REAL ACADEMIA DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS, QUÍMICAS Y NATURALES DE ZARAGOZA

ARCILLAS: DESDE LA GÉNESIS A LAS APLICACIONES

DISCURSO DE INGRESO LEÍDO POR LA ACADÉMICA ELECTA

Ilma. Sra. D^a. BLANCA BAULUZ LÁZARO

EN EL ACTO DE SU RECEPCIÓN SOLEMNE CELEBRADO EL DÍA 28 DE JUNIO DEL AÑO 2023

Y

DISCURSO DE CONTESTACIÓN POR EL

Ilmo. Sr. D. ANDRÉS POCOVÍ JUAN

ACADÉMICO NUMERARIO



ZARAGOZA

2023

Depósito legal: Z 1380-2023

Imprime: Servicio de Publicaciones. Universidad de Zaragoza

Financiado por el Vicerrectorado de Política Científica de la Universidad de Zaragoza.

ARCILLAS: DESDE LA GÉNESIS A LAS APLICACIONES

POR LA

Ilma. Sra. D^a. BLANCA BAULUZ LÁZARO

Preámbulo

Excelentísimo Sr. Presidente,

Ilustrísimos Sras. y Sres. Académicos,

Señoras y Señores.

En primer lugar, quiero expresar mi profundo agradecimiento a los miembros de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Naturales de Zaragoza que han avalado y apoyado mi candidatura para ingresar como Académica de número. En especial al Prof. Dr. Antonio Elipe Sánchez, Presidente de la Academia, y a la Prof. Dra. María Victoria Arruga Laviña, Presidenta de la Sección de Ciencias Naturales, por su apoyo y cercanía. Me siento muy honrada por formar parte de esta Academia de Ciencias y tener la oportunidad de contribuir a su actividad.

Desde muy pequeña me interesaron las Ciencias Naturales. La Geología, a la que dedico tiempo y esfuerzo, me fascina. Desde que inicié mi carrera investigadora, mi objetivo ha sido avanzar en la comprensión de las transformaciones minerales que se producen en medios geológicos de baja temperatura.

En este día tan especial quiero hacer referencia a las personas que me han ayudado y apoyado en mi trayectoria investigadora. En primer lugar a mis maestros científicos, el Prof. Dr. José Manuel González-López, que fue miembro de esta Academia, bajo su dirección me inicié en el mundo de las arcillas y me transmitió la importancia de la rigurosidad y la constancia en la investigación, el Prof. Dr. Fernando Nieto García de la Universidad de Granada con el que aprendí el enorme potencial de la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución para resolver problemas geológicos y especialmente en la investigación en arcillas, y el Prof. Dr. Donald Peacor de la Universidad de Michigan, con el que mis horizontes investigadores y colaboraciones científicas se ampliaron notablemente.

En este acto recibo la medalla 38, que fue portada por la Prof. Dra. M^a Jesús Azanza Ruiz, investigadora de talento que formó parte de la Sección de Ciencias Naturales. Su discurso de ingreso en la Academia versó sobre el comportamiento de las neuronas frente a campos magnéticos y el desarrollo de modelos físicos que explican la interacción del campo magnético con la membrana plasmática, que es conocida por ser el blanco de las interacciones de los campos electromagnéticos con las células. Con este discurso, la Prof. Azanza resaltó el impacto que tenían en la sociedad los resultados de la investigación en biomagnetismo y magnetobiología. Trataré de cumplir mi compromiso de ser merecedora de llevar esta medalla y aportar entusiasmo y dedicación a la Academia.

Además del apoyo e influencia de mis maestros, debo reconocer que mi trayectoria no hubiera sido posible si no hubiera contado con colaboradores de alto nivel. Quiero hacer mención especial a Miguel Moreno-Azanza, Raquel Moya y Elisa Laita a los que tutoricé durante el doctorado y de los que he aprendido muchísimo. A Margarita Do Campo y Cecilia del Papa (Conicet) con las que Alfonso Yuste y yo hemos hecho largas campañas de campo por los paisajes infinitos del Norte de Argentina y hemos hablado de geología, de lo divino y de lo humano.

Quiero también agradecer a los investigadores seniors de los dos grupos de investigación de los que he formado parte, "Recursos Minerales" y "Aragosaurus", por su apoyo, cercanía y disponibilidad para establecer colaboraciones científicas. Quiero mencionar especialmente a Constanza Fernández-Nieto[†], Ignacio Subías[†], María José Mayayo, Alfonso Yuste, Beatriz Bádenas, Marcos Aurell, José Ignacio Canudo, Gloria Cuenca y Pere Bover. Con ellos he disfrutado de todas las fases de la investigación, desde el trabajo de campo a la interpretación de procesos geológicos.

Gracias a mis compañeros del Departamento de Ciencias de la Tierra a los que están y a los que nos dejaron, de todos ellos he aprendido.

Quiero agradecer a los miembros de la Sociedad Española de Arcillas y de la Sociedad Española de Mineralogía sus aportaciones científicas de las que me nutro y aprendo constantemente.

Me gustaría nombrar también a un grupo de investigadores, ahora amigos, que conocí gracias a la Ciencia, como Juan Jiménez-Millán e Isabel Abad (Universidad de Jaén), Emilia García-Romero (Universidad Complutense de Madrid), Mercedes Suarez (Universidad de Salamanca) y María Bentabol (Universidad de Málaga). Excelentes investigadores, de los que he aprendido mucho y espero seguir aprendiendo y con los que disfruto hablando de mineralogía, proyectos, avances, pero también de las dificultades diarias y cómo afrontarlas.

Gracias a Alfonso Yuste, María José Mayayo y Elisa Laita por sus revisiones y sugerencias al discurso que hoy presento y a Enrique Artal por su apoyo en la edición del texto.

Quiero agradecer, también, el trabajo de los técnicos del Servicio de Apoyo a la Investigación y del Laboratorio de Microscopías Avanzadas, su dedicación ha sido y es fundamental para que podamos avanzar en nuestras investigaciones. Por último, quiero recordar en este discurso a mis padres, que se esforzaron para que los cuatro hermanos tuviéramos una buena formación académica y humana. Y por supuesto a José, por su apoyo y paciencia y por entender mis ausencias.

En este discurso hablaré de arcillas y de los minerales que las componen.

Los minerales de la arcilla se caracterizan por tener estructuras imperfectas y numerosas sustituciones isomorfas que dificultan su crecimiento, por ese motivo presentan tamaños muy pequeños, de micrométricos a nanométricos. En la naturaleza, se han descrito del orden de 30 minerales de la arcilla, número bajo en comparación al del resto de minerales, de los que hay definidos más de 5000 distintos. Quizás algunos de los asistentes se preguntarán por qué he centrado mi investigación en este grupo mineral y no en otros minerales, mejor cristalizados y, sin duda, más llamativos.

Espero con este discurso ser capaz de transmitir el interés y relevancia de estos minerales, que tienen unas características y propiedades muy diferentes al resto de minerales, y que les aportan un gran interés por su utilidad como trazadores de procesos geológicos de baja temperatura y por sus aplicaciones industriales.

1. ¿QUÉ SON LAS ARCILLAS?

Como decía Campoamor en su célebre frase ... "todo es según el cristal con el que se mire".

En la Prehistoria, las arcillas eran pigmentos que permitían elaborar composiciones de color de escenas cotidianas. Para los alfareros y ceramistas, las arcillas son materiales plásticos con los que conformar piezas cerámicas con diferentes formas y usos.

Para los geólogos, las arcillas son sedimentos o rocas que recubren la superficie terrestre y que se han formado como consecuencia de procesos geológicos que tuvieron lugar en la interacción entre la corteza terrestre, la hidrosfera y la atmósfera, hace miles o millones de años.

Desde un punto de vista mineralógico, y siguiendo las recomendaciones de la Asociación Internacional para el estudio de las arcillas (AIPEA), las arcillas son materiales naturales, generalmente de tamaño de grano fino ($< 2\mu$ m) que presentan las propiedades de plasticidad y la capacidad de moldearse al mezclarlos con una cantidad apropiada de agua, y de mantener la forma adquirida al secarse o cocerse. Las arcillas están formadas por filosilicatos de tamaños inferiores a 2μ m que son los que aportan las propiedades de plasticidad y endurecimiento tras el secado y la cocción, junto con otros minerales que no aportan plasticidad, como el cuarzo, feldespatos, calcita, dolomita y óxidos y oxihidróxidos de hierro y titanio, y fases no cristalinas, que también pueden aportar plasticidad, como la materia orgánica, sílice coloidal y geles de hierro.

El límite de que los minerales de la arcilla son filosilicatos cuyo diámetro de partícula sea menor de 2μ m vino impuesto por el tamaño mínimo de resolución del microscopio óptico petrográfico, de manera que los minerales de la arcilla no podían ser estudiados con el método convencional del siglo XIX.

El descubrimiento de la difracción de los rayos X por los cristales permitió investigar las estructuras cristalinas de estos minerales y las técnicas de microscopias electrónicas avanzadas, de las que disponemos actualmente, han permitido observar que las arcillas tienen frecuentemente tamaños de micro a nanométricos, muy por debajo de 2μ m.

La investigación en arcillas necesita combinar diferentes técnicas analíticas, entre ellas cabe destacar la difracción de rayos X de polvo, el análisis termo-gravimétrico, la espectroscopía de infrarrojos y las microscopías electrónicas de barrido y de transmisión de alta resolución. La difracción de rayos X es una técnica muy útil para identificar los tipos de arcillas presentes en una muestra, sus proporciones relativas y sus parámetros cristaloquímicos. El análisis termo-gravimétrico permite identificar los tipos de agua que contienen en la estructura y la espectroscopía de infrarrojos identificar grupos estructurales e iones complejos en posiciones concretas de la estructura de los filosilicatos. Las microscopías electrónicas de barrido y de transmisión de alta resolución permiten visualizar la distribución del tamaño de las partículas, las relaciones texturales y los patrones de difracción de electrones para obtener información cristaloquímica, determinar el politipismo de cristales nanométricos y su composición química.

2. ¿CÓMO SE FORMAN LAS ARCILLAS?

Las arcillas se forman en la naturaleza por procesos de baja temperatura ($\leq 200^{\circ}$ C), y su formación y posteriores modificaciones están controladas por el tiempo, la temperatura, la profundidad de enterramiento y la relación fluido/roca.

La mayoría de las arcillas se forman como resultado de la interacción entre soluciones acuosas y rocas. Los procesos de disolución-cristalización que se producen en este contexto son los que forman y transforman a los minerales de la arcilla. La relación agua/roca determina la cinética y el tipo de reacciones químicas que tienen lugar. Si esta relación es alta, los sólidos tienden a ser inestables y a ser disueltos, total o parcialmente. Cuando la relación agua/roca se aproxima a 1, las reacciones están dominadas por procesos de disolución incongruente, en la que ciertos elementos entran en disolución y otros permanecen en los restos de las rocas de partida.

La formación de arcillas se da en el ambiente sedimentario, en el hidrotermal, en la diagénesis y en el metamorfismo de muy bajo grado. Si bien en la naturaleza encontramos como frecuentemente diferentes procesos geológicos se superponen hasta tal punto que puede ser difícil discriminar la influencia de cada uno de ellos.

3. ESTRUCTURA DE LOS FILOSILICATOS

Los cristales de los filosilicatos están compuestos fundamentalmente por silicio, aluminio o magnesio, oxígeno e hidroxilo (OH), con diversos cationes asociados según la especie. Estos iones y grupos OH⁻ se organizan en estructuras bidimensionales denominadas capas, que se presentan en dos tipos: tetraédricas y octaédricas.

Las capas tetraédricas tienen una composición general de T_2O_5 (T = catión tetraédrico; principalmente Si, con contenidos variables de Al o Fe³⁺). El silicio está ubicado en el centro del tetraedro y los aniones de oxígeno forman los cuatro vértices. El tetraedro individual comparte tres vértices (los tres oxígenos basales) con tetraedros adyacentes, constituyendo una disposición de malla hexagonal. El cuarto vértice del tetraedro apunta en una dirección perpendicular a la hoja. Su oxígeno (el oxígeno apical) forma parte de la lámina octaédrica.

Las capas octaédricas comprenden cationes de tamaño mediano en el centro del octaedro (generalmente Al, Mg, Fe^{2+} o Fe^{3+}) y oxígenos y grupos hidróxilo en los ocho vértices. Los octaedros individuales están unidos lateralmente con los octaedros vecinos y verticalmente con los tetraedros, compartiendo oxígenos. La unidad estructural más pequeña de las capas octaédricas contiene tres octaedros. Si los tres octaedros tienen cationes en su centro iones divalentes (como Mg²⁺, Fe²⁺), la capa se denomina trioctaédrica. Si sólo dos octaedros están ocupados (iones trivalentes como Al³⁺, Fe³⁺) y un octaedro está vacío, la capa es dioctaédrica.

El plano de unión entre las capas tetraédrica y octaédrica comprende los oxígenos apicales compartidos por los tetraedros y los octaedros, más los hidroxilos no compartidos. Los grupos OH⁻ están ubicados en el centro de cada anillo de seis tetraedros (disposición hexagonal), al mismo nivel que los oxígenos apicales. Las estructuras de los filosilicatos se construyen a partir de diferentes combinaciones de apilamiento de estas dos capas básicas. En muchos filosilicatos, hay una sustitución considerable de Si por Al en las posiciones tetraédricas, así como de cationes en los octaedros, provocando desajustes en la estructura. Una consecuencia de este desajuste entre las láminas es que, con algunas composiciones, solo pueden crecer cristales muy pequeños ya que la tensión impuesta por cualquier desajuste aumentará con el área de la capa. Esto es lo que ocurre en los minerales de la arcilla.

Los filosilicatos se clasifican por la forma en que se apilan las capas de tetraédricas y octaédricas. La repetición de capas define el espaciado basal (001) de la celda unidad y este espaciado es característico del tipo de apilamiento presente. En material finamente cristalino, el espaciado basal suele ser la principal característica de diagnóstico.



Figura 1: Estructuras de filosilicatos. A) Filosilicato 1: 1, caolinita, B) Filosilicato 2:1, esmectita, C) Filosilicato 2:1:1, clorita.

Hay tres grupos principales de filosilicatos (Tabla 1, Figura 1). En los filosilicatos 1:1 (T-O), las láminas se componen de una capa de tetraedros $[SiO_4]^{4-}$ combinados con una capa de octaedros. Estas láminas tienen la carga compensada, y las sucesivas unidades 1:1 se unen por enlaces débiles. En los filosilicatos 2:1 (T-O-T), una capa octaédrica

se intercala entre los vértices de dos capas tetraédricas. Estas estructuras 2:1 o T-O-T se mantienen unidas por fuerzas débiles de van der Waals si son neutras (p. ej., como en el talco), o pueden tener cationes en la interlámina para compensar la carga si las sustituciones en cualquiera de las láminas dan como resultado un desajuste de la carga (p. ej., como en las micas o esmectitas). En los filosilicatos en capas 2:1:1 (T-O-T-O), se intercala una capa octaédrica adicional entre cada capa T-O-T.

Dos características de los silicatos laminares son de particular interés estructural. La primera es cómo hacen frente a cualquier desajuste entre las hojas tetraédricas y octaédricas, y la segunda es la aparición de politipismo debido a los diferentes modos de apilamiento de capas.

La Tabla 1 muestra una clasificación general de filosilicatos. El espaciado basal d_{001} es el parámetro fundamental que distingue los tipos de arcillas utilizando la difracción de rayos X, la microscopia electrónica de transmisión y otras técnicas mineralógicas.

4. PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE LAS ARCILLAS

Se han descrito del orden de 30 minerales de la arcilla, número bajo en comparación al del resto de minerales, de los que hay descritos más de 5000. Sin embargo, las características de los minerales de la arcilla hacen que sus propiedades sean muy diferentes al resto de minerales y tengan una relevancia especial. Estas propiedades tienen gran interés para entender su comportamiento en sistemas acuosos y sus usos industriales.

Las propiedades de las arcillas se derivan de su extremadamente pequeño tamaño de partícula (claramente inferior a 2μ m), morfología laminar (pertenecen al grupo de los filosilicatos) y la existencia de multitud de sustituciones isomórficas en la estructura cristalina que dan lugar a la aparición de carga en las láminas y la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar.

Tipo de	Grupo	Características	Subgrupo	Ejemplos de
filosilicato				especies
1:1	caolín-	sin posiciones	serpentina	crisotilo, antigorita,
	serpentina	interlaminares	(trioctaédrica)	lizardita, bertierina
		$d_{001} = 7 \text{\AA}$	caolín	caolinita, dickita,
			(dioctaédrica)	nacrita, halloysita
2:1	pirofilita-talco	sin posiciones	talco (tri)	talco
		interlaminares	pirofilita	pirofilita
		$d_{001} = 9 Å$	(dioctaédrica)	
	esmectita	con	montmorillonita	montmorillonita,
		cationes+H ₂ O	(dioctaédrica)	beidellita,
		en posiciones		nontronita
		interlaminares	saponita	saponita, hectorita,
		$d_{001} = 12 - 15 \text{\AA}$	(trioctaédrica)	estevensita
	vermiculita	con	vermiculita	vermiculita
		cationes+H ₂ O	(dioctaédrica)	
		en posiciones		
		interlaminares	vermiculita	vermiculita
		$d_{001} = 12 - 15 \text{\AA}$	(trioctaédrica)	
	micas	con cationes en	micas	moscovita, illita,
		posiciones	(dioctaédricas)	glauconita
		interlaminares		
		$d_{001} = 10$ Å		
2:1	palygorskita-		palygorskita	palygorskita
	sepiolita	sin posiciones	$d_{001} = 10.5$ Å	
	(=arcillas	interlaminares	sepiolita	sepiolita
	fibrosas)		$d_{001} = 12$ Å	
2:1:1	clorita	sin posiciones	cloritas	donbassita
		interlaminares	(dioctaédricas)	
			cloritas	Clinochloro
		$d_{001} = 14$ Å	(trioctaédricas)	chamosita
			cloritas	cookeita,
			di, tri octaédri-	sudoita
			cas	

Tabla 1: Clasificación de filosilicatos, que frecuentemente tienen tamaño < 2μ m, se indica tipo de filosilicato, grupo, características, subgrupo, ejemplos y d₀₀₁= espaciado basal

Estas propiedades, que han sido descritas por diversos autores (VELDE, 1995; BERGAYA *et al.*, 2006), son las siguientes:

Superficie específica o área superficial.

El tamaño micro y nanométrico de los cristales de arcilla y su morfología les confiere una gran área superficial comparada con el volumen de la partícula.

Generalmente, las arcillas pueden presentar tres tipos de morfología: a) laminar, con dos dimensiones similares y una tercera mucho menor que las otras dos, b) en listones, en la que la anchura es mayor en una dirección que en la otra y el espesor es siempre mucho menor que las otras dos direcciones, c) acicular o fibrosa con dos dimensiones similares y la tercera mayor.



Figura 2: Imágenes de microscopía electrónica de barrido de arcillas. A) Cristales laminares de caolinita, B) Cristales laminares ondulados de esmectita, C) Cristales planares en listones de mica celadonita, D) Cristales fibrosos de sepiolita.

El hecho de que la relación entre el espesor y la longitud en las arcillas sea habitualmente muy alta, próxima a 20, hace que el área superficial de una partícula de arcilla sea casi tres veces la de un cubo del mismo volumen. Por tanto, la superficie en las arcillas es de gran importancia.

La superficie específica de una arcilla se define como el área de la superficie externa más el área de la superficie interna (en el caso de que esta exista) de las partículas constituyentes, por unidad de masa, expresada en m^2/g .

El hecho de que las arcillas posean una elevada superficie específica es muy importante para ciertos usos industriales en los que la interacción sólido-fluido depende directamente de esta propiedad. A modo de ejemplo, se indican a continuación valores de superficies específicas de algunas arcillas:

La caolinita de elevada cristalinidad presenta una superficie específica baja de hasta $15 \text{ m}^2/\text{g}$, pero si tiene una baja cristalinidad, esta propiedad puede llegar a ser de hasta $50 \text{ m}^2/\text{g}$; la halloysita e illita tienen habitualmente bajos valores para esta propiedad, hasta $60 \text{ m}^2/\text{g}$ y $50 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente.

En contraposición, las esmectitas (p.ej. montmorillonita) pueden tener valores muy altos de hasta $300 \text{ m}^2/\text{g}$, y la sepiolita y palygorskita presentan valores de superficie específica de entre $100\text{-}240 \text{ m}^2/\text{g}$ para la primera y de entre $100\text{-}200 \text{ m}^2/\text{g}$ para la palygorskita.

El hecho de que las esmectitas, sepiolita y palygorskita tengan huecos estructurales incrementa su área superficial en relación con el resto de arcillas.

Capacidad de Intercambio iónico (CIC)

Es una propiedad fundamental de las esmectitas, que son capaces de cambiar fácilmente los iones fijados en la superficie exterior de sus cristales, en los espacios interlaminares, o en otros espacios interiores de las estructuras, por otros iones existentes en las soluciones acuosas envolventes. La capacidad de intercambio catiónico se puede definir como la suma de todos los cationes de cambio que un mineral puede adsorber a un determinado pH. Es equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral. Estas cargas negativas pueden ser generadas de tres formas diferentes:

- A) por sustituciones isomórficas en las capas tetraédricas y octaédricas dentro de la estructura. Esta carga se denomina permanente, supone un 80 % de la carga neta de la partícula y es independiente de factores externos como el pH y la actividad iónica del medio;
- B) por la existencia de enlaces insaturados en los bordes y superficies externas. Esta carga se denomina variable y su signo depende del pH. A menor tamaño de partícula mayor probabilidad de tener este tipo de carga;
- C) por la disociación de los grupos hidroxilos accesibles.

Los dos últimos tipos de generación de carga varían en función del pH y de la actividad iónica. Se producen en bordes cristalinos, químicamente activos y representan el 20 % de la carga total de la lámina.

A continuación, se muestran algunos ejemplos de capacidad de intercambio catiónico (en meq/100 g). Arcillas con bajo CIC son la caolinita (3-5), halloysita (10-40), illita (10-50) y clorita (10-50). En contraposición la vermiculita, montmorillonita, y las arcillas fibrosas, sepiolita y palygorskita, presentan valores mucho más altos (100-200, 80-200 y 20-300, respectivamente).

Capacidad de sorción

Arcillas como las esmectitas, sepiolitas y palygorskita tienen la capacidad de absorber agua y otras moléculas líquidas o gaseosas. Gracias a esta propiedad, algunas arcillas encuentran su principal campo de aplicación en el sector de los absorbentes ya que pueden absorber diferentes compuestos en el espacio interlaminar (esmectitas) o en los canales estructurales (sepiolita y palgorskita).

La capacidad de sorción está directamente relacionada con la superficie específica y porosidad. Se pueden producir dos procesos que generalmente se combinan: la absorción, cuando se trata fundamentalmente de procesos físicos como la retención por capilaridad y la adsorción, cuando existe una interacción de tipo químico entre el adsorbente, en este caso la arcilla, y el líquido o gas adsorbido, denominado adsorbato. La capacidad de adsorción se expresa en porcentaje de adsorbato con respecto a la masa y depende, para una misma arcilla, de la sustancia de que se trate. A modo de ejemplo, la absorción de arcillas absorbentes es mayor del 100 % con respecto al peso.

Hidratación y Expandibilidad

La hidratación y deshidratación del espacio interlaminar es una característica típica de las esmectitas, cuya importancia es crucial en los diferentes usos industriales. Aunque hidratación y deshidratación ocurren con independencia del tipo de catión de cambio presente, el grado de hidratación sí está ligado a la naturaleza del catión interlaminar y a la carga de la lámina.

La absorción de agua en el espacio interlaminar tiene como consecuencia la separación de las láminas dando lugar a la expandibilidad o hinchamiento. Este proceso depende del balance entre la atracción electrostática catión-lámina y la energía de hidratación del catión. A medida que se intercalan capas de agua y la separación entre las láminas aumenta, las fuerzas que predominan son de repulsión electrostática entre láminas, lo que contribuye a que el proceso de hinchamiento pueda llegar a disociar completamente unas láminas de otras. Cuando el catión interlaminar es el sodio, las esmectitas tienen una gran capacidad de expansión, pudiendo llegar a producirse la completa disociación de cristales individuales de esmectita, teniendo como resultado un alto grado de dispersión y un máximo desarrollo de propiedades coloidales. Si, por el contrario, tienen calcio o magnesio como cationes de cambio, su capacidad de hinchamiento será mucho más reducida.

Este agua que se incorpora a la interlámina modifica las dimensiones de las partículas de arcilla cuando entra o sale de la estructura. La incorporación de las moléculas de agua dentro de la estructura de la arcilla es bastante reversible en condiciones atmosféricas, estando directamente relacionada con la presión de vapor de agua y la temperatura ambiental. Cuánto más húmedo sea el ambiente, más agua podrá encontrarse entre las láminas estructurales de las arcillas. Por ejemplo, en los trópicos las arcillas hinchables tenderán a estar constantemente hidratadas, mientras que las de los desiertos sólo estarán hidratadas o expandidas ocasionalmente.

El hinchamiento modifica los espaciados basales de los minerales de la arcilla. Las arcillas hinchables suelen tener una lámina estructural básica de 10Å. El agua introducida alrededor de un catión hidratado (normalmente mono- o divalente) forma una estructura de dos láminas de 5.2Å de espesor o, en condiciones menos húmedas o temperaturas más altas, una lámina de 2.5Å de espesor. La hidratación extrema puede producir una estructura de tres capas a 17Å más efímera. En soluciones acuosas a veces se pueden formar estructuras a 19.5Å. En general, la hidratación puede variar el volumen un 95% de una partícula de arcilla.

Plasticidad

Las arcillas son eminentemente plásticas. Esta propiedad se debe a que el agua forma una envuelta sobre las partículas laminares produciendo un efecto lubricante que facilita el deslizamiento de unas partículas sobre otras cuando se ejerce un esfuerzo sobre ellas. La elevada plasticidad de las arcillas es consecuencia, nuevamente, de su morfología laminar, tamaño de partícula extremadamente pequeño, elevada área superficial y alta capacidad de hinchamiento.

Generalmente, esta plasticidad puede ser cuantificada mediante la determinación de los límites de Atterberg (Límite Líquido, Límite Plástico y Límite de Retracción). Estos límites marcan una separación arbitraria entre los cuatro estados o modos de comportamiento de un suelo sólido, semisólido, plástico y semilíquido o viscoso.

La relación existente entre el Límite Líquido y el Límite Plástico ofrece una gran información sobre la composición granulométrica, comportamiento, naturaleza y calidad de la arcilla. Existe una gran variación entre los límites de Atterberg de diferentes minerales de la arcilla, e incluso para un mismo mineral arcilloso, en función del catión de cambio. En gran parte, esta variación se debe a la diferencia en el tamaño de partícula y al grado de perfección del cristal. En general, cuanto más pequeñas son las partículas y más imperfecta su estructura, más plástico es el material.

Tixotropía

La tixotropía se define como el fenómeno consistente en la pérdida de resistencia de un coloide al amasarlo y su posterior recuperación con el tiempo. Las arcillas tixotrópicas cuando son amasadas o agitadas se convierten en un verdadero líquido. Si, a continuación, se las deja en reposo recuperan la cohesión, así como el comportamiento sólido. Para que una arcilla tixotrópica muestre este especial comportamiento deberá poseer un contenido en agua próximo a su límite líquido. Por el contrario, en torno a su límite plástico no existe posibilidad de comportamiento tixotrópico.

Los cristales pequeños de los minerales de la arcilla tienen un efecto muy especial sobre las moléculas de agua. La superficie del mineral atrae a las moléculas polares del agua mediante débiles fuerzas electrostáticas y los cristales están cubiertos por varias capas de moléculas de agua débilmente enlazadas. Estas unidades agua-arcilla cambian las propiedades físicas de la solución acuosa: la espesan, cambiando su viscosidad. Así pues, la combinación de minerales y agua forma un material con un estado especial. La acción de mezclar partículas minerales micrométricas en una solución acuosa es la de mezclar polvo y agua para formar barro. Cualquier filosilicato atraerá a las moléculas de agua. Otras especies minerales, como la calcita o los óxidos, también muestran este comportamiento. El hecho de que las arcillas tengan una alta área superficial y un tamaño de cristal micro o nanométrico es el factor determinante que hace que un material como el barro sea plástico.

Sin embargo, las estructuras laminares que presentan la mayoría de los minerales de la arcilla que se refleja en sus morfologías laminares, les permiten ser compactados más densamente que los minerales con otras morfologías, ya que pueden ser apilados muy estrechamente en láminas paralelas con las superficies grandes enfrentadas. Este no es el caso de las partículas más esféricas, por ejemplo, ya que las formas más isométricas dejan un espacio poroso significativo, mientras las láminas bien apiladas dejan poco espacio poroso. Por tanto, las arcillas compactadas debido a los efectos de la presión que expele el agua, tienen una porosidad más baja que las rocas que contienen partículas con otras morfologías, tales como las areniscas.

5. LAS ARCILLAS EN EL AMBIENTE SEDIMENTARIO

Las arcillas que se generan en el ambiente sedimentario se forman fundamentalmente como consecuencia de tres procesos: meteorización química, precipitación en medios lacustres y transformación de filosilicatos preexistentes.

5.1. Formación de arcillas por meteorización química

El ambiente sedimentario es el medio geológico donde mayor volumen de arcillas se genera. Estas arcillas se producen en la interacción corteza terrestre-atmósfera-hidrosfera. En esa interacción se generan los procesos de meteorización química. La cristalización de las arcillas que se produce durante estos procesos está controlada fundamentalmente por la hidrólisis, en la que se produce una interacción química entre minerales aluminosilicatados formados a alta temperatura, la atmósfera y la hidrosfera.

La meteorización química, que es el proceso más ampliamente desarrollado en el ambiente sedimentario, puede darse aisladamente o asociado a meteorización física y la hidrólisis es la reacción que implica la disolución, en exposición subaérea, y cristalización de nuevas fases minerales, es decir, los minerales primarios de la roca de partida son disueltos por el agua de lluvia y se forman minerales secundarios. Los elementos químicos móviles son lixiviados en la solución acuosa (MILLOT, 1970; COLMAN y DETHIER, 1986).

Desde un punto de vista químico, la hidrólisis es debida al efecto del gradiente de concentración iónica en las superficies de los cristales, es decir, un cristal se disolverá si la solución en contacto está subsaturada y crecerá si la solución está saturada en su composición. La disolución implica la ruptura de enlaces interatómicos en la estructura cristalina. Inicialmente, habrá un intercambio de cationes alcalinos y alcalino-térreos del cristal por H^+ de la solución, por ejemplo, en el feldespato potásico se forma una superficie de SiOH (o SiOH₂⁺) y una hidrolización de los enlaces Si–O–Si y Si–O–Al de la estructura mineral. El proceso de la reacción está afectado por la difusión de H⁺, H₃O⁺ y H₂O en el contacto mineral-solución.

Si los procesos de hidrólisis son intensos, los minerales secundarios que se forman, arcillas y óxidos, están cada vez más empobrecidos en cationes. En las etapas iniciales tienden a formarse arcillas de estructura 2:1 con sodio, potasio y calcio en la interlámina (p.ej. esmectitas), progresivamente se forman arcillas 1:1, formadas por Si y Al (p.ej. minerales del caolín) y finalmente óxidos e hidróxidos (hematites, rutilo, gibbsita, diásporo, bohemita...).

La hidrólisis, asociada a veces a otras reacciones de meteorización, puede derivar en la formación de suelos, que frecuentemente están estructurados en horizontes. El espesor y características de los horizontes están condicionados por las características litológicas, morfológicas y climatológicas. La distribución actual, a escala global, de los suelos refleja un fuerte control latitudinal, lo que implica que el clima (temperatura y precipitación) controla la formación y el desarrollo de los suelos.

En las zonas ecuatoriales, se desarrollan fundamentalmente oxisoles (lateritas y bauxitas) que tienen potencias de hasta 15m y coloraciones amarillas-rojizas-violáceas. Las abundantes lluvias y altas temperaturas en estas zonas favorecen que los procesos de hidrólisis disuelvan casi totalmente los minerales de las rocas expuestas y que los elementos relativamente inmóviles se recombinen para formar nuevos minerales como caolinita, óxidos/oxihidróxidos de hierro (hematites y goethita) e hidróxidos de aluminio (gibbsita, diásporo y boehmita). En zonas templadas a cálidas con alternancia de estaciones húmedas y secas se forman vertisoles. En la temporada de lluvias, se desarrollan abundantes procesos de hidrólisis y lixiviado de cationes solubles y en las estaciones secas, el agua se concentra en cationes y se forman nuevos minerales, como la esmectita, generalmente de composición férrica, tipo nontronita o beidellita.

En zonas templadas-húmedas, en latitudes medias, con temperaturas suaves y precipitación importante se forman suelos pardos. La meteorización química y, por tanto, los procesos de hidrólisis son significativos. Se produce la degradación de los filosilicatos presentes en la roca de partida, habitualmente micas y cloritas, y se forman interestratificados con esmectita o vermiculita, que son fases expandibles.

Por tanto, el hecho de que los minerales de la arcilla sean particularmente sensibles a las variaciones ambientales del medio en que se forman, hace que sean una herramienta poderosa para interpretar condiciones de paleometeorizacion y paleoclima en el registro geológico (BAULUZ *et al.*, 2014). Las interpretaciones paleoclimáticas, realizadas a partir del estudio de asociaciones de filosilicatos (minerales de arcilla) en medios sedimentarios continentales, se basan por tanto en la relación entre el medio en el que se formaron y/o depositaron, el clima y las condiciones de meteorización.

Tras la formación de un suelo, se pueden producir una serie de transformaciones que modifiquen el suelo como procesos de cementación, enterramiento, recristalización y transformaciones minerales. Esta modificaciones se desarrollan durante la diagénesis y son procesos que tiene lugar a baja temperatura ($\leq 200^{\circ}$ C). Estos procesos pueden desarrollarse durante miles y millones de años, llegando a formar paleosuelos y estar preservados en el registro geológico.

La posibilidad de que los sedimentos y los paleosuelos arcillosos hayan sufrido modificaciones significativas, hace que el estudio de los filosilicatos en estos materiales no sea una tarea sencilla, ya que las rocas ricas en arcillas y los paleosuelos arcillosos, pueden contener filosilicatos que procedan de la roca madre, filosilicatos autigénicos cristalizados *in situ* que aportarían información sobre las condiciones paleoambientales y/o paleoclimáticas del medio en el que se formaron, y filosilicatos diagenéticos, que serían consecuencia de procesos de compactación y evolución posterior y que podrían transformar las asociaciones mineralógicas primarias y alterar la señal paleoclimática. Previamente a utilizar un paleosuelo como indicador paleoclimático, hay que evaluar si ha habido procesos diagenéticos y una vez que son estimados y discriminados, los minerales de la arcilla podrán ser usados como indicadores paleoclimáticos de las variaciones en las condiciones de temperatura y humedad, como indican RUFFEL *et al.* (2002), SCHNYDER *et al.* (2006), RAUCSIK y VARGA (2008), MAYAYO *et al.* (2011), BAULUZ *et al.* (2014), entre otros, en series sedimentarias mesozoicas y paleógenas.

En la bibliografía se encuentran excelentes ejemplos de la utilización de la mineralogía de arcillas para inferir las condiciones climáticas y sus variaciones en el registro geológico en materiales continentales, como describen en sus trabajos THIRY (2000), RUFFEL *et al.* (2002), RAUCSIK y VARGA (2008), BAULUZ *et al.* (2014), YUSTE *et al.* (2015, 2017, 2020), LAITA *et al.* (2020, 2021), DOCAMPO *et al.* (2018, 2021a) y referencias ahí citadas.

Estas investigaciones se centran en el análisis paleoclimático y paleoambiental en materiales continentales mesozoicos ya que en materiales más antiguos (p. ej. paleozoicos), las transformaciones diagenéticas e incluso metamórficas probablemente habrán sido más intensas y la señal paleoclimática posiblemente habría sido obliterada.

Especial esfuerzo han realizado diversos investigadores para analizar la transición Paleoceno-Eoceno en la que se produjo un periodo de calentamiento climático asociado a elevados niveles de CO_2 atmosférico, generando que fuera el periodo más cálido de la era Cenozoica (Kennett y Stott, 1991; Zachos et al., 1993, 2001; Murray y Keller, 1993; SCHMITZ y PUJALTE, 2007). Este evento, conocido como el máximo térmico del Paleoceno-Eoceno (PETM= Paleocene-Eocene Thermal Maximum o ETM-1), ocurrió hace unos 56 millones de años en un corto período de tiempo que abarcó del orden de 170.000 años (RÖHL y WESTERHOLD, 2007; WESTERHOLD et al., 2008; CHARLES et al., 2011; ZEEBE *et al.*, 2016). Unos pocos millones de años más tarde, hubo otra tendencia de calentamiento de larga duración generada por altas concentraciones de CO₂ atmosférico, que comprende el período denominado Óptimo Climático del Eoceno Inferior, que tuvo una duración aproximada de unos 53-49 millones de años (EECO = Early EoceneClimatic Optimum, ZACHOS et al., 2008) con dos eventos térmicos al inicio del Eoceno (ETM-2 y ETM-3). Estas investigaciones fueron realizadas fundamentalmente en materiales marinos. DOCAMPO et al. (2018, 2021a) en sus análisis de secuencias continentales en el NO Argentino demostraron la utilidad de la arcillas como indicadores paleoclimáticos. Describieron el desarrollo de paleosuelos que varíaban desde vertisoles cálcicos en los niveles más bajos, hasta inseptisoles y gleysoles en posiciones intermedias y oxisoles gleyados en la sección superior, lo que indica un incremento en la tasa de meteorización química a lo largo del tiempo. Tras identificar las arcillas generadas en los suelos y las variaciones mineralógicas, identificaron al final de Paleoceno un patrón cíclico de paleoprecipitación y paleotemperatura. Estos ciclos se interpretan como eventos hipertermales

de corta duración (100.000 - 400.000 años) durante el Paleoceno-Eoceno temprano en el hemisferio sur, que se correlacionan con episodios bien establecidos de calentamiento documentados en el hemisferio norte. En las secuencias continentales del Eoceno Inferior, los autores identificaron la presencia de abundante esmectita de composiciones beidellita y montmorillonita junto con caolinita. El estudio textural mostró que las esmectitas se habrían formado a partir de vidrio volcánico, altamente reactivo, por lo que su presencia no tendría implicaciones paleoclimáticas, mientras que la cristalización *in situ* de caolinita a partir de aluminosilicatos previos sugirió el desarrollo de periodos húmedos-subtropicales a tropicales que son las condiciones que favorecen la formación de este mineral en ambientes próximos a la superficie, a escala regional. Las variaciones mineralógicas detectadas sugieren la presencia de ciclos hipertermales durante el Ypresiense que pueden ser correlacionados con los ETM2 y EMT3 que son los dos eventos hipertermales de mayor entidad en los sedimentos marinos del Eoceno temprano.

El límite Jurásico-Cretácico en la Península Ibérica ha sido también objeto de diversas investigaciones. Las simulaciones de modelos del paleoclima del Jurásico superior han demostrado que la Tierra era generalmente más cálida y húmeda que en la actualidad (SELLWOOD *et al.*, 2000). Para el Cretácico Inferior se ha supuesto un clima subtropical semiárido cálido estacional en la Placa Ibérica (ZIEGLER *et al.*, 1987; BUSCALIONI y FREGENAL-MARTÍNEZ, 2010). Durante el Barremiense (Cretácico Inferior), se ha documentado un régimen cálido y húmedo en todo el noroeste de Europa (WRIGHT *et al.*, 2000) de acuerdo con la aparición de facies que generalmente se consideran indicadores climáticos, como depósitos de bauxita y paleosuelos ricos en hierro (BARDOSSY, 1982). Por otro lado, HAYWOOD *et al.* (2004) señalaron una fuerte estacionalidad bianual de la temperatura durante el clima barremiense en Europa Occidental. Posteriormente, se ha argumentado que tuvo lugar en Europa occidental una fase de mayor aridez durante el Barremiense superior al Aptiense inferior (RUFFEL y BATTEN, 1990).

Las discrepancias existentes en cuanto al clima en el Barremiense, ha llevado a plantear nuevas investigaciones en la zona de enlace entre las Cadena Costero-Catalana y la Cordillera Ibérica donde se reconocen numerosos afloramientos de paleosuelos tipo laterita y bauxita, desarrollados en materiales continentales barremienses. La apertura del Océano Atlántico junto con la expansión hacia el oeste del Océano Tethys durante el Jurásico Superior-Cretácico Inferior generó procesos de *rifting* en la parte oriental de la Placa Ibérica. Durante este período de ruptura, la actividad de fallas extensionales resultó en la compartimentación estructural progresiva de las amplias plataformas carbonatadas marinas que se habían desarrollado previamente durante el Jurásico. Todo esto generó la formación de cuencas y subcuencas sedimentarias subsidentes relacionadas con el *rift*, como la cuenca del Maestrazgo en la parte oriental de la Placa Ibérica (p. ej. VAN WEES *et al.*, 1998; SALAS *et al.*, 2001; AURELL *et al.*, 2019).

Las investigaciones desarrolladas por LAITA *et al.* (2020, 2021, 2023) muestran el desarrollo de paleosuelos tipo lateritas (oxisoles), ricos en caolinita y pisolitos ferruginosos, en materiales continentales del Barremiense en diversos puntos de la Cordillera Ibérica, sugiriendo unas condiciones climáticas cálidas y húmedas que favorecerían intensos procesos de meteorización química. En estos estudios se mostraron además variaciones de base a techo en la mineralogía de algunos de los perfiles investigados, con una disminución del contenido en caolinita (mineral de la arcilla dominante en la base) y un incremento de esmectita e illita a techo, que indicarían un cambio climático hacia condiciones más frías y más secas. Este cambio climático fue además confirmado con análisis isotópicos puntuales realizados en las arcillas formadas en el suelo (caolinitas y esmectitas) con NanoSIMS. Estos análisis arrojaron temperaturas de cristalización de 21-22 °C para la caolinita y 16-17 °C para la esmectita.



Figura 3: A) Afloramiento de bauxitas (Alos de Balaguer, Lérida), B) Detalle de la bauxita en el que se observan pisolitos ferruginosos.

YUSTE et al. (2015, 2017, 2020) investigaron diversos afloramientos de bauxitas kársticas de tipo mediterráneo en la zona del Maestrazgo y Lérida (NE de España), ver Figura 3, una de las tres principales zonas kársticas de bauxita del NE de España. Se denominan "bauxitas kársticas" a aquellos depósitos de bauxita que recubren rocas carbonatadas, independientemente de si la superficie del lecho rocoso está karstificada o no (BARDOSSY, 1982). Estas bauxitas son pisolíticas, de coloraciones rojizas y están formadas por caolinita, gibbsita, goethita y hematites como fases principales, con diásporo, boehmita, anatasa y rutilo como minerales accesorios. El proceso de bauxitización implicó una secuencia compleja de procesos mineralógicos y geoquímicos que transformaron arcillas lateríticas preexistentes en bauxita. Estas arcillas rojizas tienen texturas características de autigénesis (p. ej. agregados vermiculares de las caolinitas), posteriormente se formaron los óxidos de hierro. El análisis de las bauxitas pisolíticas refleja que la bauxitización tuvo lugar a expensas de la caolinita anterior y que se formaron además hidróxidos de aluminio y óxidos de titanio. Las bauxitas pisoliticas muestran, en comparación con las lateritas, una composición química más homogénea y un enriquecimiento relativo en Ti, Al y Zr. Los datos son consistentes con un intenso evento de paleometeorización durante el Cretácico Inferior (Barremiense) bajo condiciones climáticas tropicales (cálido y húmedo). Probablemente sucedieron varias etapas durante el proceso de bauxitización, lo que sugiere variaciones en las condiciones de saturación del agua. Las etapas posteriores de reactivación kárstica y los colapsos relacionados fueron responsables de la litoestructura actual de los depósitos.

5.1.1. Aplicaciones de las bauxitas

La bauxita es la mena de aluminio más importante. El aluminio en este material se encuentra formando hidróxidos, $Al(OH)_3$ y oxihidróxidos AlO(OH). Las bauxitas se caracterizan por tener altos contenidos en Al_2O_3 (35-50%) y en Fe₂O₃ (22-35%) y muy bajos en SiO₂ (<1.5%), MnO (<0.20%) y en Na₂O, CaO y MgO (<0.05%), si bien estas composiciones pueden variar en función del proceso de formación de la bauxita.

El proceso Bayer, desarrollado por K.J. Bayer, se utiliza a nivel mundial para extraer alúmina de la bauxita. HIND *et al.* (1999) describen el proceso de extracción que implica tres fases:

1. *Digestión*. Se tritura la bauxita y posteriormente se lava con una disolución caliente de hidróxido de sodio a unos 270°C para disolver los minerales de aluminio pero no el resto de componentes de la bauxita.

 $\begin{array}{l} \mathrm{Al}(\mathrm{OH})_3 + \mathrm{NaOH}_{(\mathrm{aq})} \longrightarrow \mathrm{Al}(\mathrm{OH})_{4^-(\mathrm{aq})} + \mathrm{Na}^+ \\ \mathrm{AlO}(\mathrm{OH})_{(\mathrm{s})} + \mathrm{NaOH}_{(\mathrm{aq})} + \mathrm{H}_2\mathrm{O} \longrightarrow \mathrm{Al}(\mathrm{OH})_{4^-(\mathrm{aq})} + \mathrm{Na}^+ \end{array}$

Posteriormente, se retiran de la disolución los sólidos no disueltos, denominados "lodos rojos".

Precipitación. La disolución de Al(OH)₄-, libre de impurezas, se precipita de forma controlada para formar hidróxido de aluminio puro. Para favorecer la cristalización se opera a baja temperatura y se "siembra" la disolución con partículas de hidróxido de aluminio:

 $Al(OH)_{4^{-}(aq)} + Na^{+} \longrightarrow Al(OH)_{3}(s) + NaOH_{(aq)}$

3. Calcinación. El hidróxido se calcina a 1050 °C, y se transforma en alúmina, liberando vapor de agua. $2 \operatorname{Al}(OH)_3(s) \longrightarrow \operatorname{Al}_2O_3(s) + 3 \operatorname{H}_2O(g)$

La alúmina obtenida se utiliza principalmente para producir aluminio mediante electrólisis.

5.2. Formación de arcillas por precipitación química en ambientes lacustres

Si bien la cristalización de arcillas en medios lacustres volumétricamente no es un proceso importante, hay que destacar la formación de arcillas fibrosas como sepiolita y palygorskita en ambientes lacustres evaporíticos alcalinos.

El yacimiento de sepiolita más importante del mundo es el que se ubica en materiales del Mioceno de la Cuenca del Tajo. En la revisión que hacen GALÁN y POZO (2011) se describe la mineralogía, geoquímica y distribución de facies en este yacimiento. De base a techo de describen tres unidades, la basal, la intermedia y la unidad superior.

La unidad basal (Rambliense-Aragoniense inferior) se dispone discordantemente sobre materiales paleógenos en los bordes de la cuenca y concordantemente hacia el centro. Los sedimentos presentan una distribución concéntrica de las facies que corresponde a sistemas hidrológicamente cerrados. En los bordes de la cuenca, los sedimentos son arcosas y litoarenitas formando abanicos aluviales y facies transicionales. Los materiales más finos detríticos y lacustres se depositan en zonas de llanura de inundación. En la parte central, los sedimentos corresponden a evaporitas formadas con diferentes tipos de sulfatos (anhidrita, thenardita, glauberita, polyhalita), carbonatos (dolomita y magnesita) y cloruros (halita). La parte superior de los sedimentos lacustres contiene sulfatos de sodio explotables (GARCÍA-ROMERO *et al.*, 2019). La Unidad intermedia (Aragoniense-Vallesiense) está por encima de la basal con una discordancia erosiva, y en esta hay mayor desarrollo de facies lacustres.

La Unidad superior (Vallesiense-Turoliense) no tiene una distribución concéntrica de las facies y esta formada por sedimentos fluviales, tipo arkosas y litoarenitas. A techo, dominan los carbonatos.

Los depósitos con interés económico de arcillas fibrosas (sepiolita y palygorskita) están en la transición entre facies fluviales-lacustres (abanicos aluviales) y en la Unidad intermedia hay depósitos de bentonitas (arcillas ricas en esmectitas).



Figura 4: Afloramiento de sepiolita con niveles de sílex (Cabaña de la Sagra, Toledo). Fotografía E. García-Romero.

Las arcillas que se formaron en este lago son arcillas magnésicas como sepiolita, esmectita trioctaédrica magnésica (estevensita y saponita), interestratificados kerolita/esmectita magnésica junto con nódulos de sílex y zeolitas (clinoptilolita-heulandita), ver Figura 4. Adicionalmente se formó calcita, dolomita y barita. Según POZO (2000), la diversidad de estas acumulaciones de arcillas magnésicas y su geoquímica pueden interpretarse como resultado de los procesos genéticos controlados por la existencia de fases precursoras (heredadas y/o autigénicas) y el origen del agua (escorrentía, agua subterránea, agua de lago) y su hidroquímica. La composición química de las aguas, que fluctúa entre salobres y salinas, son las principales contribuyentes del magnesio, probablemente reciclado de las sucesiones evaporíticas mesozoicas.

Esta cuenca es de especial interés, por ser una de las más ricas en arcillas magnésicas del mundo, pero no hay una explicación apropiada que justifique la alta cantidad de magnesio para explicar su mineralogía, ya que las rocas graníticas y metamórficas del borde del Sistema Central y los Montes de Toledo serían la principal fuente de los minerales detríticos (heredados) que generan aguas ricas en coloides y sílice.

Según LEGUEY *et al.* (1989), las facies ricas en arcillas magnésicas en este yacimiento se interpretan como depósitos aluviales, palustres o llanuras de inundación formadas en el margen de un lago salino-alcalino. En este entorno, se pueden determinar alternancias de episodios de incremento/disminución de aportes detríticos (intervalos de arena) y exposición subaérea (formación de paleosuelos). En la Cuenca del Tajo, se han descrito paleosuelos sepiolíticos, tanto en zonas marginales influenciadas por depósitos arcósicos como en zonas poco profundas de la cuenca.

La variabilidad geoquímica de las arcillas ricas en magnesio en la Cuenca de Madrid ha sido descrita por diferentes autores (TORRES-RUIZ *et al.*, 1994), que observaron diferencias geoquímicas significativas entre la sepiolita y la esmectita magnésica con respecto a la palygorskita, justificando estas diferencias por el tipo de génesis del mineral. Los diferentes tipos de arcillas se pueden separar claramente por relaciones flúor-magnesio y litio-magnesio (zonas de Vicálvaro y Magán).

Más recientemente, Pozo *et al.* (2005, 2010) estudiaron la geoquímica de sepiolitas de diferentes ambientes de la Cuenca de Madrid, incluyendo facies de abanicos aluviales (Vicálvaro, Cabañas de la Sagra), complejos palustres (Cerro de los Batallones) y ambientes de marismas (Esquivias, Magán). Los resultados permiten diferenciar las sepiolitas por la abundancia en elementos traza o en base a su génesis, es decir, si se originaron a través de la precipitación de la solución o en condiciones diagenéticas.

La abundancia de palygorskita en la Cuenca de Madrid es muy inferior a la de sepiolita. La zona con mayor contenido de palygorskita se encuentra en Tabladillo (provincia de Guadalajara), en niveles del Mioceno pertenecientes a la denominada Cuenca de Loranca, entre las facies fluvial (detrítica) y lacustre (evaporítica) (MARTÍN-POZAS *et al.*, 1981). La palygorskita, cuya génesis se ha interpretado como el resultado de la transformación de las fases aluminosas precursoras, puede alcanzar una proporción del 70 %, acompañada de sepiolita, mica, cuarzo, calcita, dolomita y ópalo. GALÁN y CASTILLO (1984) indican que el mecanismo fundamental para la formación de la sepiolita parece ser la neoformación por precipitación. Las diferencias en las asociaciones mineralógicas entre los niveles sepiolíticos se han relacionado con la disponibilidad de magnesio y un pH más elevado. Esto explicaría que la mayor presencia de esmectitas ricas en magnesio y un mejor ordenamiento de la sepiolita fuera debido a un pH cercano a 9. El ambiente sedimentario en el que se formó la sepiolita estaría relacionado con eventos de inundación en las facies entre los depósitos de abanicos aluviales distales y los correspondientes a marismas lacustres de un lago salino-alcalino.

La precipitación directa a partir de soluciones que contienen especies iónicas disueltas (Si y Mg) es el mecanismo más aceptado para la formación de sepiolita (JONES y GALÁN, 1988). En condiciones normales de presión y temperatura, la precipitación de sepiolita requiere una alcalinidad relativamente alta (PCO₂ baja), con un pH entre 8 y 9,5, salinidad media a alta y suficiente sílice (log [aH₄SiO₄] \geq -4,75) y actividad de magnesio (CLAUER *et al.*, 2012). Además de estas restricciones, el aluminio debe estar ausente en la solución o en las fases reactivas en las condiciones descritas.

El modelo de formación de las arcillas magnésicas en esta cuenca, según POZO (2000), fue el resultado de la interacción de diferentes tipos de aguas (agua lacustre salina-alcalina, agua de escorrentía y agua subterránea), junto con la participación de minerales de arcilla heredados o incluso autígenos. Indicando, además, que las características mineralógicas y geoquímicas de la sepiolita en este yacimiento sugieren que la sepiolita podría formarse por diversos mecanismos como son la transformación por disolución-precipitación de saponita y la precipitación directa (neoformación) a partir de soluciones o suspensiones coloidales.

En los últimos años, se han propuesto nuevos mecanismos que expliquen la formación de sepiolita y de la dolomita asociada en estos depósitos. LEGUEY *et al.* (2010) describen la presencia de agregados de dolomita que se asemejan a microorganismos mineralizados (biomorfos) con morfologías ovoides y vacíos internos de esféricos a tubulares, cuyo tamaño regular y forma uniforme indican que están controlados por el tamaño y forma de microorganismos. Los valores isotópicos de ¹³C (7.1-7.8 por mil) son indicativos de una fuente de carbono isotópicamente ligera, como la materia orgánica o la atmósfera (BUSTILLO *et al.*, 2002; WACEY *et al.*, 2007). Estos valores entre 7-8 por mil han sido previamente asignados a dolomita de origen microbiano (SANZ-MONTERO *et al.*, 2006). Por otra parte, es probable que la formación de la sepiolita esté relacionada con la biomineralización de la dolomita, que dependería de interacciones orgánico-inorgánicas específicas y de la naturaleza altamente porosa de la dolomita precursora de sepiolita durante la evolución diagenética de estos sedimentos.

Las evidencias que muestran DEL BUEY *et al.* (2018) de autogénesis de sepiolita-palygorskita microbianamente inducida en lagos hipersalinos modernos avala la hipótesis de LEGUEY *et al.* (2010). Según estos autores, la cristalización bioinducida tiende a seguir un patrón desde fases muy pequeñas y escasamente ordenadas hasta cristales más ordenados favorecidos por la desecación progresiva substancias de substancias expoliméricas (EPS). En las primeras etapas, se nuclean láminas de palygorskita de pequeño tamaño y escasamente ordenadas en relación con las EPS excretadas por microorganismos (cianobacterias y diatomeas). El crecimiento adicional de los cristales da como resultado fibras más grandes de palygorskita rica en magnesio y progresivamente de sepiolita alumínica. En la etapa final de crecimiento, la agregación de varias fibras resultó en la formación de haces de sepiolita pura.

5.2.1. Usos de la sepiolita y la palygorskita.

Las aplicaciones de la sepiolita y palygorskita son numerosas. En este apartado se recogen las más significativas.

Las aplicaciones están basadas en sus propiedades de sorción, reológicas y catalíticas, derivadas de sus características estructurales, morfológicas, dimensionales y composicionales. Estas propiedades son susceptibles además de ser modificadas mediante tratamientos térmicos y ácidos, que pueden resultar en pérdidas de diferentes tipos de agua, modificación de la porosidad y las características estructurales, destrucción parcial de la estructura, etc. Las propiedades de la sepiolita han sido revisadas por ALVAREZ (1984), GALÁN (1996), GALÁN y POZO (2011), entre otros.

De modo natural, estas arcillas son muy absorbentes, pudiendo retener hasta el 200% de su peso (palygorskita) y el 250% (sepiolita). En los procesos de sorción (absorción y adsorción) influyen el tamaño de partícula, la microporosidad, la estructura capilar y la superficie activa del sólido.

Desde mediados del siglo XX, se han utilizado como absorbentes de grasas, aceites, productos químicos, gases, etc. Se utilizan también como arcillas absorbentes en camas de gatos, como soportes de pesticidas y herbicidas, como agentes decolorantes en parafinas, grasas y aceites. Los minerales fibrosos son selectivos a la hora de la sorción de compuestos orgánicos. Esta selectividad juega un papel relevante en el refinamiento del crudo del petroleo por absorción selectiva de las fracciones ligeras, en los filtros de cigarrillos en los que se absorben nitrilos, cetonas y otros hidrocarburos gaseosos polares preferentemente a los compuestos menos polares como los hidrocarburos aromáticos, que refuerzan el sabor del tabaco.

Se utilizan como decolorantes en aceites minerales porque los compuestos son moléculas más simples (clorofila, carotenos y xantofila) y pueden penetrar fácilmente en los canales y poros de estos minerales. También se utilizan para la removilización del color y la turbiedad de los zumos azucarados.

En relación con las propiedades catalíticas, se utilizan como soportes de catalizadores por sus elevadas áreas superficiales, resistencia mecánica y estabilidad térmica. El tratamiento ácido de estas arcillas incrementa su área superficial y altera la distribución de poros, lo que es significativo para el *cracking*.

La sepiolita se utiliza también en nutrición animal por sus propiedades de sorción, por no ser tóxica y ser químicamente inerte. Con ella se fabrican piensos en pellets y su presencia, además de dar cuerpo al pellet, favorece la disminución de líquidos en el estómago y la asimilación del alimento por parte de los animales

Su reología les permite formar geles y suspensiones estables de alta viscosidad a bajas concentraciones de sólido.

5.3. Formación de arcillas por transformación de filosilicatos previos

Un buen ejemplo de formación de arcillas por transformación de filosilicatos previos son los depósitos de *Ball Clays* ("bolas de arcilla"), que están formados por caolinita (25-80%), micas e illitas (10-30%), cuarzo de grano fino y ocasionalmente interestratificados illita/esmectita (I/S). Presentan coloraciones grises, debido al contenido en materia orgánica (hasta un 4%) y es típico de estas arcillas que tengan bajos contenidos en óxidos colorantes, como Fe₂O₃ and TiO₂ (WILSON, 1998). El término *Ball Clays* se deriva probablemente de las prácticas mineras del siglo XIX en Inglaterra en las que la arcillas se cortaban en canteras a cielo abierto, produciendo unos cubos de unos 25 cm de lado que pesaban del orden de 15-17 kg y cuyas esquinas se redondeaban durante el transporte adquiriendo la forma de bolas. Actualmente, se explotan depósitos de *Ball Clays* en la Subcuenca de Oliete (Teruel) en las zonas de Gargallo-Oliete-Ariño. Estos depósitos constituyen la formación Escucha y la parte basal de la formación Utrillas de edad Albiense (Cretácico inferior).

Estudios previos (BAULUZ *et al.*, 2008) sugirieron un origen detrítico para las arcillas de estos depósitos. Sin embargo, el uso de técnicas de alta resolución ha proporcionado evidencias de la coexistencia de arcillas detríticas y autigénicas en estos materiales (BAULUZ *et al.*, 2021). La morfología euhédrica a sub-euhédrica de las caolinitas y la presencia de halloysita tubular sugieren un origen *in situ*. La morfología anhédrica de las illitas y la presencia de illitas "deshilachadas" indican un origen detrítico. A microescala, se observan agregados en libro de caolinita autigénica rellenando huecos y de intercrecimientos mica/caolinita (M/Kln), en los que la caolinita crece entre las exfoliaciones de la mica detrítica preexistente. A escala nanométrica, se detectan interestratificaciones de I/S formando intercrecimientos con mica y caolinita, y se observan, además, reemplazamientos de mica por caolinita. La matriz de las rocas consta de interestratificaciones desordenadas de Kln-I/S, illita-I/S e I/S-esmectita. Las texturas de las arcillas sugieren que las fases expandibles y la caolinita son productos de la alteración de la mica.

El ambiente sedimentario de las *Ball Clays*, que corresponde a medios continentales en ambientes de transición, proporcionó las condiciones específicas que favorecieron la alteración o desestabilización de las fases micáceas, tales como pH bajos generados por la presencia de abundantes fluidos ácidos y ricos en compuestos orgánicos. En este área, la Formación Escucha corresponde a ambientes de marismas con llanuras pantanosas de agua dulce.

5.3.1. Usos de las Ball Clays

Las propiedades cerámicas de las *Ball Clays* dependen del contenido en arcillas y de la cristalinidad de la caolinita y la illita. Estas características influyen en la distribución del tamaño de partícula y el área superficial de las arcillas.

Las *Ball Clays* comúnmente contienen altas proporciones de partículas inferiores a 1 μ m (50–90%) e incluso inferiores a 0,22 μ m (25–40%). El tamaño de grano de la arcilla es, en general, inversamente proporcional al área superficial específica y la plasticidad (DONDI *et al.*, 2003). Las *Ball Clays* se utilizan habitualmente para la producción de porcelana y refractarios y tienen una gran variabilidad en cuanto al contenido en illita y caolinita. Para garantizar buenas propiedades de moldeo y resistencia mecánica, se debe controlar su

composición. En el proceso de calcinación para la fabricación de cerámicas adquieren color blanco-crema, debido a la descomposición de la materia orgánica. Además, la presencia de caolinita favorece la cristalización de mullita, aluminosilicato anhidro de morfología acicular, que aporta resistencia a las piezas calcinadas mientras que la presencia de illita y esmectita influye en la formación de fase vítrea que favorece una buena densificación del cuerpo cerámico durante la cocción (DE NONI *et al.*, 2008; FERRARI y GUALTIERI, 2006). Las *Ball Clays* se utilizan habitualmente para fabricación de pavimentos, revestimientos y gres porcelánico.

6. ARCILLAS EN AMBIENTE HIDROTERMAL

La formación de minerales de la arcilla bajo la influencia hidrotermal es el resultado de la alteración de las rocas por el agua caliente que circula en la corteza terrestre. En este ambiente, una asociación de minerales petrogenéticos preexistente puede ser alterada y generar una nueva paragénesis de minerales más estables en las condiciones hidrotermales de temperatura, presión y composición del fluido. Por tanto, los procesos que dominan en este ambiente son la disolución y la cristalización de nuevas fases que, tienen ciertas similitudes con los procesos de meteorización química del ambiente sedimentario, pero también diferencias significativas.

Los procesos de meteorización química e hidrólisis se dan en zonas externas de la corteza terrestre a temperatura ambiente, según las condiciones climáticas, mientras que los fluidos hidrotermales pueden tener temperaturas muy variables desde unas decenas de grados hasta centenares de grados y se pueden desarrollar en zonas profundas de la corteza. Adicionalmente, en la interacción de la solución hidrotermal, caliente, y las rocas se forma un patrón zonal espacial y temporalmente regular de nuevos minerales, cuando el fluido con temperatura decreciente se mueve a través de la masa de rocas que lo rodea.

Los fluidos hidrotermales pueden proceder de fluidos magmáticos o fluidos meteóricos. En el caso de fluidos magmáticos su composición depende de la composición de los magmas de los que derivan por que la solubilidad de los componentes volátiles está relacionada con la composición del magma. Los magmas félsicos son generalmente más ricos en componentes volátiles tales como el agua, flúor y cloro que los basálticos. La composición inicial de los volátiles en un fluido hidrotermal procedente de un magma se puede deducir a partir de la composición de los gases volcánicos de temperatura alta que fueron recogidos cuidadosamente en las fumarolas y cráteres. Los constituyentes principales de los gases volcánicos son H_2O , CO_2 y SO_2 . Los contenidos en HCl y HF son generalmente bajos, aunque esto puede ser debido al hecho de que parte de ellos han sido fraccionados preferencialmente en la fase líquida tras la exsolución vapor-líquido en los niveles más profundos (BISCHOFF *et al.*, 1983). La presencia de los componentes volátiles distintos del H_2O en los fluidos magmáticos contribuye a la generación de acidez en las soluciones magmáticas producidas.

La mayoría de las soluciones hidrotermales pueden ser realmente una mezcla de agua meteórica y fluido magmático en varias proporciones. Al mezclar un fluido magmático con agua meteórica, la naturaleza de la solución resultante se diversificará por la interacción, de manera que diferirá de la naturaleza inicial del fluido magmático ascendente en proporción a la cantidad de mezcla.

Como lo que nos concierne en estos sistemas es la formación de minerales de la arcilla, la temperatura máxima de la solución hidrotermal relacionada puede estar alrededor de los 250°C, tal como se deduce de la información sobre las estabilidades térmicas de los minerales de la arcilla.

El resultado final de esta alteración está controlado por la composición de las rocas de partida, la composición química y temperatura del fluido y la relación agua/roca, lo que hace que los minerales que se forman como consecuencia de esta alteración sean muy variados, incluso partiendo de una misma roca. En la bibliografía se encuentran numerosos ejemplos que muestran la variedad de asociaciones minerales que se forman en un proceso hidrotermal. DOCAMPO *et al.* (2021b) describen, aplicando microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, una alteración hidrotermal retrograda en rocas metamórficas epizonales en la que cristaliza caolinita y alunita-jarosita, lo que sugiere que el fluido hidrotermal era ácido con temperaturas entre 100-300°C. Sin embargo, al interaccionar el fluido hidrotermal con rocas meta-andesíticas, se produjo la alteración de fenocristales máficos que se alteraron formando intercrecimientos entre corrensita de alta carga, vermiculita trioctaédrica y caolinita.

ABAD *et al.* (2021) muestran la formación por alteración hidrotermal de dos micas diferentes que coexisten a escala nanométrica, glauconita y celadonita, formadas en espacios confinados en *pillow lavas*. Según REOLID y ABAD (2014) la génesis de ambas micas estuvo relacionada con una actividad hidrotermal de baja temperatura con un régimen de circulación abierto, condiciones oxidantes y una alta relación agua de mar/roca. La fuente de hierro en el sistema deberían ser los fluidos hidrotermales y la fuente de potasio sería el agua de mar (CLAYTON y PEARCE, 2000). La química del microambiente local estuvo condicionada a escala micrométrica por su proximidad a fuentes microbianas de hierro, produciendo dos áreas consecutivas caracterizadas por cada una de las micas: glauconita más cercana a la fuente de hierro y celadonita más alejada.

Las alteraciones hidrotermales están frecuentemente asociadas a depósitos de menas metálicas hidrotermales y campos geotermales activos. Se dispone de una amplia cantidad de datos de campo y laboratorio, obtenidos de la exploración de tales depósitos y campos geotermales activos, que proporcionan una buena información sobre la alteración hidrotermal. Estos datos corresponden al estudio de varios aspectos de interés, p. ej., relativos a la génesis de los depósitos de cobres porfídicos (REYNOLDS y BEANE, 1985), depósitos de menas epitermales (HEALD *et al.*, 1987; SHIKAZONO *et al.*, 1988), sistemas geotermales asociados con el volcanismo reciente (ELLIS y MAHON, 1977; UTADA, 1980; HENLEY y ELLIS, 1983) y depósitos tipo Kuroko (UTADA, 1988). En estos yacimientos, las arcillas sirven de guías para la exploración de metales.

Un buen ejemplo de la formación de yacimientos zonados ricos en minerales metálicos y arcillas, es el trabajo de PÁEZ *et al.* (2016), en el que describen la formación de arcillas dioctaédricas como consecuencia de un proceso hidrotermal que generó el yacimiento epitermal de plata en el Sur de Argentina, en el Macizo del Deseado. La circulación de fluidos de alta temperatura (215-315°C) generó la formación de vetas ricas en minerales argentíferos (p. ej. plata nativa, tetraedrita, miargirita, etc.) junto con sulfuros de metales de base (p. ej. pirita, esfalerita). Se produjo además el desarrollo de cinco zonas de alteración: la más cercana a las vetas ricas en plata contiene adularia, una zona intermedia con esmectita e illita/esmectita y una zona distal con esmectita. Estas paragénesis minerales reflejan una disminución en la temperatura del fluido, desde la zona rica en plata hasta la zona con esmectita. Las arcillas dioctaédricas cristalizaron a partir de un fluido con pH próximo a 7. Posteriormente se produjo una fase supergénica que generó la meteorización del cuerpo mineralizado como respuesta a la circulación de aguas meteóricas más frías (< 40°C) y más acidas. Este proceso generó un incremento del contenido en plata y la cristalización de caolinita.

6.1. Yacimientos de arcillas hidrotermales

Mención especial merecen los yacimientos de caolín de Galicia y los de bentonitas del Cabo de Gata en los que la alteración hidrotermal ha sido el motor de su formación.

6.1.1. Yacimientos de caolín

El origen de numerosos yacimientos de caolín desarrollados sobre rocas graníticas aún está en discusión porque pueden formarse *in situ* por meteorización química (caolines primarios o supergénicos), por alteración hidrotermal durante las últimas etapas del enfriamiento del cuerpo ígneo o por una combinación de ambos procesos (MURRAY y KELLER, 1993). Los autores proponen un amplio espectro de métodos y criterios para discriminar entre caolines supergénicos e hidrotermales, incluido el entorno geológico, la composición mineralógica y química, microtexturas, inclusiones fluidas y la geoquímica de isótopos estables (p. ej. HARVEY y MURRAY, 1997; GILG *et al.*, 1999). En el cinturón Varisco de Galicia (NO de España), la caolinización de rocas cristalinas está muy extendida. Grandes depósitos de caolín de alta ley y otros yacimientos de menor volumen se encuentran en asociación con rocas altamente feldespáticas, principalmente rocas ígneas como granitos y riolitas. La superposición de eventos de meteorización post-alpinos, en muchos casos, borraron la mayoría de las características hidrotermales anteriores (MARTÍN-POZAS *et al.*, 1971; FERNÁNDEZ-CALIANI *et al.*, 2010).



Figura 5: Vista general de cantera de caolín (A) y granito alterado (B) de Burela (Galicia)

El yacimiento de Burela (Galicia) es el mayor yacimiento de caolín de España y está en explotación desde hace más de 60 años (Figura 5). Este caolín está asociado con felsitas del Cámbrico Inferior, intercaladas con cuarcitas, micaesquistos y metapelitas. Todo este conjunto fue fuertemente plegado durante la orogenia Varisca. El diferente comportamiento mecánico de las capas de caolín y el resto de rocas, generó durante el plegamiento numerosos deslizamientos. En consecuencia, estos afloramientos de caolín son morfológicamente muy variables, formándose bolsadas, y estando intercalados entre metapelitas y/o cuarcitas, lo que complica la prospección y la minería. El yacimiento de Burela se caracteriza por una alta concentración de caolinita de alta cristalinidad y de halloysita tubular. Los contenidos en minerales del caolín varían significativamente entre 30-74 %, en función de la roca de partida y la efectividad del proceso de alteración hidrotermal, si bien en la fracción inferior a 45 μ m, el contenido en caolinita llega al 75 % y el de halloysita al 45 %.

GALÁN *et al.* (2016) sugieren, como origen del caolín, un proceso de alteración hidrotermal de la felsita como paso inicial de caolinización. Más tarde, un plegamiento de la serie condujo a una distribución de caolín aparentemente caótica y una acción de meteorización en la felsita completó la formación de caolín. Por el contrario, la presencia de alófana apunta hacia un origen supergénico del caolín. Adicionalmente, los micaesquistos también fueron caolinizados por meteorización. La composición isotópica del caolín sugiere unas temperaturas de cristalización de los minerales del caolín entre 15 y 36 °C, que reflejan una meteorización química superpuesta a un episodio hidrotermal de baja temperatura.

6.1.2. Usos del caolín

El caolín es una materia prima muy importante desde el punto de vista industrial. En el siglo XVI adquirió gran fama entre la nobleza la porcelana fabricada a base de pastas cerámicas ricas en caolín.

El principal uso a los que se destina en la actualidad es la fabricación de papel, para el que se utiliza más del 50 % de la producción mundial. Sus propiedades físicas de tamaño de grano fino y morfología planar son útiles para el acondicionamiento y procesamiento de los materiales. Se usa como carga y para proporcionar al papel el acabado superficial o estucado. Las especificaciones de calidad requeridas para ese uso son muy estrictas, tanto en pureza como en color o tamaño de grano (MURRAY, 2007).

La caolinita es hidrofílica y con la adición de una pequeña cantidad de dispersante químico se anulan las cargas de los enlaces cortos y se dispersa fácilmente en agua, por eso se utiliza para el revestimiento de papel y la fabricación de pinturas al agua.

Otros usos de gran interés están en la industria cerámica, para fabricación de materiales como porcelana, gres, loza sanitaria o de mesa, electrocerámica, así como refractarios y cementos. Las especificaciones requeridas para estos usos también son muy estrictas en cuanto a pureza y tamaño de partícula. Se utiliza además en cementos Portland como acelerante del proceso de fraguado (WANG *et al.*, 2021) y en la fabricación de geopolímeros sintéticos como sustitutos de materiales de construcción convencionales (AZIZ *et al.*, 2021).

Para producir productos con valor añadido a partir de caolines se utiliza la calcinación. Si la calcinación se hace a unos 650-700°C, el producto final es un dieléctrico excelente que se utiliza en los recubrimientos de cables eléctricos. Un segundo producto calcinado se fabrica a 1050°C. En este tratamiento se forma espinela y mullita. Este material se utiliza como abrasivo para la limpieza y pulido de aleaciones metálicas.

El caolín tiene interés también como carga en pinturas, aislantes y caucho, sustituyendo a las resinas, como carga de abonos, pesticidas y alimentos de animales. En la industria química para la fabricación de sulfato, fosfato y cloruro de aluminio, así como para la fabricación de ceolitas sintéticas. A partir del caolín calcinado se obtienen catalizadores y fibras de vidrio. En la industria farmacéutica se utiliza caolín como elemento inerte en cosméticos y como elemento activo en absorbentes estomacales (LÓPEZ-GALINDO y VISERAS-IBORRA, 2000).

6.2. Yacimientos de bentonitas

Los yacimientos de bentonitas en el SE de la Península Ibérica se encuentran en la región volcánica del Cabo de Gata que está ligada a la evolución tectónica que tuvo lugar a mediados del Mioceno en el área del Mediterráneo. En esta zona se desarrolló un intenso magmatismo que tuvo lugar en un ambiente marino somero, lo que generó la intercalación de materiales volcánicos con depósitos continentales y marinos. Las rocas más frecuentes son dacitas y riolitas por lo que las erupciones fueron explosivas con predominio de coladas piroclásticas de bloques y cenizas, oleadas piroclásticas e ignimbritas. Los materiales lávicos son predominantemente andesitas basálticas o andesitas (LÓPEZ-RUIZ *et al.*, 2002). En la zona se han reconocido tres calderas volcánicas.

Los yacimientos de bentonitas fueron descritos e investigados por CABALLERO (1985), CABALLERO *et al.* (1985) y REYES *et al.* (1987) que indicaron que se formaron como resultado de la alteración hidrotermal de rocas volcánicas o subvolcánicas. Las bentonitas se encuentran asociadas principalmente a unidades piroclásticas que incluyen ignimbritas y alternancias de depósitos de caída, aglomerados y tobas.

Estos yacimientos de bentonitas de excelente calidad, se han explotado desde los años 50 en canteras a cielo abierto y presentan porcentajes de esmectita superiores al 85% con proporciones menores de cuarzo, plagioclasa y calcita.

REYES *et al.* (1987) afirman que el sistema geotérmico que actuó en la región del Cabo de Gata debió de ser relativamente sencillo. Probablemente las aguas meteóricas se infiltraron en profundidad aprovechando la gran fracturación de la región. Estos acuíferos debieron seguir una dirección N-S en dirección al mar. Una vez calientes, penetraron en los distintos niveles cineríticos porosos alterándolos a bentonitas.

GARCÍA-ROMERO *et al.* (2019) sugieren que la continua circulación de aguas meteóricas o marinas hidrotermales que circularon a través de los materiales volcánicos del Cabo de Gata generó una bentonización generalizada en el área, produciendo cambios mineralógicos muy importantes y formación de yacimientos minerales (Figura 6).



Figura 6: Vista general de la cantera de Morrón de Mateo (Almería), con los materiales bentonitizados ocres y el domo dacitico como roca encajante. Fotografía E. García-Romero.

En base a los isotopos estables, CABALLERO *et al.* (1985) estiman que la temperatura de los fluidos hidrotermales que originaron las bentonitas fue del orden de 70°C en el caso de las de Sierra de Gata y de 40°C en la Serranía de Níjar, y que dichos fluidos eran de origen meteórico recalentados.

Las esmectitas formadas por esta alteración hidrotermal composicionalmente son dioctáedricas y alumínicas, principalmente montmorillonitas de la siguiente composición:

 $(\mathrm{Si}_{7.97}\mathrm{Al}_{0.03}) \ \mathrm{O}_{20} \ (\mathrm{Al}_{2.36}\mathrm{Fe}_{0.18}^{3+}\mathrm{Mg}_{1.47}) \ (\mathrm{OH})_4 \ \mathrm{Na}_{0.21}\mathrm{K}_{0.13}\mathrm{Ca}_{0.13}.$

Si bien, GARCÍA-ROMERO *et al.* (2019) detectaron una variación composicional desde montmorillonita rica en aluminio a saponita rica en hierro y magnesio. Esta variación en la composición de la esmectita posiblemente fue debida a la intrusión de un domo volcánico, que aportó nuevos fluidos que alteraron la composición inicial de las esmectitas. En esta zona, en San José (Almería), existe además un yacimiento de zeolitas, que es el único yacimiento español de zeolitas. Según GARCÍA-ROMERO *et al.* (2006) y REGUEIRO *et al.* (2007) es un yacimiento de alta pureza que está formado por mordenita muy rica en sílice y de gran homogeneidad composicional con fórmula:

 $Na_{1.92} K_{0.52} Ca_{1.51} Fe_{0.17} Mg_{0.15} (Al_{7.43} Si_{40.92} O_{96}) \cdot 28 H_2 O.$

Existe una enorme similitud composicional entre zeolitas e ignimbritas, mientras que las bentonitas son claramente diferentes, incluso existen variaciones significativas dentro de ellas. Todos los datos permiten deducir que la génesis de ambos materiales responde a dos procesos diferentes de alteración. La formación de la zeolita no supone una variación de la composición química global de la roca, por lo que las ignimbritas debieron quedar confinadas y alterarse a mordenita mediante un proceso de alteración hidrotermal consistente en desvitrificación e hidratación de la ignimbrita, mientras que, posteriormente, tuvo lugar un proceso de alteración en un sistema abierto ocasionado por la circulación de fluidos a favor de las fracturas, los cuales lixiviaron parte de los elementos alcalinos y alcalino-térreos de las ignimbritas y aportaron otros como magnesio, necesarios para la formación de las esmectitas.

6.2.1. Usos de las bentonitas.

El uso principal de las bentonitas es la fabricación de arenas de moldeo. Están compuestas por arena y arcilla (bentonita), que proporciona cohesión y plasticidad a la mezcla, facilitando su moldeo y dándole resistencia suficiente para mantener la forma adquirida mientras se vierte el material fundido. El porcentaje de bentonita varía entre 5-10 % (tanto esmectita sódica como cálcica, según el uso a que se destine el molde).

Otro uso importante de las bentonitas es la fabricación de lodos de perforación, cuyas funciones son la extracción del ripio y limpieza del fondo del pozo, el enfriamiento de la herramienta de perforación, el control de presiones de formación y estabilización de las paredes, el mantenimiento en suspensión del ripio, la transmisión de potencia hidráulica al tricono y permitir la adición de agentes densificantes.

Se utilizan también en la fabricación de pellets de materiales pulverizados, en los que la bentonita actúa como como aglutinante de piensos para animales o de metales en polvo, como absorbente en la decoloración y clarificación de aceites, vinos, sidras, cervezas, etc. En los procesos industriales de purificación de aguas que contengan diferentes tipos de aceites industriales y contaminantes orgánicos, como soporte de productos químicos, en herbicidas y pesticidas, posibilitando una distribución homogénea del producto.

Se utilizan como impermeabilizante y material de sellado en depósitos de residuos tanto tóxicos y peligrosos, como radiactivos de baja y media actividad. Para el diseño de barreras de impermeabilización basado en la fabricación de complejos bentonitas-geosintéticos (geomembranas y geotextiles).

Tienen interés en catálisis y pilarización. En la industria farmacéutica, se utilizan como adsorbentes, estabilizantes, espesantes, agentes suspensores y como modificadores de la viscosidad. En la industria del detergente, como emulsionante y por su poder ablandador del agua, debido a su elevada capacidad de intercambio catiónico.

En la fabricación de pinturas, grasas, lubricantes, plásticos, cosméticos, se utilizan arcillas organofílicas, capaces de hinchar y dispersarse en disolventes orgánicos, y utilizarse, por lo tanto, como agentes gelificantes, tixotrópicos o emulsionantes.

En agricultura, para mejorar las propiedades de suelos arenosos o ácidos. Así mismo se utilizan esmectitas sódicas para recubrir ciertos tipos de semillas, de forma que su tamaño aumente, y resulte más fácil su distribución mecánica, a la vez que se mejora la germinación.

7. CONSIDERACIONES FINALES

Finalmente, y a modo de conclusión de este discurso, quiero destacar la relevancia geológica e industrial de las arcillas.

Las arcillas son trazadoras de procesos geológicos en ambientes de baja temperatura. Por ejemplo, su formación en ambientes sedimentarios y, en concreto, en paleosuelos es indicadora de condiciones paleoclimáticas y paleoambientales.

La cristalización de arcillas a partir de fluidos hidrotermales se utiliza como guía de exploración de yacimientos metálicos de diversas características.

Las arcillas son indicadoras, además, del grado de madurez de las cuencas sedimentarias y, por tanto, de su capacidad de contener hidrocarburos como petróleo y gas.

En el registro geológico encontramos yacimientos de arcillas de gran interés industrial. Como son los formados por procesos hidrotermales y supergénicos, que se caracterizan por presentar mineralogías relativamente homogéneas. En este grupo de yacimientos se encuentran los de caolín, bentonitas y zeolitas.

Los yacimientos de arcillas generados en ambientes sedimentarios suelen estar formados por diversos tipos de arcillas, como las *Ball Clays*, que fundamentalmente contienen caolinita e illita, y los yacimientos de arcillas fibrosas, sepiolita y palygorskita, que generalmente están asociadas a esmectitas tipo saponita.

La reutilización de los residuos que se generan en la explotación de estos materiales, así como la mejora de los procesos de extracción, de manera que sean más selectivos, son sin duda retos que deben ser afrontados.

Gracias por su atención.

He dicho.

8. REFERENCIAS

- Abad, I., Nieto, F., Bauluz, B., Reolid, M. (2021). Textural and genetic relationships between glauconite and celadonite at the nanoscale: two different structural-compositional fields. *Eur.* J. Mineral., 33, 503–517.
- Ålvarez, A. (1984). Sepiolite: Properties and Uses. En: Sepiolite and palygorksite research (Galán E. and Singer A., eds). Dev. in Sedimentology, 37, 253–287.
- Aurell, M., Fregenal-Martínez, M., Bádenas, B., Muñoz-García, M.B., Élez, J., Meléndez, N., Santisteban, C. (2019). Middle Jurassic–Early Cretaceous tectono-sedimentary evolution of the southwestern Iberian Basin (central Spain): Major palaeogeographical changes in the geotectonic framework of the Western Tethys. *Earth Sci. Rev.*, 199, 102983.
- Aziz, A., Bellil, A., El Amrani, I., Hassani, H., Fekhaoui M., Achab M., Dahrouch, A., Benzaouak, A. (2021). Geopolymers based on natural perlite and kaolinic clay from Morocco: Synthesis, characterization, properties, and applications. *Ceramics Int.*, 47, 24683–24692.
- Bardossy, G. (1982). Karst Bauxites: Bauxite Deposits on Carbonate Rocks. Elsevier, Amsterdam, 441p.
- Bauluz, B. Mayayo, M.J., Yuste, A., González-Lopez, J.M. (1998). Genesis of kaolinite from Albian sedimentary deposits of the Iberian Range (NE Spain): analysis by XRD, SEMand TEM. Clay Min., 43, 459–475.

- Bauluz, B., Mayayo, M.J., Yuste, A., González-López, J.M. (2008). Genesis of kaolinite from Albian sedimentary deposits of the Iberian Range (NE Spain): analysis by XRD, SEM and TEM. Clay Min., 43, 459–475
- Bauluz, B., Yuste, A., Mayayo, M.J., Canudo, J.K. (2014). Early kaolinization of detrital Weald facies in the Galve Sub-basin (Central Iberian Chain, north-east Spain) and its relationship to palaeoclimate. *Cretaceous Res.*, 50, 214–227.
- Bauluz, B., Mayayo, M.J. Laita, E., Yuste, A. (2021). Micro- and Nanotexture and Genesis of Ball Clays in the Lower Cretaceous (SE Iberian Range, NE Spain). *Minerals*, 11, 1339.
- Bergaya F. Lagaly, G., Vayer, M. (2006). Developments in Clay Science, vol. 1, 979–1001.
- Bischoff J.L., Rosenbauer R.J., Aruscavage P.J., Baedecker P.A., Crock J.G. (1983). Sea-floor massive sulfide deposits from 21 degrees N East Pacific Rise, Juan de Fuca Ridge, and Galapagos Rift, bulk chemical composition and economic implications. *Economic Geol.*, 8, 1711–1722.
- Buscalioni, A.D., Fregenal-Martínez, M.A. (2010). A holistic approach to the palaeoecology of Las Hoyas Konservat-Lagerstätte (La Huérguina Formation, Lower Cretaceous, Iberian Ranges, Spain). Jour. Iberian Geol., 36, 297–326.
- Bustillo, M.A., Arribas, M.E., Bustillo, M. (2002). Dolomitization and silicification in low-energy lacustrine carbonates (Paleogene, Madrid Basin, Spain). Sedimentary Geol., 151, 255–271.
- Caballero, E. (1985). Quimismo del proceso de bentonitización en la región volcánica de Cabo de Gata (Almería). Tesis Doctoral. Universidad de Granada. 198p.
- Caballero, E., Huerta, F.J., Reyes, E, Linares, J. (1985). Hydrothermal solutions related to bentonite genesis (Almería, SE Spain). *Miner. Petrog. Acta*, 29A, 187–195.
- Chamley, B. (1989): Clay Sedimentology. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 620p. *
- Charles, A.J., Condon, D.J., Harding, I.C., Pälike, H., Marshall, J.E.A., Cui, Y., Kump, L., Zeebe, R., Croudace, I.W., (2011). Constraints on the numerical age of the Paleocene Eocene boundary. *Geochem.*, *Geoph.*, *Geosys.*, 12, Q0AA17.
- Clauer, N., Clauer, A., Fallick, E., Galán, E., Pozo, M., Taylor, C. (2012). Varied crystallization conditions for Neogene sepiolite and associated Mg-clays from Madrid Basin (Spain) traced by oxygen and hydrogen isotope geochemistry. *Geochim. Cosmochim.*, 94, 181–198.
- Clayton, T. Pearce, R.B. (2000). Alteration mineralogy of Cretaceous basalt from ODP Site 1001, Leg 165 (Caribbean Sea), *Clay Min.*, 35, 719–733.
- Colman, S.M. Dethier, D.P. (1986). An overview of rate of chemical weathering. En: An overview of rate of chemical weathering of rocks and minerals. Colman, S.M. and Dethier, D.P (eds). New York, Academic Press, 1–20.

- De Noni Jr., A., Hotza, D., Cantavella Soler, V., Sanchez Vilches, E. (2008). Analysis of the development of microscopic residual stresses on quartz particles in porcelain tile. J. Eur. Ceramic Soc., 28, 2629–2637.
- Del Buey, P., Cabestreroa, O., Arroyo, X., Sanz-Montero, E. (2018). Microbially induced palygorskite-sepiolite authigenesis in modern hypersaline lakes (Central Spain). Applied Clay Sci., 160, 9–21.
- Do Campo, M., Bauluz, B., del Papa, C., White, T., Yuste, A., Mayayo, M.J. (2018). Evidence of cyclic climatic changes recorded in clay mineral assemblages from a continental Paleocene-Eocene sequence, northwestern Argentina. *Sedimentary Geol.*, 368, 44–57.
- Do Campo, M., Bauluz, B., del Pape, C., Payrola, P., Yuste, A., Mayayo, M.J. (2021a), Terrestrial record of cyclic early Eocene warm-humid events in clay mineral assemblages from the Salta basin, northwestern Argentina. *Sedimentary Geol.*, 425, 106004.
- Do Campo, M., Bauluz, B., Nieto, F. (2021b). Widespread hydrothermal alteration overprinting epizonal Ordovician rocks in the Puna region of Argentina (Salta and Jujuy provinces). Applied Clay Sci., 216, 106302.
- Dondi, M., Guarini, G., Raimondo, M., Salucci, F. (2003). Influence of mineralogy and particle size on the technological properties of ball clays for porcelain stoneware tiles. *Tile Brick Int.*, 20, 2–11.
- Doval Montoya, M. (1990). "Bentonitas". En: *Recursos Minerales de España*. Coord. J. García Guinea y J. Martínez Frias. Textos Universitarios (C.S.I.C.), 15, 45–69. *
- Ellis, A.J., Mahon, W.A.J (1977). Chemistry and geothermal systems. Academic press, New York.
- Fernández-Caliani, J.C., Galán, E., Aparicio, P., Miras, A., Marquez, M.G. (2010): Origin and geochemical evolution of the Nuevo Montecastelo kaolin deposit (Galicia, NW Spain). Appl. Clay Sci., 49, 3, 91–97,
- Ferrari, S., Gualtieri, A.F. (2006). The use of illitic clays in the production of stoneware tile ceramics. Appl. Clay Sci., 32, 73–81.
- Galán, E. (1996). Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays. Clay Min., 31,443– 453.
- Galán, E., Castillo, A. (1984). Sepiolite-palygorskite in Spanish tertiary basins: genetical patterns in continental environments. En: Singer, A., Galán, E. (Eds.), *Palygorskite-Sepiolite*. *Occurrences, Genesis and Uses.* Dev. in Sedimentology, vol. 37. Elsevier, Amsterdam, 87–124.

- Galán, E., Pozo, M. (2011). Palygorskite and Sepiolite Deposits in Continental Environments. Description, Genetic Patterns and Sedimentary Settings in: *Development in sepiolite and palygorksite research* (Galán E. and Singer A., eds). Developments in Clay Science, 3, 6., 125–173.
- Galán, E., Aparicio, P., Fernández-Caliani, J.C., Miras, A., Márquez, M.G., Fallick A.E., Clauer, N. (2016). New insights on mineralogy and genesis of kaolin deposits: The Burela kaolin deposit (Northwestern Spain). *Applied Clay Sci.*, 131, 14–26.
- García-Romero, E., Suárez, M., López-Acevedo, V., Lozano, R., Oyarzun, R., López-García, J.A., Regueiro, M. (2006). Caracterización mineralógica y textural del yacimiento de zeolitas de "Los Murcianos (Cabo de Gata, Almería). Resultados preliminares. Proceedings XX Reunión Científica de la Sociedad Española de Arcillas y Reunión de la Sociedad Española de Mineralogía. Oviedo.
- García-Romero, E., Manchado, E., Suarez, M., García-Rivas, J. (2019). Spanish bentonites: A review and new data on their geology, mineralogy and crystal chemistry. *Minerals*, 9, 696.
- Gilg, H.A., Hülmeyer, S., Miller, H., Sheppard, S.M.F. (1999). Supergene origin of the Lastarria Kaolin Deposit, South-Central Chile, and Paleoclimatic Implications, *Clays and Clay Min.*, 47, 201–211.
- Harvey, C., Murray, H. (1997). Industrial clays in the 21st century: A perspective of exploration, technology and utilization, *Applied Clay Sci.*, 11, 5–6, 285–310.
- Haywood, A.M., Valdes, P.J., Markwick, P.J. (2004). Cretaceous (Wealden) climates: a modelling prospective. *Cretac. Res.*, 25, 303–331.
- Heald, P., Foley, N.K., Hayba, D.O. (1987). Comparative anatomy of volcanic-hosted epithermal deposits, acid-sulfate and adularia-sericite types. *Economic Geol.*, 82, 1–26.
- Henley, R.W., Ellis, A.J. (1983). Geothermal systems ancient and modern: a geochemical review. *Earth Science Rev.*, 19, 1–50.
- Hind, A., Bhargava, S.K., Grocott, S.C. (1999). The surface chemistry of Bayer process solids: a review. Colloids Surf, A Physicochem. Eng. Asp., 146, 359–374.
- Jones, B.F., Galán, E. (1988). Sepiolite and palygorskite. In: Bailey, S.W. (Ed.), Hydrous Phyllosilicates, Reviews in Mineralogy, 19, MSA, Washington, 631–674.
- Kendall, T. (1996). Bentonite. Major Market Review. Industrial Minerals, May, 25-37. *
- Kennett, J.P. y Stott, L.D. (1991). Abrupt deep-sea warming, palaeoceanographic changes and benchic extinctions at the end of the Palaeocene. *Nature*, 353, 225–229.

- Laita, E., Bauluz, B., Aurell, M., Bádenas, B., Canudo, J., Yuste, A. (2020). A change from warm/humid to cold/dry climate conditions recorded in lower Barremian clay-dominated continental successions from the SE Iberian Chain (NE Spain). Sedimentary Geol., 403, 105673 1–17.
- Laita, E., Bauluz, B., Aurell, M., Bádenas, B., Yuste, A. (2021). Weathering events recorded in uppermost Hauterivian–lower Barremian clay-dominated continental successions from the NW Iberian Range: climatic vs. tectonic controls. J of Iberian Geol., 48, 45–63.
- Laita, E, Subirana, M.A, Schaumloffel, D., Yuste, A, Bauluz, B. (2023): NanoSIMS as an analytical tool for measuring oxygen and hydrogen isotopes in clay minerals from palaeosols: Analytical procedure and preliminary results. *Chemical Geol.*, 615, 121213.
- Leguey, S., Pozo, M., Medina, J.A., (1989). Paleosuelos de sepiolita en el Neogeno de la cuenca de Madrid. *Estud. Geol.*, 45, 279–291.
- Leguey, S., Ruiz de León, D., Ruiz, A. I., Cuevas, J. (2010). The role of biomineralization in the origin of sepiolite and dolomite. *American Jour. of Science*, 310, 165–193.
- López-Ruiz, J., Cebriá, J.M., Doblas, M. (2002). Cenozoic volcanism I: The Iberian pensinsula. En: *The Geology of Spain*. (Gibbons, W., Moreno, T. Eds.) Geol. Soc. London, 417–438.
- López-Galindo, A., Viseras-Iborra, C. (2000). Pharmaceutical applications of fibrous clays (sepiolitw and palygorskite) from some circum-mediterragnean deposits, *Proceedings of the 1st Latin american Clay Conference, Fucnchal*, 1, 258–270
- Martín-Pozas, J.M., Galán, E., Martín-Vivaldi, J.L. (1971). Il Giacimento di Caolino di Jove, Lugo, Spagna. I Congresso Nazionale, AIPEA Italia, 89–109.
- Martín-Pozas, J.M., Sánchez-Camazano, M., Martín-Vivaldi, J.L., (1981). La palygorskita de Tabladillo (Guadalajara). *Bol. Geol. Min.*, 92, 395–402.
- Mayayo, M.J., Yuste, A., Luzón, A., Bauluz, B. (2011). Clay mineral assemblages as palaeoclimatic indicators in a shallowing carbonated lacustrine system. Oligocene-Miocene, Central Ebro Basin (NE Spain). Clay Min., 46, 355–370.
- McInerney, F.A., Wing, S.L. (2011). The Paleocene-Eocene Thermal Maximum: A Perturbation of Carbon Cycle, Climate, and Biosphere with Implications for the Future. Annual Rev. Earth Planetary Sci., 39, 489–516. *
- Millot, G. (1970). Geology of Clays. Masson, Paris, 429p.
- Murray, H. (2007). Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Applications of Kaolins, Bentonites, Palygorskite, sepiolite, and Common Clays. 350p. Netherlands: Elsevier.

- Murray, H.H., Keller, W.D. (1993). Kaolins, Kaolins, and Kaolins. En: Kaolin Genesis and utilization. Murray, H., Bundy, W.M., Harvey, C.C. Clay Minerals Soc. Spec., Publication, 1, 341p. Clay Minerals Society.
- Páez, G.N., Ruiza, R., Guido, D. Ríos, F.J., Subías, I., Recio, C., Schalamuk, I.B. (2016). Highgrade ore shoots at the Martha epithermal vein system, Deseado Massif, Argentina: The interplay of tectonic, hydrothermal and supergene processes in ore genesis. Ore Geol. Reviews, 72, 546–561.
- Pozo, M. (2000). Origin and evolution of magnesium clays in lacustrine environments: sedimentology and geochemical pathways. In: *First Latin-American Clay Conference. Invited Lectures. Funchal (Madeira). Proc.*, 117–133.
- Pozo, M., Carretero, M.I., Galán, E. (2005). Variabilidad geoquímica en las facies sepiolíticas de la cuenca de Madrid. MACLA 3, 161–163.
- Pozo, M., Carretero, M.I., Galán, E. (2010). Variability of trace elements in sepiolites from different sedimentary environments (Madrid Basin, Spain). En: Book of Abstracts of the 2010 SEA-CSSJ-CMS Trilateral Meeting on Clays-General Meeting. 108–109.
- Raucskik, B., Varga, A. (2008). Climato-environmental controls on clay minerals of the Hettangian-Bajocian succession of the Mecsek Mountains (Hungary): An evidence for extreme continental weathering during the early Toarcian oceanic anoxic event. *Palaeogeo.*, *Palaeoclim.*, *Palaeoecol.*, 265, 1–13.
- Regueiro, M., García-Romero, E., Suárez, M., López-Acevedo, V., López-García, J.A. (2007). Geología y geoquímica del yacimiento de zeolita "Los Murcianos" (Cabo de Gata, Almería). XII Congreso Internacional de Energía y Recursos Minerales. Oviedo, 7-11 octubre.
- Reolid, M. and Abad, I. (2014). Glauconitic laminated crusts as a consequence of hydrothermal alteration of jurassic pillow-lavas from Median Subbetic (Betic Cordillera, S Spain): A microbial influence case, J. Iber. Geol., 40, 389–408.
- Reyes, E., Caballero, E., Huertas, F., Linares, J. (1987). A: Bentonite deposits from Cabo de Gata Región, Almería, SE. Spain. Guidebook for excursions. The Sixth Meeting of the European Clay Groups, 7–10 September. Sevilla, Spain.
- Reynolds, T.J. Beane, R. (1985). Evolution of hydrothermal fluid characteristics at the Santa Rita, New Mexico, porphyry copper deposit *Economic Geol.*, 80 (5), 1328–1347
- Röhl, U., Westerhold, T., Bralower, T.J., Zachos, J.C. (2007). On the duration of the Paleocene-Eocene Thermal Maximum (PETM). *Geochem., Geophy. Geosyst.* 8, Q12002.
- Ruffell, H., Batten, D.J. (1990). The Barremian-Aptian arid phase in western Europe. Palaeogeo., Palaeoclim., Palaeoecol., 80, 3–4, 197–212.

- Ruffell, A., McKinley, J.M., Worden, R.H. (2002): Europe Comparison of clay mineral stratigraphy to other proxy palaeoclimate indicators in the Mesozoic of NW Europe. *Philos. Trans.* A. Maths Pys Eng Sci., 360, 676–693.
- Salas, R., Guimera, J., Mas, R., Martín-Closas, C., Melendez, A., Alonso, A. (2001). Evolution of the Mesozoic Central Iberian Rift System and its Cainozoic inversion (Iberian chain).
 In: Ziegler, P.A., Cavazza, W., Robertson, A.H.F., Crasquin- Soleau, S. (Eds.), *Peri-Tethys Memoir 6: Peri-Tethyan rift/wrench basins and passive margins*, vol. 186. Mémoires du Musée nat. Hist. naturelles de Paris, 145–185.
- Sanz-Montero, M.E., Rodríguez-Aranda, J.P., and Calvo, J.P. (2006). Mediation of Endoevaporitic Microbial Communities in Early Replacement of Gypsum by Dolomite: A Case Study from Miocene Lake Deposits of the Madrid Basin, Spain: *Jour. Sed. Research*, v. 76, p. 1257–1266.
- Schmitz, B., Pujalte, V. (2007): Abrupt increase in seasonal extreme precipitation at the Paleocene-Eocene boundary. *Geology*, 35, 215–218.
- Schnyder, J., Ruffell, A., Deconinck, J.F., Baudin, F. (2006): Conjunctive use of spectral gammaray logs and clay mineralogy in defining late Jurassic–early Cretaceous palaeoclimate change (Dorset, U.K.). Palaeogeo., Palaeoclim., Palaeoecol., 229, 303–320.
- Sellwood, B.W., Valdes, P.J., Price, G.D. (2000): Geological evaluation of multiple general circulation model simulations of Late Jurassic palaeoclimatic. *Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeo*ecol., 156, 147–160
- Shikazono, N. (1988): Hydrothermal alteration associated with epithermal veintype deposits in Japan: a review. *Mining Geol. Jpn. Spec. Issue*, 12, 47–55.
- Thiry, M. (2000). Palaeoclimatic interpretation of clay minerals in marine deposits: an outlook from the continental origin. *Earth Science Rev.*, 49, 1–4, 201–221.
- Torres-Ruiz, J., López-Galindo, A., González-López, J.M., Delgado, A. (1994). Geochemistry of Spanish sepiolite–palygorskite deposits: genetic considerations based on trace elements and isotopes. *Chem. Geol.*, 112, 221–245.
- Utada, M. (1980). hydrothermal alteration related to igneous acidity in Cretaceous and Neogene formation of Japan. *Mining Geol. Jpn. Spec. Issue*, 8 67–83.
- Utada M. (1988). Hydrothermal alteration envelops relating to Kuroko-type mineralization: a review. *Mining Geol. Jpn. Spec. Issue*, 12, 79–92.
- Van Wees, J.D., Arche, A., Beijdorff, C.G, López-Gómez, J., Cloetingh, S.A.P.L. (1998). Temporal and spatial variations in tectonic subsidence in the Iberian Basin (eastern Spain): inferences from automated forward modelling of high-resolution stratigraphy (Permian–Mesozoic). *Tectonophysics*, 300, 1–4, 285–310.

- Velde, B. (Ed.) (1995). Origin and Mineralogy of Clays. Clays and the environment. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 329p.
- Wacey, D., Wright, D.T., and Boyce, A.J. (2007). A stable isotope study of microbial dolomite formation in the Coorong Region, South Australia: *Chemical Geology*, 244, 155–174.
- Wang, Y., Tan, H., Gu, X., He, X., Zhang, Z. (2021). Preparation of nano-kaolin by wet-grinding process and its application as accelerator in Portland cement. J. Build. Eng., 44, 2021, 103401
- Westerhold, T., Röhl, U., Raffi, I., Fornaciari, E., Monechi, S., Reale, V., Bowles, J., Evans, H.F. (2008). Astronomical calibration of the Paleocene time. *Palaeogeo.*, *Palaeoclim.*, *Palaeoecol.*, 257, 377–403.
- Wilson I.R. (1998). The constitution, evaluation and ceramic properties of ball clays. Ceramica, 1998, 44, 287–288.
- Wright, V.P., Taylor, K.G., Beck, V.H. (2000). The paleohydrology of lower cretaceous seasonal wetlands, Isle of Wight, Southern England. J. Sediment. Res., 70, 619–632.
- Yuste, A., Bauluz, B. Mayayo, M.J. (2015). Genesis and mineral transformations in Lower Cretaceous karst bauxites (NE Spain): climatic influence and superimposed processes. *Geol. Jour.*, 50: 839–857.
- Yuste, A., Bauluz, B., Mayayo M.J. (2017). Origin and geochemical evolution from ferrallitized clays to karst bauxite: An example from the Lower Cretaceous of NE Spain. Ore Geol. Reviews, 84, 67–79.
- Yuste, A., Camacho, I., Bauluz, B., Mayayo, M.J., Laita, E. (2020). Palaeoweathering events recorded on siliciclastic continental deposits (Albian, Lower Cretaceous) in NE Spain. App. Clay Sci., 190, 105598.
- Zachos, J.C., Lohmann, K.C., Walker, J.C.G., Wise, S.W. (1993). Abrupt climate change and Transient Climates during the Paleogene: A Marine Perspective. J. Geol., 101 (2).
- Zachos, J., Pagani, M. Sloan, J. Thomas, E. Billups, K. (2001). Trends, rhythms, and aberrations in global climate 65 Ma to present. *Science*, 292, 686–693.
- Zachos, J.C., Dickens, G.R., Zeebe, R.E. (2008). An early Cenozoic perspective on greenhouse warming and carbon-cycle dynamics. *Nature*, 451, 279–283.
- Zeebe, R., Ridgwell, A., Zachos, J. (2016). Anthropogenic carbon release rate unprecedented during the past 66 million years. *Nature Geoscience*, 9, 325–329.

Ziegler, A.M., Raymond, A.L., Gierlowski, T.C., Horrell, M.A., Rowley, D.B., Lottes, A.L. (1987): Coal, climate and terrestrial productivity: The Present and early Cretaceous compared. In: Scott, A.C. (Ed.), *Coal and coal-bearing strata: Recent Advances*, Geological Society Special Publication, 32, 25–50.