricas en aluminio, como pirofilita o cloritoide.

Las ilitas presentan una proporción media de  $K_2O$  próxima al 7 %, inferior a la que corresponde según Hunziker et al. (1986) a ilitas formadas en la zona de anqui o epimetamorfismo. No obstante, si consideramos la suma de los cationes interlaminares ( $K_2O+Na_2O+CaO$ ) el porcentaje alcanza el 10-11 %, lo cual sí está dentro del rango característico de dichas condiciones de acuerdo con estos autores.

Por otro lado, los análisis mediante EDAX indican un ligero descenso en la

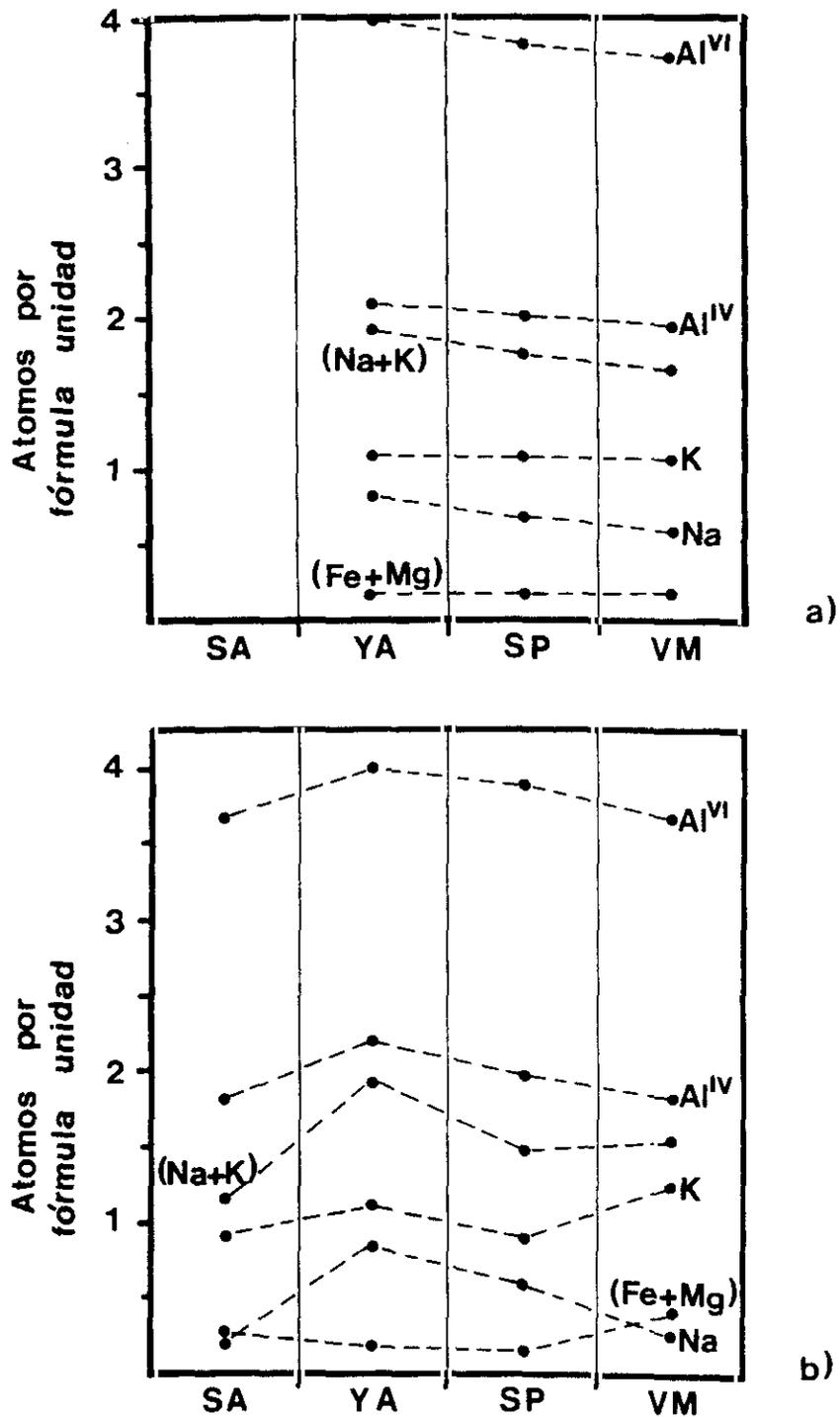


Figura 97.- Representación gráfica de las variaciones composicionales (valores medios) de las ilitas a lo largo de las distintas series, para a) las muestras del Conjunto Basal y b) las muestras de la Unidad D. SA=San Andrés; YA=Yanguas; SP=San Pedro Manrique; VM=Valdemadera.

proporción de cationes interlaminares a medida que nos desplazamos desde las áreas depocentrales (columnas de Yanguas y San Pedro Manrique) hacia el sector oriental (columna de Valdemadera). En esta última serie se ha detectado además la presencia de Ca en algunos análisis, lo cual probablemente refleja la disponibilidad de dicho catión en estos materiales, como indica la mayor abundancia de niveles carbonatados.

El contenido en (Fe+Mg) presenta pocas variaciones entre las distintas series, ya que los valores medios obtenidos mediante EDAX están en el rango de 0.18 a 0.20 átomos por fórmula unidad, ligeramente superiores a lo estimado a partir de los datos de DRX. Estas pequeñas diferencias entre ambos conjuntos de datos no son extrañas si consideramos la elevada relación Na/(Na+K) que presentan estos materiales. Según Guidotti et al. (1989), el parámetro  $b_o$  puede ser considerado como un indicador fiable de la cantidad de (Fe+Mg) que sustituye al  $Al^{VI}$  en muestras donde la relación  $Na/(Na+K) < 0.15$ , pero si esta relación es mayor, la influencia de la sustitución de Na por K provoca una correlación más pobre entre  $b_o$  y (Fe+Mg). El gráfico elaborado por Guidotti et al. (1992) compensa dicha influencia, al considerar de forma conjunta  $d_{002}$  y  $b_o$ , pero no es extraño que se observen estas pequeñas diferencias. Por otro lado, la presencia de fases como paragonita, pirofilita y hematites, relativamente abundantes en estas muestras, puede producir desviaciones respecto de la correlación ideal entre el contenido en (Mg+Fe) y el parámetro  $b_o$  (Guidotti y Sassi, 1976).

La reducida proporción de (Fe+Mg) es característica de micas ricas en Na, ya que la entrada de estos cationes en posiciones octaédricas provoca un aumento del hueco interlaminar, de forma que favorece la entrada de iones  $K^+$ , de mayor tamaño que el  $Na^+$  (Guidotti, 1984). Por tanto, la entrada de Na en la estructura es más difícil a medida que aumenta el grado de fengitización.

Es significativo el hecho de que en la mayoría de las ilitas estudiadas el Fe es el único catión que sustituye al  $Al^{VI}$ , ya que el Mg ha sido detectado en un número muy reducido de análisis, lo cual posiblemente refleja la baja disponibilidad de dicho catión en la composición global de las muestras.

En cuanto a la ocupación de las posiciones octaédricas, el total de cationes es ligeramente superior a 4, el valor ideal, lo cual es habitual en ilitas pertenecientes a rocas metamórficas (Guidotti, 1984; Cathelineau, 1988). Además de Al<sup>VI</sup>, Fe y ocasionalmente Mg, en un reducido número de análisis se han detectado pequeñas proporciones de Ti y Cr. La presencia de Ti en estas ilitas, en una proporción media de aproximadamente 0.05 átomos por fórmula unidad es característica de rocas metamórficas que presentan fases como rutilo o ilmenita en su composición, ya que estos minerales actúan como "fases saturadoras" en TiO<sub>2</sub> (Evans y Guidotti, 1966; Guidotti et al., 1977).

Los valores del parámetro  $b_0$ , utilizado para estimar la presión a que estuvieron sometidos estos materiales, indican presiones próximas a 2 Kbar, de acuerdo con los intervalos propuestos por Sassi y Scolari (1974) y Guidotti y Sassi (1986). No obstante, estos datos deben ser considerados como una estimación aproximada, ya que como indican estos autores, la presencia de paragonita, hematites y el alto grado de paragonitización detectados en estas muestras pueden afectar sensiblemente a la correlación entre el parámetro  $b_0$  y la presión.

#### *Unidad D*

Las ilitas pertenecientes a la Unidad D presentan también variaciones significativas entre las composiciones estimadas por DRX y las determinadas mediante TEM/EDAX. Las diferencias son más acusadas que en el Conjunto Basal, debido probablemente a la mayor variabilidad composicional de estos materiales.

A los problemas comentados anteriormente para determinar el grado de paragonitización, se suma en estas muestras la frecuente presencia de interestratificados ilita/esmectita regulares (rectorita) e irregulares. Así, en la serie de San Pedro Manrique, donde la rectorita es una de las fases mayoritarias, los análisis mediante EDAX indican una relación Na/(Na+K) de 0.39, sensiblemente superior a la estimada por DRX (0.23), lo cual refleja que algunos de los análisis mediante EDAX no corresponden únicamente a ilitas, sino a dicho interestratificado regular.

En general, el grado de paragonitización disminuye desde las áreas depocentrales hacia los bordes oriental (Valdemadera) y occidental (San Andrés). En esta última serie encontramos las relaciones más bajas, con un valor medio de 0.12, así como los menores contenidos de (Na+K) en la interlámina (6 %) y de Al<sup>IV</sup> en posiciones tetraédricas.

Sin embargo, la proporción de (Fe+Mg) presenta una distribución inversa, con los valores más altos en los bordes oriental y occidental y una sensible disminución en las áreas depocentrales. Aunque no existe una clara correlación entre (Fe+Mg) y Na/(Na+K), sí parece que las ilitas que presentan una mayor cantidad de Fe y Mg sustituyendo al Al<sup>VI</sup> tienden a ser más pobres en Na, como hemos comentado anteriormente.

Teniendo en cuenta las consideraciones expuestas, las ilitas estudiadas presentan ciertas variaciones entre las zonas afectadas por diagénesis y metamorfismo de bajo grado. Así las muestras pertenecientes a la zona de diagénesis presentan los valores más bajos de (Na+K) en la interlámina, Al<sup>IV</sup> en posiciones tetraédricas, así como la relación Na/(Na+K) más reducida. Al desplazarnos hacia las áreas depocentrales, correspondientes a las zonas de epimetamorfismo, se observa un aumento de dichos parámetros. Estos resultados son similares a los obtenidos por distintos autores en áreas afectadas por diagénesis y metamorfismo de bajo grado (Guidotti, 1984; Hunziker et al., 1986; Jahren y Aagaard, 1992; entre otros).

El descenso en la proporción de (Fe+Mg) en las muestras pertenecientes a la epizona frente a las de la zona de diagénesis puede estar asimismo relacionado con el aumento de temperatura. En un estudio sobre muestras de los Alpes, Hunziker et al. (1986) encuentran un descenso en la cantidad de Fe y Mg en las ilitas con el metamorfismo incipiente. Algunos autores indican que en muestras de la anquizona y epizona la ilita tiende a perder Mg y Fe, que son empleados en la formación de cloritas (Frey, 1970). Por otro lado, la presencia de ilitas pobres Fe y Mg se relaciona habitualmente con la formación a partir de caolinitas o bien en ambiente hidrotermal (Jahren y Aagaard, 1989).

Los valores del parámetro  $b_0$ , determinados en las ilitas de la Unidad D presentan pocas variaciones frente a los observados en el Conjunto Basal. No obstante, para estimar las condiciones de presión es necesario combinar estos valores con la asociación mineralógica que acompaña a las ilitas. Como se puede observar en la Figura 58, el parámetro  $b_0$  de las ilitas pertenecientes a la Unidad D en las áreas depocentrales indica unas condiciones de presión próximas a 1.5 Kbar, dada la presencia de pirofilita en estas muestras. En el borde occidental de la cuenca, el valor del parámetro  $b_0$  es también similar, pero combinado con la presencia de caolinita indica un rango de presión más reducido, de 1 Kbar aproximadamente (Figura 58).

Así pues, no existen variaciones significativas en el parámetro  $b_0$  a lo largo de la cuenca, aunque los datos obtenidos mediante EDAX indican un ligero aumento de (Fe+Mg) para las muestras de la Unidad D en los bordes oriental y occidental. De cualquier modo, las diferencias son pequeñas y probablemente guardan más relación con el grado de paragonitización y con la disponibilidad de estos cationes. Como indican Jahren y Aagaard (1992), en materiales afectados por diagénesis o por ambiente hidrotermal, al haber bajas presiones, la temperatura es el principal factor que controla la composición de las ilitas.

### *"Cristalinidad" de la ilita*

Algunos de los aspectos relacionados con la evolución de las "cristalinidades" a lo largo de las distintas columnas estratigráficas han sido ampliamente discutidos en el apartado de Distribución Mineralógica, principalmente los referentes a la asignación de las condiciones de formación y a los problemas de solapamiento con otras fases como la paragonita y el interestratificado moscovita/paragonita.

No obstante, es necesario comentar otros puntos relacionados con las variaciones de "cristalinidad" en estas series. Uno de los aspectos más sorprendentes es el hecho de que no se observan variaciones uniformes de los valores de "cristalinidad" en la vertical en ninguna de las columnas estudiadas. En el borde occidental (serie de San Andrés) esto se debe posiblemente al espesor relativamente reducido de la sucesión estratigráfica. Sin embargo en las

áreas depocentrales, donde los espesores llegan a alcanzar los 950 m, lo normal sería encontrar un aumento de los valores de "cristalinidad" de base a techo, pero no se observa ninguna tendencia definida.

La falta de dicha tendencia uniforme de variación en los valores de "cristalinidad" de la illita se debe, por un lado a la proporción variable de paragonita e interestratificado moscovita/paragonita (Figuras 45, 46 y 47) asociadas al pico a 10 Å, que como se ha indicado anteriormente "enmascaran" la "cristalinidad" real de la illita.

A este respecto, los datos sobre la anchura a media altura de la reflexión 004 de la illita parecen confirmar la influencia del solapamiento con estas fases sobre la "cristalinidad" del pico a 10 Å. Algunos autores como Arkai (1991) encuentran correlaciones bastante ajustadas entre las "cristalinidades" correspondientes a ambos picos, principalmente en muestras pertenecientes a las zonas de anqui y epimetamorfismo. En el presente estudio se observa un estrechamiento sistemático de los picos a 5 Å respecto a la reflexión 002. En las muestras del borde occidental de la cuenca (serie de San Andrés), el estrechamiento es debido a la presencia de niveles de esmectita interestratificados con la illita, cuya influencia sobre el pico a 10 Å es mayor que sobre la reflexión 004. De hecho, las diferencias son mucho menores si consideramos la "cristalinidad" del pico a 10 Å en agregados solvatados con etilenglicol frente a la del pico a 5 Å en agregados normales.

Sin embargo, en las muestras de las áreas depocentrales, el estrechamiento del pico a 5 Å refleja un menor solapamiento con la paragonita y el interestratificado moscovita/paragonita, ya que existe una separación algo mayor entre las reflexiones de segundo orden correspondientes a la illita y a dichas fases. Al contrario de lo que ocurre en la serie de San Andrés, en estas muestras las diferencias se mantienen después del tratamiento con etilenglicol, dada la ausencia de niveles de esmectita asociados con la illita.

De cualquier modo, el solapamiento con otras fases no parece ser la única causa de la falta de una tendencia de variación definida en estas muestras, ya que en contra de lo que cabría esperar, tampoco se observa dicha tendencia uniforme en los valores de "cristalinidad"

de la reflexión 004 de la illita. Como se discutirá posteriormente, junto con los aspectos relacionados con la "cristalinidad" de la clorita, en estas muestras son más importantes factores como la permeabilidad y la composición global que la profundidad de enterramiento.

La composición global da lugar a algunas variaciones importantes de "cristalinidad" en estos materiales. En la serie de Valdemadera (sector oriental de la cuenca) la Unidad B está compuesta por abundantes niveles carbonatados, en los cuales se observan "cristalinidades" algo más bajas. Esto puede ser debido a la menor disponibilidad de K, que como se ha indicado anteriormente, es uno de los factores que controla la "cristalinidad" de la illita (Duba y Williams-Jones, 1983; Roberts et al., 1991; Yang y Hesse, 1991; Muchez et al., 1991). La presencia de Ca es también un factor importante a considerar, ya que distintos autores indican que este catión puede actuar como inhibidor del proceso de ilitización (Duba y Williams-Jones, 1983; Pearce et al., 1991).

En muestras con un elevado contenido en materia orgánica se observa asimismo una peor "cristalinidad" de la illita. El carácter hidrófobo de la materia orgánica que rodea y aísla las partículas de illita parece ser el responsable de estos valores anómalos, como sugieren Kubler (1968) y Weber (1972). Dicho carácter hidrófobo provoca también la relación mutuamente excluyente que existe entre materia orgánica y clorita, como se ha indicado anteriormente. La influencia de este factor es particularmente acusada en la serie de Valdemadera, donde encontramos numerosos niveles ricos en materia orgánica entre las Unidades A, B y C, lo que da lugar a una mayor "cristalinidad" de las muestras de la Unidad D en esta columna en concreto.

En cuanto a las diferencias de "cristalinidad" de la illita entre las dos fracciones estudiadas, en la serie de San Andrés se han detectado las mayores variaciones (del orden de  $0.1^\circ\Delta 2\theta$ ), lo cual parece indicar que existe una proporción de micas detríticas relativamente elevada en la fracción  $< 20 \mu\text{m}$  de las muestras diagenéticas. En las columnas afectadas por condiciones de epimetamorfismo (áreas depocentrales) las diferencias son mucho menores, prácticamente imperceptibles en las series de Yanguas y San Pedro Manrique, lo que indica el progresivo aumento de "cristalinidad" de la fracción  $< 2 \mu\text{m}$ , así

como la extensión del proceso de recristalización a las fracciones más gruesas. Estos resultados son similares a los obtenidos por Kisch (1980) y Yang y Hesse (1991).

El efecto de la solvatación con etilenglicol sobre la "cristalinidad" de la illita es importante en las muestras diagenéticas (borde occidental de la cuenca), ya que se observa un estrechamiento sistemático de los picos tras dicho tratamiento, lo que indica que existe una cierta proporción (15-30 %) de niveles de esmectita interestratificados con la illita (Reynolds, 1980; 1989; Arostegui et al., 1991; Roberts et al., 1991). Sin embargo, las muestras pertenecientes a la zona de epimetamorfismo (áreas depocentrales) permanecen inalteradas tras la solvatación con etilenglicol. Los materiales correspondientes al sector oriental de la cuenca (serie de Valdemadera) presentan un comportamiento intermedio, con un ligero estrechamiento de los picos en los agregados glicolados. Estas diferencias entre muestras diagenéticas y metamórficas son similares a las descritas en otras zonas de estudio (Roberts y Merriman, 1985; Frey, 1987; Alonso y Brime, 1990; Roberts et al., 1991).

### 5.3.2.- Cloritas

La clorita está presente también en la mayoría de las muestras analizadas en este estudio. Este mineral ha recibido una gran atención durante los últimos años en trabajos relacionados con el tránsito entre diagénesis y metamorfismo de bajo y muy bajo grado (Nieto, 1983; Curtis et al., 1985; Humphreys et al., 1989; Jahren y Aagaard, 1989; Hillier y Velde, 1991; Barrenechea et al., 1992).

En general, los trabajos se centran en i) las variaciones composicionales que se producen en las cloritas en relación con las condiciones de formación, ii) posibles cambios en los politipos, así como en iii) la determinación de la "cristalinidad" de la clorita.

En trabajos recientes sobre las variaciones composicionales de las cloritas, distintos autores han observado un incremento en la proporción de Al<sup>IV</sup> en posiciones tetraédricas, así

como una disminución de las vacancias octaédricas al aumentar la temperatura (Cathelineau y Nieva, 1985; Walshe, 1986; Cathelineau, 1988; Hillier y Velde, 1991; Jähren y Aagaard, 1992). No obstante, en este apartado se discuten algunos problemas que presenta dicha correlación.

Las composiciones de las cloritas se han determinado directamente mediante EDAX y también de forma indirecta, a partir de los datos de DRX. Dada la gran cantidad de trabajos en los que se comparan los resultados obtenidos por uno y otro método (Bailey, 1972; Nieto y Rodríguez Gallego, 1982; Nieto, 1983; Whittle, 1986; López Munguira et al., 1991; Rausell-Colom et al., 1991; entre otros), aquí nos limitaremos a realizar algunos comentarios sobre las posibles diferencias entre ambos conjuntos de datos.

Las relaciones más frecuentemente empleadas sirven para determinar, por un lado la proporción de  $Al^{Total}$  a partir del espaciado basal  $d_{001}$  y por otro la proporción de  $Fe^{2+}$  a partir del parámetro  $b_0$ . Las ecuaciones empleadas son las propuestas por Albee (1962) y Von Engelhardt (1942) respectivamente, ya que son las que presentan un menor grado de error según Bailey (1972) y Nieto (1983).

### ***Conjunto Basal***

En la Tabla 50 se presentan las composiciones determinadas por DRX frente a la media de los análisis realizados mediante EDAX para las muestras del Conjunto Basal. Como se puede observar, apenas existen diferencias en las proporciones de Si y  $Al^{IV}$  en posiciones tetraédricas determinadas por ambos métodos. Sin embargo, sí encontramos algunas diferencias significativas en los contenidos de los distintos cationes octaédricos ( $Al^{VI}$ ,  $Fe^{2+}$  y Mg).

En general, en todas las muestras se puede observar que la cantidad de Mg estimada a partir de los datos de DRX es mayor que la obtenida mediante EDAX, mientras que la proporción de  $Al^{VI}$  presenta un comportamiento justo a la inversa, de modo que es menor el valor calculado por DRX que el determinado mediante EDAX. El contenido en  $Fe^{2+}$

estimado por DRX tiende a ser más elevado que el obtenido mediante EDAX, salvo en la muestra SPM-12, donde se observan además las mayores diferencias en la proporción de Mg.

Estos resultados anómalos se deben aparentemente al exceso de  $Al^{VI}$  en posiciones octaédricas que presentan estas cloritas. Normalmente, en cloritas pertenecientes a rocas metamórficas encontramos que la proporción de  $Al^{IV}$  en posiciones tetraédricas es ligeramente mayor que la de  $Al^{VI}$  en los huecos octaédricos (Foster, 1962; Jahren y Aagaard, 1989; Hillier y Velde, 1991; Jahren, 1991), mientras que en diagénesis se observa una distribución al contrario y en general  $Al^{IV} < Al^{VI}$  (Curtis et al., 1985; Whittle, 1986; Humphreys et al., 1989; Hillier y Velde, 1991; Jahren y Aagaard, 1992).

SERIE	METODO	FORMULA ESTRUCTURAL
YAN-3	DRX	$(Si_{4.98} Al_{3.02})(Al_{2.24} Fe_{3.68} Mg_{2.54}) O_{20}(OH)_{16}$
	EDAX	$(Si_{4.96} Al_{3.04})(Al_{4.02} Fe_{5.22} Mg_{2.22}) O_{20}(OH)_{16}$
SPM-12	DRX	$(Si_{4.96} Al_{3.04})(Al_{2.22} Fe_{3.88} Mg_{3.9}) O_{20} (OH)_{16}$
	EDAX	$(Si_{5.0} Al_{3.0})(Al_{3.02} Fe_{7.56} Mg_{1.3}) O_{20} (OH)_{16}$
VDM-15	DRX	$(Si_{4.84} Al_{3.16})(Al_{2.1} Fe_{7.68} Mg_{2.22}) O_{20} (OH)_{16}$
	EDAX	$(Si_{4.76} Al_{3.24})(Al_{4.38} Fe_{4.92} Mg_{2.04}) O_{20} (OH)_{16}$

**Tabla 50.-** Composiciones de las cloritas del Conjunto Basal obtenidas a partir de los datos de DRX y mediante EDAX.

Este aumento en la proporción de  $Al^{IV}$  en cloritas metamórficas viene dado, según Cathelineau y Nieva (1985) y Cathelineau (1988), por la disminución en la cantidad de Si en posiciones tetraédricas a medida que aumenta la temperatura. Los cálculos que realizamos para determinar la fórmula estructural a partir de los datos de DRX siguen el esquema propuesto por Nieto y Rodríguez Gallego (1982), elaborado para cloritas metamórficas, por lo cual el Al se ajusta de modo que  $Al^{IV} > Al^{VI}$  y no se considera la posibilidad de

vacancias. Sin embargo en este caso, a pesar de tratarse de cloritas formadas en ambiente metamórfico, los análisis mediante EDAX indican que la proporción de Al en posiciones octaédricas tiende a ser mayor que en los huecos tetraédricos, salvo en la muestra SP-12, donde el Al se distribuye de forma equitativa.

Por otro lado, el total de cationes octaédricos no llega a sumar 12, sino que presenta un valor medio de 11.56 átomos por fórmula unidad, luego existe una pequeña proporción de vacancias. Dichas vacancias reflejan el exceso de Al<sup>VI</sup> en posiciones octaédricas. Aunque el análisis mediante EDAX no permite distinguir Fe<sup>2+</sup> de Fe<sup>3+</sup>, no parece necesario pensar en una cantidad importante de Fe<sup>3+</sup>, ya que todo el hierro se ha considerado como Fe<sup>2+</sup> y si parte del mismo fuera recalculado como Fe<sup>3+</sup>, disminuiría aún más la ocupación de los huecos octaédricos.

Así pues, las diferencias entre los datos obtenidos mediante DRX y TEM/EDAX pueden ser explicadas en función del exceso de Al<sup>VI</sup>, que dado el esquema empleado para el cálculo de la fórmula a partir de los datos de DRX, provoca un exceso en la estimación de Mg para completar el total de posiciones tetraédricas. Estos resultados son similares a los obtenidos por Whittle (1986) en un estudio comparativo de ambas técnicas (DRX y TEM/EDAX) sobre cloritas sedimentarias, también con un exceso de Al<sup>VI</sup> octaédrico.

En cuanto a las posibles causas de la reducida ocupación de las posiciones octaédricas, Curtis et al. (1985) sugieren la presencia de una pequeña proporción de niveles de esmectita interestratificados con la clorita, aunque estos mismos autores encuentran que las delicadas morfologías de los cristales de clorita son más compatibles con el crecimiento a partir de una solución que con alguna secuencia de reemplazamiento con otros filosilicatos.

Por otro lado, en la mayoría de los análisis efectuados en este estudio se ha detectado un pequeño porcentaje de K<sub>2</sub>O, que en general no supera el 0.5 %. Según Hillier y Velde (1991), si hubiera un 10 % de algún filosilicato dioctaédrico (como illita o esmectita), esto reduciría el total de cationes octaédricos aproximadamente a 11.5. Teniendo en cuenta estas consideraciones parece lógico pensar que dicha interestratificación es la que da lugar a las

anomalías detectadas en los análisis. En trabajos recientes mediante TEM/EDAX se ha observado que a medida que aumenta el grado de diagénesis o metamorfismo de bajo grado, se produce un descenso en el intercrecimiento de filosilicatos a pequeña escala, acompañada de una segregación en paquetes coherentes de mayor tamaño (Ahn y Peacor, 1985; Lee et al., 1985), lo cual parece favorecer la hipótesis de la "contaminación" con otros filosilicatos.

Lo más probable es que el filosilicato que aparece interestratificado o que "contamina" los análisis de clorita sea la ilita. Durante el estudio mediante DRX no se han observado indicios de esmectita o caolinita, aunque ambas fases aparecen comunmente asociadas con cloritas diagenéticas en otras áreas (Shau et al., 1990; Hillier y Velde, 1992). Sin embargo, la presencia de  $K_2O$  en los análisis realizados mediante EDAX y el hecho de que la ilita sea el mineral mayoritario en estas muestras indican que estas cloritas presentan cierta contaminación con niveles de ilita. Distintos autores han señalado la presencia de cristales constituidos por agregados de mica y clorita asociados a rocas pertenecientes a la zona de diagénesis y de metamorfismo de bajo grado (Craig et al., 1982; Milodowski y Zalasiewicz, 1991). Además, Mata et al. (1990; Fig. 10) indican la presencia de intercrecimientos de mica y clorita en muestras correspondientes al Conjunto Basal en la serie de Yanguas.

### *Unidad D*

La composición de las cloritas pertenecientes a la Unidad D unicamente ha sido calculada a partir de los datos de DRX, dada su menor proporción relativa y el reducido tamaño de los cristales, que dificulta su localización para el estudio mediante TEM/EDAX.

En las series de Yanguas y Valdemadera las composiciones son muy similares a las observadas en muestras del Conjunto Basal, con un ligero descenso en la proporción de  $Al^{IV}$  en posiciones tetraédricas. Aunque no contamos con análisis mediante EDAX, presumiblemente la cantidad de  $Al^{VI}$  estimada será menor que la real y la de Mg mayor, al igual que ocurría en el Conjunto Basal.

En la serie de San Pedro Manrique se observa un fuerte incremento en la cantidad de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las cloritas de la Unidad D, como indica el valor del espaciado basal  $d_{001} = 13.91 \text{ \AA}$ , sensiblemente menor que el detectado en las muestras del Conjunto Basal. Tanto en los huecos tetraédricos como en los octaédricos, la proporción de Al es mayor que la observada en el resto de las muestras. El contenido en  $\text{Fe}^{2+}$  estimado a partir del parámetro  $b_0$  es asimismo más elevado, lo que unido al aumento en la proporción de  $\text{Al}^{\text{VI}}$  implica una fuerte disminución en la cantidad de Mg en posiciones octaédricas.

Así pues, las cloritas pertenecientes a la Unidad D en la serie de San Pedro Manrique presentan una composición netamente distinta, con un sensible aumento en la proporción de  $\text{Al}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Al}^{\text{VI}}$  y Fe, así como una disminución del contenido en Mg y Si. Posteriormente se discutirán algunos problemas relacionados con la elevada proporción de  $\text{Al}^{\text{IV}}$  en posiciones tetraédricas, ya que al tratarse de rocas de menor grado metamórfico, lo normal sería encontrar un descenso de dicho parámetro respecto a las muestras del Conjunto Basal.

En el borde occidental de la cuenca (columna de San Andrés), encontramos bertierina (clorita a 7 Å) generalmente asociada con caolinita, de forma que ambas fases generan una amplia banda alrededor de 7 Å en los difractogramas. Asimismo se ha detectado la presencia de un interestratificado clorita/vermiculita en estas muestras.

La aparición de bertierina y su transformación en clorita a 14 Å ha sido utilizada por algunos autores para intentar establecer las condiciones de formación (Frey, 1970; Lee et al., 1985). El problema es que puede resultar difícil identificar la bertierina en presencia de la fase a 14 Å, ya que las reflexiones correspondientes a ambos minerales se solapan en DRX y su composición es prácticamente idéntica (Ahn y Peacor, 1985).

En estas muestras no se ha reconocido la fase a 14 Å junto con la bertierina, lo cual parece indicar que las condiciones de formación de estos materiales están por debajo de las temperaturas estimadas para la transformación de clorita a 7 Å en 14 Å, que distintos autores sitúan en la zona de anquimetamorfismo incipiente (Frey, 1970; Lee et al., 1985).

En el resto de las series estudiadas encontramos cloritas trioctaédricas correspondientes al politipo II<sub>b</sub>, como indican las reflexiones diagnóstico propuestas por Bailey (1980) y los rangos de composición sugeridos por Hayes (1970) y Curtis et al. (1985). Este politipo es característico de cloritas formadas en ambiente metamórfico, mientras que en la zona de diagénesis el politipo más común es el I<sub>b</sub> (Hayes, 1970; Curtis et al., 1985; Frey, 1987; Hillier y Velde, 1991). De cualquier modo, la aparición de uno u otro politipo no puede ser considerada, según Walker (1993), como un indicador fiable de las condiciones de formación.

#### *Estimación de la temperatura de formación*

Como se ha indicado anteriormente, distintos autores han empleado las variaciones composicionales de las cloritas para estimar su temperatura de formación (Cathelineau y Nieva, 1985; Walshe, 1986; Cathelineau, 1988; Jahren y Aagaard, 1989; 1992; Hutcheon, 1990; Jahren, 1991; Hillier y Velde, 1991).

En el presente estudio se ha llevado a cabo una estimación de la temperatura de formación de las cloritas a modo orientativo, aunque como se discutirá a continuación existen serias dudas sobre la validez de este geotermómetro (Velde y Medhioub, 1988; Shau et al., 1990; De Caritat et al., 1993). La relación empleada es la propuesta por Kanidriotis y MacLean (1987) para cloritas desarrolladas en ambientes ricos en Al. La presencia de fases como cloritoide y paragonita, como se ha indicado anteriormente, indica el marcado carácter aluminico de estas muestras, por lo que dicha relación parece la más apropiada. Además, es la que presenta un menor margen de error para este tipo de muestras, de entre todas las relaciones antes mencionadas (De Caritat et al., 1993).

El valor medio de Al<sup>IV</sup> en posiciones tetraédricas detectado mediante EDAX en las cloritas del Conjunto Basal es de 3.08 átomos por fórmula unidad, lo cual indicaría un rango de temperaturas entre 385°C y 410°C. Estos datos son ligeramente superiores a los obtenidos por Casquet et al. (1992) en estudios previos sobre la zona. Además, las temperaturas estimadas son coherentes con las asociaciones mineralógicas y los datos de "cristalinidad"

de la clorita que presentan estas muestras.

Los parámetros cristalquímicos pertenecientes a las cloritas de la Unidad D en las series de Yanguas y Valdemadera son similares a los encontrados en el Conjunto Basal, lo cual parece indicar también una composición parecida. Sin embargo, de acuerdo con las composiciones estimadas a partir de los datos de DRX, las cloritas de la Unidad D en la columna de San Pedro Manrique presentan un aumento en las proporciones de  $Al^{IV}$ ,  $Al^{VI}$  y  $Fe^{2+}$ , así como una disminución del contenido en Si y Mg.

Como ya se ha indicado en el apartado de Distribución Mineralógica (5.2), las muestras de la Unidad D en esta serie corresponden a la zona de anquimetamorfismo y por lo tanto representan un descenso relativo en las condiciones de temperatura respecto a las del Conjunto Basal. De acuerdo con lo anteriormente expuesto deberíamos encontrar un descenso en la proporción de  $Al^{IV}$  y no un fuerte aumento, como aparentemente ocurre.

Posiblemente el cambio en las asociaciones mineralógicas viene acompañado también por variaciones significativas en la distribución de los cationes entre las distintas fases. Como indican Velde y Medhioub (1988), Hillier y Velde (1991) y De Caritat et al. (1993), la relación de dependencia existente entre  $Al^{IV}$  y la temperatura de formación de las cloritas puede variar enormemente en función de la asociación de minerales en que aparece. Según estos autores, el  $Al^{IV}$  puede ser considerado como un indicador válido entre muestras que presentan una paragénesis similar, pero su aplicabilidad en muestras con composiciones mineralógicas distintas es bastante reducida.

Por otro lado, estas composiciones anómalas estimadas mediante DRX pueden ser el resultado de utilizar un esquema inapropiado para el cálculo de la fórmula estructural. En dicho esquema se asume que  $Al^{IV} \gg Al^{VI}$ , ya que generalmente esta relación se cumple en cloritas metamórficas (Foster, 1962). Asimismo, no se considera la posible existencia de una cierta proporción de  $Fe^{3+}$  en posiciones octaédricas o tetraédricas, cuya presencia podría dar lugar a una distribución de cationes sensiblemente diferente. De hecho, algunos autores como Kepezhinskas (1965) indican la influencia del  $Fe^{3+}$  sobre el espaciado basal  $d_{001}$ , que es el

parámetro utilizado para calcular la proporción de Al en estas cloritas. Estas muestras presentan una proporción relativamente elevada de hematites, que según Guidotti et al. (1977) actúa como "fase saturadora" en  $Fe^{3+}$ , lo cual podría indicar la presencia de dicho catión en la estructura de las cloritas.

Como se ha indicado anteriormente, la presencia de filosilicatos dioctaédricos interstratificados con la clorita puede dar lugar a una mayor proporción de  $Al^{VI}$  en posiciones octaédricas, pero dicha interstratificación debería provocar también un descenso en el contenido de  $Al^{IV}$  en los tetraedros.

Por otro lado, esta interstratificación con otros filosilicatos que sugieren autores como Chau et al. (1990) no parece explicar las ajustadas correlaciones entre  $Al^{IV}$  y la temperatura detectadas en distintos trabajos, a no ser que el grado de interstratificación guarde asimismo una clara relación con la temperatura.

Así pues, la estimación de la temperatura de formación a partir del contenido en  $Al^{IV}$  en las cloritas no ofrece buenos resultados en estas muestras, ya que se observa una evolución inversa a la que en principio cabría esperar.

Quizá sería más apropiado aplicar el modelo de solución sólida de seis componentes elaborado por Walshe (1986), que además de la temperatura de formación permite determinar otras variables como la  $fO_2$  y la  $fS_2$  y proporciona resultados más fiables según De Caritat et al. (1993). El problema es que al no contar con análisis directos de las cloritas de la Unidad D, se mantiene la incertidumbre sobre si el esquema empleado para el cálculo de la fórmula introduce o no grandes errores. En muestras pertenecientes al Conjunto Basal en la serie de Yanguas, Casquet et al. (1992) aplican este método y encuentran un rango de temperaturas ligeramente inferiores a las obtenidas en el presente estudio. Tampoco se han empleado las relaciones propuestas por Hutcheon (1990), ya que además de los inconvenientes antes mencionados, es preciso conocer la composición de alguna fase carbonatada (dolomita, ankerita, Fe-calcita o siderita) y estas muestras no presentan ninguna de dichas fases en su composición.

### *"Cristalinidad" de la clorita*

La "cristalinidad" de la clorita ha sido utilizada en numerosos trabajos para completar o sustituir los datos de "cristalinidad" de la illita (Ludwig, 1972; Le Corre, 1975; Duba y Williams-Jones, 1983; Yang y Hesse, 1991; Arkai, 1991). En el apartado de Distribución Mineralógica se han discutido las variaciones de "cristalinidad" de la clorita entre las distintas series. No obstante, es necesario hacer algunas consideraciones sobre dicho parámetro y comparar los resultados con los obtenidos para la "cristalinidad" de la illita en estas muestras.

Al igual que ocurría con la "cristalinidad" de la illita, los datos sobre "cristalinidad" de la clorita no presentan una tendencia de variación uniforme en la vertical. Como se ha indicado anteriormente, en el caso de la "cristalinidad" de la illita la falta de dicha tendencia se debe en parte al solapamiento con las reflexiones de la paragonita e interestratificado moscovita/paragonita, aunque esta no es la única causa, ya que tampoco se observa una tendencia definida en los valores correspondientes a la reflexión 004. Las reflexiones de la clorita no se solapan con las de ninguna otra fase presente (dada la ausencia de caolinita en estas muestras), luego es necesario buscar una explicación alternativa.

Si consideramos que la **temperatura** es el principal factor que controla la "cristalinidad" de illitas y cloritas (Kubler, 1967; Weber, 1972; Kisch, 1980; 1983; Hunziker et al., 1986; Frey, 1987; Robinson et al, 1990; Yang y Hesse, 1991; Arkai, 1991), los resultados parecen indicar que no existe una clara relación entre la profundidad de enterramiento y la temperatura alcanzada por estos materiales. Parece más apropiado pensar en otros factores como la litología (permeabilidad y composición global) y la deformación.

La **permeabilidad** es uno de los factores más importantes que controla la distribución de fases minerales y presumiblemente también de "cristalinidades" en estas muestras. Existe una clara relación entre la aparición de determinadas fases como pirita y clorita y la permeabilidad de estos materiales. Los cristales de pirita aparecen casi siempre asociados a micronódulos de clorita, formando "bolsadas" en las proximidades de los cuerpos arenosos, mientras que otras fases como los cloritoides se concentran en los niveles lutíticos.

Esta distribución especial, junto con la falta de una tendencia de variación uniforme en los valores de "cristalinidad", parece indicar la precipitación a partir de fluidos que circularan por estos materiales. Las variaciones de "cristalinidad" observadas en estas lutitas pueden ser explicadas en función de la proximidad a cuerpos arenosos. Distintos autores han indicado los efectos de los cambios de permeabilidad sobre la "cristalinidad" de ilitas y cloritas (Dunoyer de Segonzac, 1970; Duba y Williams-Jones, 1983), de forma que generalmente encontramos ilitas y cloritas con mejores "cristalinidades" en areniscas, ya que éstas permiten una mejor circulación de los fluidos intersticiales (Kisch, 1983; Frey, 1987; Yang y Hesse, 1991).

Por otro lado, los aspectos relacionados con las variaciones de "cristalinidad" en función de la **composición global** han sido discutidos ya en el apartado de "cristalinidad" de la ilita. Como se ha indicado en dicho apartado, la composición global puede explicar algunos de los cambios de "cristalinidad" en la vertical, fundamentalmente en la serie de Valdemadera, donde hay una mayor abundancia de niveles ricos en carbonatos y en materia orgánica.

Así pues, permeabilidad y composición global son los principales factores que controlan la distribución de "cristalinidades" en las tres series de la áreas depocentrales.

Aunque no se ha detectado ninguna tendencia uniforme en los valores de "cristalinidad", sí se observan variaciones significativas puntuales, que consisten en un sensible aumento de la "cristalinidad" de ilita y clorita en las muestras correspondientes a la base de la Unidad A en Yanguas y San Pedro Manrique. Estas diferencias probablemente reflejan un control litológico más acentuado, dado el predominio de cuerpos arenosos en estos materiales y su alto índice de interconexión.

No obstante, el aumento de la "cristalinidad" en la serie de Yanguas, donde se observan las diferencias más marcadas, guarda relación posiblemente con la mayor **deformación** a que han estado sometidos estos materiales (como indican los moldes de cristales de pirita con sombras de presión, las grietas de tensión, etc.), ya que en esta

columna el contacto con las pizarras negras del techo del Grupo Oncala está mecanizado. La influencia de la deformación en los valores de "cristalinidad" ha sido cuestionada por Kubler (1967), aunque otros autores señalan la presencia de "cristalinidades" mayores en muestras asociadas a zonas de deformación (Nyk, 1985; Roberts y Merriman, 1985; Roberts et al., 1991; Fernández-Caliani y Galán, 1992).

En cuanto al efecto de la solvatación con etilenglicol, los valores de "cristalinidad" de la clorita en muestras pertenecientes a la zona de epimetamorfismo, apenas presentan variaciones tras dicho tratamiento, lo que indica que prácticamente no hay niveles de esmectita asociados a la clorita. En las cloritas correspondientes al sector oriental de la cuenca (serie de Valdemadera) se observa una mayor dispersión de los datos, así como un ligero estrechamiento, fundamentalmente en el rango de valores más elevados ( $>0.35^\circ \Delta 2\theta$  aproximadamente), lo que parece indicar la presencia de una pequeña proporción de niveles de esmectita.

La "cristalinidad" de la reflexión 001 de la clorita muestra un ligero ensanchamiento respecto a la reflexión 002, así como una mayor dispersión de los datos. Estos resultados son similares a los obtenidos por Yang y Hesse (1991) y Arkai (1991), aunque estos autores encuentran una correlación bastante ajustada entre ambos parámetros. La mayor dispersión de los datos en estas muestras es consecuencia de la imprecisión de la medida, ya que al tratarse de cloritas muy ricas en Fe, las reflexiones impares presentan una intensidad muy reducida. Prácticamente en ningún caso alcanzan las 300 c.p.s. que recomienda Kisch (1991) como mínimo para llevar a cabo medidas de "cristalinidad" fiables.

#### **5.4.- CARACTERIZACION DIAGENESIS/METAMORFISMO**

Si resumimos las principales características descritas hasta el momento (Figura 98) es posible establecer una hipótesis sobre el carácter del metamorfismo que afecta a estos materiales en las áreas depocentrales.

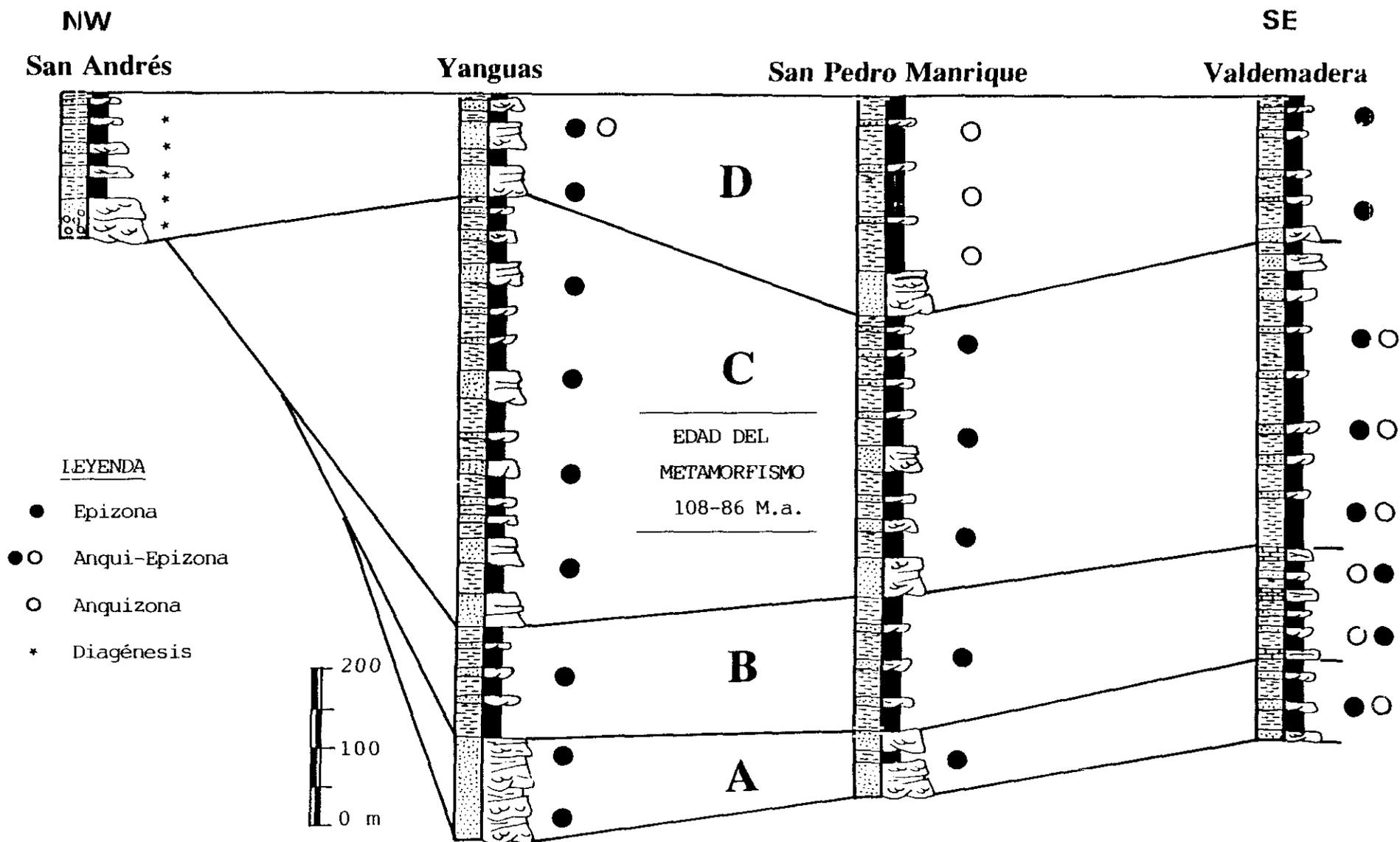
Las asociaciones mineralógicas y los valores de "cristalinidad" de la illita indican que en el borde occidental de la cuenca, donde únicamente está representada la Unidad D, se alcanzaron condiciones de diagénesis profunda.

En las áreas depocentrales (columnas de Yanguas y San Pedro Manrique) los materiales pertenecen a la zona de epimetamorfismo, como indican las asociaciones mineralógicas y los valores de "cristalinidad" de la clorita. Los datos composicionales correspondientes a las illitas y cloritas obtenidos en este estudio indican unas condiciones de presión y temperatura de alrededor de 2 Kbar y 400°C, aunque como se ha discutido anteriormente, estos datos deben ser considerados como una estimación aproximada.

Hacia la parte superior de la serie de San Pedro Manrique, al pasar de la Unidad C a la D, se produce un brusco cambio marcado por la desaparición de cloritoide, paragonita e interestratificado moscovita/paragonita y por la presencia de pirofilita y rectorita. Estas variaciones, unidas a los valores de "cristalinidad" de illita y clorita indican el paso a condiciones de anquimetamorfismo.

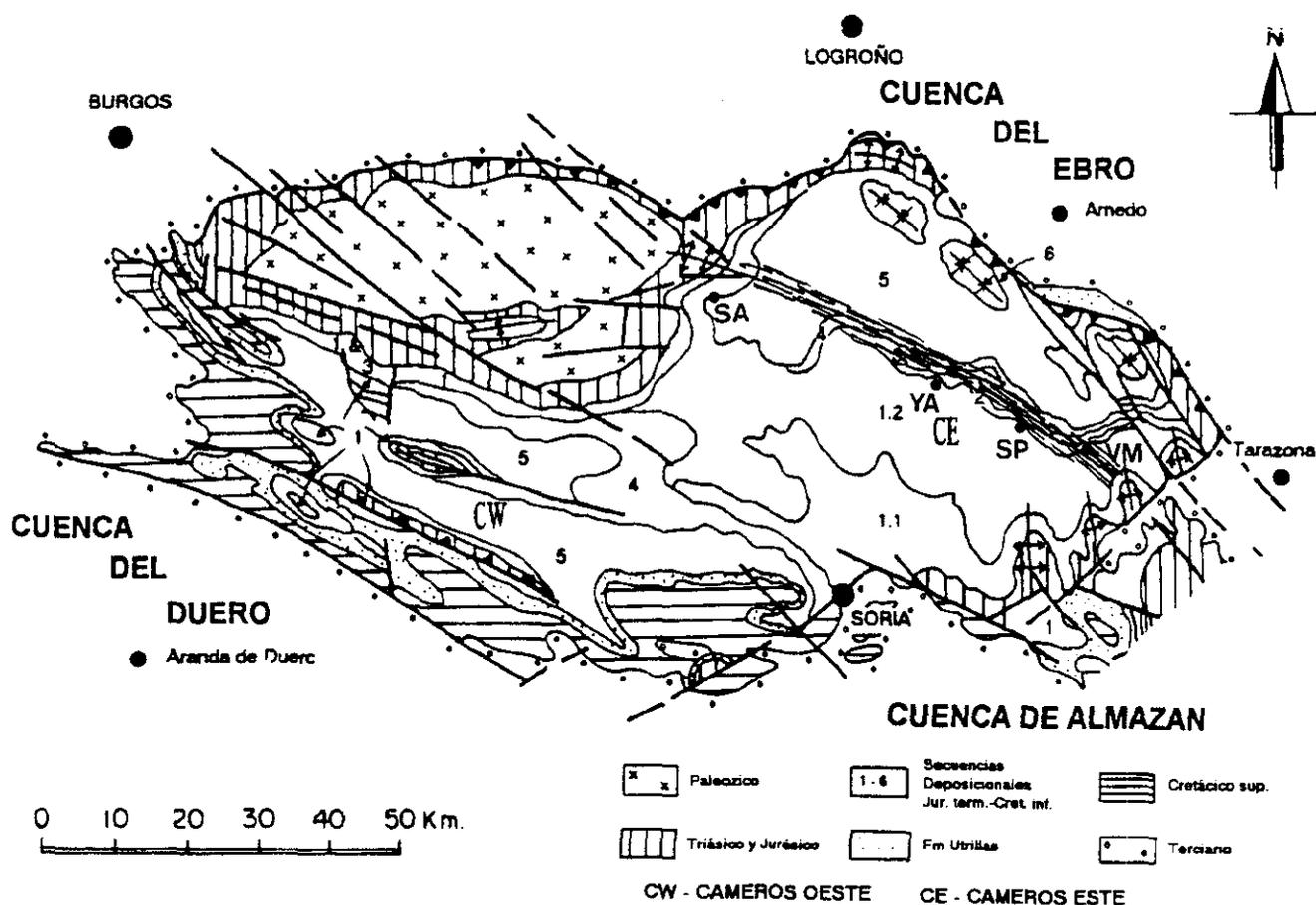
En el sector oriental de la cuenca (Columna de Valdemadera) los resultados indican unas condiciones próximas al límite entre las zonas de anqui y epimetamorfismo.

Tanto en las áreas depocentrales como en el sector oriental de la cuenca los materiales están afectados, en mayor o menor medida, por una franja de esquistosidad de dirección aproximada SE-NW, que enlaza con la banda descrita por Gil et al. (1990) en el área del Moncayo y probablemente con la del área de la Demanda (Pérez Lorente, 1990) (Figura 99).



**Figura 98.-** Representación esquemática de la evolución general de las asociaciones mineralógicas y "cristalinidades" de illita y clorita a lo largo de la cuenca, junto con las condiciones deducidas para las distintas zonas.

La distribución espacial de algunas fases como clorita y pirlita, que forman "bolsadas" en las proximidades de los cuerpos arenosos, así como la falta de una tendencia de variación uniforme en los valores de "cristalinidad" y en las composiciones de ilitas y cloritas indican la mayor importancia de la permeabilidad y la composición global frente a la profundidad de enterramiento. Estos resultados son coherentes con la hipótesis planteada por Casquet et al. (1992), que caracterizan el metamorfismo de estos materiales como hidrotermal y lo relacionan con la circulación de "salmueras tectónicas" asociadas a la banda de deformación antes mencionada.



**Figura 99.-** Trazado esquemático de la trayectoria más probable para la franja de esquistosidad que afecta a estos materiales, que enlaza con las bandas de deformación descritas por Gil et al. (1990) en el área del Moncayo y por Pérez Lorente (1990) en el área de la Demanda. SA=San Andrés; YA=Yanguas; SP=San Pedro Manrique; VM=Valdemadera.

En los primeros trabajos sobre el metamorfismo en la Cuenca de Los Cameros, Guiraud y Seguret (1985) y Golberg et al. (1988) sugieren un modelo en el que el aumento de temperatura vendría dado por la gran extensión y el adelgazamiento que tuvo lugar durante el desarrollo de la cuenca, con generación de magma asociado en profundidad. Estos autores consideran el metamorfismo como contemporáneo con el desarrollo y relleno sedimentario de la cuenca, a pesar de que las dataciones K-Ar realizadas por Golberg et al. (1988) sobre fengitas neoformadas indican edades claramente posteriores ( $99 \pm 2.2$  M.a.), correspondientes al Cretácico medio-superior. Casquet et al. (1992) encuentran edades similares (108-86 M.a.) a partir de nuevas dataciones sobre ilitas autigénicas.

Si asumimos el carácter hidrotermal del metamorfismo, tanto los aspectos relativos a la distribución de fases minerales y de "cristalinidades", como las edades determinadas para las ilitas neoformadas en las áreas depocentrales son más fácilmente explicables.

Teniendo en cuenta todas estas consideraciones es posible plantear un modelo coherente con las observaciones realizadas en los distintos puntos de la cuenca (Figura 98).

Así, en las áreas depocentrales (series de Yanguas y San Pedro Manrique), donde es más acusado el efecto de la franja de deformación (Figura 99), el carácter epimetamórfico de los materiales pertenecientes al Conjunto Basal vendría dado por la circulación de estas "salmueras tectónicas", a temperaturas aproximadas de 385-410°C. Esta circulación estará favorecida en aquellas zonas que presentan una mayor proporción de cuerpos canalizados de arenisca con un elevado índice de interconexión, de forma que la permeabilidad es un factor esencial a considerar para considerar la distribución de fases minerales (como clorita y piritita) y "cristalinidades" en estos materiales.

El cambio más significativo que encontramos en estas áreas depocentrales viene marcado por el paso a la Unidad D en la Serie de San Pedro Manrique, donde encontramos una asociación mineralógica y unos valores de "cristalinidad" característicos de la zona de anquimetamorfismo. Este hecho parece indicar que la Unidad D, la más extensiva en el conjunto de la cuenca, puede haber actuado en algunos puntos como sello efectivo del sistema

durante la circulación de los fluidos hidrotermales, dado el predominio de términos lutíticos, característicos de llanura de inundación, que en ella encontramos. De este modo, la asociación mineralógica presente en estos materiales reflejaría unas condiciones debidas a la profundidad de enterramiento, más que a la acción de los fluidos antes mencionados. En la serie de Yanguas, estas diferencias son apenas perceptibles, ya que hay una mayor abundancia de cuerpos canalizados en la Unidad D, lo que facilitaría la circulación de las "salmueras tectónicas".

En el sector oriental de la cuenca (columna de Valdemadera), afectado también por la banda de deformación, la influencia de la permeabilidad es probablemente algo menor, dada la menor proporción de cuerpos canalizados a lo largo de toda la serie. Sin embargo, en estos materiales adquiere una gran importancia el efecto de la composición global de la roca (presencia de materia orgánica, niveles carbonatados, óxidos de Fe), que da lugar a una mayor variabilidad en las asociaciones de minerales de la arcilla y condiciona en gran medida los valores de "cristalinidad". El efecto combinado de una peor circulación de los fluidos hidrotermales y de una mayor variabilidad composicional da lugar a cierta incertidumbre en la asignación de las condiciones metamórficas, próximas al límite entre anquizona y epizona.

En la serie de San Andrés, situada al sur de la trayectoria más probable de la banda de deformación (Figura 99), la asociación mineralógica y los valores de "cristalinidad" de la illita reflejan, por un lado, la profundidad de enterramiento a que estuvieron sometidos los materiales de la Unidad D (diagénesis profunda) y por otro, la proximalidad del sistema aluvial en este punto de la cuenca, como indican el carácter detrítico de la pirofilita y la presencia de "cristalinidades" anómalamente altas.

Finalmente, es importante destacar la estrecha relación que existe entre la distribución y evolución de las distintas fases minerales con los medios de sedimentación, ya que dichos medios condicionan en gran medida la permeabilidad y composición global, así como el carácter proximal o distal de los materiales pertenecientes al Grupo Urbión.

## **6.- CONCLUSIONES**

- 6.1.- Estratigrafía y caracterización sedimentológica.**
- 6.2.- Distribución y caracterización mineralógica.**
- 6.3.- Caracterización diagénesis/metamorfismo.**

## **6.- CONCLUSIONES**

Se ha realizado un estudio de los materiales pertenecientes al Grupo Urbión en la Cuenca de los Cameros, desde el punto de vista mineralógico, estratigráfico y sedimentológico.

### **6.1.- Estratigrafía y caracterización sedimentológica.**

Se han diferenciado cuatro unidades estratigráficas de carácter genético, de las cuales tres (A, B y C) pueden ser consideradas como unidades limitadas por discontinuidades y una de ellas (D) equivale a la parte inferior de una unidad mayor de este tipo.

Cada una de estas unidades va siendo progresivamente más extensiva que la anterior, de forma que las unidades A, B y C únicamente están representadas en las áreas depocentrales y en el sector oriental, ya que hacia el borde occidental se acúan hasta desaparecer.

La Unidad A, a la que se ha asignado una edad Berriasiense terminal-Valanginiense, se apoya siempre de forma discordante sobre el Grupo Oncala y como suprayacente tiene a la Unidad B. Los materiales correspondientes a esta Unidad A en las áreas depocentrales pueden ser interpretados como resultado del relleno de los canales mayores de un sistema fluvial meandriforme, mientras que hacia el sector oriental los depósitos son predominantemente el resultado del funcionamiento de la llanura de inundación de dicho sistema.

La Unidad B, a la que se ha asignado una edad Hauteriviense superior-Barremiense, se apoya sobre la Unidad A y hacia el oeste, sobre el Grupo Oncala. Como suprayacente tiene siempre a la Unidad C. El conjunto de materiales pertenecientes a esta Unidad B puede ser interpretado como generado en la llanura de inundación de un sistema fluvial meandriforme, en la que hacia el sector oriental tendría lugar un proceso de encharcamiento progresivo, con el desarrollo de lagos someros carbonatados.

La Unidad C, a la que se ha asignado una edad Barremiense, se apoya sobre la

Unidad B y hacia el borde occidental, sobre el Grupo Oncala. Como suprayacente tiene siempre a la Unidad D. Los depósitos correspondientes a esta Unidad C son el resultado de la sedimentación dentro de un sistema fluvial meandriforme. Hacia la parte oriental de la cuenca encontramos términos característicos de la llanura de inundación de dicho sistema.

La Unidad D, a la que se ha asignado una edad ¿Barremiense superior?, es la más extensiva y representa la uniformización del relleno de la cuenca. Se apoya sobre la Unidad C y en el borde occidental de la cuenca, sobre el Grupo Oncala. En este sector occidental, los depósitos correspondientes a la Unidad D pueden ser interpretados como característicos de ambientes fluviales de baja sinuosidad, de tipo entrelazado ("braided").

Hacia el interior de la cuenca, el conjunto de materiales es el resultado de la migración lateral de barras de meandro en canales de alta sinuosidad. En el sector oriental de la cuenca, la asociación de sedimentos encontrada representa depósitos de llanura de inundación del sistema meandriforme.

Estos datos son coherentes con el modelo de rampa en profundidad propuesto por Mas et al. (in lit.) para la formación y desarrollo de la Cuenca de los Cameros.

### **6.2.- Distribución y caracterización mineralógica.**

A partir de la composición mineralógica y del carácter más o menos extensivo de las unidades, se han dividido estos materiales en dos grandes grupos:

- 1.- El Conjunto Basal, constituido por las Unidades A, B y C.
- 2.- La Unidad D.

La asociación mineralógica detectada en las muestras del Conjunto Basal en las áreas depocentrales, junto con otras observaciones como los valores de "cristalinidad" de la clorita, reflectividad de la vitrinita, los politipos de ilitas y cloritas y datos composicionales ( $Al^{IV}$  en las cloritas,  $[Na+K]$  en las ilitas), indica que estas muestras estuvieron sometidas a

condiciones de epimetamorfismo.

En el sector oriental de la cuenca, los materiales pertenecientes al Conjunto Basal presentan una mayor variabilidad composicional. La asociación mineralógica indica unas condiciones próximas al límite entre anqui y epimetamorfismo para estos materiales, lo cual es coherente con el resto de observaciones sobre "cristalinidad" de la clorita, parámetros cristaloquímicos y composiciones.

El cloritoide tiende a concentrarse en los tramos más lutíticos, donde se presenta como pequeños cristales prismáticos. El estudio mediante TEM/EDAX indica que se trata de cloritoides ricos en Fe.

La materia carbonosa grafitizada contenida en algunas de estas muestras presenta unos valores de reflectividad máxima y mínima de 6.4 % y 2.6 % respectivamente, lo cual permite clasificar dicha materia orgánica dentro del campo de las meta-antracitas.

La asociación mineralógica característica de las muestras pertenecientes a la Unidad D en el borde occidental de la cuenca, junto con los datos sobre "cristalinidad" y composición de las ilitas, así como la presencia de un porcentaje relativamente elevado de niveles de esmectita interestratificados con la ilita, indican unas condiciones de diagénesis profunda para estos materiales.

Los materiales pertenecientes a la Unidad D en las áreas depocentrales presentan una asociación mineralógica y unos valores de "cristalinidad" de ilita y clorita característicos de condiciones anquimetamórficas, principalmente en la serie de San Pedro Manrique, donde encontramos cuarzo, ilita, pirofilita, rectorita, clorita y hematites.

La ilita es el mineral más abundante en la mayoría de las muestras estudiadas y presenta variaciones importantes entre las zonas afectadas por diagénesis y por metamorfismo de bajo grado:

Las ilitas pertenecientes a la zona de diagénesis (borde occidental de la cuenca) presentan los valores más bajos de (Na+K) en la interlámina, Al<sup>IV</sup> en posiciones tetraédricas y la relación Na/(Na+K) más reducida, así como una pequeña proporción de ilitas correspondientes al politipo 1Md (< 25 %).

En las áreas depocentrales, afectadas por condiciones de anqui y epimetamorfismo, todas las ilitas corresponden al politipo 2M1 y se observa un aumento general en los valores de (Na+K), Al<sup>IV</sup> y Na/(Na+K).

Estas ilitas están siendo parcialmente transformadas en paragonitas, como indica la buena correlación existente entre los contenidos de Na y K. Las ilitas más ricas en Na corresponden a muestras que presentan una elevada proporción de cloritoide en su composición, lo cual parece confirmar la importancia de la disponibilidad de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la aparición de paragonita.

En la mayoría de estas ilitas, el Al<sup>VI</sup> y el Fe son los únicos cationes octaédricos, aunque en un reducido número de análisis se han detectado pequeñas proporciones de Mg, Ti y Cr.

La mayoría de las muestras del Conjunto Basal presentan una proporción relativamente elevada de clorita. Se trata de cloritas trioctaédricas, muy ricas en Fe, que pueden ser clasificadas como chamositas.

Existe una relación mutuamente excluyente entre clorita y materia orgánica, de modo que en aquellas muestras que presentan un elevado contenido en materia carbonosa, la vermiculita es la fase a 14 Å estable, en lugar de la clorita. Esta relación es debida al carácter hidrófobo de la materia orgánica, que aísla las partículas de los fluidos intersticiales.

En la zona de diagénesis (borde occidental de la cuenca) encontramos bertierina (clorita a 7 Å) en lugar de clorita como fase estable.

La "cristalinidad" de la clorita puede ser considerada en estas muestras como un indicador de las condiciones de formación mejor que la "cristalinidad" de la illita, ya que este último parámetro presenta importantes problemas de solapamiento con reflexiones correspondientes a otras fases.

### **6.3.- Caracterización diagénesis/metamorfismo.**

La falta de una tendencia de variación uniforme en los valores de "cristalinidad" de illitas y cloritas refleja, por un lado, el solapamiento del pico a 10 Å con las reflexiones de paragonita e interstratificado moscovita/paragonita y por otro, la mayor importancia de factores como permeabilidad y composición global frente a la profundidad de enterramiento en estas muestras. La distribución espacial de algunas fases (como cloritas y piritas) confirma la importancia de estos factores.

Las estimaciones geobarométricas realizadas a partir del valor del parámetro  $b_0$ , indican que la presión a que estuvieron sometidos los materiales pertenecientes al Conjunto Basal en las áreas depocentrales es aproximadamente de 2 Kbar, mientras que en las muestras pertenecientes a la Unidad D en dichas áreas la presión no superó los 1.5 Kbar. En el borde occidental de la cuenca los valores del parámetro  $b_0$  indican un rango de presiones próximas a 1 Kbar.

La temperatura de formación estimada a partir del contenido en  $Al^{IV}$  en las cloritas del Conjunto Basal varía entre 385-410°C. No obstante, estos datos deben ser considerados como una mera aproximación, ya que la proporción de  $Al^{IV}$  en estas cloritas depende en gran medida de la composición global de las muestras.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, junto con la edad del metamorfismo (Cretácico medio-superior) y su relación espacial con la banda de esquistosidad, de dirección aproximada NW-SE, se confirma el carácter hidrotermal del metamorfismo en estos materiales, que podemos considerar como relacionado con la circulación de "salmueras tectónicas" asociadas a dicha banda de deformación.

Existe una estrecha relación entre la distribución y evolución de las distintas fases minerales, con los medios de sedimentación y su caracter proximal o distal, ya que estos medios condicionan en gran medida la permeabilidad y composición global de los materiales pertenecientes al Grupo Urbión.

## **7.- REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS**

**7.- REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS**

AHN, J. H.; PEACOR, D. R. (1985): Transmission electron microscopic study of diagenetic chlorite in gulf coast argillaceous sediments. *Clays and Clay Min.*, **33**, 3, 228-236.

ALBEE, A.L. (1962): Relationships between the mineral association, chemical composition and physical properties of chlorite series. *Am. Mineral.*, **47**, 857-870.

ALONSO, O. E.; BRIME, C. (1990): Mineralogy, Geochemistry and origin of the underclays of the Central Coal Basin, Asturias, Spain. *Clays and Clay Min.*, **38**, 3, 265-276.

ALONSO, A., FLOQUET, M., MELENDEZ, A., SALOMON, J. (1982): Cameros-Castilla. En *"El Cretácico de España"*. Univ. Complutense de Madrid (Ed), 345-456.

ALONSO, A.; MAS, J.R. (1988): La transgresión aptiense al sur del Moncayo. Límites de las provincias de Soria y Zaragoza. *Vol. de Com. del II Congr. Geol. de España*, 11-14.

ALONSO, A.; MAS, J. R. (in lit.): Control tectónico e influencia del eustatismo en la sedimentación del Cretácico inferior de la Cuenca de Los Cameros. España. *Cuadernos de Geología Ibérica*.

APARICIO, A., GALAN, E. (1980): Las características del metamorfismo Hercínico de bajo y muy bajo grado en el Sector Oriental del Sistema Central (Provincia de Guadalajara). *Estudios Geológicos*, **36**, 75-84.

ARKAI, P. (1991): Chlorite crystallinity: an empirical approach and correlation with illite crystallinity, coal rank and mineral facies as exemplified by Paleozoic and Mesozoic rocks of northeast Hungary. *J. metamorphic Geol.*, **9**, 723-734.

AROSTEGUI, J.; ZULUAGA, M. C.; VELASCO, F.; ORTEGA-HUERTAS, M.; NIETO, F. (1991): Diagenesis of the Central Basque-Cantabrian Basin (Iberian Peninsula) based on illite-smectite distribution. *Clay Min.*, **26**, 535-548.

AUSTIN, G. S.; GLASS, H. D.; HUGHES, R. E. (1989): Resolution of the polytype structure of some illitic clay minerals that appear to be 1Md. *Clays and Clay Min.*, **37**, 2, 128-134.

BAILEY, S.W. (1972): Determination of chlorite compositions by X-Ray spacings and intensities. *Clays and Clay Min.*, **20**, 381-388.

BAILEY, S.W. (1980): Structures of layer silicates. In *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification*, eds. Brindley, G.W. y Brown, G., *Min. Soc. London*, 2-123.

- BAILEY, S. W. (1984): Review of cation ordering in micas. *Clays and Clay Min.*, **32**, 2, 81-92.
- BAILEY, S.W.; BROWN, G. (1962): Chlorite polytypism. I. Regular and semirandon one layer structures. *Am. Mineral.*, **48**, 819-850.
- BARRENECHEA, J. F.; RODAS, M.; ARCHE, A. (1992): Relation between graphitization of organic matter and clay mineralogy, Silurian black shales in Central Spain. *Min. Mag.*, **56**, 477-485.
- BEUTHER, A. (1965): Geologische untersuchungen in Wealden und Utrillas. Schichten im Westteil der Sierra de los Cameros (Nordwestlich Iberischen Ketten). *Geologisches Jahrbuch Biehefte*, **44**, 103-121.
- BLENKINSOP, T. G. (1988): Definition of low-grade metamorphic zones using illite crystallinity. *J. metamorphic Geol.*, **6**, 623-636.
- BRENNER, P. (1976): Ostrakoden und Charophyten des spanischen Wealden (Systematik, ökologie, Stratigraphie, Paläogeographie). *Palaeontographica*. (A) **152**, 113-201.
- BRIME, C. (1980): Influencia del modo de preparación de las muestras en la relación I(002)/I(001) de las ilitas. *Breviora Geol. Astúrica*, **24** (3-4), 24-28.
- BRIME, C. (1985): A diagenesis to metamorphism transition in the Hercynian of north-west Spain. *Min. Mag.*, **49**, 481-484.
- BRINDLEY, G.W. (1961): Chlorite Minerals. En: "The X-Ray identification and crystal structures of clay minerals. *Ed. Ch. G. London. Mineral. Soc.*, 242-296.
- BRUNTON, G. (1955): Vapour glycolation. *Am. Mineral.*, **40**, 124-126.
- CAMARA, P.; DURANTEZ, O. (1981): Hoja geológica núm. 280. Enciso. *Mapa geológico de España a e. 1:50.000. Serie MAGNA. I.G.M.E.*
- CAMARA, P.; DURANTEZ, O. (1982): Hoja geológica núm. 279. Villoslada de Cameros. *Mapa geológico de España a e. 1:50.000. Serie MAGNA. I.G.M.E.*
- CASAS SAINZ, A. M.; SIMON GOMEZ, J. L. (1992): Stress field and thrust kinematics: a model for the tectonic inversion of the Cameros Massif (Spain). *Journal of Structural Geology*, **14**, 5, 521-530.
- CASQUET, C.; GALINDO, C.; GONZALEZ CASADO, J. M.; ALONSO, A.; MAS, R.; RODAS, M.; GARCIA, E.; BARRENECHEA, J. F. (1992): El metamorfismo en la Cuenca de los Cameros. Geocronología e implicaciones tectónicas. *Geogaceta*, **11**, 22-25.

CASTAÑO, J.R., SPARKS, D.M. (1974): Interpretation of vitrinite reflectance measurements sedimentary rocks and determination of burial history using vitrinite reflectance and authigenic minerals. En *Carbonaceous Materials as Indicators of Metamorphism*, Ed. Dutcher, Haquebard, P.A., Schopf., J.M. y Simon, J.A., *Geol. Soc. Amer. Spec. Paper*, **153**, 31-52.

CATHELINÉAU, M. (1988): Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of temperature. *Clay Min.*, **23**, 471-485.

CATHELINÉAU, M.; NIEVA, D. (1985): A chlorite solid solution geothermometer. The Los Azufres (Mexico) geothermal field. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **91**, 235-244.

CLEMENTE, P. (1988): Sedimentos fluviolacustres en la base de la megasecuencia Hauteriviense superior-Aptiense, borde meridional de la Cuenca de Cameros, provincia de Soria. *Geogaceta*, **5**, 19-21.

CLEMENTE, P. (1989): Sistemas aluviales en el Cretácico inferior de la Cuenca de los Cameros. *XII Congreso Español de Sedimentología. Bilbao.*, Comunicaciones. 15-18.

CLEMENTE, P.; ALONSO, A. (1990): Estratigrafía y sedimentología de las facies continentales del Cretácico inferior en el borde meridional de la Cuenca de Los Cameros. *Estudios Geológicos*, **45**, 90-109.

CLEMENTE, P.; ALONSO, A.; PEREZ-ARLUCEA, M. (1991): Secuencias de depósito en la parte occidental de la cuenca de los Cameros. Jurásico terminal-Cretácico inferior. *III Col. del Cret. de España. Resúmenes*. 21. Morella.

CLEMENTE, P.; PEREZ ARLUCEA, M. (1989): Depositional architecture in fluvial sediments. The pull-apart-type basin of Cameros (Spain) during the Lower Cretaceous extensional tectonic phase. *Libro de Abstracts de la 4th Int. Conference of Fluvial Sedim., Sitges*. 103.

CRAIG, J.; FITCHES, W.R.; MALTMAN, A.J. (1982): Chlorite-mica stacks in low-strain rocks from Central Wales. *Geol. Mag.*, **119**, 243-256.

CURTIS, C.D.; HUGHES, C.R.; WHITEMAN, J.A.; WHITTLE, C.K. (1985): Compositional variations within some sedimentary chlorites and some comments on their origin. *Min. Mag.*, **49**, 375-386.

DANDOIS, Ph. (1981): Diagenèse et métamorphisme des domaines calédonien et hercynien de la vallée de la Meuse entre Charleville-Mézières et Namur (Ardennes franco-belges). *Bull. Soc. belge Géol.*, **90**, 299-316.

DE CARITAT, P.; HUTCHEON, I.; WALSHÉ, J.L. (1993): Chlorite geothermometry: a review. *Clays and Clay Min.*, **41**, 2, 219-239.

DIAZ MARTINEZ, E. (1988): El Cretácico inferior del sector de Jubera (norte de la Sierra de Los Cameros, La Rioja): relación entre tectónica y sedimentación. *II Congreso Geológico de España. Comunicaciones*, 1, 67-70.

DIEBOLD, F.E.; LEHMISH, J.; HILTROP, C.L. (1963): Determination of calcite, dolomite, quartz and clay content of carbonate rocks. *J. Sediment. Petrol.*, 33, 124-139.

DIESSEL, C.F.K., OFFLER, R. (1975): Change in physical properties of coalified and graphitised phytoclasts with grade of metamorphism. *N. Jb. Miner. Mh*, H1, 11-26.

DIESSEL, C.F.K., ROBERTS, R.N., BLACK, P.M. (1978): Coalification and Graphitization in High Pressure schists in New Caledonia. *Contrib. Mineral. Petrol.* 68, 63-78.

DUBA, D.; WILLIAMS-JONES, A. E. (1983): The application of illite crystallinity, organic matter reflectance and isotopic techniques to mineral exploration: a case study in southwestern Gaspé, Quebec. *Econ. Geol.*, 78, 1350-1363.

DUNOYER DE SEGONZAC, G. (1969): Les minéraux argileux dans la diagenèse-passage au métamorphisme. *Mèm. Serv. Carte géol. Alsace Lorraine*. 29.

DUNOYER DE SEGONZAC, G. (1970): The transformation of clay minerals during diagenesis and low-grade metamorphism: a review. *Sedimentology*. 15, , 281-346.

DUNOYER DE SEGONZAC, G.; HEDDEBAUT, C. (1971): Paléozoïque anchi-métamorphique à illite, chlorite, pyrophyllite, allevardite et paragonite dans les Pyrénées Basques. *Bull. Serv. Carte Géol. Alsace Lorraine*, 24, 277-290.

DURANTEZ, O.; SOLE, J.; CASTIELLA, J.; VILLALOBOS, L. (1982): Hoja geológica núm. 281. Cervera del Río Alhama. *Mapa geológico de España a e. 1:50.000. Serie MAGNA. I.G.M.E.*

EBERL, D.D. (1993): Three zones for illite formation during burial diagenesis and metamorphism. *Clays and Clay Min.*, 41, 1, 26-37.

ERNST, W.G. (1963): Significance of phengitic micas from low-grade schists. *Am. Mineral.*, 48, 1357-1373.

ESQUEVIN, J. (1969): Influence de la composition chimique des illites sur leur cristallinité. *Bull. Centre Rech. Pau-SNPA*, 3, 1, 147-153.

ESSENE, E.J. (1982): Geologic thermometry and barometry. En *Characterization of Metamorphism through Mineral Equilibria*, ed. Ferry, J.M., *Reviews in Mineralogy* 10, *Mineralogical Society of America*, 153-206.

EVANS, B.W.; GUIDOTTI, C.V. (1966): The sillimanite-potash feldspar isograd in Western Maine, U.S.A. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **12**, 25-62.

FERNANDEZ-CALIANI, J. C.; GALAN, E. (1992): Influence of tectonic factors on illite crystallinity: a case study in the Iberian pyrite Belt. *Clay Min.*, **27**, 385-388.

FLEHMIG, W. (1973): Kristallinität und Infrarotspektroskopie natürlicher dioktaedrischer Illite. *Neues Jb. Miner. Mh.*, 351-361.

FOSTER, M.D. (1962): Interpretation of the composition and a classification of the chlorites. *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper.*, **41A**, 1-33.

FRANCESCHELLI, M.; LEONI, L.; MEMMI, I.; PUXEDDU, M. (1986): Regional distribution of Al-silicates and metamorphic zonation in the low grade "Verrucano" metasediments from the northern Apennines (Italy). *J. metamorphic Geol.*, **4**, 309, 332.

FREED, R.L.; PEACOR, D.R. (1989): Variability in the temperature of the smectite/illite reaction on Gulf Coast sediments. *Clay Min.*, **24**, 171-180.

FREY, M. (1970): The step from diagenesis to metamorphism in pelitic rocks during Alpine Orogenesis. *Sedimentology*, **15**, 261-279.

FREY, M. (1987): Very low-grade metamorphism of clastic sedimentary rocks: in *Low-Temperature Metamorphism (M. Frey ed.)*, Blackie and Sons, Glasgow, 9-58.

FREY, M.; BUCHER, K.; FRANK, E.; SCHWANDER, H. (1982): Margarite in the Central Alps. *Schweiz. Miner. Petrogr. Mitt.*, **62**, 21-45.

FREY, M.; HUNZIKER, J.C.; JÄGER, E.; STERN, W.B. (1983): Regional distribution of white K-mica polymorphs and their phengite content in the Central Alps. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **83**, 185-197.

GALAN HUERTOS, E. (1972): Caolines españoles. Geología, mineralogía y génesis. *Tesis Doctoral. Univ. Complutense. Madrid.*

GAULT, H.R.; WEILER, K.A. (1955): Studies of carbonate rocks. III. Acetic acid for insoluble residues. *Pensylvania Acad. Sci. Proc.*, **29**, 181-195.

GIL IMAZ, A.; ALBA ENATARRIAGA, J.; POCOVI JUAN, A. (1990): Algunos aspectos de la sedimentación continua de los materiales mesozoicos del borde noroccidental de la Cordillera Ibérica (Rama Aragonesa): esquistosidad y microestructuras asociadas. *Geogaceta*, **8**, 28-30.

GOLBERG, J. M.; GUIRAUD, M.; MALUSKI, H.; SEGURET, M. (1988): Caractères pétrologiques et âge du métamorphisme en contexte distensif du bassin sur décrochement de Soria (Crétacé inférieur, Nord Espagne). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **307**, II, 521-527.

GOMEZ FERNANDEZ, J.C. (1992): Análisis de la Cuenca sedimentaria de los Cameros durante sus etapas iniciales de relleno en relación con su evolución paleogeográfica. *Tesis Doctoral. Univ. Complutense de Madrid*, 343 p. Inédita.

GONZALEZ GARCIA, S.; SANCHEZ CAMAZANO, M. (1968): Aplicación del dimetilsulfóxido en la identificación de minerales de la arcilla en mezclas. *Anales de edafología y agrobiología*, **27**, 9-10, 581-592.

GRIFFIN, G.M. (1967): X-Ray Diffraction Techniques applicable to studies of diagenesis and Low rank metamorphism in Humic sediments. *J. Sediment. Petrol.*, **37**, 4, 1006-1011.

GUIDOTTI, C.V. (1984): Micas in Metamorphic Rocks. *Reviews in Mineralogy. Mineral. Soc. America*, Vol **13**, 357-469.

GUIDOTTI, C.V.; CHENEY, J.T.; GUGGENHEIM, S. (1977): Distribution of titanium between coexisting muscovite and biotite in pelitic schists from Northwestern Maine. *Am. Mineral.*, **62**, 438-448.

GUIDOTTI, C. V.; MAZZOLI, C.; SASSI, F. P.; BLENCOE, J. G. (1992): Compositional controls on the cell dimensions of 2M1 muscovite and paragonite. *Eur. J. Mineral.*, **4**, 283-297.

GUIDOTTI, C.V.; SASSI, F.P. (1976): Muscovite as a petrogenetic indicator mineral in pelitic schists. *Neues Jb. Miner. Abh.*, **127**, 97-142.

GUIDOTTI, C.V.; SASSI, F.P. (1986): Classification and correlation of metamorphic facies series by means of muscovite b<sub>0</sub> data from low-grade metapelites. *Neues Jb. Miner. Abh.*, **153**, 363-380.

GUIDOTTI, C.V.; SASSI, F. P.; BLENCOE, J. G. (1989): Compositional controls on the a and b cell dimensions of 2M1 muscovite. *Eur. J. Mineral.*, **1**, 71-84.

GUIMERA, J.; ALVARO, M. (1990): Structure et evolution de la compression alpine dans le Chaîne Ibérique et la Chaîne Cotière Catalane (Espagne). *Bull. Soc. Geol. France* (8), **VI** (2), 339-340.

GUIRAUD, M. (1983): Evolution tectono-sédimentaire du bassin Wealdien (Crétacé inférieur) en relais de décrochements de Logroño-Soria (NW Espagne). [unpubl. 3<sup>eme</sup> cycle Thesis] Montpellier, Université des Sciences et Techniques de Languedoc, 183 pp.

GUIRAUD, M.; SEGURET, M. (1985): A realising solitary overstep model for the late Jurassic-Early Cretaceous (Wealdian) Soria strike-slip basin (Northern Spain). *SEPM Special Publ.*, **37**, 159-175.

HAQ, B.H.; HARDENBOL, J.; VAIL, P.R. (1987): Chronology of fluctuating sea levels since the Triassic. *Science*, **235**, 1156-1167.

HAYES, J. B. (1970): Polytypism of chlorite in sedimentary rocks. *Clays and Clay Min.*, **18**, 285-306.

HEMLEY, J.J.; MONTOYA, J.W.; MARINENKO, J.W.; LUCE, R.W. (1980): Equilibria in the system  $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $H_2O$  and some general implications for alteration/mineralization processes. *Econ. Geol.*, **75**, 210-228.

HEY, M.H. (1954): A new review of the chlorites. *Min. Mag.*, **30**, 277-292.

HILLIER, S.; VELDE, B. (1991): Octahedral occupancy and the chemical composition of diagenetic (low-temperature) chlorites. *Clay Min.*, **26**, 149-168.

HILLIER, S.; VELDE, B. (1992): Chlorite interstratified with a 7A mineral: an example from offshore Norway and possible implications for the interpretation of the composition of diagenetic chlorites. *Clay Min.*, **27**, 475-486.

HUMPHREYS, B.; SMITH, S. A.; STRONG, G. E. (1989): Authigenic chlorite in late triassic sandstones from the central graben, North Sea. *Clay Min.*, **24**, 427-444.

HUNZIKER, J.C., FREY, M., CLAUER, N., DALLMEYER, R.D., FRIEDICHSEN, H., FLEHMING, W., HOCHSTRASSER, K., ROGGWILER, P., SCHWANDER, H. (1986): The evolution of Illite to Muscovite. Mineralogical and isotopic data from the Glarus Alps, Switzerland. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **92**, 157-180.

HUTCHEON, I. (1990): Clay-carbonate reactions in the Venture area, Scotia Shelf, Nova Scotia, Canada. En *Fluid-Mineral Interactions: A Tribute to H.P. Eugster*, R.J. Spencer and I-M. Chou eds., *The Geochemical Society Special Publication*, **2**, 199-212.

I.G.M.E. (1971): Mapa de síntesis geológica a e. 1:200.000. Hoja núm. 21. Logroño.

I.G.M.E. (1971): Mapa de síntesis geológica a e. 1:200.000. Hoja núm. 31. Soria.

INTERNATIONAL SUBCOMMISSION ON STRATIGRAPHIC CLASSIFICATION (1987): "Unconformity-bounded stratigraphic units. *Geol. Soc. America Bull.*, **98**, 232-237.

INTERNATIONAL SUBCOMMISSION ON STRATIGRAPHIC CLASSIFICATION (1989): Circular n<sup>o</sup> 76.

JACKSON, M.L. (1969): *Soil Chemical Analysis, Advanced Course*. Publicado por el autor, Dept. of Soil Science, Univ. of Wisconsin, Madison, Wisconsin, 53706, 498 pp.

JAHREN, J.S. (1991): Evidence of Ostwald ripening related recrystallization of diagenetic chlorites from reservoir rocks offshore Norway. *Clay Min.*, **26**, 169-178.

JAHREN, J. S. ; AAGAARD, P. (1989): Compositional variations in diagenetic chlorites and illites, and relationship with formation-water chemistry. *Clay Min.*, **24**, 157-170.

JAHREN, J. S.; AAGAARD, P. (1992): Diagenetic illite-chlorite assemblages in arenites. I. Chemical evolution. *Clays and Clay Min.*, **40**, 5, 540-546.

JOWETT, E.C. (1991): Fitting iron and magnesium into the hydrothermal chlorite geothermometer. *GAC/MAC/SEG Joint Annual Meeting (Toronto, May 27-29, 1991). Program with Abstracts*, **16**, A62.

KANIDRIOTIS, P.; MACLEAN, W.H. (1987): Systematics of chlorite alteration at the Phelps Dodge massive sulfide deposit, Matagami, Quebec. *Econ. Geol.*, **82**, 1898-1911.

KEPEZHINSKAS, K.B. (1965): Composition of chlorites as determined from their physical properties. *Dokl. Akad. Nank. SSSR Earth Sci. Sect.* Vol. **164**, 126-129.

KISCH, H.J. (1980): Incipient metamorphism of Cambro-Silurian clastic rocks from the Jamtland Supergroup, Central Scandinavian Caledonides, Westwern Sweden: illite crystallinity and "vitrinite" reflectance. *J. Geol. Soc. London*, **137**, 271-288.

KISCH, H. J. (1983): Mineralogy and petrology of burial diagenesis (burial metamorphism) and incipient metamorphism in clastic rocks: in *Diagenesis in Sediments and Sedimentary Rocks, Vol. 2*, (G. Larsen and G. V. Chilingar, eds.) Elsevier, Amsterdam, 289-493.

KISCH, H. J. (1990): Calibration of the anchizone: a critical comparison of illite "crystallinity" scales used for definition. *J. metamorphic Geol.*, **8**, 31-46.

KISCH, H.J. (1991): Illite crystallinity: recommendations on sample preparation, X-ray diffraction settings, and interlaboratory samples. *J. metamorphic Geol.*, **9**, 665-670.

KISCH, H. J.; FREY, M. (1987): Appendix: Effect of sample preparation on the measured 10 Å peak width of illite "crystallinity": in *Low-Temperature Metamorphism*, (M. Frey ed.) Blackie and Sons, Glasgow, 301-304.

KNEUPER-HAACK, F. (1965): Ostracods aus der Wealden der Sierra de los Cameros (Nordwestliche Iberische Ketten). *Beih. Geol. Jb.*, 165-209.

KRUMM, S.; BUGGISCH W. (1991): Sample preparation effects on illite crystallinity measurement: grain-size gradation and particle orientation. *J. metamorphic Geol.*, **9**, 671-677.

KUBLER, B. (1964): Les argiles, indicateurs de métamorphisme. *Rev. Inst. Fr. Petrole.*, **19**, 1093-1112.

KUBLER, B. (1967): La cristallinité de l'illite et les zones tout à fait supérieures du métamorphisme. *Etages Tectoniques. Coll Neuchâtel*, 105-122.

KUBLER, B. (1968): Evaluation quantitative du métamorphisme pour la cristallinité de l'illite. *Bull. Centre Rech. Pau SNPA*, **212**, 285-312.

KUBLER, B. (1980): Les premiers stades de de la diagenèse organique et de diagenèse minérale. Deuxième partie: Zonéographie par les transformations minéralogiques, comparaison avec la réflectance de la vitrinite, les extraits organiques et les gaz adsorbés. *Bull. Ver. Schweiz. Petroleum-Geol. Ing.*, **46** (110), 1-22.

KUBLER, B. (1984): Les indicateurs des transformations minéralogiques physiques et chimiques dans la diagenèse, temperature et calorimétrie. En *Thermométrie et barométrie géologiques*, ed. M. Lagache, Soc. Franç. Minér. Crist., Paris, 489-596.

KUBLER, B. (1987): Influence du monochromateur et influence de la saturation à l'éthylèneglycol sur la largeur de Scherrer, l'intensité des pics, la distinction illite-phengite-muscovite. *Unpubl. report, Cahiers de l'Institut de Géologie, Université de Neuchatel* (Julio 1987), 30 pp.

LANDIS, C.A. (1971): Graphitization of Dispersed Carbonaceous Material in Metamorphic Rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **30**, 34-45.

LE CORRE, C. (1975): Analyse comparée de la cristallinité dans le Briovérien et le Paléozoïque centre-armoricains: zonéographie et structure d'un domaine Epizonal. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 7e serie, 547-553.

LEE, J. H.; AHN, J. H.; PEACOR, D. R. (1985): Textures in layered silicates: Progressive changes through diagenesis and low-temperature metamorphism. *J. Sediment. Petrol.*, **55**, 4, 532-540.

LOPEZ MUNGUIRA, A.; NIETO, F.; SEBASTIAN PARDO, E.; VELILLA, N. (1991): The composition of phyllosilicates in Precambrian, low grade metamorphic, clastic rocks from the southern Hesperian Massif (Spain) used as an indicator to metamorphic conditions. *Precambrian Research*, **53**, 267-279.

LUDWIG, V. (1972): Die Paragenese Chlorit, Muscovit, Paragonit und Margarit im "Grifflierschiefer" des Ordoviziums in NE-Bayern (Mit einem Beitrag zum Problem der Illit-Kristallinität). *Neues Jb. Geol. Paläont. Abh.*, **144**, 50-103.

MARTIN POZAS, J.M. (1968): Análisis cuantitativo de los filosilicatos de la arcilla por difracción de rayos X. *Tesis Doctoral Univ. Granada*, 194 p.

MARTIN POZAS, J.M.; RODRIGUEZ GALLEGO, M.; MARTIN VIVALDI, J.L. (1969): Análisis cuantitativo de los filosilicatos de la arcilla por difracción de rayos X. Influencia del catión de cambio sobre la intensidad de las reflexiones. *Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química*, **50**, 19.

MARTIN RAMOS, J.D. (1976): Las micas de las Cordilleras Béticas (Zonas internas). *Tesis Doctoral Univ. Granada*, 244 pp.

MARTIN-VIVALDI, J. L.; RODRIGUEZ GALLEGO, M.; MARTIN POZAS, J. M. (1968): Análisis cuantitativo de filosilicatos de la arcilla por difracción de rayos X. I. Modificación del difractómetro de rayos X para el estudio de la orientación preferente. *Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química*. **64**, 101-105.

MAS, J.R.; ALONSO, A. (1991): Sistemas lacustres/costeros del Cretácico inferior de la Cuenca de los Cameros. Controles tectónico y eustático. *III Coloquio del Cretácico de España*, 47, Morella.

MAS, J.R.; ALONSO, A.; GUIMERA, J. (in lit.): Evolución tectonosedimentaria de una cuenca extensional intraplaca: la cuenca finijurásica-eocretácica de Los Cameros (La Rioja-Soria). *Revista de la Sociedad Geológica de España*.

MATA, P.; PEREZ LORENTE, F.; SORIANO, J.; LOPEZ-AGUAYO, F. (1990): Caracterización de los cloritoides de la Sierra de Los Cameros (Soria-La Rioja): primeros datos analíticos. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, **13**, 35-41.

MATESANZ, E. ALONSO-AZCARATE, J.; RODAS, M; BARRENECHEA, J.F. (in lit.): Métodos de análisis cuantitativo en muestras geológicas por difracción de rayos X. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*.

MAXWELL, D. T.; HOWER, J. (1967): High-grade diagenesis and low-grade metamorphism of illite in the Precambrian Belt series. *Am. Mineral.*, **52**, 843-857.

MERRIMAN; R.J.; ROBERTS, B. (1985): A survey of white mica crystallinity and polytypes in pelitic rocks of Snowdonia and Lyn, North Wales. *Min. Mag.*, **49** (3), 305-319.

MILODOWSKI, A. E.; ZALASIEWICZ, J. A. (1991): The origin and sedimentary, diagenetic and metamorphic evolution of chlorite-mica stacks in Llandovery sediments of central Wales, UK. *Geol. Mag.*, **128**, 3, 263-278.

MOORE, D.M., REYNOLDS Jr, R.C. (1989): X-Ray Diffraction Identification and Analysis of Clay Minerals. *Oxford University Press*. New York, 332 pp.

MUCHEZ, P.; BOVEN, L. J.; BOUCKAERT, L. J.; LEPLAT, B. P.; VIAENE, L. W.; WOLF, A. M. (1991): Illite crystallinity in the Carboniferous of the Campine-Brabant Basin (Belgium) and its relationship to organic maturity indicators. *N. Jb. Geol. Palaont. Abh.*, **182**, 1, 117-131.

NIETO, F. (1983): Las cloritas de las Cordilleras Béticas. *Tesis doctoral. Universidad de Granada*. 249 p.

NIETO GARCIA, F.; RODRIGUEZ GALLEGU, M. (1982): Metodología para el estudio de la clorita en rocas metamórficas. *Rendiconti*, **38**, 3, 1429-1436.

NORMATTI, M.; SALOMON, J. (1989): Reconstruction of a Berriasian lacustrine paleoenvironment in the Cameros basin (Spain). *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.*, **70**, 215-223.

NORTH AMERICAN COMMISSION ON STRATIGRAPHIC NOMENCLATURE (1983): North American Stratigraphic Code (N.A.S.C.). *A.A.P.G. Bull.*, **67**, 841-875.

NYK, R. (1985): Illite crystallinity in Devonian slates of the Meggen mine (Rhenish Massif). *Neues Jb. Miner. Mh.*, **6**, 268-276.

ORTEGA HUERTOS, M. (1978): Mineralogía de la "Block Formation", Depresión de Granada. *Tesis Doctoral. Secret. Publ. Univ. Granada*, 497 p.

OSTROM, M.E. (1961): Separation of clay minerals from carbonate rocks by wing acid. *J. Sediment. Petrol.*, **31**, 124-139.

PALACIOS, P.; SANCHEZ, R. (1885): La formación wealdense en las provincias de Soria y Logroño. *Bol. Comisión Mapa Geol. Nacional*, T.XII, 109-140.

PARADIS, S.; VELDE, B.; NICOT, E. (1983): Chloritoid-Pyrophyllite-Rectorite faciel rocks from Brittany, France. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **83**, 342-347.

PEARCE, R. B.; CLAYTON, T.; KEMP, A. E. S. (1991): Illitization and organic maturity in Silurian sediments from the southern uplands of Scotland. *Clay Min.*, **26**, 199-210.

PEREZ LORENTE, F. (1990): La deformación alpina entre el Moncayo y el río Iruela (NO de la Cordillera Ibérica. Provincias de Soria y Zaragoza. España). *Bol. Geol. y Min.*, **101**, 4, 536-559.

PETRUK, W. (1964): Determination of the heavy atom content in chlorite by means of X-Ray diffractometer. *Am. Mineral.*, **49**, 61-71.

PIERCE, J.W.; SIEGEL, F.R. (1969): Quantification of clay mineral studies of sediments and sedimentary rocks. *J. Sediment. Petrol.*, **39**, 187-193.

PLATT, N.H. (1985): Fresh water limestone facies from the Cameros Basin. N. Spain. *I.A.S. 6th. European Regional Meeting, Lleida*. Abstracts and Poster abstracts, 363-366.

PLATT, N.H. (1987): Lacustrine carbonates from the Purbeck of the Cameros Basin (N. Spain): sedimentology and tectonic controls. *Workshop I.G.C.P. 219 Kersiten, Switzerland*.

PLATT, N.H. (1989a): Continental Sedimentation in an evolving rift basin: the Lower Cretaceous of the Western Cameros Basin (Northern Spain). *Sedimentary Geol.*, **64**, 91-109.

PLATT, N.H. (1989b): Climatic and tectonic controls on sedimentation of a Mesozoic lacustrine sequence: The Purbeck of the Western Cameros Basin, Northern Spain. *Palaeogeogr. Palaeoclimat. palaeoecol.*, **70**, 187-197.

POZZUOLI, A., MATTIAS, P., GALAN-HUERTOS, E. (1972): Mineralogia di sedimenti abruzzesi. *Periodico di Mineralogia*, Anno XLI, n. 3.

RADOSLOVICH, E.W. (1960): The structure of muscovite,  $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ . *Acta Crystallogr.*, **13**, 919-932.

RADOSLOVICH, E.W. (1962): The cell dimensions and symmetry of layer lattice silicates. II. Regression relations. *Am. Mineral.*, **47**, 617-636.

RAUSELL-COLOM, J. A.; WIEWIORA, A.; MATESANZ, E. (1991): Relationship between composition and d001 for chlorite. *Am. Mineral.*, **76**, 1373-1379.

REY, J; RIVERA, S. (1981): Hoja geológica núm. 319. Agreda. *Mapa geológico de España a e. 1:50.000. Serie MAGNA. I.G.M.E.*

REYNOLDS, R. C. (1980): Interstratified clay minerals: in *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification*, (G. W. Brindley and G. Brown, eds.). *Mineralogical Society, London*, 249-304.

REYNOLDS, R. C.; HOWER, J. (1970): The nature of interlayering in mixed-layer illite-montmorillonite. *Clays and Clay Min.*, **18**, 25-36.

RIEDER, M.; GUIDOTTI, C. V.; SASSI, F. P.; WEISS, Z. (1992): Moscovites: d060 versus d331,060 spacing: its use for geobarometric purposes. *Eur. J. Mineral.*, **4**, 4, 843-845.

ROBERTS, B.; MERRIMAN, R. J. (1985): The distinction between Caledonian burial and regional metamorphism in metapelites from North Wales: an analysis of isocryst patterns. *J. Geol. Soc., London*, **146**, 885-888.

ROBERTS, B.; MERRIMAN, R. J.; PRATT, W. (1991): The influence of strain, lithology and stratigraphical depth on white mica (illite) crystallinity in mudrocks from the vicinity of the Corris Slate Belt, Wales: implications for the timing of metamorphism in the Welsh Basin. *Geol. Mag.*, **128** (6), 633-645.

ROBINSON, D.; WARR, L. N.; BEVINS, R. E. (1990): The illite "crystallinity" technique: a critical appraisal of its precision. *J. metamorphic Geol.*, **8**, 333-344.

SAENZ GARCIA, C. (1942): Notas y datos de estratigrafía española. *Bol. Real Soc. Española Hist. Natural*, **40**, 105-108.

SALINAS, F. J.; MAS, J. R. (1989): Individualización de la cubeta lacustre de Cervera del Río Alhama (La Rioja) durante la sedimentación del Grupo Urbión (Cretácico Inferior). *XII Congreso Español de Sedimentología, Comunicaciones*, 79-82.

SALINAS, F. J.; MAS, J. R. (1990): Estudio sedimentológico y tectosedimentario de la Cubeta de Cervera del Río Alhama (La Rioja) durante la sedimentación del Grupo Urbión (Cretácico Inferior). *Estudios Geológicos*, **46**, 245-255.

SALOMON, J. (1980): Aparition des principaux traits structuraux de la Sierra de los Cameros (Chaîne Ibérique, Espagne du Nord) au Jurassique supérieur-Crétacé inférieur. *C.R. Acad. Sc. Paris*, **290** (Serie D), 955-958.

SALOMON, J. (1982a): Les formations continentales du Jurassique supérieur-Crétacé inférieur en Espagne du Nord (Chaîne Cantabrique et NW Ibérique). *Mémoire Géologique Université Dijon*, **6**, 228 pp.

SALOMON, J. (1982b): Les formations continentales du bassin de Soria (NW Chaînes Ibériques) au Jurassique supérieur-Crétacé inférieur. Relation entre tectonic et sedimentation. *Cuadernos Geol. Ibérica*. 167-185.

SALOMON, J. (1983a): Les phases "fosse" dans l'histoire du Bassin de Soria (Espagne du Nord) au Jurassique supérieur-Crétacé inférieur. *Bull. Centre Rech. Explor.-Prod. Elf-Aquitaine*, **7** (1), 399-407.

SALOMON, J. (1983b): Coupures dans un bassin continental, nées de structurations sucesives: les formations continentales du Jurassique supérieur-Crétacé inférieur dans la Sierra de Los Cameros (NW Ibérique-Espagne). *9e. R.A.S.T. Paris*, 565.

SALOMON, J.; DRILLIEN, V. (1985): Continental sebkha evaporites in the Early Cretaceous (Wealdian) Soria Basin (North Spain). *IAS 6th. European Regional Meeting, Lleida*, 668-691.

SANCHEZ LOZANO (1894): Descripción física, geológica y minera de la provincia de Logroño. *Mem. Com. Mapa Geol. España*, **18**, Madrid, 548 pp.

SASSI, F.P. (1972): The petrological and geological significance of the  $b_0$  values of potassic white micas in low- grade metamorphic rocks. An application to the Eastern Alps. *Tschermaks Miner. Petrogr. Mitt.*, **18**, 105-113.

SASSI, F.P.; SCOLARI, A. (1974): The  $b_0$  value of the potassic white mica as a barometric indicator in low-grade metamorphism of pelitic schists. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **45**, 143-152.

SCHUDACK, M. (1984): Die Jura/Wealden Grenzschiefer in den nordwestlichen Iberischen Ketten (Spanien). *Z. dt. geol. Ges.*, **135**, 57-65.

SCHUDACK, M. (1987): Charophytenflora und fazielle Entwicklung der Grenzschiefer marinen Jura/Wealden in der Nordwestlichen Iberischen Ketten (mit Vergleichen zu Asturien und Kantabrien). *Paleontographica Abt. B*, **204**, 108 pp.

SCHUDACK, M.; SCHUDACK, U. (1989): Late Kimmeridgian to Berriasian Paleogeography of the Northwestern Iberian Ranges (Spain). *Berliner geowin. Abh. (A)*, **106**, 445-457.

SCHULTZ, L. G. (1964): Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for Pierce-Shale. *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap.*, **391-C**.

SHAU, Y. H.; PEACOR, D. R.; ESSENE, E. J. (1990): Corrensite and mixed-layer chorite/corrensite in metabasalt from northern Taiwan: TEM/AEM, EMPA, XRD, and optical studies. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **105**, 123-142.

SHIROZU, H. (1958): X-ray powder patterns and cell dimensions of some chlorites in Japan, with a note on their interference colours. *Mineral. J.*, **2**, 209-223.

STARKEY, H.C.; BLACKMON, P.D.; HAUFF, P.L. (1984): The routine mineralogical analysis of clay-bearing samples. *U.S. Geol. Surv. Bull.*, **1563**, 32 pp.

STOKKE, P.R.; CARSON, B. (1973): Variation in clay minerals. X-ray diffraction results with the quantity of sample mounted. *J. Sediment. Petrol.*, **43**, 957-964.

TEICHMÜLLER, M. (1987): Organic material and very low-grade metamorphism. En: Low temperature metamorphism. *Chapman and Hall Eds. N. York*, 114-161.

TETTENHORST, R.T.; CORBATO, C.E. (1993): Quantitative analysis of mixtures of 1M and 2M<sub>1</sub> dioctahedral micas by X-ray diffraction. *Clays and Clay Min.*, **41**, 1, 45-55.

THOMPSON, A.B. (1970): A note on the kaolinite-pyrophyllite equilibrium. *Amer. J. Sci.*, **268**, 454-458.

TISCHER, G. (1965): Über die Wealden-Ablagerung und die Tektonik der östlichen de los Cameros in den nordwestlichen Iberischen Ketten (Spanien). *Geologisches Jahrbuch Biehefte*, **44**, 123-164.

TISCHER, G. (1966): El delta wealdico de las montañas ibéricas occidentales y sus enlaces tectónicos. *Notas y Coms. del Inst. Geol. y Min. de Esp.*, **81**, 53-78.

VAN DER MAREL, M. (1966): Quantitative analysis of clay minerals and their admixtures. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **12**, 96-138.

VELDE, B. (1965): Phengite micas: synthesis, stability and natural occurrence. *Amer. J. Sci.*, **263**, 886-913.

VELDE, B.; MEDHIOUB, M. (1988): Approach to chemical equilibrium in diagenetic chlorite. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **98**, 122-127.

VON ENGELHARDT, W. (1942): Die Strukturen von Thuringit, Bavalitund Chamosit und ihre Stellung in der chloritgruppe. *Z. Krist.* **104**, 142-159.

WALKER, J.R. (1993): Chlorite polytype geothermometry. *Clays and Clay Min.*, **41**, 2, 260-267.

WALSHE, J.L. (1986): A six-component chlorite solid solution model and the conditions of chlorite formation in hydrothermal and geothermal systems. *Econ. Geol.*, **81**, 681-703.

WEAVER, C.E. (1960): Possible uses of clay minerals in search for oil. *Bull. Amer. Soc. Petrol. Geol.*, **44**, 1505-1518.

WEAVER, C.E.; BOECKSTRA, B.R. (1984): Illite-Mica. En *Shale-Slate Metamorphism in Southern Appalachians*, eds. Weaver, C.E. et al., *Developments in Petrology* 10, Elsevier, Amsterdam, 67-97.

WEBER, F. (1972): Notes on determination of illite crystallinity. *Neues Jb. Miner. Mh.*, 267-276.

WEBER, F.; DUNOYER DE SEGONZAC, G.; ECONOMU, C. (1976): Une nouvelle expression de la "crystallinité" de l'illite et des micas. Notion d'"épaisseur apparente" des cristallites. *C. R. somm. Soc. géol. France.*, **5**, 225-227.

WHITTLE, C.K. (1986): Comparison of sedimentary chlorite compositions by X-ray diffraction and analytical TEM. *Clay Min.*, **21**, 937-947.

WIEWIORA, A.; WEISS, Z. (1990): Crystallochemical classifications of phyllosilicates based on the unified system of projection of chemical composition: II. The Chlorite Group. *Clay Min.*, **25**, 83-92.

WINKLER, H.G.F. (1976): Petrogenesis of Metamorphic Rocks. 4th edn. *Springer Verlag*, New York..

YANG, C.; HESSE, R. (1991): Clay minerals as indicators of diagenetic and anchimetamorphic grade in an overthrust belt, External Domain of southern Canadian Appalachians. *Clay Min.*, **26**, 211-231.

YODER, H.S.; EUGSTER, H.P. (1955): Synthetic and natural muscovites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **8**, 225-280.