

# *Mineralogía y geoquímica de litofacies lacustres marginales en el sector de Pinto (Cuenca de Madrid)*

M. POZO<sup>(1)</sup>, J. CASAS<sup>(1 y 2)</sup>, A. MORENO<sup>(1)</sup> y J. A. MARTÍN RUBÍ<sup>(3)</sup>

(1) Depto Q.A., Geología y Geoquímica, U.A.M. Madrid.

(2) Centro de Ciencias Medioambientales, C.S.I.C. Madrid.

(3) I.T.G.E. Tres Cantos 18760

## RESUMEN

Se estudia la mineralogía, geoquímica y evolución sedimentaria de arcillas magnéticas pertenecientes a la Unidad Intermedia del Mioceno de la cuenca de Madrid. Se han analizado muestras correspondientes a tres unidades (Unidad Detrítica, Unidad Magnética y Unidad Carbonática) diferenciadas en la zona de Pinto. Las arcillas magnéticas (saponita, kerolita-estevensita, sepiolita) se asocian a la Unidad Magnética, donde se han observado dos litofacies principales: lutitas verdes y lutitas marrón-rosáceas. Los resultados permiten inferir un ambiente lacustre somero (llanura lutítica) con encharcamientos palustres en los que tiene lugar la formación de las arcillas autigénicas. La alternancia de lutitas verdes y lutitas marrón-rosáceas indica fluctuaciones periódicas del margen lacustre durante episodios expansivos y retractivos. La asociación de minerales autigénicos observada, evolución geoquímica y desarrollo de paleosuelos vérticos y dolocretas, sugieren condiciones climáticas semiáridas.

**Palabras clave:** Geoquímica, Ambientes lacustres, Cuenca de Madrid, Arcillas magnéticas.

## ABSTRACT

The mineralogy, geochemistry and sedimentary evolution of Mg clays belonging to the Intermediate Unit of Miocene from Madrid Basin have been studied. Samples from three units (Detrital Unit, Magnesian Unit and Carbonate Unit) differentiated in Pinto area have been analyzed. Mg clays appear

related to the Magnesian Unit where two main lithofacies have been observed: green mudstones and pinkish-brown clays. Results let us to establish a shallow lacustrine environment (mud-flat) with palustrine ponds development where authigenic clays are formed. The alternation of green mudstones with dolocretes and pinkish brown clays indicates cyclic shift of the lake shoreline during expansive and retractive episodes. The authigenic minerals association observed, geochemical evolution and vertic paleosoils and dolocretes development, suggest semiarid climate conditions.

**Key words:** Geochemistry, Lacustrine environments, Madrid Basin, Magnesium clays.

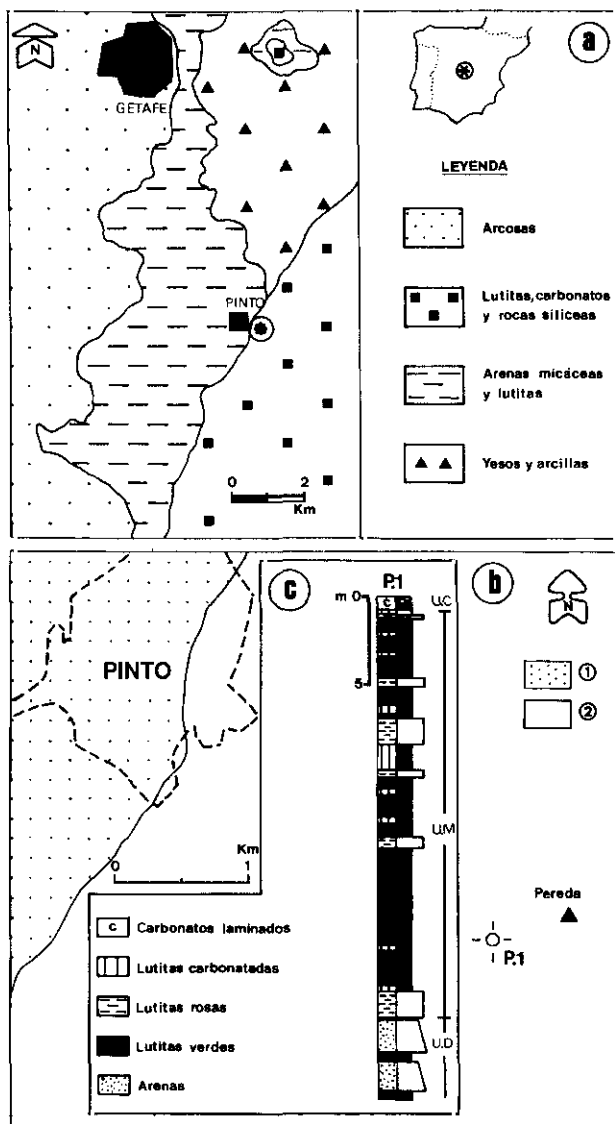
## INTRODUCCIÓN

El registro sedimentario mioceno de la Cuenca de Madrid se caracteriza por la existencia de depósitos de arcillas magnésicas de interés económico, que se asocian a un episodio de transición entre facies aluviales y lacustres marginales dentro de la Unidad Intermedia del Mioceno (Alberdi *et al.* 1984). Estos depósitos afloran en una banda que, con dirección aproximada NE-SW, es reconocible desde Madrid capital hasta la zona de Cabañas de la Sagra en Toledo (Ordóñez *et al.* 1991).

La existencia de litofacies de lutitas magnésicas compuestas por kerolita-estevensita (Martín de Vidales *et al.* 1991), es una de las características mineralógicas más notables de la Unidad Intermedia, mostrando su mayor desarrollo en la zona comprendida entre Pinto y Esquivias, donde los niveles bentoníticos son objeto de explotación. En la zona de Esquivias, los depósitos de kerolita-estevensita se presentan en litofacies de lutitas marrón-rosáceas con términos masivos e intraclásticos que alternan con lutitas verdes a grisáceas con intercalaciones arenosas en proporción variable. En la zona de Pinto, sin embargo, es reseñable la existencia de carbonatos, asociados a las secuencias de lutitas verdes y rosáceas, y la escasez de niveles arenosos.

El estudio mineralógico y sedimentológico de estas facies (Pozo *et al.* 1994 a; Pozo, Casas & Moreno, 1994 b; Pozo & Casas 1995) pone de manifiesto que las alternancias de lutitas rosas y lutitas verdes se pueden incluir en una unidad fácilmente cartografiable (Unidad Magnésica) limitada a base por depósitos progradantes siliciclásticos y a techo por depósitos detríticos en Esquivias y de carbonatos laminados en Pinto.

En este trabajo se pretende caracterizar mineralógica y geoquímicamente la Unidad Magnésica en el sector de Pinto y establecer su evolución sedimentaria en relación a las unidades que la limitan, contrastando los resultados obtenidos con los de la zona de Esquivias.



## MATERIALES Y MÉTODOS

### MATERIALES

Se han estudiado 79 muestras pertenecientes a un sondeo de 33 metros de potencia ubicado al sureste de Pinto (Fig. 1 a y b). La serie litológica incluye litofacies que se pueden correlacionar con la Unidad Magnésica definida por Pozo & Casas (1995). En Pinto, esta unidad está constituida por lutitas verdes, carbonatos y lutitas masivas e intraclásticas de tono rosa, marrón o híbridas verde-rosáceo. La Unidad Magnésica pasa en su base a una unidad detrítica constituida por arenas micáceas y lutitas limosas o arenosas frecuentemente laminadas, mientras que a techo, pasa a una unidad carbonática laminada con predominio de los términos calcáreos (Fig. 1c).

### METODOLOGÍA ANALÍTICA

El estudio mineralógico de las muestras se ha realizado mediante difracción de rayos X tanto para la muestra total pulverizada como para la fracción arcilla ( $<2\mu\text{m}$ ) obtenida por dispersión y sedimentación en medio acuoso. La caracterización de los constituyentes de la fracción arcilla se ha efectuado sobre agregados orientados de muestras homoionizadas en  $\text{Mg}^{2+}$ , solvatadas con etilenglicol y tratadas térmicamente a  $550^\circ\text{C}$ . Para la determinación del carácter di o trioctaédrico se estudió en muestra desorientada de la fracción menor de  $2\mu\text{m}$  la región entre  $55\text{-}65^\circ$  en las condiciones propuestas por Despraires (1983). La cuantificación de los minerales se ha realizado mediante el método de los poderes reflectantes, empleando los valores de Schultz (1964) en muestra total y los de Barahona (1974) y Van der Marel (1966) en agregados orientados de la fracción arcilla.

El estudio petrográfico se realizó en láminas delgadas obtenidas según técnica habitual teñidas con rojo de alizarina para la diferenciación de carbonatos.

Para el análisis químico de los elementos mayores se utilizó la fluorescencia de rayos X (F.R.X.) sobre perlas, con excepción del sodio que se determinó por espectrofotometría de absorción atómica con llama. Los elementos traza, Rb, Sr y Zr se analizaron por F.R.X. sobre pastilla prensada y el litio mediante absorción atómica con llama. El flúor se determinó, previa pirólisis, por colorimetría con alizarina y el resto de los elementos se analizaron mediante espectrometría de emisión I.C.P. con ataque ácido. Otros elementos traza como Ag, As, Be, Cd, Co, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb y W se encuentran, para la mayoría de las muestras, en concentraciones inferiores a los límites de detección de la técnica analítica empleada.

## RESULTADOS

### DESCRIPCIÓN DE LITOFACIES Y MINERALOGÍA

Se relacionan a continuación las características mineralógicas y descripción de litofacies en las unidades diferenciadas (Fig. 2).

#### *Unidad Detrítica*

##### Arenas

Predominan las arenas con laminación paralela o cruzadas y contenido variable en limo-arcilla, a veces con intercalaciones de lutitas, originando litofacies de arenas/ lutitas laminadas. En general muestran incremento en el tamaño de grano hacia techo, en buena parte debido a la existencia de abundantes clastos arcillosos removilizados.

Petrográficamente se clasifican como arcosas o grauvacas feldespáticas, según la proporción de matriz. Localmente se han observado areniscas con cementos *poiquilotópicos* de calcita.

Mineralógicamente predominan los feldespatos, siendo en general más abundantes las plagioclasas que los feldespatos potásicos. Como subordinados se detectan cuarzo y filosilicatos.

##### Lutitas

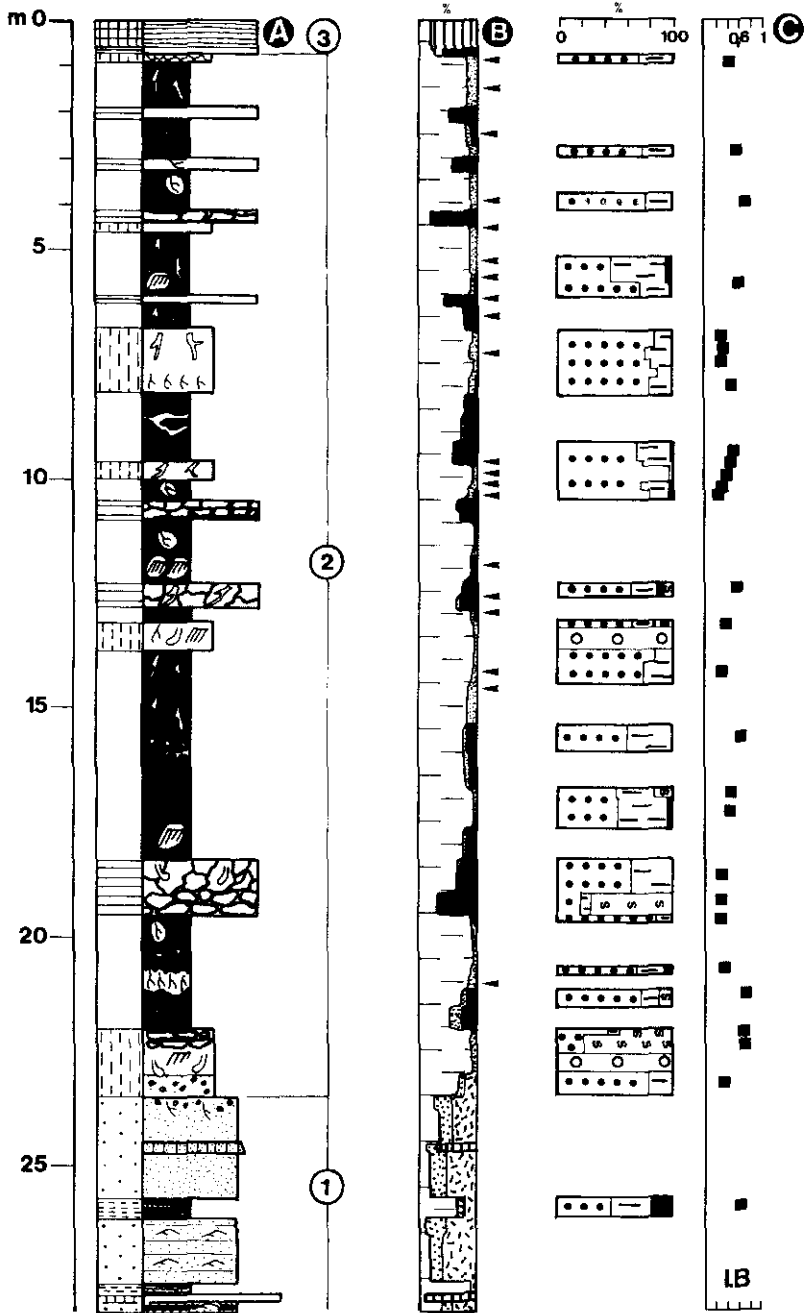
Predominan los términos laminados grises oscuros, con intercalaciones finas en planos de laminares o lenticulas arenosas en los niveles más potentes. Puntualmente, en niveles masivos, se han detectado pseudomorfos de yeso lenticular calcitizados.

Mineralógicamente predominan los filosilicatos, con feldespatos subordinados y escasa proporción de cuarzo y calcita. El estudio de la fracción arcilla pone de manifiesto una asociación constituida por esmectita e illita como constituyentes principales y, en menor proporción, caolinita. El espaciado d060 muestra reflexiones correspondientes a términos di y trioctaédricos (1,49-1,52 Å) (Fig. 3.1)

##### Carbonatos

Se presentan con geometría tabular intercalados en las lutitas, con tonos grises a negros y aspecto heterogéneo de masivo a laminado.

El estudio petrográfico muestra carbonatos con materia orgánica y clas-



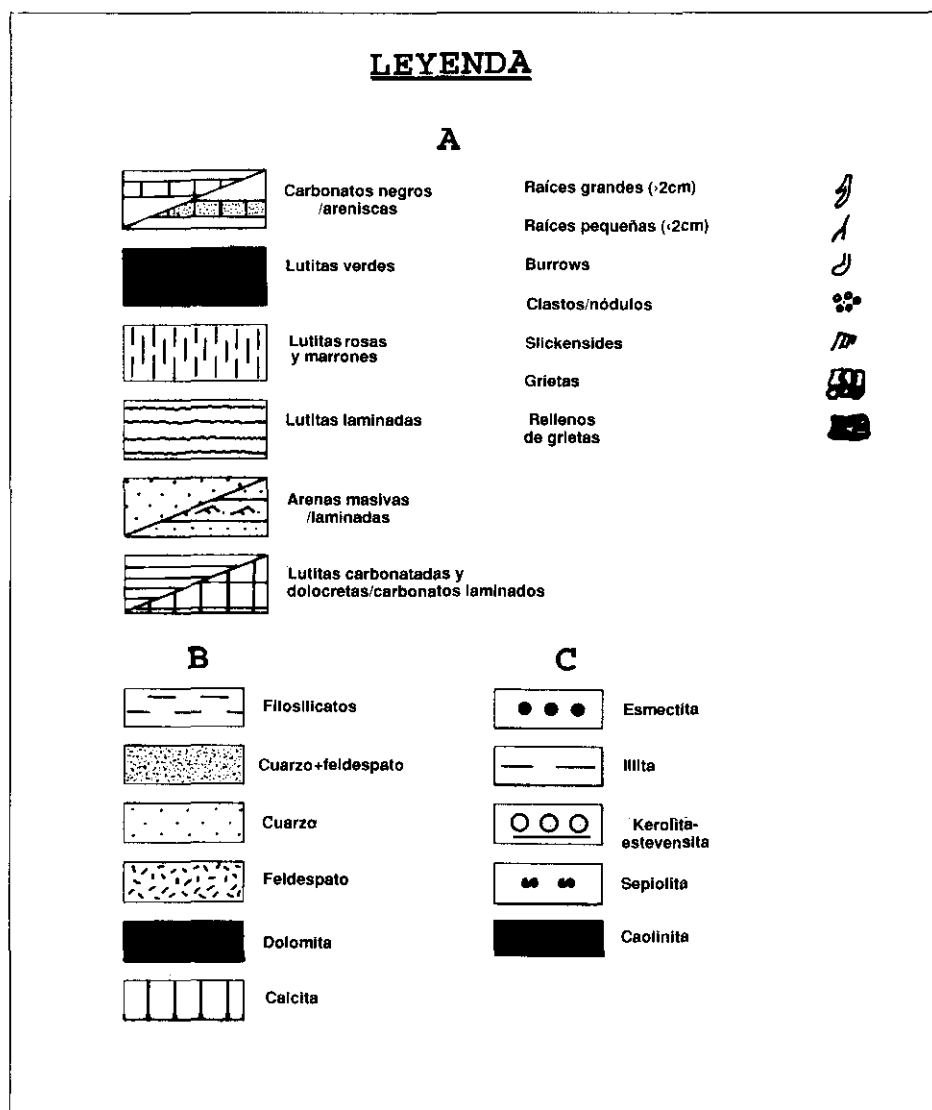


Fig. 2.—Litofacies y mineralogía. A) Columna litológica: 1) Unidad Detrítica. 2) Unidad Magnésica. 3) Unidad Carbonática. B) Mineralogía global (las flechas indican ceolitas). C) Mineralogía de la arcilla e índices de Biscaye (I.B.).

Fig. 2. Lithofacies and mineralogy. A) Lithological section. 1) Detrital Unit. 2) Magnesium Unit. 3) Carbonate Unit B) Bulk mineralogy (arrows indicate zeolites). C) Clay mineralogy and Biscaye index (I.B.)

tos de arcilla en proporción variable, destacando la existencia de mosaicos de carbonato fibrorradales y a techo de bioturbación.

Mineralógicamente están constituidos por calcita como componente principal con filosilicatos subordinados y baja proporción de cuarzo y feldespatos.

### *Unidad Magnésica*

#### 1) Lutitas verdes

De aspecto masivo presentan tonos variables que van de verde grisáceo a azulado, ocasionalmente híbridas en la proximidad a niveles de la litofacies de lutitas marrón-rosáceas. A veces, muestran rasgos de desecación, con desarrollo de brechas y compacidad muy variable según el grado de cementación arcillosa. Con frecuencia se observan orientaciones de arcillas y tinciones de manganeso en «slickensides», la bioturbación es en general abundante, fundamentalmente de raíces que presentan trazas subverticales de diverso tamaño, tanto en moldes como rellenas de agregados peletoidales rosáceos.

Las lutitas verdes se presentan al microscopio como un material fino anisótropo en el que con frecuencia se observan arcillas orientadas con fábricas bimasépicas y esquelsépicas (Brewer, 1976). El desarrollo de la pedalidad y de grietas de desecación es variable, a veces con rellenos de cementos arcillosos, asimismo la bioturbación es importante tanto de «burrows» como de raíces. Se han observado ceolitas en moldes de raíces y grietas, con tamaños que oscilan entre 130-260  $\mu\text{m}$ .

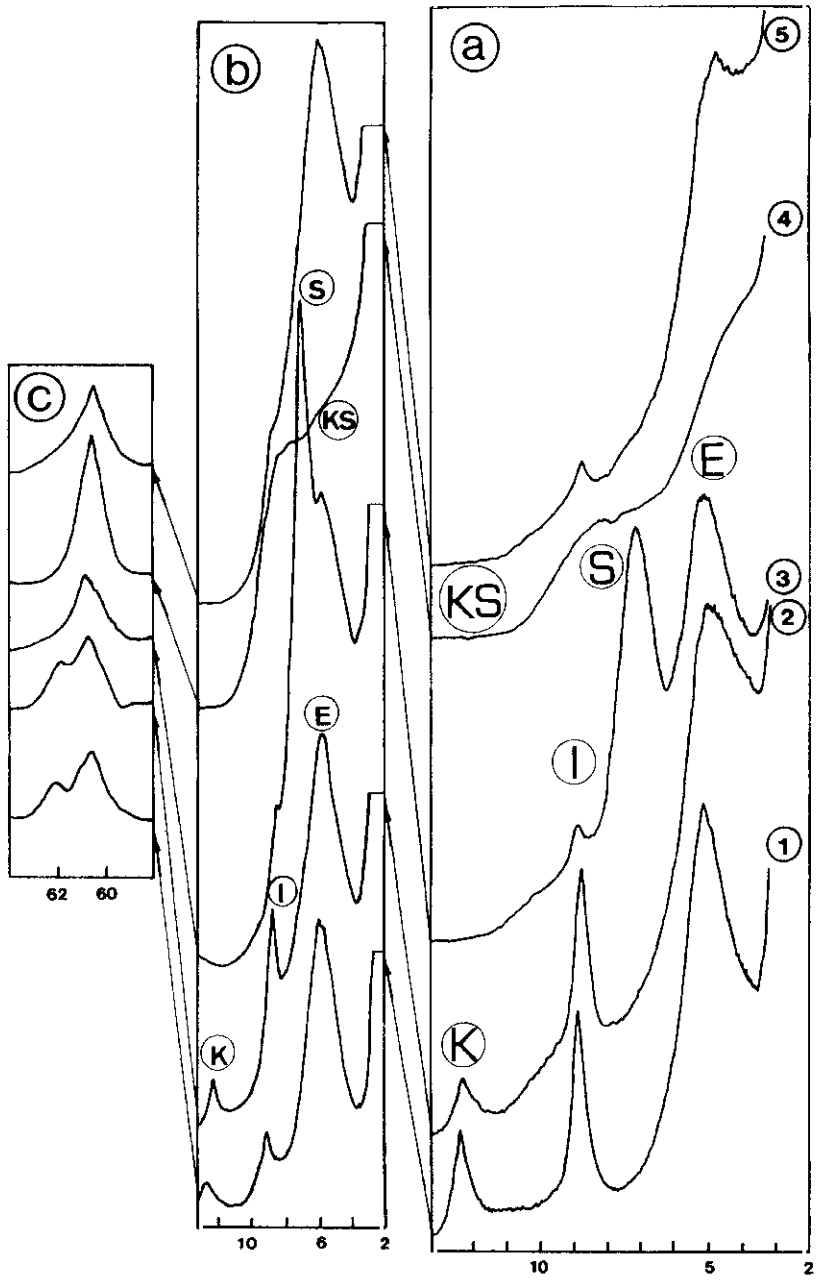
Mineralógicamente, presentan elevados contenidos en filosilicatos y baja proporción en cuarzo y feldespato. En algunos niveles se detectan dolomita e indicios de calcita magnesiana (HMC). En la mineralogía de la arcilla predo-

---

Fig. 3.—Diagramas de D.R.X. de la fracción arcilla (<2 $\mu\text{m}$ ) representativos de las litofacies lutíticas estudiadas. a) Agregados orientados de muestras saturadas en  $\text{Mg}^{2+}$  y glicoladas. b) Agregados orientados de muestras saturadas en  $\text{Mg}^{2+}$ . c) Polvo desorientado mostrando la región correspondiente a d060. Unidad Detrítica: (1) lutitas verde grisáceas. Unidad Magnésica: (2) lutitas verdes. (3) Lutitas brechoides sepiolíticas. (4) y (5) Lutitas rosas. (I. illita; E. esmectita; K. caolinita; S. sepiolita; K-S. kerolita-estevensita).

Fig. 3.—Representative X.R.D. patterns from clay fraction. (<2 $\mu\text{m}$ ) of the lutite lithofacies studied. a) Oriented aggregates of glycolated  $\text{Mg}^{2+}$  saturated samples. b) Oriented aggregates of  $\text{Mg}^{2+}$  saturated samples. c) Randomly oriented powder showing the d060 region. Detrital Unit: (1) Greenish grey lutites. Magnesium Unit: (2) Green lutites. (3) Sepiolitic brecciated lutites. (4) and (5) Pink lutites. (I: illite. E: smectite. K: kaolinite. S: sepiolite. K-S: kerolite-stevensite).





mina la esmectita con illita subordinada y escaso contenido en caolinita. El d060 pone de manifiesto un predominio de los componentes trioctaédricos con reflexiones a 1,52 Å pero que, en general, suelen ir acompañados de una reflexión a 1,49-1,50 Å que indica fases dioctaédricas, a veces formando bandas en las que es difícil establecer el predominio. (Figura 3.2)

## 2) Lutitas carbonatadas/dolocretas

Está constituida esta litofacies por lutitas masivas verdes oscuras a blanquizcas con diverso grado de carbonatación dolomicrítica. Con frecuencia se detectan rasgos de desecación, con desarrollo de fisuras planares o curvas en todas direcciones y, de forma puntual, perforaciones de raíces y estriotúbulos. En los niveles más oscuros es de destacar la existencia en grietas de rellenos rosáceos, constituidos por intraclastos redondeados de tamaño 0.12-0.25 mm. Asociadas a la porosidad secundaria se han observado ceolitas.

Las dolocretas presentan diversos estadios de evolución, con desarrollo variable de texturas intraclásticas y de concreciones que incluyen restos de arcillas, a menudo con fábrica isotrópica y ópalo. Muestran bioturbación (raíces, estriotúbulos) e intensa fisuración que puede estar rellena por cementos arcillosos. Se han identificado ceolitas que se disponen en grietas, moldes de raíces parcial o totalmente cerrados («crystal tubes» Brewer 1976), y entre agregados granulares que rellenan perforaciones. Asociados a los niveles con mayor contenido en dolomita se han identificado cristales de sulfatos (yeso, baritina) de pequeño tamaño (200 µm), en nódulos o cementando poros donde parecen englobar a las ceolitas.

Mineralógicamente, se observa predominio de filosilicatos o de dolomita, según consideremos las lutitas carbonatadas o las dolocretas, con porcentajes de cuarzo y feldespatos bajos. La asociación de minerales de la arcilla presenta como predominante esmectita de baja cristalinidad (índice de Biscaye (IB)=0,4), con illita subordinada, escasa caolinita y esporádicamente sepiolita.

## 3) Lutitas marrón-rosáceas y transicionales

Está constituida por materiales de aspecto masivo a terroso, con frecuentes morfologías redondeadas afectadas en diverso grado por cementos arcillosos, que pueden ser predominantes, confiriendo al material aspecto rugoso y alta compacidad. Presentan bioturbación de raíces milimétricas a centimétricas, con rellenos ferruginosos, «slickensides» con tinciones de manganeso y, ocasionalmente, rasgos de desecación con desarrollo de morfologías que quedan incluidas en el nivel suprayacente. En el contacto con otras litofacies se

observan tonos híbridos dando lugar a niveles con características intermedias que se incluyen aquí como lutitas transicionales.

Petrográficamente muestran aspecto isótropo, frecuentes texturas intracústicas incluyendo morfologías subredondeadas (glébulas) con aureolas de arcillas birrefringentes (fábrica esqueléptica) y cementación arcillosa en grado variable. Los fenómenos de bioturbación pueden ser muy intensos, con desarrollo de porosidades móldicas e intergranulares. En éstas y en fisuras se han detectado ceolitas con tamaños entre 260-520  $\mu\text{m}$ . De forma puntual se han observado fenómenos de carbonatación (cementación y reemplazamiento) con desarrollo de cristales de calcita fibrorradiales o en mosaicos esparíticos, observándose que estos últimos pueden reemplazar a los cristales de ceolitas cuando rellenan porosidades.

Mineralógicamente, predominan los filosilicatos con baja proporción de cuarzo y feldspatos y en muestras puntuales se detectan dolomita y calcita. Entre los minerales de la arcilla predomina la esmectita con illita muy subordinada e indicios de caolinita. Destaca la presencia de interestratificados irregulares kerolita-estevensita y de sepiolita que en algunos niveles son predominantes. El espaciado d060 pone de manifiesto componentes trioctaédricos con reflexión aguda a 1.52  $\text{\AA}$  característica de kerolita/estevensita. (Figs 3.3, 3.4 y 3.5).

### *Unidad Carbonática*

Esta unidad pobremente representada en la sección litológica estudiada está constituida por carbonatos laminados de tono blanco grisáceo. El estudio petrográfico pone de manifiesto el carácter dolomicroesparítico del nivel basal, con fisuras subhorizontales donde se detectan rellenos arcillosos y mosaicos en empalizada de calcita fibrosa que se dispone perpendicularmente. Así mismo, es reseñable la existencia de cementos esparíticos en perforaciones que cortan la laminación y de nódulos milimétricos de chert. En la parte superior se pasa a carbonatos constituidos por morfologías lenticulares de pequeño tamaño (<200  $\mu\text{m}$ ) y composición calcítica, con tinciones ferruginosas en planos y presencia de terrígenos dispersos. El estudio por DRX confirma la composición de los carbonatos.

### GEOQUÍMICA

El estudio geoquímico se ha realizado en 24 muestras seleccionadas de lutitas verdes, lutitas marrón-rosáceas y lutitas transicionales.

En la tabla 1 se presentan los contenidos en elementos mayores, menores y algunos de los trazas más representativos para una selección de muestras de las diferentes litofacies.

Muestra	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	K <sub>2</sub> O	MgO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ppc	Rb	F
1	49.26	15.67	5.83	0.61	0.71	0.07	3.32	9.87	0.65	0.11	13.90	189	2740
2	51.88	18.05	6.28	0.72	0.87	0.07	3.76	4.67	0.86	0.08	12.76	216	1835
3	49.26	16.26	6.46	0.41	0.76	0.07	3.51	8.65	0.38	0.08	14.16	203	2040
4	41.67	8.02	3.30	5.80	0.38	0.05	1.78	16.39	0.15	0.06	22.40	110	2975
5	48.18	10.84	4.45	0.58	0.53	0.06	2.14	15.23	0.28	0.10	17.60	139	2785
6	55.34	1.32	0.50	0.25	0.06	0.03	0.27	27.98	0.01	0.02	14.22	19	6285
7	51.36	2.94	1.43	0.25	0.15	0.02	0.71	22.69	0.01	0.02	20.43	47	5205
8	50.11	6.10	2.33	0.34	0.29	0.04	1.24	20.52	0.09	0.06	18.88	81	3520
9	52.61	2.95	0.80	0.30	0.18	0.03	0.68	23.95	0.11	0.01	18.40	38	2745

Tabla 1.—Análisis químicos representativos de litofacies\*. Unidad Detrítica: (1) litofacies lutítica. (2) litofacies arenosa. Unidad Magnésica: (3) lutita verde. (4) Lutita verde carbonatada. (5) Lutita verde con arcillas rosas en planos. (6) Lutita rosa masiva. (7) Lutita brechoide sepiolítica. (8) Lutita transicional. (9) Lutita marrón bioturbada.

\* Oxidos en %, Rb y F en ppm.

Table 1.—Chemical analysis, representative of lithofacies (oxids in %, Rb and F in ppm). Detrital Unit (1) lutitic lithofacies, (2) sandy lithofacies. Magnesian Unit: (3) green lutite, (4) carbonatic green-lutites, (5) green lutites with pink clays, (6) massive pink-lutite, (7) brecciated sepiolitic lutite, (8) transitional lutite, (9) burrowed brown lutite.

En las tabla 2 se muestra una relación de los parámetros estadísticos mas representativos. El mayor coeficiente de variación corresponde al calcio (135.99%) y es el reflejo de los procesos de carbonatación que afectan a algunas de las muestras estudiadas. El bario, con un coeficiente próximo al 95%, presenta en dos de las muestras valores que casi alcanzan el umbral estadístico  $\bar{x}+3s$ , lo que corrobora la presencia de baritina. En el caso del sodio el alto valor del coeficiente de variación se debe a las mayores concentraciones que presentan las muestras de la Unidad Detrítica en este elemento. En el resto de elementos las desviaciones típicas no suelen superar a la mitad del valor de la media aritmética.

### Análisis multivariante

El análisis multivariante se ha iniciado con un estudio de correlación entre los elementos analizados. Como parámetro de correlación se ha elegido el coeficiente de correlación lineal de Pearson ( $r$ ). Teniendo en cuenta el número de muestras analizadas se puede considerar que hay correlación significa-

Elementos mayores y menores				
	$\bar{x}$ (%)	s	C.V.(%)	Rango(%)
SiO <sub>2</sub>	49.60	2.67	5.38	41.67-55.34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.72	4.78	54.79	1.32-18.05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.34	1.85	55.41	0.50- 6.46
CaO	0.96	1.30	135.99	0.25- 5.80
TiO <sub>2</sub>	0.41	0.21	51.19	0.06- 0.87
MnO	0.04	0.01	38.89	0.02- 0.07
K <sub>2</sub> O	1.91	1.11	58.44	0.27- 3.84
MgO	17.13	6.02	35.13	4.67-27.98
Na <sub>2</sub> O	0.22	0.20	90.12	0.01- 0.86
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.07	0.05	68.13	0.01- 0.20
ppc	17.60	2.23	12.68	12.76-22.40
Elementos traza				
	$\bar{x}$ (ppm)	s	C.V.(%)	Rango(ppm)
Li	255.0	35.65	13.98	197 - 323
F	3253.40	1057.13	32.49	1415 -6285
Rb	112.38	58.25	51.83	19 - 216
Sr	149.67	52.56	35.11	76 - 317
Zr	97.33	42.29	43.44	40 - 247
Ba	160.96	152.20	94.56	15 - 614
Cr	27.87	8.71	31.24	16 - 52
V	74.54	18.45	24.76	46 - 143
Y	11.77	6.97	59.20	0.5- 29
Zn	51.96	26.46	50.92	10 - 109
La	19.46	10.95	56.28	3 - 45
Nb	15.29	0.73	23.42	9 - 21
Sc	7.62	4.22	55.32	0.5- 14

Tabla 2.—Parámetros estadísticos más representativos.

 $\bar{x}$  Media aritmética. s: Desviación típica. C.V.: Coeficiente de variación.

 Table 2.—Significant statistic parameters.  $\bar{x}$ : Average. s: Std. deviation. C.V.: Coeff. of var.

tiva entre dos elementos, para  $p=0.01$ , con  $r>0.49$ . Aprovechando el antagonismo geoquímico que presentan aluminio y magnesio ( $r=-0.99$ ), se ha representado gráficamente el coeficiente de correlación que presenta cada elemento frente a estos dos (Fig. 4).

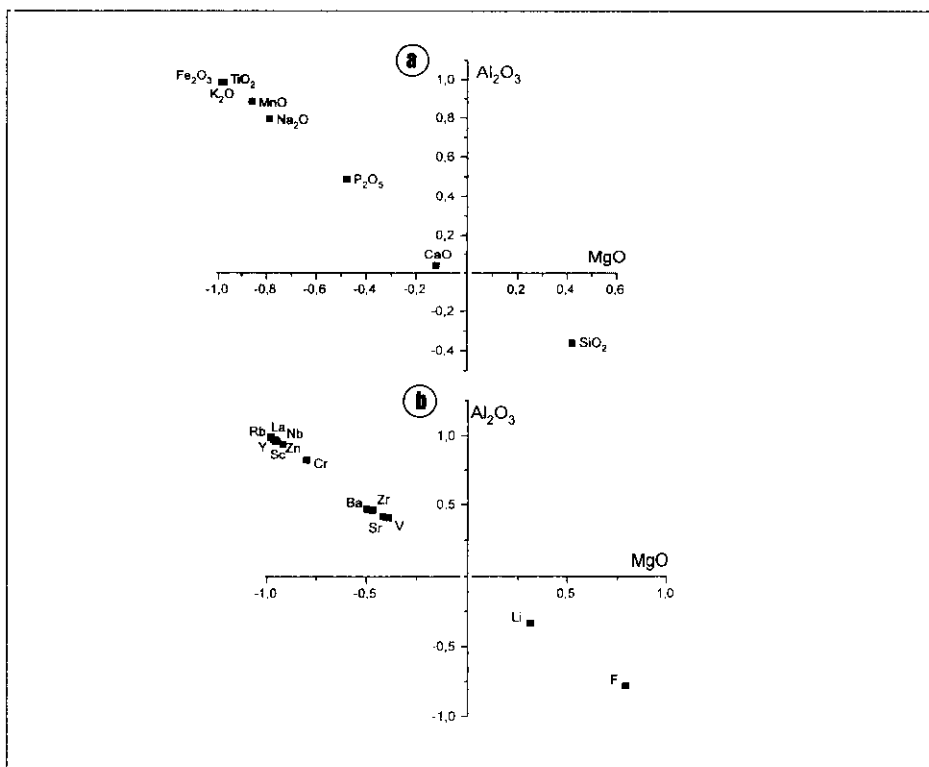


Fig. 4.—Representaciones gráficas de valores estadísticos. a) Diagrama elaborado usando coeficientes de correlación de los elementos mayores y menores frente a MgO y  $Al_2O_3$ . b) Diagrama elaborado usando coeficientes de correlación de los elementos traza frente a MgO y  $Al_2O_3$ .  
Fig. 4.—Statistical plots. a) Diagram elaborated using correlation coefficients of major and minor elements coupled to  $Al_2O_3$  and MgO. b) Diagram elaborated using correlation coefficients of trace elements coupled to  $Al_2O_3$  and MgO.

Considerando los elementos mayores, son destacables las altas correlaciones positivas ( $r = 0.98-0.99$ ) que presentan  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$  y  $K_2O$  entre sí. Los óxidos  $MnO$  y  $Na_2O$  también se correlacionan significativamente de forma positiva con el grupo antes citado. Todos ellos se caracterizan por presentar una excelente correlación negativa con el MgO.

En el caso de los elementos traza, el grupo formado por Rb, Nb, Y, La, Sc, Zn y Cr se correlaciona de forma positiva, con valores altos del coeficiente, con el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y los elementos mayores a él asociados. El bario no presenta un coeficiente de correlación elevado con el grupo del aluminio debido al alto valor que tiene en dos de las muestras. Exceptuando ambas, las restantes, según el diagrama de nube de puntos, indican una correlación positiva aceptable con el grupo del aluminio. El magnesio aparece correlacionado positivamente con el flúor, y ambos muestran correlación negativa con todos los elementos asociados al aluminio. La distribución en la vertical de  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , Sr y Ba se muestran en la Fig. 5.

### *Análisis factorial*

El análisis factorial se ha realizado, para elementos mayores y menores, a partir de la matriz de varianzas-covarianzas. Se han obtenido un total de tres factores que explican en conjunto el 99.7% de la varianza total. El factor principal (F1) explica el 89.0%, el segundo el 10.0% y el tercero el 0.7%. En la figura 6a se puede ver gráficamente la correlación que existe entre los elementos mayores y menores y los dos factores principales (F1 y F2). El factor F1 se correlaciona positivamente con el aluminio y todos los elementos vinculados a él, con el magnesio está correlacionado negativamente. El factor F2 presenta buena correlación positiva con la sílice y negativa con el calcio.

En la proyección de las muestras analizadas en el plano formado por los factores F1 y F2 (Fig. 6b) las lutitas verdes se separan claramente de las lutitas rosas. La ubicación de las lutitas verdes refleja que son muestras especialmente ricas en elementos asociados a materiales detríticos. Por su parte las lutitas rosas destacan por su posición en el gráfico como muestras especialmente ricas en magnesio. En la parte central del diagrama se sitúan muestras de carácter híbrido o transicional entre los dos tipos citados. La muestra que aparece situada en el extremo negativo del factor F2 debe su posición a los procesos de carbonatación que presenta.

Se ha realizado, también, un análisis factorial con los elementos traza. Los tres factores obtenidos explican el 82.5 % de la varianza total. El principal (F1) el 62.0%, (F2) el 11.3% y el tercero el 9.5%. Las correlaciones de los elementos traza con los dos factores principales se pueden ver gráficamente en la Fig. 7a. Los elementos bien correlacionados positivamente con el factor F1 son los que presentaban una clara vinculación geoquímica con el aluminio, correlacionándose negativamente con el flúor. El factor F2 se correlaciona positivamente con estroncio y circonio y el tercer factor F3 con litio y bario. La proyección de las muestras en el plano formado por los factores F1 y F2 (Fig. 7b) pone de manifiesto que el flúor se concentra especialmente en las lutitas rosas y que las verdes se encuentran enriquecidas en elementos traza asociados a detríticos.

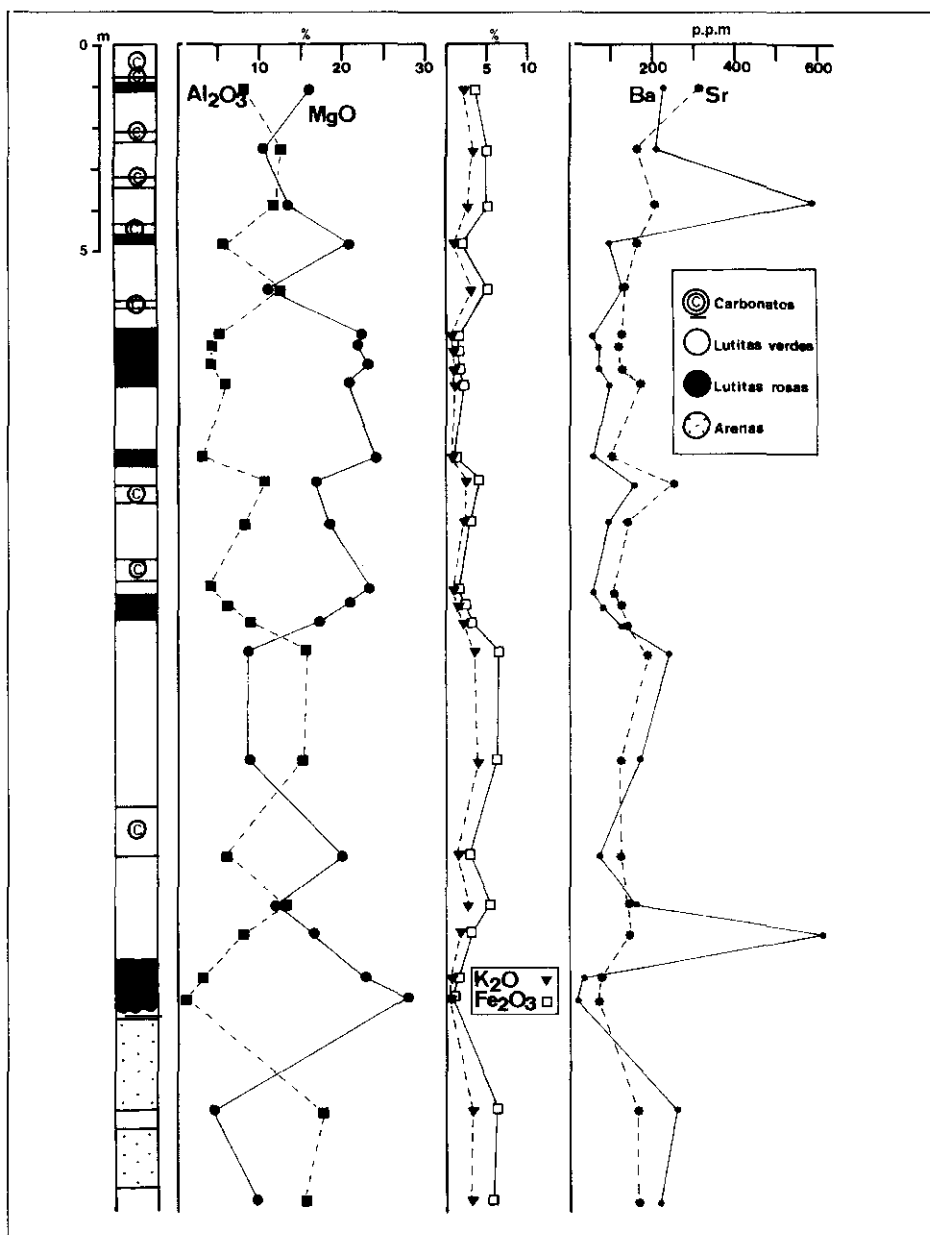


Fig. 5.—Distribución vertical de MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sr y Ba en la columna litológica estudiada.

Fig. 5.—Vertical distribution of MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sr and Ba in the lithological section studied.



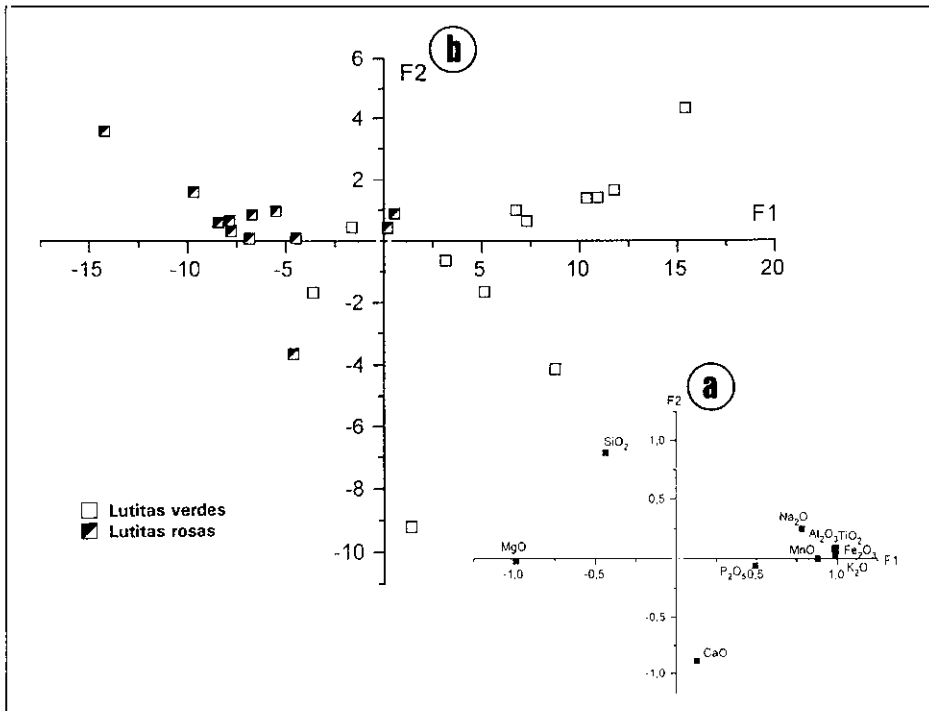


Fig. 6.—Análisis factorial con elementos mayores y menores. a) Representación gráfica de los coeficientes de correlación que presentan los elementos mayores y menores frente a los dos factores principales (F1 y F2). b) Proyección, de forma puntual, de individuos (muestras analizadas) según sus «scores» con F1 y F2 en el espacio formado por los dos factores principales. Fig. 6.—Major and minor elements factor analysis. a) Diagram elaborated using correlation coefficients of major and minor elements coupled to first (F1) and second (F2) principal components. b) Scatter plot of scores (analyzed samples) in the space of first (F1) and second (F2) factors.

## DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES.

### ASPECTOS SEDIMENTOLÓGICOS

Las características de la Unidad Detrítica son similares a las observadas por Lomoschitz, Calvo & Ordoñez (1985), interpretándose como depósitos fluvio-lacustres progradantes con desarrollo de secuencias deltaicas.

Mayor complejidad muestra la Unidad Magnésica, donde el ambiente se interpreta como lacustre salino-alkalino marginal diferenciándose depósitos de llanura lutítica y palustres.

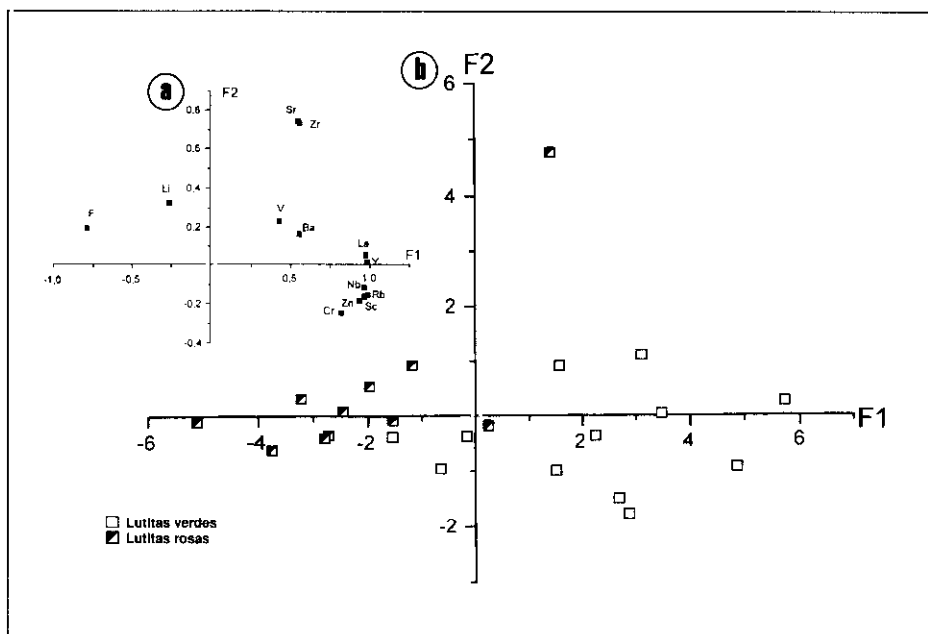


Fig. 7.—Análisis factorial con elementos trazas. a) Representación gráfica de los coeficientes de correlación que presentan los elementos traza frente a los dos factores principales (F1 y F2). b) Proyección, de forma puntual, de individuos (muestras analizadas) según sus «scores» con F1 y F2 en el espacio formado por los dos factores principales.

Fig. 7.—Trace elements factor analysis. a) Diagram elaborated using correlation coefficients of trace elements coupled to first (F1) and second (F2) principal components. b) Scatter plot of scores (analyzed samples) in the space of first (F1) and second (F2) factors.

### *Depósitos de llanura lutítica*

Presentan un buen desarrollo, estando compuestos por litofacias de lutitas verdes con diverso grado de carbonatación. La mineralogía heredada inicial estaría constituida por : filosilicatos (esmeclita dioctaédrica - illita/mica - caolinita) + cuarzo + feldespatos + minerales pesados. La interacción de estos depósitos con aguas alcalinas cargadas en magnesio sería reponsible de la formación autigénica de esmeclitas trioctaédricas de tipo saponita. Este agua podría ser el resultado de la concentración por bombeo evaporítico de fluidos intersticiales en los que la precipitación de carbonato cálcico daría lugar a un incremento de la salinidad y del pH (Eugster & Surdam-1973). El filosilicato 2:1 sería el resultado de la transformación de fases aluminicas heredadas y neoformación durante la diagénesis temprana en un medio rico en magnesio (Pozo *et al.*, 1992 y 1993).

El carácter heredado original de esta litofacies se manifiesta por la presencia de illita-mica, caolinita y terrígenos en proporción variable, procedentes de aportes de abanicos aluviales con área fuente en el Sistema Central.

### *Depósitos palustres*

En las facies palustres constituidas por lutitas marrón-rosáceas el hecho mineralógico más relevante es la presencia de esmectitas de muy baja cristalinidad con  $d_{060}$  muy nítido y agudo a 1,52 Å, característico de estevensita y del interstratificado kerolita-estevensita. Se originarían por neoformación en un medio salino-alcálico con elevada actividad de magnesio y sílice, en el que se desarrollan, a partir de geles, morfologías coliformes subredondeadas asociadas frecuentemente a intraclastos (deseccación y removilización) (Pozo & Casas 1995).

La emersión de los depósitos anteriormente mencionados trae como consecuencia el desarrollo de paleosuelos. La existencia de rasgos edáficos (bioturbación de raíces, nodulización, pedalidad, orientación de arcillas, carbonatación) junto al contenido en arcillas hinchables y abundancia de «slickensides» permiten clasificarlos como paleovertisoles (Mack, James & Monger, 1993). El magnesio liberado por la inestabilización de las arcillas magnésicas en etapas húmedas sería responsable del desarrollo en condiciones de aridez de las dolocretas ligadas a estos paleosuelos. Cuando el magnesio es retirado del medio tiene lugar la formación de ceolitas (heulandita-clinoptilolita) y de baritina (Pozo *et al.*, 1995 a), en relación con el desarrollo de paleosuelos alcalinos donde el pH puede alcanzar valores entre 8,5 y 9 (Retallack, 1990).

La presencia de sepiolita se interpreta como resultado, en condiciones de menor salinidad, de procesos de disolución-precipitación a expensas de las arcillas magnésicas previamente formadas (Martín de Vidales *et al.* 1988).

La repetición de secuencias de somerización constituidas por : lutitas verdes / lutitas rosáceas-marrones o lutitas verdes / lutitas verdes carbonatadas / dolocretas, pone de manifiesto una ciclicidad que se interpreta como consecuencia de fases expansivas y retractivas del nivel de base lacustre de carácter estacional. La existencia de frecuentes rasgos de emersión sugiere períodos de aridez prolongados que justifican el desarrollo de paleovertisoles y dolocretas, así como la mineralogía autigénica asociada. De estos resultados se infieren condiciones paleoclimáticas semiáridas que corroboran las interpretaciones paleoambientales para la Unidad intermedia obtenidas en el estudio de micromamíferos (López Martínez, Sesé & Herráez, 1987).

La Unidad Carbonática sugiere una fase expansiva lacustre, con aguas más diluidas (endulzamiento) que justifiquen los procesos de dedolomitización y predominio de las facies calcáreas, como las observadas en la zona de Esquivias-Seseña, donde este cambio en la hidroquímica se ha constatado mediante análisis isotópico y mineralógico por Bellanca *et al.*, (1992).

%	PINTO		ESQUIVIAS	
	Fac. verde	Fac. rosa	Fac. verde	Fac. rosa
SiO <sub>2</sub>	48.19	51.02	49.63	52.07
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.52	5.03	9.48	3.40
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.59	1.84	3.78	1.25
CaO	1.43	0.62	0.70	0.41
TiO <sub>2</sub>	0.53	0.26	0.45	0.18
MnO	0.05	0.03	0.06	0.10
K <sub>2</sub> O	2.62	1.05	1.91	0.69
MgO	13.57	21.73	17.39	24.60
Na <sub>2</sub> O	0.23	0.12	0.36	0.24
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.08	0.05	0.06	0.04
ppm				
F	2597	3962	2789	4730
Li	255	263	201	250
Rb	150	73	127	38
Y	15	7	16	6
Zn	70	32	79	36

Tabla 3.—Comparación de análisis químicos promedio en los sectores de Pinto y Esquivias.

Table 3.—Comparison between the average values of the chemical analysis in the Pinto and Esquivias sectors

#### INTERPRETACIÓN GEOQUÍMICA

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto el antagonismo geoquímico existente entre el MgO y el conjunto formado por Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, MnO, Na<sub>2</sub>O, Rb, La, Y, Sc, Nb, Zn, Cr y Ba. Esta asociación es particularmente representativa de materiales detríticos, aunque algunos elementos también sean típicos de procesos de disolución.

Componentes como Na<sub>2</sub>O, MnO o el mismo Ba, que no presentan correlación con el grupo del aluminio en otras zonas estudiadas de la cuenca (Pozo *et al.* 1995b), sí se vinculan a los elementos asociados a materiales detríticos en Pinto. Esta zona, más próxima al área fuente que las otras estudiadas,

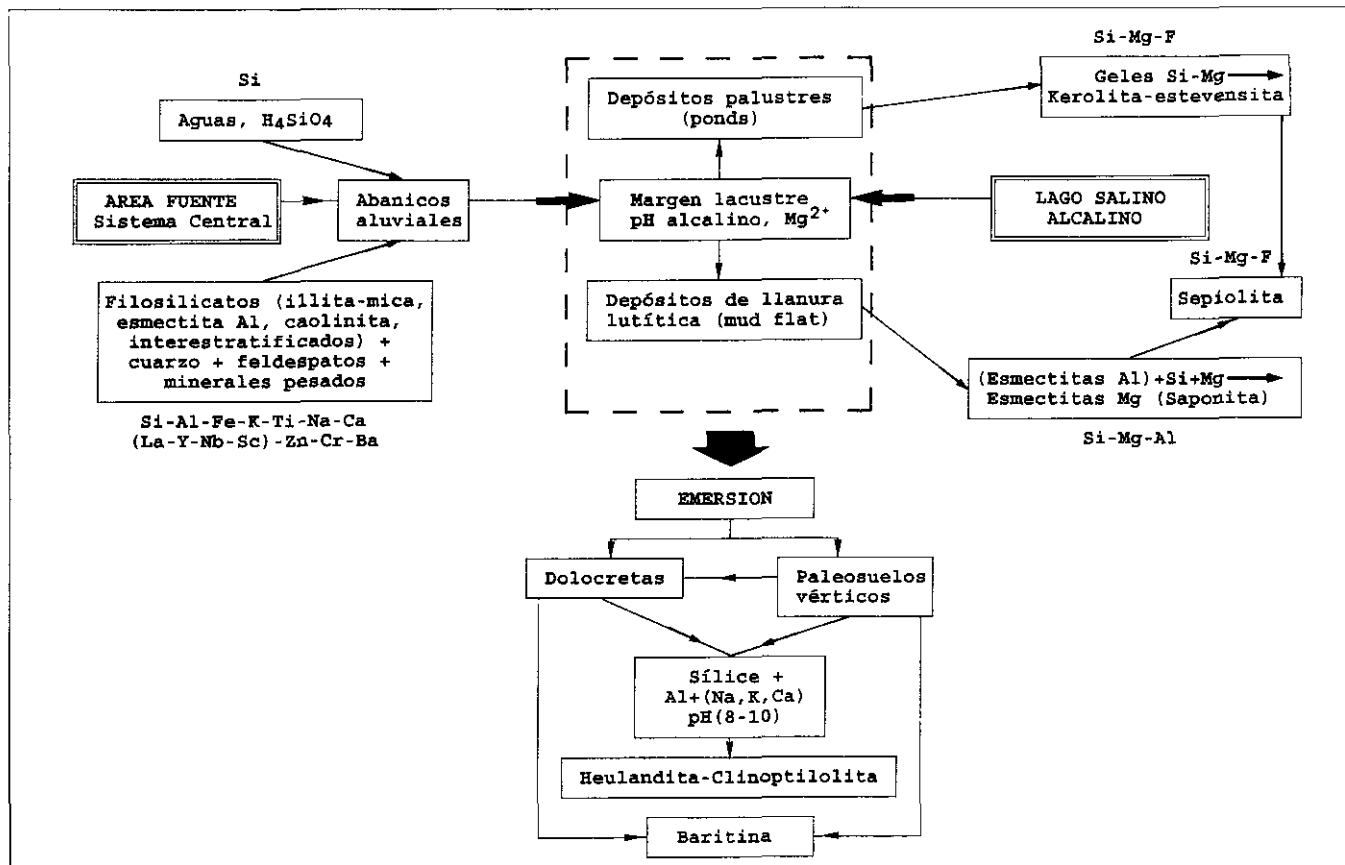


Fig. 8.—Modelo mineralogénico, quimismo y ambientes sedimentarios.  
 Fig. 8.—Mineralogenic model, chemistry and sedimentary environments.

hace que elementos que pueden participar en procesos de disolución, y que también pueden estar vinculados a fases de minerales detríticos, sean preponderantes y que, por tanto, estén más fuertemente asociados al grupo encabezado por el  $Al_2O_3$ .

El hecho de que no haya correlaciones positivas entre magnesio y litio se puede deber a la preferencia de este último elemento por situarse en posición interlamilar, más que a ser geoquímicamente admitido en minerales magnésicos.

Las mayores concentraciones de magnesio, flúor y sílice se dan en las lutitas rosas. Este hecho, junto con el empobrecimiento de estos niveles en elementos asociados a la fracción detrítica, indica una génesis de las arcillas magnésicas independiente de las lutitas verdes.

La ciclicidad geoquímica observada confirma la interpretación sedimentológica de que las alternancias de lutitas verdes y lutitas rosas reflejan fluctuaciones del margen lacustre. Comparativamente, en el área de Pinto los materiales tienen un carácter más detrítico que en Esquivias, tal y como se muestra en la tabla 3, lo que sugiere una zonación geoquímica que justificaría el mejor desarrollo y pureza de los depósitos de Esquivias, donde además la presencia de kerolita-estevensita adquiere una mayor relevancia (Pozo *et al.*, 1995 b).

El motivo de estas diferencias puede deberse tanto a aspectos paleogeográficos (mayor proximidad de Pinto respecto del área fuente y zona de llanura lutítica más externa) como a distinto grado de actuación de los procesos diagénéticos tempranos relacionados con la hidroquímica del medio. De forma esquemática se recoge en la figura 8 el modelo mineralogénico inferido y su contexto sedimentario.

Los resultados ponen en evidencia la complejidad de los procesos actuantes en depósitos lacustres marginales con episodios palustres, en los que adquiere relevancia la somerización, con desarrollo de carbonatación, desecación, bioturbación y retrabajamiento de los intraclastos formados. Mineralógicamente es de destacar en este contexto sedimentario el papel de los procesos penecontemporáneos y diagenéticos tempranos en la formación de la dolomita, de las arcillas magnésicas y de las ceolitas, lo que permite establecer un modelo de secuencia sedimento-mineralógica en ambientes semiáridos con una hidroquímica rica en sílice y magnesio.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo forma parte del Proyecto de Investigación PB91-0023, financiado por la D.G.I.C.Y.T.

Queremos agradecer a D. Juan Manuel Teodoro de Minas de Gador S.A (Grupo Laporte) las facilidades dadas en el muestreo del sondeo estudiado. Así mismo deseamos expresar nuestro agradecimiento a los dos revisores de la revista Cuadernos de Geología Ibérica por su valioso trabajo, que ha redundado en una mejora sustancial del manuscrito.

## REFERENCIAS

- ALBERDI, M. T., HOYOS, M., JUNCO, F., LÓPEZ MARTÍNEZ, N., MORALES, J., y SORIA, D. (1984): «Biostratigraphy and sedimentary evolution of continental Neogene in the Madrid area», *Paleobio. Continent*, 14, 47-68.
- BARAHONA, E. (1974): «Arcillas de ladrillería de la Provincia de Granada: Evaluación de algunos Ensayos de Materias Primas», *Tesis Doctoral, Univ. Granada*, 309 pp.
- BELLANCA, A., CALVO, J. P., CENSI, P., NERI, R. y POZO, M. (1992): «Recognition of lake-level changes in Miocene lacustrine units, Madrid Basin, Spain. Evidence from facies analysis, isotope geochemistry and clay mineralogy», *Sedimentary Geol.*, 76, 135-153.
- BREWSTER, R. (1976): *Fabric and Mineral Analysis of Soils*, R. E. Krieger Publ. Co., Huntington, Nueva York, 482 pp.
- DESPIRAIRES, A. (1983): «Relation entre le parametre b des smectites et leur contenu en fer et magnesium. Application a l'étude des sediments», *Clay Miner.*, 18, 165-175.
- EUGSTER, H. P. y SURDAM, R. C. (1973): «Depositional environment of the Green River Formation of Wyoming: a preliminary report», *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 84, 1115-1120.
- LÓPEZ MARTÍNEZ, M., SESE, C. y HERRÁEZ, E. (1987): «Los yacimientos de micromamíferos del área de Madrid», *Bol. Geol. Min.*, 98, 17-34.
- LOMOSCHITZ, A., CALVO, J. P. y ORDÓÑEZ, S. (1985): «Sedimentología de las facies detríticas de la unidad intermedia del Mioceno al sur y este de Madrid», *Estudios Geol.*, 41, 343-358.
- MACK, G. H., JAMES, W. C. y MONGER, H. C. (1993): «Classification of paleosols», *Geol. Surv. of Amer. Bull.*, 105, 129-136.
- MARTÍN DE VIDALES, J. L., POZO, M., MEDINA, J. M. y LEGUEY, S. (1988): «Formación de sepiolita-paligoriskita en litofacies lútfico-carbonáticas en el sector de Borox-Esquívias (Cuena de Madrid)», *Estudios Geol.*, 44, 7-18.
- POZO, M., ALIA, J. M., GARCÍA NAVARRO, F. y RULL, F. (1991): «Kerolite-stevensite mixed-layers from the Madrid Basin, Central Spain», *Clay Miner.*, 26, 329-342.
- ORDÓÑEZ, S., CALVO, J. P., GARCÍA DEL CURA, M. A., ALONSO, A. M. y HOYOS, M. (1991): «Sedimentology of sodium sulphate deposits and special clays in lacustrine sequences of the tertiary Madrid Basin (Spain)», *I.A.S. Spec. Publ.*, 13, 37-53.
- POZO, M., CASAS, J., MORENO, A. y MEDINA, J. A. (1992): «Origin of sedimentary magnesium bentonites in marginal lacustrine deposits (Madrid Basin, Spain)», *Miner. Petrol. Acta*, 35-A, 45-54.
- CASAS, J., MORENO, A. y MARTÍN RUBÍ, J. A. (1993): «Mineralogy and geochemistry of sedimentary bentonites related to alluvial fan arkosic facies (Neogene Madrid Basin, Spain)», *Chem. Geol.*, 107, 457-461.
- CASAS, J., MORENO, A. y MARTÍN RUBÍ, J. A. (1994a): «Mineralogy and geochemistry of lacustrine facies with magnesium clays (kerolite-stevensite) in the Madrid basin miocene (Spain)», *Abstracts del 16th. General Meeting of the I.M.A.*, Pisa, Italia, 335-336.
- CASAS, J. y MORENO, A. (1994b): «Sedimentology and mineralogy of lacustrine facies with magnesium clays (kerolite-stevensite, stevensite, sepiolite) in the Madrid Basin Miocene (Spain)», *Abstracts de la Reunión I.A.S. Ischia 94*, 335-336.
- y CASAS, J. (1995): «Distribución y caracterización de litofacies en el yacimiento de

- arcillas magnésicas de Esquivias (Neógeno de la Cuenca de Madrid)», *Boletín Geol. y Min.*, 106-3, 265-282.
- CASAS, J., MEDINA, J. A., MORENO, A. y MARTÍN RUBÍ, J. A. (1995 a): «Mineralogénesis de ceolitas en facies lacustres-palustres con arcillas magnésicas de la Cuenca de Madrid», *Bol. Soc. Esp. Mineralogía*, 18-2, 7-8.
- MORENO, A., CASAS, J. y MARTÍN RUBÍ, J. A. (1995 b): «Estudio geoquímico de litofacies con arcillas magnésicas en depósitos lacustres-palustres de la Cuenca de Madrid», *Bol. Soc. Esp. Mineralogía*, 18-2, 9-10.
- RETAILLACK, G. J. (1990): *Soils of the past*, Unwin Hyman, Boston, 520 pp.
- SCHULTZ, L. G. (1964): «Quantitative Interpretation of Mineralogical Composition from X-Ray and Chemical Data for the Pierre Shale», *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper.*, 391C, 31 pp.
- VAN DER MAEKEL, H. W. (1966): «Quantitative analysis of clay minerals and their admixtures», *Contr. Miner. Petrol.*, 12, 96-138.

*Manuscrito recibido: 29 de junio 1995*

*Manuscrito aceptado: 20 diciembre 1995*