

## **Cristalinidad de caolinitas y génesis de caolines en la formación Arroyo Ruidero (Macizo de Ateca, Cadena Ibérica, Soria)**

### **Crystallinity of kaolinites and genesis of kaolins in the Arroyo Ruidero FM. (Ateca MTS., Iberian Range, Spain).**

**BASTIDA, J.; LAGO, M.; POCOVI, A.; ARRANZ, E.; PLANA, F.; SANZ, A. y SERRANO, J.**

Crystallinity of kaolinites from autunian volcanoclastic tuffs (mainly of calc-alkaline rhyolitic compositions) of the Ateca Mts. (Iberian Ranges, Soria, Spain) as well as other mineralogical and geological features have been studied in order to understand the kaolinization processes which are mainly interpreted as hydrothermal.

**Key words:** kaolinite, crystallinity, FWHM, volcanoclastic, hydrothermal, solfatara.

BASTIDA, J.; SANZ, A. y SERRANO, J. (Dpto. Geología. Universitat de València (Estudi General). 46100 Burjassot (Valencia).); LAGO, M.; POCOVI, A.; ARRANZ, E. (Dpto. Ciencias de la Tierra. Universidad de Zaragoza. 50009 Zaragoza.); PLANA, F. (Institut Jaume Almera de Geologia (CSIC).08071 Barcelona.

## INTRODUCCION

Recientemente se han descrito materiales susceptibles de ser denominados caolines (SERRANO et al.1993) en depósitos volcanoclásticos autunienses del Macizo de Ateca. La relativa escasez de yacimientos de caolín en formaciones paleozóicas (GALAN y ESPINOSA ,1974) justifica el interés del estudio de estas caolinizaciones que ya habían sido señaladas por DE LA PEÑA y MARFIL(1975) y DE LA PEÑA et al. (1977).

En SERRANO et al. (1993), se describe el interés de estas caolinizaciones, en relación a los yacimientos españoles de caolín, y en concreto respecto a los yacimientos ubicados en formaciones paleozóicas, y en los que se da la convergencia de diferentes procesos genéticos, con especial interés respecto a los derivados de vulcanitas ácidas.

Una parte del interés del estudio de la cristalinidad de la caolinita radica en que se ha considerado de utilidad (GALAN, MATIAS y GALVAN, 1977) para la interpretación de procesos genéticos, observando ,dichos autores, que el ambiente genético resulta ser el factor más importante en la cristalinidad y tamaño de partícula de la caolinita,y que el origen hidrotermal favorece , si se compara con el meteórico, la ordenación y crecimiento de los cristales de caolinita.

Para la evaluación de la cristalinidad de las caolinitas, existen variados procedimientos sobre los cuales puede hallarse una síntesis en GOMES (1987); en el presente trabajo nos referiremos a su evaluación por difracción de rayos X (sobre estos métodos puede hallarse una exposición bastante completa en AMIGO et al.,1994), utilizando a tal efecto procedimientos basados en el análisis de reflexiones 001,que se han mos-

trado satisfactorios para medir variaciones en las medidas de los dominios de difracción coherente en la dirección [001] en caolinitas (BRAUCKMAN & FUCHTBAUER,1983; AMIGO et al., 1987; SANZ et al., 1987; AMIGO et al., 1994), métodos por otra parte muy utilizados en el estudio de la cristalinidad de otros filosilicatos como illitas y cloritas (KUBLER, 1968; WEBER et al.,1972; ARKAI,1991).

Los materiales volcanoclásticos del Pérmico - Autuniense del Macizo de Ateca (Ibérica sudoriental), presentan la asociación mineral +cuarzo + feldespatos  $\pm$  caolinita  $\pm$  metahalosita  $\pm$  illita  $\pm$  hematites/goethita + alunita  $\pm$  pirita  $\pm$  siderita.; si bien pueden existir contenidos apreciables de minerales caoliníticos, las características de la asociación mineral reconocida (principalmente la presencia de cristobalita microcristalina) hacen difícil el beneficio del caolín en dichos materiales.(SERRANO et al, 1993) El estudio mineralógico de estos materiales, y en concreto el estudio de la cristalinidad de los filosilicatos presentes presenta el interés de aportar datos adicionales sobre procesos secundarios que han afectado a las paragénesis originales, y que no son todavía suficientemente conocidos (LAGO et al., 1991 b), datos que a su vez resultan de interés para el esclarecimiento de los procesos de formación de depósitos de caolín a expensas de vulcanitas ácidas, a los que se ha aludido más arriba.

## CARACTERISTICAS MINERALOGICAS DE LOS CAOLINES DE LA FORMACION DE ARROYO RUIDERO.

### Ubicación geológica:

El área considerada corresponde al sector

**FIG.1.-LOCALIZACION DEL AREA DE ESTUDIO**

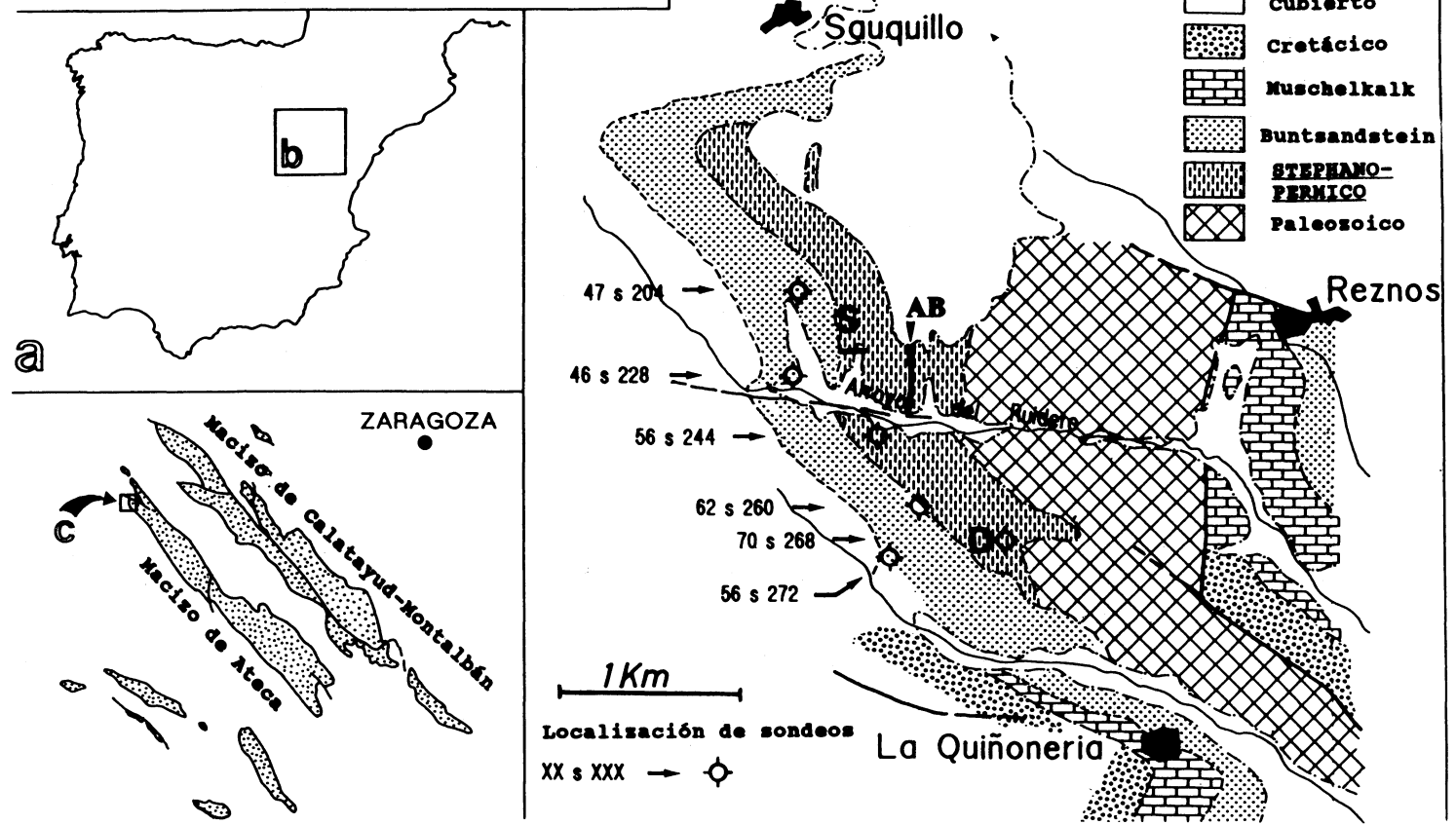


Fig. 1. Localización del área estudiada.

NNO del macizo de Ateca, situado en la porción sudoriental de la Zona Asturoccidental- Leonesa de JULIVERT et al (1972) de la Cordillera Ibérica.; en esta zona de la cordillera, se presentan manifestaciones de un magmatismo de edad Autuniense y afinidad calco-alcalina, (LAGO et al. 1991a). El mapa geológico de la hoja N° 380 (NAVARRO et al.,1988) incluye datos preliminares acerca de la petrología y geoquímica de dicho magmatismo (LAGO y POCOSI in NAVARRO et al. ,1991) que han sido ulteriormente ampliados en lo referente a la geometría de la cuenca autuniense (LAGO et al. 1991a), complementando la información estratigráfica existente en REY y RAMOS (1991), así como en lo relativo a características composicionales (LAGO et al. 1991b), aspecto que se completa en el presente trabajo con la incorporación de datos mineralógicos adicionales.

Este afloramiento magmático (Fig.1c) presenta una sucesión de eventos volcanoclásticos con intercalaciones lutíticas y carbonosas con paleoflora Autuniense correspondiente a etapas de inactividad magmática. La edad Autuniense, obtenida por criterios de paleoflora (NAVARRO et al.,1991), es coherente con su posición estratigráfica subyacente a depósitos del Buntsandstein y, también, con la de otros magmatismos análogos, en edad y composición (LAGO et al.,1991a), en la Cadena Ibérica. En LAGO et al.,1991( a y b), se describen 5 columnas (4 de testigos de sondeo, y una de superficie) ,observándose el predominio de tobas y litotobas pertenecientes a un amplio rango composicional (andesita anfibólica-traquiandesita-traquita-riolita), estando las andesitas restringidas a la base (primeras etapas magmáticas) y sien-

do las riolitas predominantes en la parte central y a techo del afloramiento (etapas tardías). La sucesión es cortada por un dique de andesita basáltica (AB en la Fig. 1c) de una potencia reconocible, inferior a 5 metros.

### **Características petrológicas y mineralógicas.**

Entre los materiales de la sucesión volcanoclástica, se observa (LAGO et al, 1991a) un predominio en volumen, de tobas con composiciones en el tránsito andesita anfibólica - traquiandesita - traquita - riolita; siendo notable la abundancia de las andesitas hacia la base, y de las riolitas hacia el techo.; tal como se ha indicado ,Las litotobas constan de proporciones variables de piroxeno (escaso y alterado), anfíbol (alterado), plagioclasa, biotita,, a veces moscovita, ortosa, cuarzo, opacos, y una proporción variable de fragmentos líticos del encajante (arcosas, subgrauwacas, etc.); una intensa y generalizada alteración secundaria afecta a los litotipos establecidos impidiendo el estudio por microsonda de las paragénesis originales y que en parte fue señalada como de origen hidrotermal en materiales similares descritos por DE LA PEÑA y MARFIL,1975 y DE LA PEÑA et al.(1977).

En las Tablas 1 y 2 se recogen las composiciones mineralógicas obtenidas por difracción de rayos X de los materiales muestreados en dos columnas (una de testigo de sondeo, y otra de superficie, indicadas D y S, respectivamente en la FIG.2) así como de materiales de los cuales se han aportado datos de composición química, en un trabajos anterior que abordaba su aplicabilidad, poniendo de manifiesto que algunos de ellos (como por ej.: 1,14,23) pueden calificarse de caolines, en el sentido de BERTON &

REF.	f	Q	FK	Pi	Si	HG	Cr	A	<2μ	<20μ
42	31	46	15	6	+			+	20	71
45	21	53	22	3	+		+	+	14	60
43	25	75	24		+		+	+	15.6	62
11	46	50	3		+		+	+	14.5	62
34	24	66	11				+	+		
33	0.41	22	56	5			+	+	19.3	77
19	18	36	45					+	16	59
27	31	54	14	+			+	+	14	60
4	24	64	12	+			+	+	17	65
2	23	65	11				+	+	14	61
29	69	23	8			+	+	+	13	56
49	16	73	7	+				+	17	67
10	10	81	8					+	26	75
13	27	69	3				+		26	82
17	24	73	11	+	+			+	12	86
9	24	70	5		+		+	+	20	72
36	16	58	6					+	19	76
40	69	25	5					+	18	59
20	22	55	22				+	+	15	76
35	36	57	6				+	+	13	56
25	16	60	24				+	+	14	60
1	24	61	14				+			
5	7	72	20				+	+		64
14	19	72	8	+	+		+	+	19	60
23	20	72	8			+	+	+	15	62
28	16	68	15	+	+		+	+	16	

TABLA 1. Análisis mineralógico por difracción de Rayos X y datos granulométricos por difracción de láser. (K:caolinita; I:illita; f:filo-silicatos; Fk:feldespato potásico; Q:cuarzo; c:cristobalita; A: alunita; Si:siderita; Hg:hematites y/o goethita; Pi:pirita)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO <sub>2</sub>	46.976	47.149	47.573	48.314	47.839	49.032	49.288	50.021	50.102	51.736
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33.682	33.327	32.961	32.737	32.46	32.143	31.566	31.613	31.079	30.309
TiO <sub>2</sub>	0.023	0.02	0.01	0.009	0.032	0.017	0.028	0.055	0.023	0.054
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0.036	0	0.015	0.015	0	0	0	0.046	0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.226	0.278	0.16	0.189	0.322	0.293	0.287	0.343	0.227	0.468
MnO	0	0	0.037	0.006	0	0	0	0.006	0	0
NiO	0	0	0.01	0	0	0	0	0	0.018	0.049
MgO	0.078	0.047	0.044	0.062	0.017	0.032	0.102	0.043	0.056	0.015
CaO	17.26	17.229	16.627	16.288	16.517	15.507	15.391	14.8	14.509	13.329
Na <sub>2</sub> O	1.565	1.74	1.952	2.162	2.343	2.5	2.721	2.876	3.049	3.64
K <sub>2</sub> O	0.078	0.07	0.105	0.105	0.13	0.148	0.524	0.15	0.206	0.3
TOTAL	99.888	99.896	99.479	99.887	99.675	99.672	99.907	99.907	99.315	99.9
Cationes por Unidad de Formula (base 8 Oxígenos)										
Si	2.1603	2.1695	2.1937	2.2155	2.205	2.2488	2.2614	2.839	2.3006	2.3553
Al	1.8255	1.8073	1.7913	1.7693	1.7633	1.7375	1.7069	1.7012	1.6819	1.6262
Ti	0.0008	0.0007	0	0.0003	0.0011	0.0006	0.001	0.0019	0.0008	0.0018
Cr	0	0.0013	0	0.0005	0.0005	0	0	0	0.0017	0
Fe <sub>3+</sub>	0.0078	0.0096	0.0056	0.0065	0.0112	0.0101	0.0099	0.0118	0.0078	0.016
Mn	0	0	0.0014	0.0002	0	0	0	0.0002	0	0
Ni	0	0	0.0004	0	0	0	0	0	0.0007	0.0018
Mg	0.0053	0.0032	0.003	0.0042	0.0012	0.0022	0.007	0.0029	0.0038	0.001
Ca	0.8504	0.8494	0.8215	0.8002	0.8157	0.762	0.7566	0.724	0.7138	0.6501
Na	0.1395	0.1552	0.1745	0.1922	0.2094	0.2223	0.2421	0.2546	0.2715	0.3213
K	0.0046	0.0041	0.0062	0.0061	0.0076	0.0087	0.0307	0.0087	0.0121	0.0174
TOTAL	4.9943	5.0004	4.9979	4.9952	5.0149	4.9922	5.0155	4.9893	4.9947	4.9911
OR	0.46	0.41	0.62	0.62	0.74	0.87	2.98	0.88	1.21	1.76
AB	14.03	15.39	17.41	19.25	20.28	22.39	23.52	25.79	27.22	32.49
AN	85.51	84.2	81.97	80.14	78.98	76.74	73.5	73.33	71.57	65.75

TABLA 2. Composición de plagioclasas en dique de andesita basáltica.

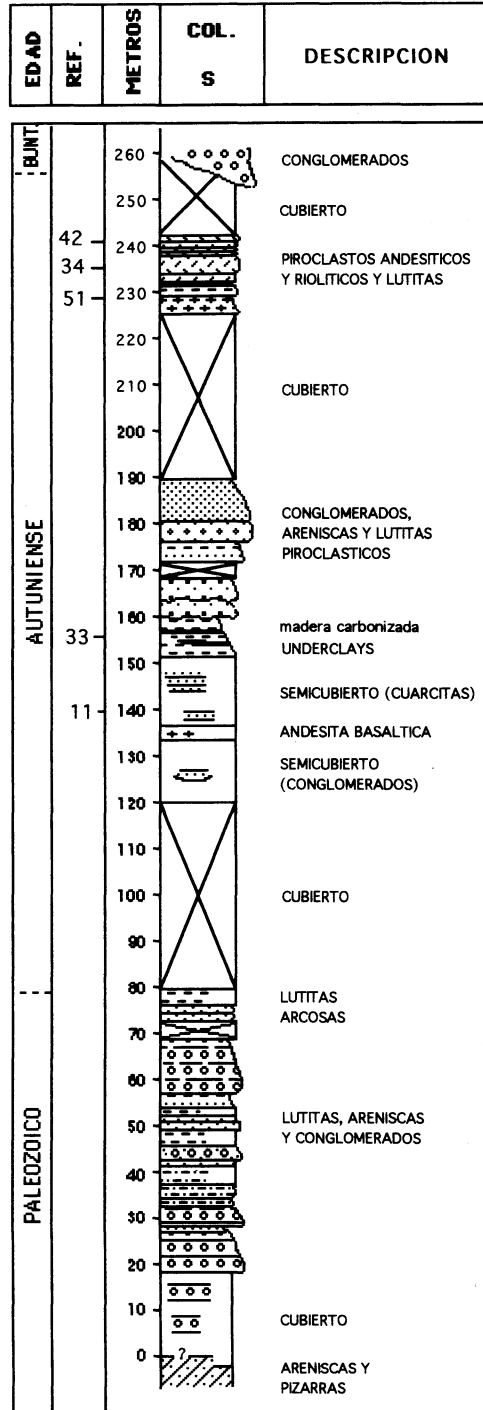
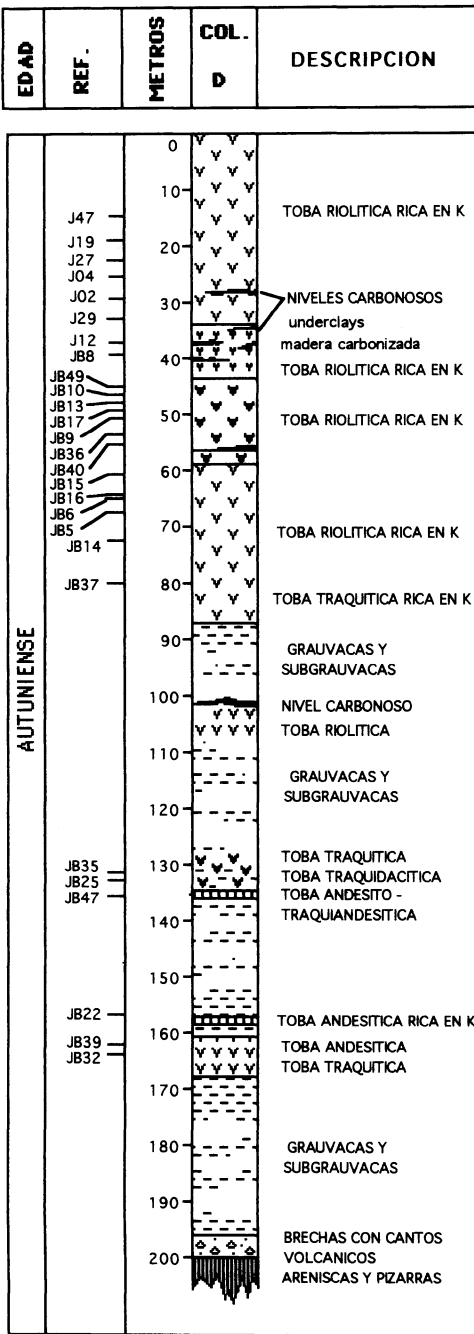


Fig. 2. Columnas de muestreo (D, testigos de sondeo; S, superficie, correspondientes a puntos D y S de figura 1).

LEBERRE (1983) (Tablas 1 y 2 de SERRANO et al., 1993). La Tabla 1 recoge también datos granulométricos adicionales obtenidos por difracción de láser (equipo MALVERN SB.OD, Instituto Jaime Almera, CSIC; dispersión en agua sin aditivos, y agitación ultrasónica).

Los datos de composición mineralógica fueron obtenidos a partir de difractogramas de polvo, en un equipo Siemens D500, bajo el sistema DIFFARC.AT, obteniéndose estimaciones semicuantitativas relativas al conjunto filosilicatos, cuarzo, feldspatos, y piritita (en muestras de polvo desorientado) e illita y caolinita (en agregados orientados de fracción arcilla) utilizando los poderes reflectantes de las reflexiones de 4.49, 4.26, 3.2, 2.71, 10 y 7A, respectivamente, recopilados en BARAHONA (1980), y efectuándose la identificación previa de los filosilicatos según la metodología descrita en WARSHAW & ROY (1961).

Como se ha dicho ya, atravesando el afloramiento volcanoclástico, destaca un dique de andesita basáltica (AB en Fig. 1c); su composición, poco alterada, permite identificar, con precisión, la afinidad de este magmatismo. Consta de plagioclasa (rango An<sub>86-66</sub>; Fig. 3 y selección de análisis en Tabla 2) y de Opx, con buena zonación, (Fig. 4 y análisis en Tabla 3) con rango en En<sub>74</sub>Wo<sub>4</sub>Fs<sub>22</sub> a En<sub>53</sub>Wo<sub>4</sub>Fs<sub>43</sub> donde el amplio enriquecimiento en Fe, expresado por el parámetro  $fe^* = ((Fe + Mn) / (Fe + Mn + Mg)) \times 100 = 13.5-42.19$ , indica una escasa precipitación de magnetita.

## ESTUDIO DE LA CRISTALINIDAD POR DIFRACION DE RAYOS X.

### Metodología

Las evaluaciones de cristalinidad de

filosilicatos se efectuaron utilizando difractogramas de agregados de fracción arcilla, de los materiales recogidos en la Tabla 1.

Los métodos más utilizados hasta ahora para la evaluación de la cristalinidad de caolinitas han sido los basados en el estudio de registros de polvo desorientado, bien mediante evaluaciones cualitativas, bien empujándose índices correspondientes a medidas correspondientes a varias reflexiones (HINCKLEY, 1963; PLANCON y ZACHARIE, 1990). Dichos métodos presentan el inconveniente de utilizar reflexiones relativamente débiles, además de limitaciones de aplicabilidad debidas a la interferencias debidas a la presencia de otras fases minerales como por ejemplo el cuarzo cuya reflexión a 4,26 Å se sitúa entre las reflexiones 11-1 y 1-10 de la caolinita.

Los inconvenientes reseñados pueden obviarse utilizando procedimientos basados en el análisis de reflexiones 001 (BRAUCHMAN, 1983; SANZ et al., 1987; AMIGO et al., 1987; AMIGO et al., 1994); por otra parte, la utilización de muestras orientadas suministra reflexiones 001 más intensas. Procedimientos análogos vienen siendo utilizados con frecuencia en el análisis de la cristalinidad de otros filosilicatos como illitas y cloritas (KUBLER, 1968; DUNOYER, 1969; WEBER, 1972; WEBER et al., 1976; BRIME, 1981; ARKAI, 1991).

Para el estudio de cristalinidad se han seleccionado pues las reflexiones 001 de caolinita, habiéndose estudiado también las reflexiones 001 de illita, en muestras en las que se hallaba presente. En lo referente a la preparación de los agregados orientados, se han tomado en consideración las recomendaciones de FREY (1989) in KISCH (1991).

Se han efectuado asimismo cálculos de



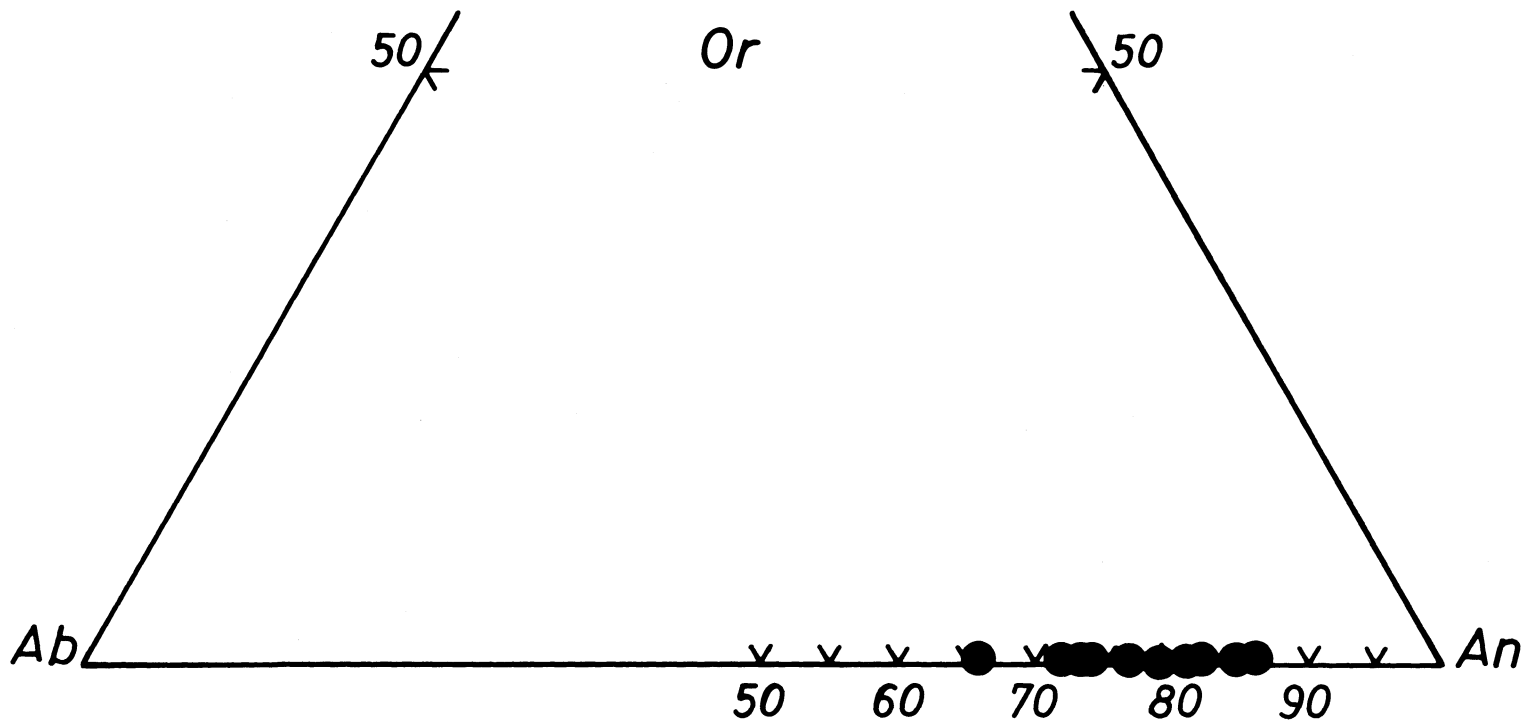


Fig. 3. Composición de plagioclasas (dique de andesita basáltica)

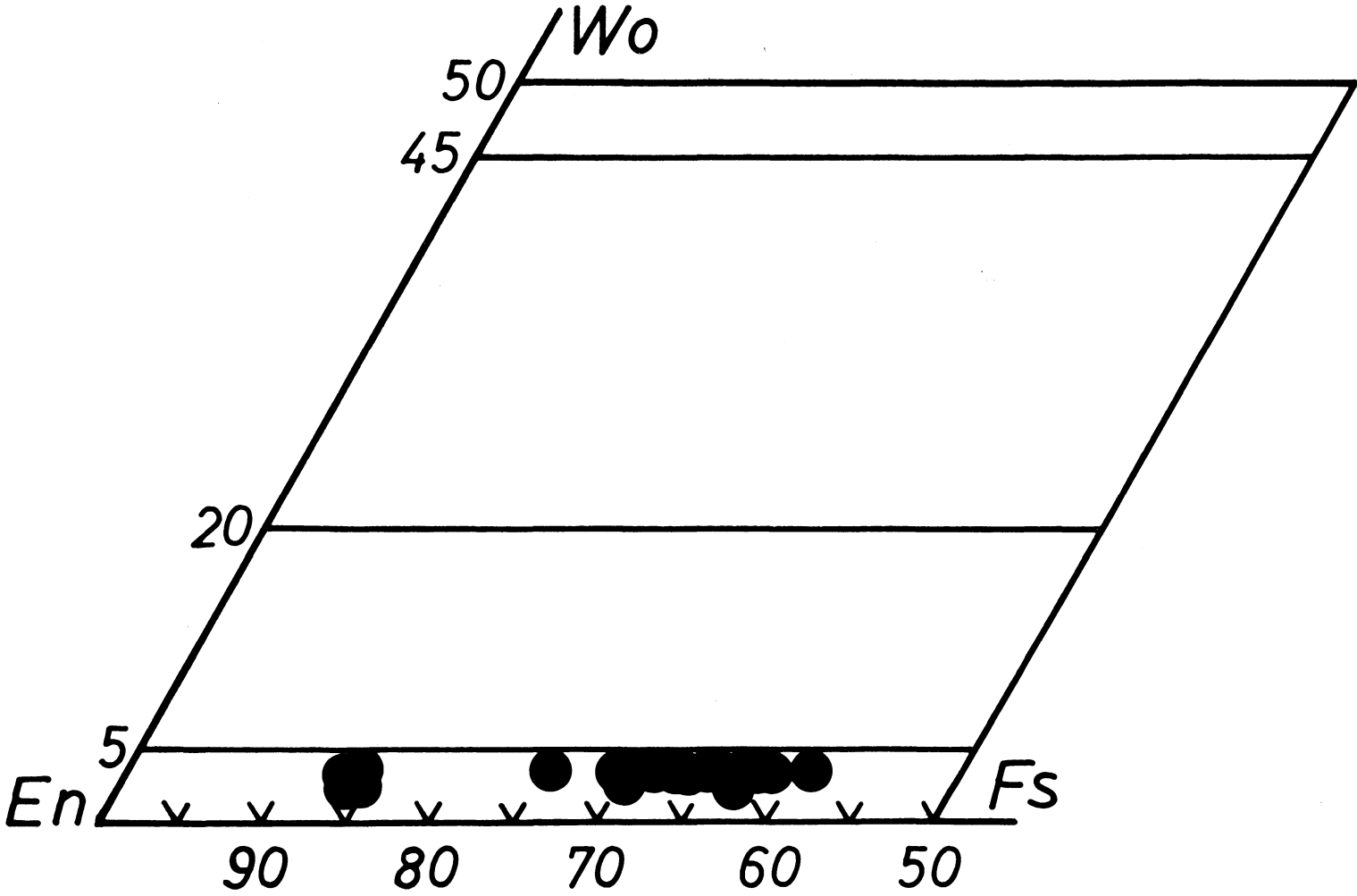


Fig. 4. Composición de ortopiroxenos (dique de andesita basáltica).

	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO2	54.274	54.426	53.474	52.34	51.582	51.669	51.234	52.406
Al2O3	2.614	2.653	1.723	0.897	1.434	1.443	0.957	0.941
TiO2	0.148	0.153	0.18	0.291	0.383	0.375	0.283	0.217
Cr2O3	0.729	0.559	0.11	0.121	0.123	0.122	0.069	0.056
Fe2O3	1.319	0.654	0.643	1.867	1.594	1.085	1.745	0
FeO	8.304	9.259	15.94	18.285	19.462	20.577	22.745	24.802
MnO	0.188	0.214	0.314	0.391	0.432	0.39	0.481	0.483
NiO	0.01	0.007	0	0	0.03	0.015	0.034	0.025
MgO	30.579	30.117	25.604	23.575	22.43	21.842	20.333	19.442
CaO	1.473	1.462	1.603	1.473	1.541	1.569	1.422	1.524
Na2O	0.03	0.039	0.033	0.056	0.03	0.042	0.041	0.083
TOTAL	99.671	99.546	99.63	99.299	99.046	99.133	99.348	99.983
	Cationes (base 6 Oxígenos); Recálculo de Fe3+ según Droop (1987)							
Si	1.915	1.9254	1.9488	1.9463	1.9343	1.9418	1.946	1.9809
Al(IV)	0.085	0.0746	0.0512	0.0393	0.0634	0.0582	0.0429	0.0191
Al(VI)	0.0237	0.036	0.0228	-----	-----	0.0057	-----	0.0228
Ti	0.004	0.0041	0.005	0.0082	0.0108	0.0106	0.0081	0.0062
Cr	0.0203	0.0156	0.0032	0.0036	0.0037	0.0036	0.0021	0.0017
Fe3+	0.035	0.0174	0.0176	0.0523	0.045	0.0307	0.0499	0
Fe2+	0.245	0.2739	0.4858	0.5686	0.6104	0.6467	0.7225	0.784
Mn	0.0056	0.0064	0.0097	0.0123	0.0137	0.0124	0.0155	0.0155
Ni	0.0003	0.0002	0	0	0.0009	0.0005	0.0011	0.0008
Mg	1.6082	1.5881	1.3908	1.3067	1.2537	1.2235	1.1511	1.0954
Ca	0.0557	0.0554	0.0626	0.0587	0.0619	0.0632	0.0579	0.0617
Na	0.0021	0.0027	0.0024	0.0041	0.0022	0.0031	0.003	0.0061
TOTAL	4	4	4	4	4	4	4	3.9942
En	84	82.55	71.36	67.14	64.63	62.88	59.12	55.98
Wo	2.91	2.88	3.21	3.02	3.19	3.25	2.97	3.16
Fs	13.09	14.57	25.42	29.85	32.17	33.87	37.9	40.86
fe*	13.49	15	26.27	30.78	33.24	35.01	39.06	42.19

TABLA 3. Composición de ortopiroxeno en dique de andesita basáltica.

REF	I	K	$2\omega(7)$	$2\omega(10)$	SCH(7)	SCH(10)	D(K)	D(I)
42	13	11	0.32	0.32	259	258	76	311
45	7	15	0.31	0.32	267	258	109	349
43	6	19	0.32		259	250	110	
11	11	35	0.38	0.33	218	243	105	
34	12	12	0.31	0.44	267	182		
33	21	17	0.31	0.31	267	188	64	
19	8	10	0.37	0.47	224	263	140	355
27	14	17	0.33	0.30	251	176	140	356
4	7	17	0.36	0.28	230	275	110	326
2	7	16	0.30		276	300	140	335
29	19	50	0.32	0.26	259	309	160	
49	2	14	0.29		285		98	359
10	1.5	8	0.35		237		84	354
13	4	23	0.31	0.43	267	191	57	358
17	4	20	0.34	0.29	244	282	126	364
9	4	20	0.30	0.30	267	275	75	320
36	14	6	0.36	0.45	244	178	65	
40	4	65	0.32	0.27	276	297	88	363
20	6	16	0.36	0.30	230	268	118	
35	27	9	0.32	0.41	259	196	170	
25	7	8	0.30	0.44	276	182	150	484
1	0	24	0.30		274			377
5	0	7	0.28		296			
14	0	19	0.29		285		95	322
23	0	20	0.27		306		94	331
28	0	16	0.32				122	364

TABLA 4. Medidas de cristalinidad en difractogramas de agregados orientados.  $2\omega(10)$ :FWHM (anchura a media altura) de la reflexión 001 de illita;  $2\omega(7)$ : FWHM (anchura a media altura) de la reflexión 001 de caolinita; SCH (7) y SCH (10): tamaño medio de cristalito de la caolinita y de illita a partir de  $2\omega(7)$  y  $2\omega(10)$  respectivamente; D(K) y D(I): tamaños de cristalito de caolinita y de illita para la dirección [001] a partir del perfil de la reflexión 001.

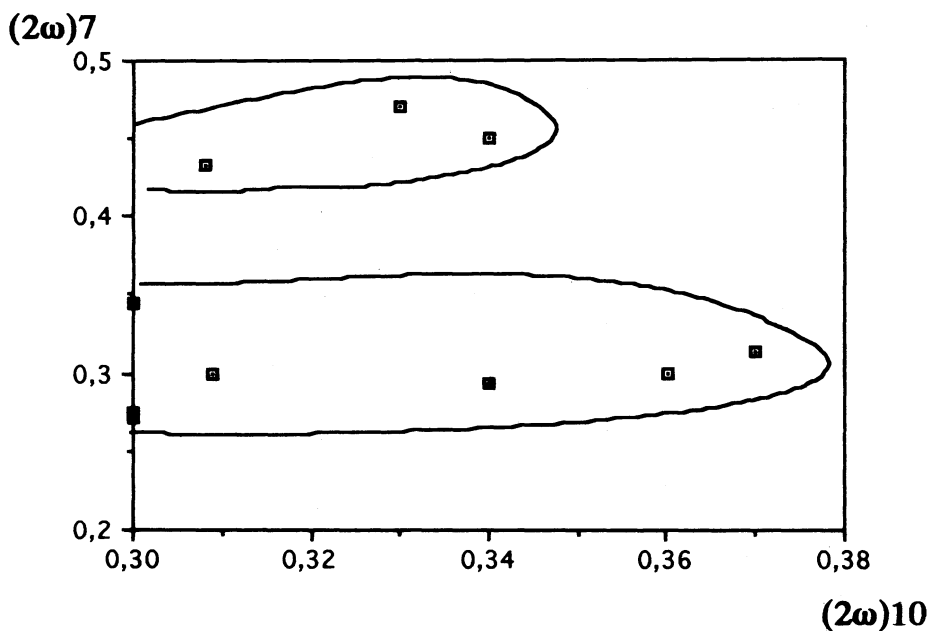


Fig. 5. Relación entre valores de FWHM de illita respecto a caolinita en muestras de sondeo de la Tabla 1.

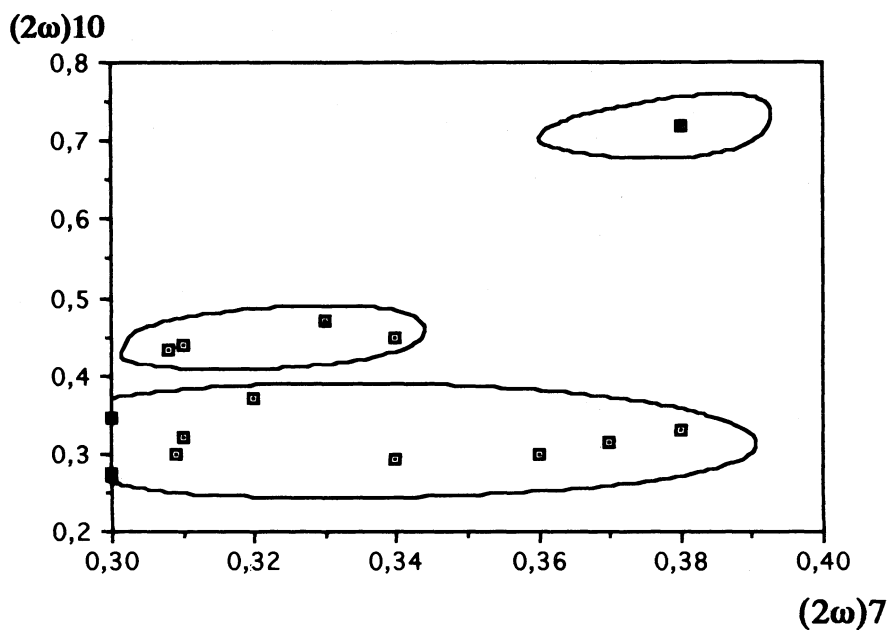


Fig. 6. Relación entre valores de FWHM de illita respecto a caolinita en muestras de sondeo y de superficie de la Tabla 1.

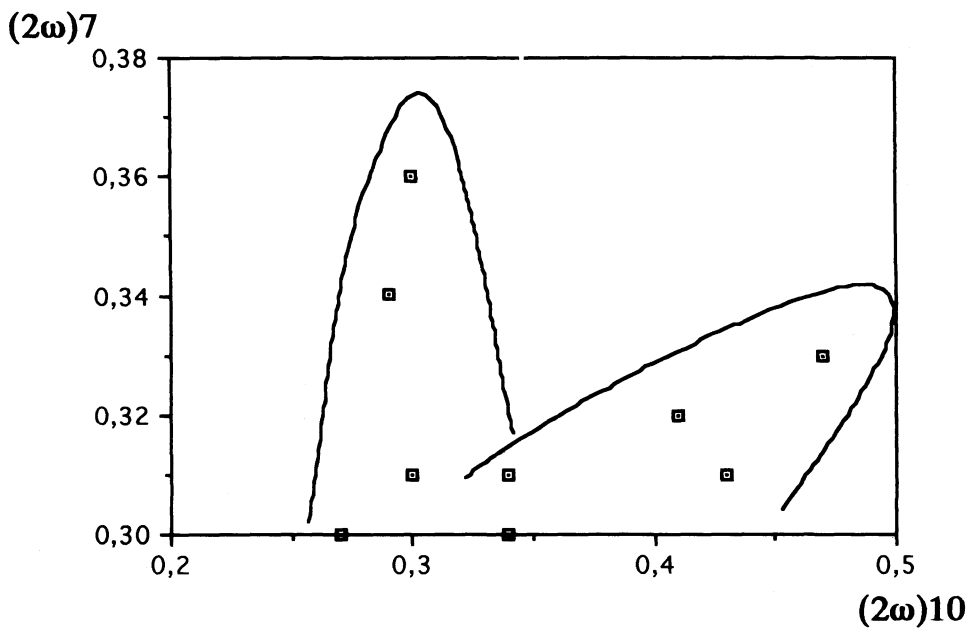


Fig. 7. Relación entre valores de FWHM en caolinita respecto a illita en muestras de sondeo de la Tabla 1.

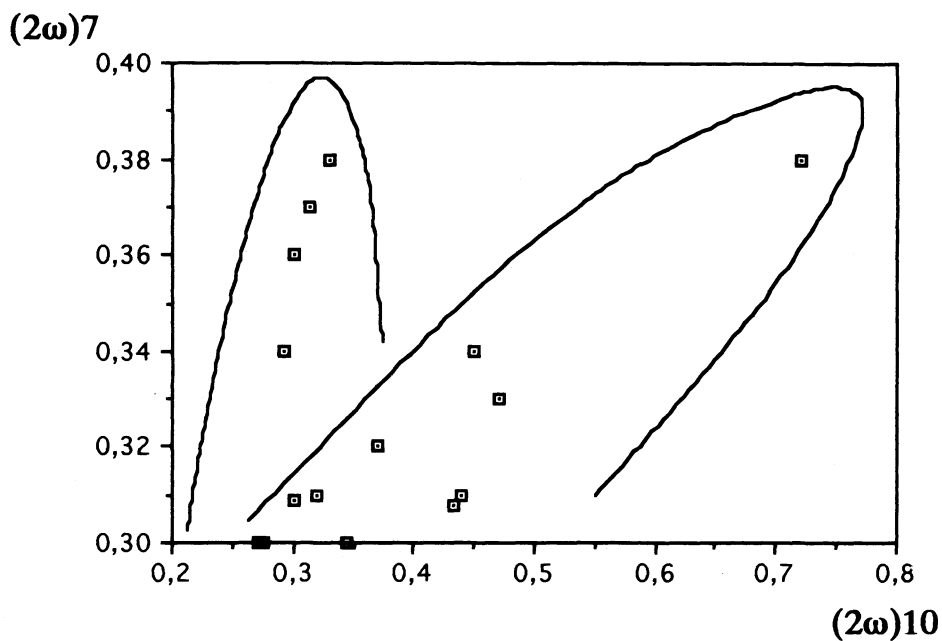


Fig. 8. Relación entre valores de FWHM en caolinita respecto a illita en muestras de sondeo y de superficie de la Tabla 1.

tamaño de cristalito según la dirección [001], por el procedimiento de Stockes (KLUG Y ALEXANDER, 1974), implementado en el programa WINSIZE (de Sigma C y Siemens AG), utilizando las funciones de mejor ajuste al perfil de la reflexión 001; por este procedimiento se obtienen unos valores promedio que en relación a los obtenidos por la ecuación de Scherrer son menores para el caso de la caolinita, y mayores para el caso de la illita, si bien hay que decir que para las reflexiones de las illitas se obtuvieron mejores índices de acuerdo con las funciones ajustadas (0.5-10), siendo sensiblemente peores los obtenidos en el caso de la caolinita (15-40); en posteriores investigaciones se profundizará, en el sentido de estas discrepancias, que no repercuten en el sentido de que el parámetro empleado como índice de cristalinidad (FWHM) deje de relacionarse con el tamaño de cristalito en la dirección [001].

## RESULTADOS

La tabla 4 reúne los datos de medidas de FWHM para las reflexiones 001 de caolinita y de illita.

La misma tabla incluye también los valores de tamaño medio de cristalito calculados para la dirección [001], mediante la ecuación de Scherrer (KLUG y ALEXANDER, 1974).

La tabla 5 recoge valores comparativos de FWHM para 001 en illita y caolinita, en materiales de la Fm. Arroyo Ruidero, así como de caolinitas de la Fm. Barrios y de los caolines de Burela, a los que se había aludido anteriormente.

La relación existente entre los valores de FWHM en las reflexiones 001 de caolinita e illita se indican en las Figs. 5, 6, 7 y 8. Las

Figs. 5 y 7 incluyen los valores de muestras de testigos de sondeo de la Tabla 1; en las Figs. 6 y 8 se incluyen, además, muestras de litotobas, tomadas en superficie, e indicadas en la misma tabla. Estas cuatro figuras permiten diferenciar dos conjuntos de materiales micáceos, el I) correspondiente a muestras presentando baja dispersión en el valor de FWHM (001) de illita y una alta dispersión para el de FWHM (001) de la caolinita, y el II) que presenta una dispersión, relativamente mayor, para los valores de FWHM (001) de illita y, relativamente menor, para los valores FWHM (001) de la caolinita. De estas figuras cabe deducir, por una parte, que no hay diferencias sensibles entre los valores observados en muestras de superficie y los correspondientes a testigos de sondeo y, por otra parte que en el intervalo de los valores de FWHM medidos, los mayores valores no corresponden, siempre, a materiales de superficie.

Finalmente, no se puede indicar que las mayores cristalinidades (menores valores de FWHM y mayores valores de SCH -Tabla 4-) correspondan a materiales en relación con paleosuelos (muestras 29, 33 y 40 de la Tabla 3 y Fig. 2) pues se observan unas mayores cristalinidades en las muestras 1, 5, 14, 23 y 28 (Tabla 4) de caolines (muestras de testigos de sondeo).

## DISCUSION

La asociación mineral reconocida en los materiales estudiados (+ cuarzo + feldspatos ± caolinita ± metahalosita ± illita ± hematites/goethita + alunita ± piritita ± siderita) refleja en parte la composición de productos de alteración observables en la zona interna de la alteración argílica intermedia y en algunos tipos de alteración argílica

(ROSE & BURT, 1979), Sin embargo no resulta posible efectuar un análisis de los grados de diferentes mineralizaciones (caolinización, illitización, etc.), pues a pesar de haberse analizado un conjunto de muestras más numeroso que el mostrado, en la Tabla 1 (extendido a la totalidad de las muestras consideradas en LAGO et al, 1991 b), no se dispone de elementos cartográficos de referencia (el afloramiento de superficie es de muy reducida extensión).

Se ha podido detectar la presencia de argilizaciones con mayores contenidos en caolinita (aunque no mayor relación caolinita/illita) en relación con procesos edáficos (a muro de capas de carbón intercaladas en la sucesión volcanoclástica).

El origen de las alteraciones plantea posibilidades diversas, quizá concomitantes, siendo difícil establecer el proceso predominante. Ya en DE LA PEÑA (1969), se invoca a fenómenos hidrotermales para justificar la presencia de varios componentes en materiales volcanoclásticos de áreas próximas. Si bien se ha hecho referencia a argilizaciones a muro de carbones relacionadas con procesos edáficos., la presencia de caolinita (y otros minerales arcillosos) afectando a volúmenes suficientemente alejados de los carbones posibilita referir los caolines hallados a un origen hidrotermal (grupo B de la tipología de GALAN y ESPINOSA, 1974) por acción de fluidos enriquecidos en Si, Na y K. Considerando datos de LAGO et al. (1991b), el rango de concentración en Li (9-110 ppm) y B (20-100 ppm, con anomalías locales del orden de 300-500 ppm, no justifican un origen sedimentario y se pueden explicar por removilizaciones originadas por un proceso hidrotermal. Un estudio sobre la movilidad de los elementos (operando con 41 análisis mayores y traza; LAGO

et al., 1991b) indica unas pautas selectivas del orden de: a) alta movilidad (Al, Si, Nb, Y y Zr), b) movilidad media: Fe, Sr y Ba, y c) baja movilidad: P y Ti. Estos resultados junto a las asociaciones minerales secundarias parecen confirmar el origen hidrotermal.

La no identificación de una zonación mineralógica o geoquímica, suficientemente definida a escala espacial, así como la naturaleza de la asociación mineral reconocida afectando extensamente a un volumen importante de vulcanitas principalmente ácidas, constituyen importantes semejanzas con caolinizaciones señaladas por MURRAY et al. (1977), y LOMBARDI y MATTIAS (1980), in MURRAY (1991) y referidas por BRISTOW (1989) al tipo «solfataras» que se produciría por la acción de flúidos ricos en S, en su paso a través de las rocas de la sucesión volcanoclástica, originando en superficie fuentes termales, surtidores de gases, et. Los procesos edáficos de caolinización señalados serían, «grosso modo», coetáneos al referido proceso general de caolinización y previos a la ubicación del dique de andesita basáltica, que presenta la paragénesis original prácticamente indemne. En cualquier caso la influencia de procesos de argilización actuales o subactuales por meteorización puede descartarse (tal como ha mostrado la comparación de cristalinidades en materiales de sondeo y de superficie).

Por lo que a las posteriores condiciones de enterramiento se refiere, cabe decir que entre los valores de FWHM (001) de illita medidos existe una elevada proporción de valores comprendidos en el intervalo correspondiente a diagénesis, existiendo asimismo valores del rango del anquimetamorfismo; en todos los casos, los valores son superiores a los de los índices de Kubler, medidos por APARICIO y GALAN (1980) en el



Carbonífero del SE de Atienza,, esto es en áreas relativamente próximas, a la considerada, pero más al NO (con valores en el rango 0.24-0.25, expresado en  $^{\circ} 2q$  Cu Ka). Estos hechos podrían poner de manifiesto que la cuenca volcánoclastica estudiada no se vio sometida a unas condiciones de enterramiento de profundidad superior a la anquimetamórficas, o bien la existencia de procesos retrodiagenéticos (en el sentido de DUNOYER, 1970), debiéndose significar que de acuerdo con dicho autor. únicamente dickita y nacrita son estables en la anquizona (pero no caolinita), o dicho de otro modo que la caolinita debiera ser ulterior a las condiciones anquimetamórficas. Llama la atención la gran heterogeneidad de valores de FWHM (001) de illita observados para tramos de sucesión relativamente próximos (ej. muestras 19 a 29 de tabla 3, representadas en figura 2); en sericitas de alteración hidrotermal en fracturas de la caldera de Silverton (Colorado, USA) se han comprobado diferencias de cristalinidad para eventos de diferente edad (EBERL et al. 1987); en nuestro reflejarían una heterogeneidad

inicial en la alteración hidrotermal más o menos penetrativa en función de diferencias composicionales, texturales, de fracturación, etc.. así como las correspondientes a diferentes eventos de alteración hidrotermal y edáfica. Las agrupaciones establecidas tomando en consideración las cristalinidades de illita y caolinita deberán estudiarse en posteriores trabajos con técnicas complementarias que permitan precisar y detallar la secuencia de acontecimientos aquí establecida.

## AGRADECIMIENTOS

Al Dr. D. Zachmann (TU, Braunschweig) por las facilidades para realizar los análisis químicos, a los Dres. R. Vaquer y G. Corretgé por la colaboración para realizar análisis con microsonda (Univ. Barcelona y Oviedo). Al Dr. V. Gabaldón (ITGE, Madrid) por las facilidades para la difusión de datos obtenidos (M. Lago y A. Pocovi) en trabajos de cartografía geológica.

Este trabajo desarrolla objetivos del proyecto PB 89-0346 (DGICYT).

## BIBLIOGRAFIA

- AMIGO, J. M.; BASTIDA, J.; GARCIA-AGRAMUNT, M. J.; SANZ, A. y GALVAN, J. (1987). Crystallinity of Lower Cretaceous kaolinites of Teruel (Spain). - *Proceeding of the 6th Meeting of the European Clay Groups*, Euroclay 87, 74-75.
- AMIGO, J. M.; BASTIDA, J.; SANZ, A.; SIGNES, M. y SERRANO, F.J. (1994). Crystallinity of Lower Cretaceous kaolinites of Teruel (Spain). *Applied Clay Science* (en prensa).
- APARCIO, A y GALAN, E (1974) El metamorfismo de bajo grado en el área central del Macizo Hespérico *Bol. Geológico y Minero*, T. LXXXIV, pp.475-486.
- APARCIO, A y GALAN, E (1980) Las características del metamorfismo de bajo grado en el Sécotor oriental del Sistema Central (Guadalajara). *Estudios Geológicos*, 36, 75-84.
- ARKAI, P. (1991). Chlorite crystallinity: an empirical approach and correlation with illite crystallinity, coal rank and mineral facies by Palaeozoic and Mesozoic rocks of northeast Hungary. *Journal Metamorphic Geology*, 9, 723-734.
- BARAHONA, E. (1974). Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada. *Tesis Doctorales de la Universidad de Granada*, N°49.
- BERTON, Y y LEBERRE, P (1983). *Guided prospecting des matériaux de carrière*. BRGM. *Manuels et Méthodes*, N° 5. Orleans, 85 pp.

- BRAUCHMAN, F. J. y FUCHTBAUER, H. (1983). Alterations of Cretaceous Silstones and sandstones near basalt contacts (Nugssuac, Greenland). *Sedimentary Geology*, 35, 193-213.
- BRIME, C. (1981). Postdepositional transformation of clays in Paleozoic rocks of northwest Spain. *Clay Minerals*, 16, 421-424.
- DE LA PEÑA, J. A.; y MARFIL, R. (1975) Estudio petrológico del Pérmico de la Cordillera Ibérica. Zona Torre la Hita, NE de Molina de Aragón (Guadalajara). *Estudios Geológicos*, 31, 513-530.
- DE LA PEÑA, J. A.; MARFIL, R. y GARCIA PALACIOS, M. C. (1977). Un ejemplo de depósito volcanoclástico antiguo: su procedencia y evolución diagenética. -*Est. Geol.*, 33, 485-496.
- DUNOYER, G. (1969). Les minéraux argileux dans la diagenèse et le métamorphisme. *Memoires du Service de la Carte Geologique d'Alsace et Lorraine*. N°25.
- DUNOYER, G. (1970). The transformation of clay minerals during diagenesis and low grade metamorphism: a review. *Sedimentology*, 15, 281-346.
- EBERL, D.; SRODON, J.; LEE, M.; NADEAU, P. H. y NORTHROP, H. R. (1987). «Sericite from the Silverton Caldera, Colorado Correlation among structure, composition, origin and particle thickness. *American Mineralogist*, 72, 914-934.
- FREY, M. (1987). Very low -grade metamorphism of clastic sedimentary rocks., in *Low Temperature Metamorphism* (M. Frey, Editor). Ch.2. pp.9-57. Blackie. Glasgow and London.
- GALAN, E. y ESPINOSA, J. (1974). *El caolín en España*. Inst. Cerámica y Vidrio (C.S.I.C.). Madrid, 230 pags.
- GALAN, E.; MATTIAS, P. y GALVAN, J. (1977). Correlación entre cristalinidad, tamaño, génesis y edad de algunas caolinitas españolas. *Proc. 8º Intern. Kaolin Symp. and Meeting on Alunite*. Madrid-Rome, K-8.
- GABALDON, V. (Coordinador) (1991). Mapa Geológico de España. Esc. 1/200.000. Hoja N° 40(7-5). Daroca. ITGE. Madrid.
- HINCKLEY, D. N. (1963). Variability in «crystallinity» values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina. *Clays & Clay Minerals*, 11, 229-235.
- KISCH, H. J. (1991). Illite crystallinity: recommendations on sample preparation, X-Ray diffraction settings and interlaboratory samples. *Journ. Metamorphic Geology*, 9, 665-670.
- KLUG, H. P. Y ALEXANDER, L. E. (1974). «X-Ray Diffraction Procedures». John Wiley & Sons. Inc., New York. 965 pp.
- KUBLER, B. (1968). Evaluation quantitative du métamorphisme par la cristallinité de l'illite. *Bull. Centre Recherches Pau (S.N.P.A.)* 2, 385-397.
- LAGO, M.; POCOVI, A.; ZACHMANN, D.; ARRANZ, E.; CARLS, P.; TORRES, J. A. y VAQUER, R. (1991a). Comparación preliminar de las manifestaciones magmáticas, calco-alcalinas y stephaniense-pérmicas, de la Cadena Ibérica. *Cuad. Lab. Xeol. Laxe*, 16, 95-107.
- LAGO, M.; OSACAR, M. C.; POCOVI, A.; ZACHMANN, D.; VAQUER, R.; ARRANZ, E. y BESTEIRO, J. (1991b). Características geoquímicas de unos episodios volcanoclásticos del sector de Reznos-La Quifionería-Sauquillo de Alcázar (Soria): estudio preliminar. -*IVº Congreso de Geoquímica de España*, 1, 35-46.
- LOMBARDI, I. G. y MATTIAS, P. (1980). The kaolin deposits of Italy. *L'Industria Mineraria*, 6, 1-34.
- MURRAY, H. H.; HARUTY, C. C. y SMITH, J. M. (1977). Mineralogy and Geology of the Mangapareruua halloysite deposit, in New Zealand. *Clays and Clay Minerals*, 25, 1-5.
- MURRAY, H. H. (1991). Kaolin minerals: their genesis and occurrences. In: *Hydrous phyllosilicates* (S. W. Bailey, Edit.); Reviews in Mineralogy, Min. Soc. America., vol. 19, 67-89.
- NAVARRO, D.; MUÑOZ DEL REAL, J. L.; GRANADOS, L. F.; HORVATH, V.; ROSELL, J.; LAGO, M.; POCOVI, A.; GOMEZ, J. L.; MELENDEZ, A.; CARBA-LLEIRA, J.; POL, C.; SIMON, J. L.; CASAS, A.; MARTIN, D.; BENITO, G.; GUTIERREZ, M. y SANCHO, C. (1991). Mapa Geológico de España, E.1:50.000, Hoja n° 380 (Borobia). ITGE, Madrid, 96 pags.
- PLANÇON, A. y ZACHARIE, C. (1990). An expert system for the structural characterization of kaolinites. *Clays and Clay Minerals*, 25, 436-450.
- REY, D. y RAMOS A. (1991). Estratigrafía y sedimentología del Pérmico y Triásico del sector de Deza-Castejón (Soria). *Rev. Soc. Geol. España*, 4, (1-2), 105-125.
- SANZ, A.; GARCIA-AGRAMUNT, M. J.; BASTIDA, J.; ARAMBURU, C. y AMIGO, M. (1987). Notes on the crystallinity of kaolinites of Cambro-Ordovician tonsteins in the Cantabrian mountains (NW Spain). *Proceeding of the European Clay Groups; Euroclay*, 490-491.
- SERRANO, J.; SANZ, A.; PLANA, F.; LAGO, M. y BASTIDA, J. (1993). Applied mineralogy of Stephanian-Autunian kaolinite bearing rocks of

- the Ateca Massif (East Iberian Range, Spain).- *Current Research in Geology Applied to Ore Deposits* (Fenoll, P.; Torres, R. y Gervilla, F.; Eds.), Granada, 701-705..
- WARSHAW, C. ANDROY, R. (1961) Classification and scheme for the identification of layer silicates». *Geological Society of America Bulletin*, 72, 1455-1492.
- WEBER, K. (1972). Notes on the determination of illite crystallinity. *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, 11, 267-276.
- WEBER, K.; DUNOYER DE SEGONZAC, G. y ECONOMOU, C. (1976). Une nouvelle expression de la cristallinité de l'illite et des micas. Notion d'épaisseur apparente des cristallites. *C.R.S.Soc. Géol. France*, 5, 225-227.

*Recibido: 11-4-94*

*Aceptado: 10-8-94*