

# Estudio geoquímico de perfiles de silcretas en sedimentos arcillosos miocenos de borde de lago (Vicálvaro, Madrid)

M. BUSTILLO<sup>1</sup> y M. A. BUSTILLO<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Petrología y Geoquímica, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid.

<sup>2</sup> Departamento de Geología, Museo Nacional de Ciencias Naturales, C.S.I.C., José Gutiérrez Abascal 2, 28006 Madrid.

**Resumen:** El estudio mineralógico y geoquímico de las secuencias rítmicas silico-arcillosas presentes en sedimentos miocenos de borde de lago, permite conocer los procesos edáficos y diagenéticos primarios que originaron dichas secuencias. El análisis petrológico de los diferentes materiales determina la existencia de una única secuencia tipo (término A -facies de transición - término B) que se repite en la columna. El término A (base) corresponde a niveles de arcillas esmectíticas formadas por sedimentación rápida bajo lámina de agua. El término B es un encostramiento silíceo (ópalo CT y sepiolita fundamentalmente) que se emplaza sobre los niveles arcillosos ya transformados y que se termina de formar en ambiente vadoso. Entre ambos términos aparecen facies de transición de composición mixta. Los contenidos en elementos mayores, menores, traza y tierras raras caracterizan los diferentes términos de la secuencia. La situación de los niveles opalinos en los diagramas  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , en las zonas correspondientes a las silcretas de clima árido, define su ambiente de formación. La composición en elementos traza y tierras raras indica la existencia de cambios diagenéticos en los niveles de arcillas esmectíticas. Las secuencias son analizadas determinando la variación en la proporciones de los elementos móviles frente a los inmóviles (Al, Ti y Zr), definiéndose el factor de cambio de masas. Este análisis indica que las silcretas resultantes se enriquecieron en  $\text{SiO}_2$ , MgO, y, en menor cantidad, Sr y Ba. Dichas soluciones causaron la génesis de las silcretas en un ambiente fisicoquímico que podría considerarse, de acuerdo con las anomalías en Eu y las relaciones La/Y, como oxidante y moderadamente ácido.

**Palabras clave:** Geoquímica, Silcretas, Sepiolita, Opalo CT, Secuencias rítmicas, Sedimentos lacustres miocenos, Cuenca de Madrid.

**Abstract:** The geochemical and mineralogical study of siliceous-argillaceous rhythmic sequences found in Miocene lake shore sediments, allow us to discern the edafic and early diagenetic process which originated these sequences. The petrological analysis of the different rocks determines the existence of only one sequence type (A Unit - Transitional facies - B Unit) which is repeated in the column. The A Units (bases) are mainly mudstones (smectites) formed by rapid sedimentation under a thin layer of water. The B Units (tops) are siliceous duricrust (mainly opal-CT and sepiolite) formed in the mudstones in a vadose environment. Between the A and B Units there are transitional facies of a mixed composition. The composition of major, minor, trace and RBE characterizes the different units of the sequence. The composition of the opaline levels (B Units) in the diagrams  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  and  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  show that they are silcretas formed in an arid environment. The composition of the trace and RBE indicates that the smectites already display chemical diagenetic changes. The sequences are analysed using the immobile element (Al, Ti, Zr) methods, ("mass changes") determining the amount of each mobile element added to or removed from a precursor. The studies of changes of mass suggest that the silcretas are enriched with  $\text{SiO}_2$ , MgO and in lesser amounts with Sr and Ba in relation to the previous rocks. The anomalies of Eu and the La/Y ratios in silcretas indicate that the silicification took place in an oxidizing and moderately acid environment.

**Key words:** Geochemistry, Silcretas, Sepiolite, Opal-CT, Rhythmic sequences, Miocene lacustrine sediments, Madrid Basin.

Bustillo, M. y Bustillo, M. A. (1994): Estudio geoquímico de perfiles de silcretas en sedimentos arcillosos miocenos de borde de lago (Vicálvaro, Madrid). *Rev. Soc. Geol. España*, 7 (3-4): 261-272.

El estudio geoquímico elemental (elementos mayores, menores, trazas y tierras raras) en sedimentos y rocas sedimentarias permite establecer numerosas consideraciones acerca del medio de sedimentación, así como

también sobre las características del ambiente diagenético en el cual los materiales se van transformando. En particular, el estudio de la composición en tierras raras se utiliza cada vez más como indicador químico de proce-

geológicos y oceanográficos, tales como los estudios globales de la corteza terrestre (Taylor y McLennan, 1985), cambios en los estados redox del agua del mar (Liu *et al.*, 1988), etc. En esta línea, los sedimentos y rocas silíceas no son una excepción, aunque no hayan sido tratadas con la debida frecuencia. Así, por ejemplo, el análisis elemental es un notable indicador del ambiente deposicional del sedimento precursor (Steinberg y Marin, 1978; Steinberg *et al.*, 1983; Sugisaki, 1984; Yamamoto, 1987; Murray *et al.*, 1990, entre otros), permite establecer interpretaciones sobre velocidades de sedimentación en sedimentos biosilíceos (Shimizu y Masuda, 1977) o ayuda a conocer las características del ambiente diagenético en el que tuvo lugar el proceso de silicificación (p.e. Brueckner y Snyder, 1985; Murray *et al.*, 1992a y b).

De acuerdo con ésto, el presente trabajo tiene como objetivo analizar la composición elemental de los materiales que constituyen las secuencias rítmicas de borde de lago presentes en las proximidades de Vicálvaro, Madrid. Los niveles que constituyen las secuencias, de carácter arcilloso y opalino, aparecen intercalados entre las series arcóscicas de la Unidad Intermedia (Aragoniense Medio-Superior) (Alberdi *et al.*, 1984) de la Cuenca de Madrid. El citado estudio permite extraer conclusiones acerca del ambiente de formación de los diferentes materiales, incluyendo también aspectos relativos a la composición de las soluciones silicificantes.

### Metodología

Los análisis de los elementos mayores, menores, traza y tierras raras se llevaron a cabo en el Service D'Analyses des Roches et Mineraux del C.N.R.S., Francia, utilizando técnicas de I.C.P. Los contenidos en tierras raras de las diferentes muestras se han normalizado a la composición del N.A.S.C. (North American Shale Composition, según Haskin y Haskin, 1966; Piper, 1974). A su vez, el índice  $La_n/Yb_n$ , indicativo de la proporción tierras raras ligeras (LREE) frente a tierras raras pesadas (HREE), se obtuvo a través de la expresión  $La_{muestra}/La_{NASC}/Yb_{muestra}/Yb_{NASC}$  utilizada por Murray *et al.* (1991) en rocas silíceas. Por último, la anomalía en Cerio, expresada como  $Ce/Ce^*$ , viene representada por  $Ce_{muestra}/Ce_{NASC}/Ce^*$ , calculándose  $Ce^*$  por interpolación entre los valores La y Pr o Nd en la N.A.S.C. y la anomalía en Europio,  $Eu/Eu^*$ , de forma similar a la anterior.

### Situación geológica y características generales de la Cuenca de Madrid

La Cuenca de Madrid es una compleja y extensa cuenca intracratónica localizada en el centro de la Península Ibérica. Se encuentra rellena principalmente por una sucesión de sedimentos continentales de edad terciaria, habiéndose comportado, durante el Mioceno, como una cuenca cerrada donde se desarrollaron complejos aluviales y lacustres. Asociados a estos complejos se generaron, localmente, secuencias cíclicas silicoarcillosas, situadas en la transición entre los abanicos aluviales arcó-

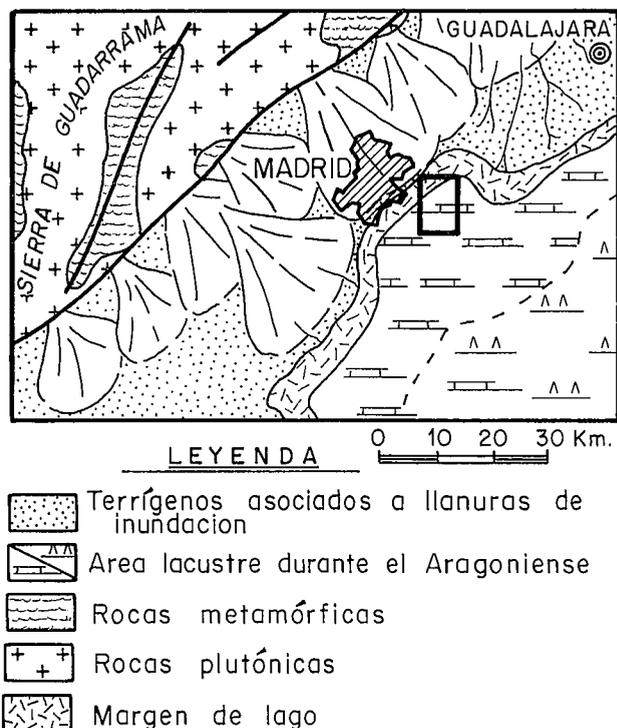


Figura 1.- Esquema geológico de la Cuenca de Madrid (modificado de Calvo *et al.*, 1989) y situación de la zona estudiada.

sicos y las facies lacustres marginales. La zona estudiada se encuentra al SE de Madrid capital, entre Vicálvaro y Ciudad Pegaso (Fig. 1) y es donde los niveles opalinos son numerosos (hasta cinco episodios de silcretas) y presentan cierta continuidad.

Una columna litológica tipo de esta zona, con su composición y estructuras, se encuentra representada en la Figura 2. En líneas generales se trata de secuencias rítmicas cuya base está formada por niveles arcillosos (términos A) y el techo por niveles opalinos (términos B). El término A suele presentar, a techo y muro, estructuras laminadas, mientras que la parte central, de tonos marrones, muestra un aspecto masivo y homogéneo. Por su parte, los niveles opalinos (términos B) tienen una micromorfología muy variable: estructuras globulares, bioturbaciones, diferenciación de niveles lenticulares blancos, estando presentes, en ocasiones, cantidades variables de arcillas.

Este conjunto de secuencias rítmicas se implanta sobre arcosas finas arcillosas. Dichas arcosas se caracterizan, en su techo, por tener abundante matriz sepiolítica y por presentar, a unos 50 cm del contacto con el tramo de las secuencias rítmicas, una franja de unos 30 cm de espesor en la que se distribuyen pequeños pero numerosos nódulos silíceos.

El análisis mineralógico de los diferentes materiales determina la existencia de una única secuencia que se repite cuatro veces. En dicha secuencia, el término A, de naturaleza arcillosa, está formado, básicamente, por esmectitas dioctaédricas y pequeñas cantidades de illitas y terrígenos de tamaño fino (cuarzos, feldespatos y micas). No obstante, esta mineralogía puede cambiar, llegando a estar formada, fundamentalmente, por ópalo CT (interes-

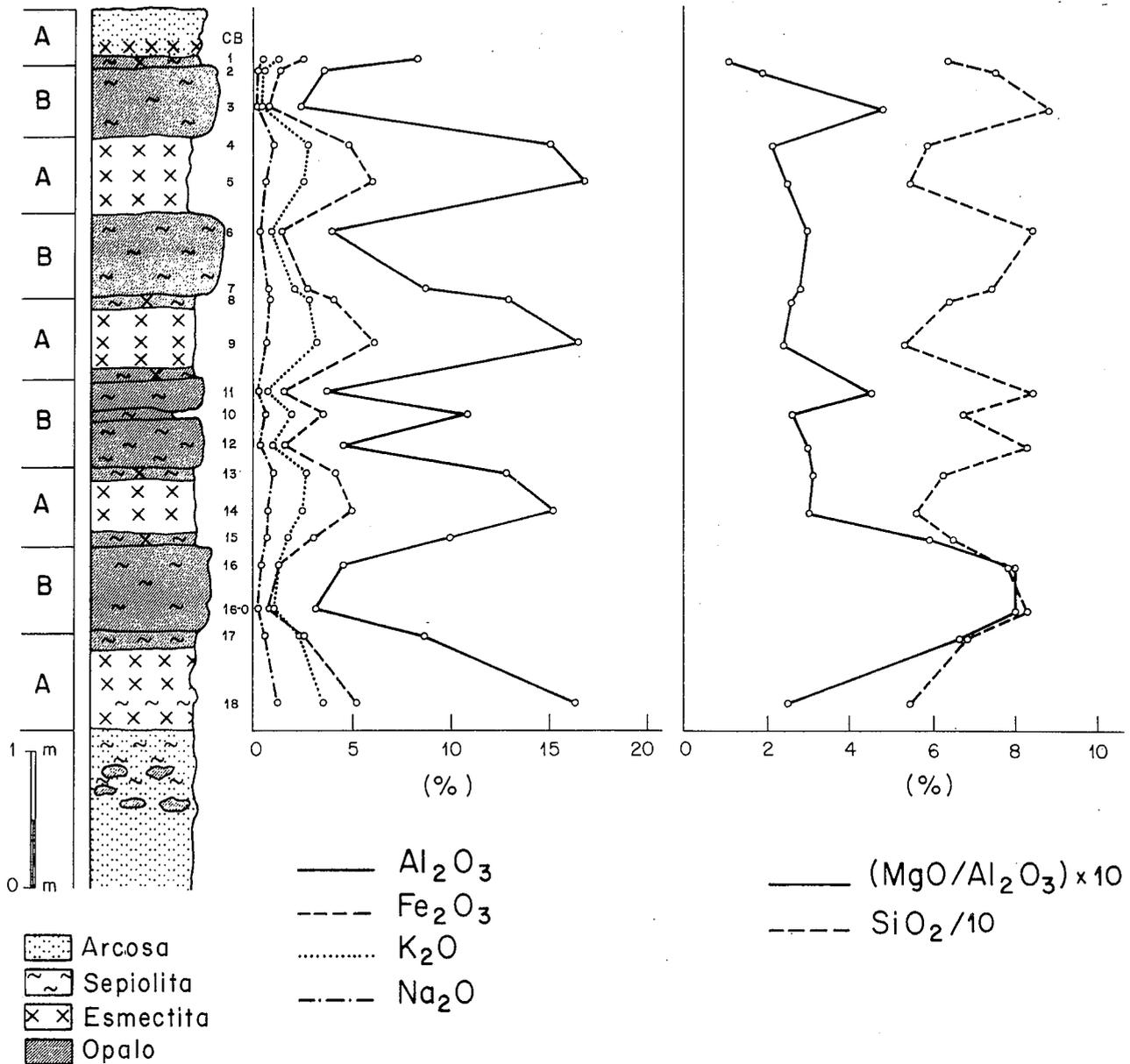


Figura 2.- Serie litológica de los tramos arcilloso-silíceos según Bustillo y Capitán (1990). Se incluyen los valores de los principales elementos mayores estudiados.

tratificados de cristobalita y tridimita de acuerdo con Jones y Segnit, 1971) y sepiolita en las zonas de muro y techo donde el material adquiere un aspecto laminado.

El término B es fundamentalmente silíceo, estando constituido por ópalo CT y algo de cuarzo (<10%). Casi siempre aparecen pequeñas cantidades de sepiolita (<15%) e indicios de illita y, en ocasiones y de forma muy puntual, zeolitas (heulandita). El ópalo CT presenta una ordenación media, tal y como señala el espaciado (101) de la cristobalita, que varía entre 4,07 Å y 4,09 Å.

Bustillo y Capitán (1990) determinan que los términos A y B de las secuencias indican una zona de borde de lago. El término A correspondería a una sedimentación terrígena fina rápida, originada bajo lámina de agua, como paso lateral de las partes distales de los abanicos aluviales. El término B es un encostramiento silíceo que

se emplaza sobre los niveles arcillosos ya transformados, y que se termina de formar en ambiente vadoso (facies de playa).

### Resultados y discusión

Para el tratamiento de los datos obtenidos en el estudio geoquímico, las muestras analizadas se han agrupado en tres grandes grupos en función de su composición mineralógica y características sedimentológicas. Así tenemos un conjunto formado por las silcretas (muestras CB-2, CB-3, CB-6, CB-11, CB-12, CB-16 y CB-16-O, correspondientes a los términos B), otro constituido por los niveles de esmectitas (CB-4, CB-5, CB-9, CB-14 y CB-18, correspondientes a los términos A) y un tercero, cuya composición es bastante variable, formado por diferentes cantidades de ópalo, esmectitas y sepiolita (CB-1, CB-7,

**Tabla I.-** Composición geoquímica en elementos mayores y menores (valores expresados en %). P.I.=Pérdida por ignición.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P.I.
CB-1	63,71	8,23	2,49	0,22	8,83	0,78	0,44	1,21	0,27	0,27	13,35
CB-2	74,94	3,52	1,11	0,58	7,02	0,63	0,19	0,48	0,11	-	11,37
CB-3	88,46	2,29	0,68	0,05	1,12	0,35	0,14	0,31	0,06	-	6,39
CB-4	58,84	14,98	4,74	0,04	3,16	1,11	1,01	2,75	0,52	0,08	12,57
CB-5	54,34	16,76	6,02	0,06	4,31	1,33	0,58	2,52	0,44	-	13,51
CB-6	84,28	3,91	1,27	-	1,21	0,62	0,29	0,83	0,14	-	7,35
CB-7	74,06	8,62	2,58	0,02	2,47	0,88	0,72	1,97	0,32	0,06	8,21
CB-8	63,67	12,86	3,95	0,08	3,45	1,21	0,81	2,77	0,44	0,16	10,45
CB-9	53,07	16,42	6,01	0,08	4,08	1,33	0,64	3,16	0,51	0,71	13,73
CB-10	67,06	10,81	3,54	0,1	2,81	1,22	0,61	1,92	0,39	0,85	10,56
CB-11	84,15	3,69	1,43	0,06	1,67	0,48	0,17	0,61	0,12	0,21	7,48
CB-12	82,74	4,48	1,51	-	1,36	0,53	0,32	0,86	0,17	-	7,49
CB-13	62,34	12,78	4,08	0,07	4,05	1,06	1,02	2,73	0,53	0,11	11,0
CB-14	55,79	15,23	4,97	0,03	4,58	1,11	0,73	2,45	0,51	0,06	14,36
CB-15	64,62	9,89	3,01	-	5,91	0,75	0,65	1,72	0,34	0,48	12,44
CB-16	78,39	4,51	1,26	-	4,05	0,97	0,41	1,26	0,19	0,71	8,09
CB-16-O	82,51	3,08	0,86	0,05	2,52	0,68	0,22	0,71	0,12	0,15	7,57
CB-17	68,15	8,55	2,41	-	5,65	0,41	0,61	2,37	0,34	0,51	10,85
CB-18	54,37	16,26	5,25	0,04	4,19	0,93	1,22	3,54	0,64	0,04	13,27

CB-8, CB-10, CB-13, CB-15 y CB-17), y que se interpreta como transición de los términos A a B.

#### Elementos mayores y menores

La composición en elementos mayores y menores para las muestras analizadas se observa en la Tabla I. Los resultados obtenidos son coherentes con los estudios mineralógicos previos. Así, las silcretas poseen los mayores contenidos en SiO<sub>2</sub> (75%-90%) y los menores en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2%-4,5%) y MgO (1%-7%). Las facies de transición, que poseen cantidades apreciables de sepiolita, presentan máximos valores de MgO (2,5%-9%) e intermedios de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8%-13%) y SiO<sub>2</sub> (62%-74%). Por su parte, el grupo de las muestras compuestas principalmente por esmectitas poseen los valores más bajos en SiO<sub>2</sub> (53%-59%) y MgO (3%-4,5%) y los más altos en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (15%-17%). Estos rangos de variación, y en particular para el caso de las muestras arcillosas, se pueden considerar como usuales si los comparamos con las composiciones medias de esmectitas dioctaédricas y sepiolitas (Weaver y Pollard, 1973). En cuanto al resto de los elementos mayores analizados, sus contenidos suelen ser inferiores al 3%, excepto para el caso del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el porcentaje perdido por ignición (P.I.). El Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> posee valores que oscilan entre el 4,5% y el 6% para las esmectitas, 2,5%-4% para

las facies de transición y 0,5%-1,5% para las silcretas, mientras que la P.I. presenta unos rangos de variación muy similares en las esmectitas y facies de transición (10%-14%) y un ligero descenso en las silcretas (6%-11%).

En la Figura 2 se representan los principales elementos mayores a lo largo de la columna tipo obtenida. Los valores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O y Na<sub>2</sub>O representan la fracción detrítica (esmectita, illita y granos siliciclásticos) y están bien correlacionados entre ellos ( $r > 0,8$ , ver Tabla II). La distribución de estos componentes a lo largo de la columna tipo es claramente opuesta a la del SiO<sub>2</sub> y a la de la relación MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Al comienzo de cada facies transicional se produce un notable enriquecimiento en SiO<sub>2</sub> y MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, siendo este enriquecimiento máximo en las silcretas, indicando la aparición de minerales de la sílice y sepiolita.

Si representamos las muestras analizadas en sendos diagramas ternarios SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (normalizados estos valores al 100%) (Fig. 3), las silcretas se encuentran situadas en el campo perteneciente a las silcretas formadas bajo condiciones áridas (zona delimitada en la figura) (Summerfield, 1983a y b), aunque en el diagrama SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> algunas muestras presentan bajas proporciones en SiO<sub>2</sub>. A su vez, todos los materiales estudiados, silcretas, esmectitas y facies de

**Tabla II.-** Coeficientes de correlación para los elementos mayores.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P.I.
SiO <sub>2</sub>	1,00	-0,96	-0,94	0,02	-0,51	-0,77	-0,78	-0,89	-0,92	-0,17	-0,94
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1,00	0,99	-0,18	0,25	0,81	0,84	0,94	0,96	0,10	0,83
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			1,00	-0,17	0,21	0,82	0,77	0,91	0,93	0,10	0,82
MnO				1,00	0,53	-0,06	-0,26	-0,28	-0,22	-0,14	0,21
MgO					1,00	0,15	0,18	0,20	0,24	0,21	0,69
CaO						1,00	0,60	0,73	0,75	0,26	0,62
Na <sub>2</sub> O							1,00	0,92	0,94	0,02	0,61
K <sub>2</sub> O								1,00	0,97	0,17	0,71
TiO <sub>2</sub>									1,00	0,12	0,77
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>										1,00	0,14
P.I.											1,00

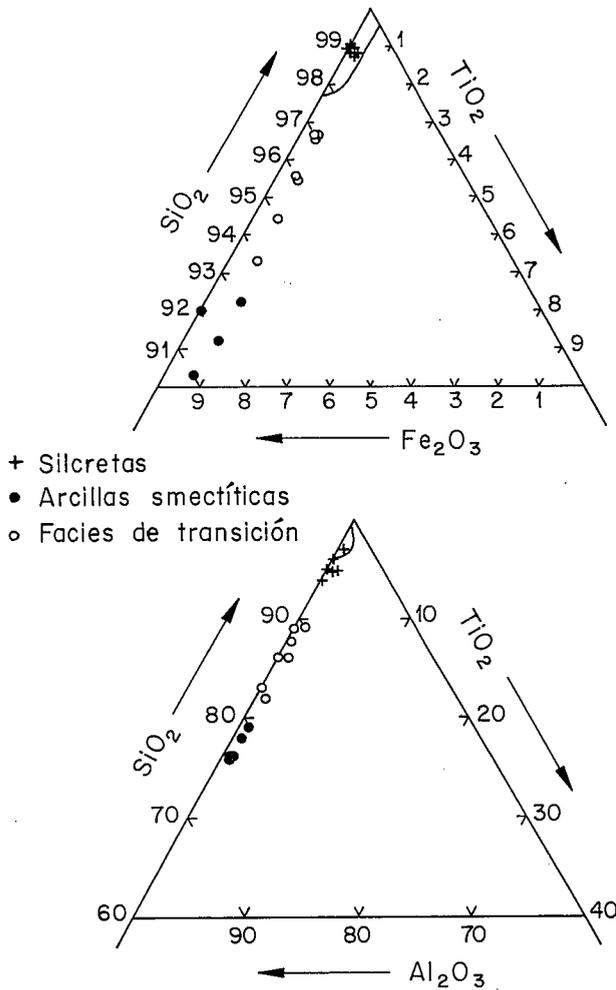


Figura 3.- Representación de las muestras estudiadas en los diagramas triangulares SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>.

transición, se ajustan a una línea en el diagrama SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, indicando una similar proporción Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> para todas las muestras (el 80% de las muestras presentan valores entre 7 y 10 para la citada relación). Este comportamiento implica una entrada de SiO<sub>2</sub> al sistema y una ausencia de removilización para el TiO<sub>2</sub> y el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo cual es considerado como frecuente en las silcretas formadas en climas áridos (Leckie y Cheel, 1990).

La composición en elementos mayores nos permite, por otra parte, llevar a cabo un estudio sobre los cambios de masas que se producen en la génesis de las silcretas a partir de las facies de transición, al ser éstas las precursoras inmediatas de aquéllas. Estos cambios de masas nos indican, en cierto modo, las características de las soluciones que causaron el proceso de silicificación. Esta metodología de trabajo, basada en la utilización de elementos inmóviles como el Al, Ti o Zr, ha sido aplicada por diversos autores (MacLean y Kranidiotis, 1987; Barret *et al.*, 1988; McLean, 1990; Barret y McLean, 1991; Barret, 1992).

Los cambios de masas que se producen comparando los niveles arcillosos con las facies de transición, se pueden calcular utilizando la proporción de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (o de TiO<sub>2</sub>) de los niveles arcillosos respecto a las facies de

Tabla III.- Composición media (%) en elementos mayores para: (1) esmectitas (2) facies de transición y (3) silcretas.

	(1)	(2)	(3)
SiO <sub>2</sub>	55,28	64,26	82,20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,93	11,35	3,63
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,39	3,56	1,16
MnO	0,05	0,08	0,10
MgO	4,06	4,53	2,70
CaO	1,16	0,97	0,60
Na <sub>2</sub> O	0,83	0,78	0,24
K <sub>2</sub> O	2,88	2,26	0,72
TiO <sub>2</sub>	0,52	0,42	0,13
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,18	0,28	0,02
P.I.	13,49	11,32	7,96

transición, de acuerdo con las siguientes fórmulas:

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3(\text{arcillas esmectíticas}) / \% \text{Al}_2\text{O}_3(\text{facies de transición}) = 1,40$$

$$\% \text{TiO}_2(\text{arcillas esmectíticas}) / \% \text{TiO}_2(\text{facies de transición}) = 1,24$$

Tabla IV.- Porcentajes de cambios de masas en la transformación esmectitas-facies de transición.

	(1)	(2)
SiO <sub>2</sub>	89,96	34,68
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,93	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,98	-0,40
MgO	6,34	2,28
CaO	1,36	0,20
Na <sub>2</sub> O	1,09	0,26
K <sub>2</sub> O	3,16	0,28
TiO <sub>2</sub>	0,59	0,07
P.I.	15,85	1,95

- (1) Facies de transición reconstruída
- (2) Cambio de masas

Para nuestros cálculos, y dada la similitud entre ambos índices, se ha escogido el valor 1,40 correspondiente al Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esta proporción, denominada "factor de cambio de masas", se aplica a cada componente elemental de las facies de transición para obtener la denominada composición reconstruída, que es la composición normalizada

Tabla V.- Porcentajes de cambios de masas en la transformación facies de transición-silcretas.

	(1)	(2)
SiO <sub>2</sub>	257,29	193,03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,35	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,63	0,07
MgO	8,45	3,92
CaO	1,88	0,91
Na <sub>2</sub> O	0,75	-0,03
K <sub>2</sub> O	2,25	-0,01
TiO <sub>2</sub>	0,41	-0,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	24,91	13,59

- (1) Silcreta reconstruída
- (2) Cambio de masas

**Tabla VI.-** Composición geoquímica en elementos traza (ppm) de las diferentes muestras estudiadas.

	Ba	Be	Co	Cr	Cu	Ga	Nb	Ni	Rb	Sc	Sr	Th	V	Y	Zn	Zr
CB-1	157	5	8	29	48	20	<5	24	83	6	91	11	29	32	87	60
CB-2	653	2,4	7	16	7	15	<5	27	29	3,29	74	5	24	11	44	23
CB-3	72	2,2	<5	11	<5	9	<5	11	21	1,6	46	<5	7	<5	24	10
CB-4	178	5,8	29	29	34	26	16	29	204	10,6	118	22	44	26	105	88
CB-5	146	6,58	13	40	65	30	15	28	186	12,6	134	29	77	27	128	56
CB-6	56	4,9	<5	10	<5	9	<5	10	45	3	76	5	22	10	36	28
CB-7	112	3,7	<5	17	23	11	5	9	122	6,3	96	12	50	19	65	46
CB-8	167	4,3	7	25	27	24	11	13	183	9,6	105	13	46	36	100	66
CB-9	168	7,08	8	36	40	31	14	25	217	14,8	126	20	51	31	152	71
CB-10	148	3,4	18	27	22	15	6	13	123	8,03	118	12	43	48	74	83
CB-11	59	2,2	6	9	7	6	<5	7	41	2,9	59	5	17	9	33	10
CB-12	62	1,38	<5	11	6	<5	<5	6	49	3,4	58	<5	17	15	34	31
CB-13	204	3,7	8	29	28	17	11	16	151	9,3	112	15	52	35	84	133
CB-14	157	5,5	8	48	46	25	13	21	180	10,8	116	16	53	21	99	103
CB-15	137	6,08	5	27	20	11	5	15	106	6,9	90	11	44	28	69	89
CB-16	88	6,9	<5	17	8	<5	<5	10	51	3,7	113	6	22	25	41	59
CB-16-	75	14,5	11	9	6	<5	<5	65	32	2,7	73	<5	12	18	26	22
CB-17	124	5,4	<5	28	14	16	12	12	105	6	53	10	28	15	58	89
CB-18	211	7	9	41	27	29	23	20	216	12,1	106	22	56	30	95	129

respecto al contenido inicial de  $Al_2O_3$  de las arcillas. El valor del factor de cambio de masas se calcula, en el presente trabajo, a partir de las composiciones medias de las rocas consideradas (Tabla III). La diferencia entre la composición reconstruida y la precursora es el cambio de masas. Se puede observar como el paso de las arcillas esmectíticas a las facies de transición genera un importante aumento de sílice y un moderado aumento de magnesio (Tabla IV); éste último es justificable si tenemos en cuenta que el contenido en sepiolita de las rocas intermedias no es elevado.

De igual forma se ha llevado a cabo este estudio comparando las facies de transición y las silcretas. En este caso, el factor de cambio de masas, correspondiente al aluminio, es de 3,13. Los resultados obtenidos (Tabla V), muestran que la génesis de las silcretas sólo origina un importante aumento en el contenido en  $SiO_2$  (193%) y un moderado aumento en el contenido en el agua de formación (14%), lógico esto último dado el carácter opalino de las silcretas.

#### Elementos traza

En la Tabla VI se muestran los resultados obtenidos en el estudio de elementos traza. Dado que gran parte de estos elementos presentan contenidos muy bajos, en la Tabla VII se han incluido, agrupados según los tres tipos de materiales considerados, sólo aquellos elementos que

**Tabla VII.-** Valores de la media y la desviación estándar (entre paréntesis) para los principales elementos traza estudiados y en función de los tres grupos de materiales considerados.

	Ba	Rb	Sr	Zn	Zr
ESMECTITAS	172,0 (24,9)	200,6 (17,0)	120,0 (10,6)	115,8 (23,9)	89,4 (28,3)
F. TRANSICION	149,9 (30,4)	124,7 (33,1)	95,0 (21,3)	76,7 (14,5)	81,0 (28,1)
SILCRETAS	68,1 (11,0)	38,3 (11,2)	71,3 (21,4)	34,0 (7,3)	26,1 (16,6)

poseen, en general, valores superiores a 50 p.p.m. Se observa como los diversos grupos presentan contenidos en Ba, Rb, Sr y Zn claramente diferentes, cumpliéndose siempre que las esmectitas tienen mayores contenidos medios que las facies de transición y éstas, a su vez, mayores que las silcretas. En relación al zirconio, las esmectitas y facies de transición poseen contenidos medios muy parecidos, mientras que para las silcretas este valor es muy inferior. De acuerdo con esto y puesto que el Zr es un elemento típicamente inmóvil (p.e. Barret, 1992), podría afirmarse que las esmectitas y facies de transición son dos grupos de materiales afines geoquímicamente.

En general, las esmectitas presentan unos contenidos en elementos traza muy inferiores a los mostrados por Mosser *et al.* (1991) para esmectitas lacustres cenozoicas. Esto podría ser debido a dos causas: (a) el material original a partir del cual se originaron las esmectitas posee una composición geoquímica inferior en elementos trazas y/o (b) las esmectitas estudiadas han sufrido pro-

**Tabla VIII.-** Coeficientes de correlación, entre los elementos mayores y los elementos traza más significativos, para las muestras estudiadas.

	Ba	Rb	Sr	Zn	Zr
$SiO_2$	-0,90	-0,92	-0,78	-0,93	-0,79
$Al_2O_3$	0,89	0,98	0,80	0,94	0,77
$Fe_2O_3$	0,85	0,97	0,81	0,95	0,70
MgO	0,38	0,17	0,22	0,35	0,36
CaO	0,70	0,80	0,97	0,83	0,53

cesos diagenéticos que han generado una disminución en los contenidos en elementos traza.

Los coeficientes de correlación entre los elementos mayores más importantes y los elementos traza seleccionados (Tabla VIII), son significativos en cuanto a la procedencia de dichos elementos traza. Se puede observar como los altos coeficientes de correlación entre el  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  y los elementos traza indican claramente una procedencia de éstos a partir de las esmectitas. Dado que el MgO puede encontrarse tanto en la sepiolita como

**Tabla IX.-** Composición media (ppm) en elementos traza para : (1) esmectitas, (2) facies de transición y (3) silcretas.

	(1)	(2)	(3)
Ba	172	162	69
Be	6	5	5
Co	13	8	<5
C	39	28	12
Cu	42	28	5
Ga	28	18	6
Nb	16	9	<5
Ni	25	16	19
Rb	200	140	38
Sc	12	8	<5
Sr	120	102	71
Th	22	14	<5
V	56	46	17
Y	27	33	12
Zn	116	82	34
Zr	89	87	26

en las esmectitas, se ha elegido la relación  $MgO/Al_2O_3$  para estudiar la correlación entre la sepiolita y los elementos traza. Los coeficientes de correlación obtenidos son muy bajos, por lo que no se puede establecer una relación directa entre la formación de sepiolita y la incorporación de determinados elementos traza.

**Tabla X.-** Porcentajes de cambios de masas para los elementos traza en la transformación esmectitas-facies de transición.

	(1)	(2)
Ba	227	55
Be	6,6	0,2
C	11	-2
Cr	39	0
Cu	39	-3
Ga	25	-3
Nb	13	-3
Ni	22	-3
R	196	-4
Sc	11,6	-0,6
Sr	14	23
Th	20	-2
V	64	-8
Y	46	19
Zn	115	-1
Zr	122	33

(1) Facies de transición reconstruída

(2) Cambio de masas

El contenido en elementos traza también nos permite, de forma similar a como se hizo para los elementos mayores, intentar conocer como fueron las aguas silicificantes desde el punto de vista de su composición en elementos traza. En este caso, el factor de cambio de masas para el Zr, elemento considerado como inmóvil, toma el valor de 3,35. En la Tabla IX se muestra la composición media, en elementos traza, para las esmectitas, facies de transición y silcretas. Por su parte, en las tablas X y XI

**Tabla XI.-** Porcentajes de cambios de masas para los elementos traza en la transformación facies de transición-silcretas.

	(1)	(2)(*)
Ba	231	69
Rb	127	-13
Sr	238	136
Zn	114	22

(\*) Sólo en aquellos elementos con contenidos > 50 ppm

(1) Silcreta reconstruída

(2) Cambio de masas

se indican los porcentajes de cambios de masas para las transformaciones esmectitas-facies de transición y facies de transición-silcretas, respectivamente. Se puede apreciar, para la transformación facies de transición-silcretas, la existencia de un enriquecimiento notable en los contenidos en estroncio y bario, un ligero enriquecimiento en zinc y una ligera pérdida en rubidio. Esta riqueza relativa en Sr y Ba podría indicarnos que las soluciones silicificantes estaban enriquecidas en dichos elementos, lo que sería coherente con un ambiente de formación árido o semiárido, similar al que proponen Bustillo y Capitán (1990) para la génesis de las silcretas estudiadas.

#### Tierras raras

En la Tabla XII se muestran los contenidos en los diferentes elementos analizados pertenecientes a la serie de tierras raras de los lantánidos y en la Figura 4 los esquemas de distribución de dichos contenidos, normalizados respecto a la N.A.S.C. La observación de los citados diagramas normalizados permite poner de manifiesto una serie de tendencias.

En general, los diagramas normalizados son bastante planos, estando casi ausente la anomalía en Cerio, salvo en alguna muestra aislada, lo que indica una probable relación entre los diferentes tipos de muestras. En este sentido, si la génesis de los tres grupos de materiales fuese independiente, sin ninguna relación entre ellos, sería de esperar una mayor diferencia en las morfología de los esquemas obtenidos.

Las muestras estudiadas presentan anomalías negativas en Europio, semejantes a las mostradas por Torres-Ruiz *et al.* (1994) para materiales similares. Estas anomalías, mayores o menores según las muestras, pueden ser debidas, básicamente, a dos causas: (a) la presencia de material clástico con un importante componente feldespático detrítico (Taylor y McLennan, 1985) y/o (b) la actuación de un ambiente reductor, dada la frecuente capacidad del Europio de reducirse de  $Eu^{+3}$  a  $Eu^{+2}$  (Henderson, 1984). Para el caso de las esmectitas, probablemente la causa primera sea la más importante, mientras que para las facies de transición, la explicación de las anomalías es más compleja. En este caso influye tanto la fracción terrígena como el posible carácter reductor del ambiente de neoformación de las arcillas, deducible por la

**Tabla XII.-** Composición geoquímica en Tierras Raras (ppm) de las muestras estudiadas.

	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er	Yb	Lu
CB-1	42,47	35,66	29,57	7,31	0,85	7,25	6,66	3,19	2,56	0,42
CB-2	11,01	19,06	9,03	2,51	0,35	3,13	2,06	1,23	0,97	0,23
CB-	6,12	11,79	5,51	2,06	0,19	1,96	1,18	0,64	0,46	0,12
CB-4	24,01	67,97	25,01	7,51	0,77	7,58	6,67	3,31	3,36	0,57
CB-5	25,01	112,30	126,1	7,11	0,82	7,48	6,11	2,99	2,91	0,51
CB-6	9,23	18,43	9,42	2,93	0,33	2,77	2,22	1,41	1,03	0,21
CB-7	19,01	41,07	21,01	6,31	0,59	5,56	4,97	2,48	2,31	0,42
CB-8	31,01	50,15	34,01	10,01	0,96	8,95	8,02	3,89	3,44	0,59
CB-9	27,01	65,71	38,01	11,01	1,14	9,73	8,51	3,95	3,44	0,56
CB-10	47,01	89,66	37,01	9,07	1,13	11,22	9,63	5,07	4,49	0,48
CB-11	11,01	23,33	10,01	3,12	0,35	3,68	2,47	1,52	1,28	0,27
CB-12	18,01	23,13	15,01	4,01	0,53	4,81	3,42	1,97	1,71	0,32
CB-13	39,03	77,52	42,03	11,72	1,27	12,75	8,31	5,01	4,14	0,78
CB-14	29,01	62,18	27,01	7,03	0,74	6,04	5,76	2,84	2,99	0,49
CB-15	24,01	45,61	27,01	7,61	0,75	6,94	6,84	3,33	3,18	0,52
CB-16	16,01	30,94	14,01	4,14	0,44	3,75	4,42	2,54	2,93	0,49
CB-16-O	18,46	22,14	14,05	4,94	0,52	4,07	3,74	2,35	2,05	0,37
CB-17	15,71	30,82	13,77	4,82	0,43	3,72	2,72	1,82	1,82	0,36
CB-18	33,01	64,53	37,01	7,42	0,58	5,38	7,18	2,89	3,69	0,46

presencia puntual de restos orgánicos. A su vez, la atenuación de esta anomalía en las silcretas es debida al carácter más oxidante del ambiente genético de estos materiales (Bustillo y Capitán, 1990) así como a la escasa presencia de material terrígeno.

Todas las muestras presentan un fraccionamiento de las tierras raras ligeras (LREE) en comparación con las pesadas (HREE). Los valores, expresados como  $La_n/Yb_n$  (Tabla XIII), oscilan entre 0,72 para el conjunto de las

sino incluso llegar a ser importante (Awwiller, 1991; Milodowsky y Zalasiewicz, 1991). Sin embargo, cualquiera de las dos causas sería difícil de aplicar a las arcillas esmectíticas, pues se trata de materiales terrígenos que, por su composición mineralógica y características sedimentológicas, no parecen haber sufrido transformaciones. No obstante, ante estos resultados pensamos que hay que considerar la posibilidad, ya apuntada anteriormente en el apartado de elementos traza, de que las facies de esmectitas hayan sufrido transformaciones diagenéticas, si no intensas, sí al menos con la suficiente entidad como para producir un cambio en la composición geoquímica de las tierras raras. Incluso si analizamos los contenidos en tierras raras expresados como valores absolutos, sin normalizar respecto a ningún parámetro, se observa un menor contenido de las esmectitas aquí tratadas frente a las estudiadas por Cullers *et al.* (1987).

Esta afirmación también se ve corroborada si comparamos el contenido total en tierras raras normalizado respecto al  $Al_2O_3$  ( $\Sigma REE/Al_2O_3$ ) en las esmectitas, con dicho índice en la N.A.S.C. (Tabla XIV). Se observa como todas las muestras de esmectitas presentan un índice menor a la N.A.S.C. (considerado como un material detrítico estándar), lo que reafirma la existencia de un proceso diagenético causante del fraccionamiento en el contenido en tierras raras. Una posible explicación alternativa para este enriquecimiento relativo en las tierras raras pesadas podría ser la presencia de altos contenidos en  $P_2O_5$ , pues los fosfatos se caracterizan por su capacidad para

**Tabla XIII.-** Valores del índice  $La_n/Yb_n$  en las muestras estudiadas en función de los tres grupos considerados.

<u>Esmectitas</u>	<u>F. transición</u>	<u>Silcretas</u>
CB- 4 0,62	CB- 1 1,43	CB- 2 1,00
CB- 5 0,74	CB- 7 0,71	CB- 3 1,15
CB- 9 0,67	CB- 8 0,78	CB- 6 0,76
CB-14 0,83	CB-10 1,18	CB-11 0,75
CB-18 0,76	CB-13 0,81	CB-12 0,92
x = 0,72	CB-15 0,65	CB-16 0,47
	CB-17 0,88	CB-16-O 0,76
	x = 0,84	x = 0,87

esmectitas y 0,87 para las muestras de silcretas. Dichos contenidos son inferiores a los sugeridos por Piper (1974), Fleet (1984) y Condie (1991) para sedimentos terrígenos y muy inferiores a los mostrados por Sholkovitz (1990) para este tipo de materiales. En cualquier caso, este fraccionamiento puede venir generado por dos causas: (1) un fraccionamiento diagenético de las tierras raras y, en particular, de los elementos ligeros (causado, posiblemente, por la mayor solubilidad de éstos frente a los pesados) y/o (2) la introducción de una fuente externa con una disminución, ya marcada, en los citados elementos. En el primer caso, esto sería posible ya que, si bien hay autores que piensan que las tierras raras son inmóviles durante la diagénesis (Chaudhury and Cullers, 1979; Sholkovitz, 1988; Murray *et al.*, 1992a), otros consideran que dicho fraccionamiento no sólo puede existir,

**Tabla XIV.-** Valores de la relación  $\Sigma REE/Al_2O_3$  en las esmectitas estudiadas y en la NASC.

<u>Muestra</u>	<u><math>\Sigma REE/Al_2O_3</math></u>
CB- 4	9,8
CB- 5	11,4
CB- 9	10,3
CB-14	9,5
CB-18	9,9
NASC	12,1

concentrar estos elementos (McArthur y Walsh, 1985; Grandjean *et al.*, 1987). Sin embargo, no se observa, en nuestras muestras, ninguna relación entre el contenido en  $P_2O_5$  y el contenido en las tierras raras pesadas, por lo que dicha explicación no sería aplicable a nuestro caso. Tampoco

puede considerarse un posible enriquecimiento a partir de la presencia de minerales pesados tales como el circón, monacita, etc., pues estas facies se caracterizan por los bajos contenidos en dichos minerales, incluso en las fracciones más adecuadas para su frecuencia (Alonso y Fort, 1991).

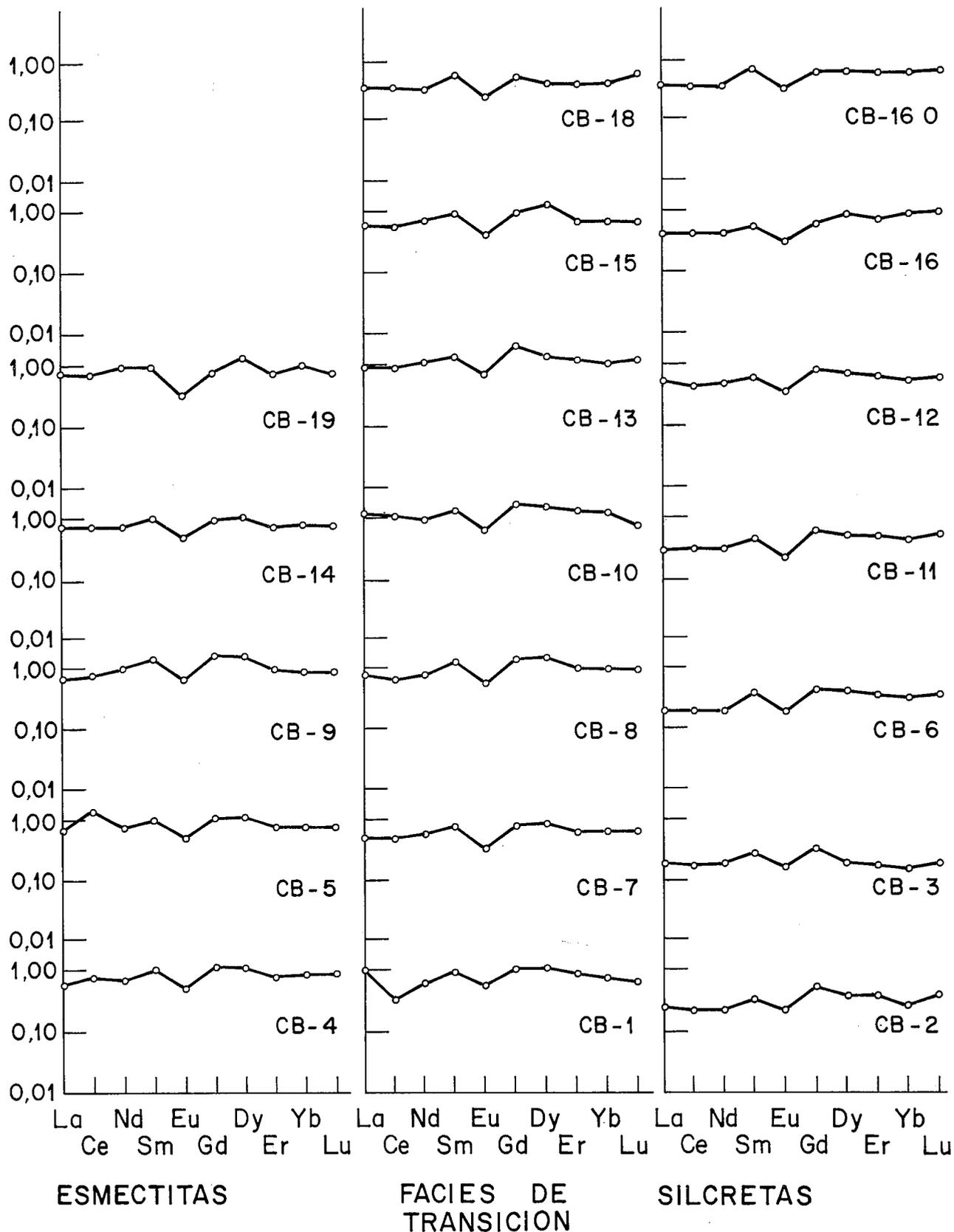


Figura 4.- Representación de los contenidos en Tierras Raras normalizados respecto a la N.A.S.C.

Tabla XV.- Composición en Tierras Raras normalizadas respecto al correspondiente valor de  $Al_2O_3$ .

	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er	Yb	Lu
CB-1	5,16	4,33	3,59	0,89	0,10	0,88	0,81	0,39	0,31	0,05
CB-2	3,13	5,41	2,56	0,71	0,10	0,88	0,59	0,35	0,28	0,07
CB-3	2,66	5,15	2,40	0,87	0,08	0,86	0,52	0,28	0,20	0,05
CB-4	1,60	4,54	1,67	0,50	0,05	0,51	0,45	0,22	0,22	0,04
CB-5	1,49	6,69	1,55	0,42	0,05	0,45	0,36	0,18	0,17	0,03
CB-6	2,36	4,73	2,41	0,74	0,08	0,71	0,57	0,36	0,26	0,05
CB-7	2,21	4,78	2,44	0,73	0,07	0,65	0,58	0,29	0,27	0,05
CB-8	2,41	3,90	2,64	0,78	0,07	0,70	0,62	0,30	0,27	0,05
CB-9	1,64	4,00	2,31	0,67	0,07	0,59	0,52	0,24	0,21	0,03
CB-10	4,35	8,30	3,43	0,84	0,10	1,04	0,89	0,47	0,42	0,04
CB-11	2,98	6,32	2,71	0,84	0,09	1,00	0,67	0,41	0,35	0,07
CB-12	4,02	5,16	3,35	0,90	0,12	1,07	0,76	0,44	0,38	0,07
CB-13	3,05	6,07	3,29	0,92	0,10	1,00	0,65	0,39	0,32	0,06
CB-14	1,90	4,08	1,77	0,46	0,05	0,40	0,38	0,19	0,20	0,03
CB-15	2,43	4,61	2,73	0,77	0,08	0,70	0,69	0,34	0,32	0,05
CB-16	3,56	6,88	3,11	0,91	0,10	0,83	0,98	0,56	0,65	0,11
CB-16-0	5,99	7,18	4,56	1,60	0,16	1,32	1,21	0,76	0,67	0,12
CB-17	1,84	3,59	1,61	0,56	0,05	0,44	0,32	0,21	0,21	0,04
CB-18	2,03	3,97	2,28	0,46	0,04	0,33	0,44	0,18	0,23	0,03

La comparación entre sí de los esquemas de distribución de las tierras raras sugiere también una evolución de los contenidos globales en la secuencia esmectitas - facies de transición - silcretas. Se observa como los tres grupos de muestras presentan esquemas de distribución semejantes, diferenciándose sólo en el contenido total de las tierras raras (Figura 4 y Tabla XII). Este hecho apoyaría la teoría de un origen de la sepiolita a partir de la esmectita, pues los esquemas de distribución de sus muestras son muy similares. Balashov *et al.* (1964) afirman que la alteración bajo condiciones áridas no produce un fraccionamiento significativo en los contenidos en tierras raras. Este proceso, aunque no muy frecuente, ha sido citado por algunos autores (p.e. Frye *et al.*, 1974) y conllevaría la inmovilización del aluminio, incapaz de migrar a pHs comprendidos entre 4 y 10. Por su parte, Summerfield (1982) afirma que determinados compuestos orgánicos pueden ejercer este papel acomplejando el  $Al_2O_3$ . Sin embargo, la génesis de sepiolita por precipitación directa ha sido el mecanismo más frecuentemente citado para esta zona (Galán y Castillo, 1984; Doval *et al.*, 1985; Calvo *et al.*, 1986).

Dado que los contenidos en tierras raras en silcretas suelen ser muy inferiores a los presentes en materiales terrígenos (Murray *et al.*, 1992b), resulta imprescindible anular la influencia de dicha contribución terrígena en la secuencia antes mencionada. Para ello y ya que el aluminio suele ser el elemento que se toma como parámetro para normalizar por su carácter inmóvil durante la diagénesis (Hower *et al.*, 1976; Boles and Franks, 1979; entre otros), en la Tabla XV se muestran los contenidos en tierras raras normalizados respecto al citado valor en  $Al_2O_3$ . Se observa como, en conjunto, las esmectitas presentan menores contenidos en tierras raras que las facies de transición y éstas, a su vez, menores contenidos que las silcretas, aunque, en este último caso, la disminución es menor. Se puede deducir, por tanto, que en la secuencia

esmectitas - facies de transición - silcretas las soluciones causantes de dicha secuencia diagenética estaban enriquecidas, en mayor o menor grado, en tierras raras, sobre todo, como se acaba de comentar, en el paso esmectitas a facies de transición. Otra posibilidad sería la existencia de altos valores para el coeficiente de distribución en una teórica transformación esmectitas-sepiolitas, lo cual no sería extraño pues, aunque no existen datos en la bibliografía para esa transformación en concreto, Elderfield y Sholkovitz (1987) y Sholkovitz y Elderfield (1988) citan valores del orden de  $10^6$  para dicho coeficiente entre el sedimento y las aguas de poros en estuarios. Este comportamiento también podría explicarse si tenemos en cuenta que las tierras raras pueden ser adsorbidas por los minerales de la arcilla en condiciones básicas (Roaldset, 1973), tendiendo, así, a un aumento en sus contenidos. Procesos de enriquecimiento semejantes a los aquí comentados son citados por Murray *et al.* (1992b) para silicificaciones en sedimentos marinos.

Por último, la utilización de la anomalía en Europio como índice de las condiciones redox del ambiente de formación (Drake y Weill, 1975) y de la relación La/Y como indicador del carácter ácido-básico de dicho ambiente (Zuk-Pocekutov *et al.*, 1986; Crnicki, 1987; Crnicki y Jurkovic, 1989), nos permite establecer unas consideraciones en cuanto al paleoambiente fisicoquímico durante la génesis de las silcretas. De acuerdo con los valores de los citados índices (Tabla XII), estos materiales, en general, se habrían formado en un ambiente moderadamente reductor y ácido. Este último aspecto contrastaría con los ambientes de formación de silcretas en climas áridos, que necesitan pH básicos (Summerfield, 1983b).

## Conclusiones

(1) La composición geoquímica (mayores, menores, traza y tierras raras) de las muestras estudiadas confirma

una clara separación entre los grupos de materiales definidos en las secuencias: arcillas esmectíticas, facies de transición y silcretas. El análisis comparativo de estos grupos nos revela los diferentes cambios que sufren los sedimentos terrígeno-arcillosos en su transformación a silcretas.

(2) En los diagramas ternarios  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , la localización de las silcretas estudiadas en las zonas correspondientes a las silcretas de clima árido define su ambiente de formación.

(3) La evolución geoquímica de las secuencias sílico-arcillosas, deducida a través de los cambios de masas producidos en los elementos mayores y menores de los diferentes grupos de materiales, revela que, inicialmente, se produce un aumento en los contenidos en  $\text{SiO}_2$  y  $\text{MgO}$ , y, posteriormente, un gran enriquecimiento en  $\text{SiO}_2$ . En cuanto a los elementos traza, las silcretas resultantes se enriquecieron en Sr y Ba. Todos estos aspectos concuerdan con un ambiente de formación árido.

(4) Tanto los bajos contenidos en elementos traza como en tierras raras, junto con el enriquecimiento relativo en tierras raras pesadas respecto a las ligeras, permiten considerar la posibilidad de que las esmectitas hayan sufrido transformaciones diagenéticas que, si bien no han modificado su composición mineralógica, si han producido cambios en la citada composición geoquímica.

(5) La génesis de las silcretas tuvo lugar en un ambiente fisicoquímico que podría considerarse, de acuerdo con las anomalías en Europio y las relaciones La/Y para las silcretas, como moderadamente reductor y ácido, aunque este último aspecto no es característico de los ambientes de formación de silcretas en clima árido.

Este trabajo ha sido financiado por la DGICYT a través del proyecto PB920069. Los autores agradecen a D. Roberto García la realización de los análisis mineralógicos por D.R.X. y a D. José Arroyo por la labor de delineación. Este trabajo constituye una aportación al proyecto 317 del "International Geological Correlation Program (I.G.C.P.)".

## Bibliografía

- Alberdi, M.T., Hoyos, M., Junco, F., López Martínez, N., Morales, J., Sese, C. y Soria, M.D. (1984): Biostratigraphy and sedimentary evolution of continental Neogene in the Madrid area. *Paleobiologie Continentale*, Montpellier, XIV, 2: 47-68.
- Alonso Zarza, A. y Fort, R. (1991): Caracterización mineralógica de las arenas miocenas del margen NE de la Cuenca de Madrid: aplicación a los estudios de procedencia. *Estudios Geol.*, 47: 157-168.
- Awwiller, D.N. (1991): REE distribution and Sm-Nd isotope systematics in a burial diagenetic mudrock sequence, south-central Texas. *Geol. Soc. Amer. Abstracts with Programs* 23(5): 379.
- Balashov, Y.A., Ronov, A.B., Migdisov, A.A. y Turanskaya, N.Y. (1964): The effect of climate and facies environment on the fractionation of the rare earth during sedimentation. *Geochem. Inter.*, 5: 951-969.
- Barret, T.J. (1992): Mass changes in the Galápagos hydrothermal mounds: Near-axis sediment transformation and mineralization. *Geology*, 20: 1075-1078.
- Barret, T.J. y MacLean, W.H. (1991): Chemical, mass, and oxygen isotopic changes during extreme hydrothermal alteration of an Archean rhyolite, Noranda. *Econ. Geol.*, 86: 406-414.
- Barret, T.J., Jarvis, I., Longstaffe, F. y Farquhar, R. (1988): Geochemical aspects of hydrothermal sediments in the eastern Pacific Ocean: An update. *Can. Mineral.*, 26: 841-858.
- Boles, J.R. y Franks, S.G. (1979): Clay diagenesis in Wilcox sandstones of southwest Texas: Implications of smectite diagenesis on sandstone cementation. *Jour. Sed. Petrol.*, 49: 55-70.
- Brueckner, H.K. y Snyder, W.S. (1985): Chemical and Sr-isotopic variations during diagenesis of Miocene siliceous sediments of the Monterey Formation, California. *Jour. Sed. Petrol.*, 49: 55-70.
- Bustillo, M.A. y Capitán, J. (1990): Secuencias ópalo-arcillosas en zonas de borde de lago (Vicalvaro, Cuenca del Tajo). *Bol. Geol. Min.*, 101: 932-944.
- Calvo, J.P., Alonso, A.M. y García del Cura, M.A. (1986): Depositional sedimentary controls on sepiolite occurrence in Paracuellos de Jarama, Madrid Basin. *Geogaceta*, 1: 25-28.
- Calvo, J.P., Alonso, A.M. y García del Cura, M.A. (1986): Models of Miocene marginal lacustrine sedimentation in response to varied depositional regimes and source areas on the Madrid Basin (Central Spain). *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 70: 199-214.
- Chaudhuri, S. y Cullers, R.L. (1979): The distribution of rare-earth elements in deeply buried Gulf Coast sediments. *Chem. Geol.*, 24: 327-338.
- Condie, K. (1991): Another look at rare earth elements in shales. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 2527-2531.
- Crnicki, J. (1987): *Lanthanides in Bauxites of Croatia and their significance in the genetical interpretation*. Tesis, Univ. Zagreb. 180 pp.
- Crnicki, J. y Jurkovic, I. (1989): Rare earth elements in Triassic Bauxites of Croatia (Yugoslavia). *Travaux*, 19: 239-248.
- Cullers, R.L., Barret, T., Carlson, R. y Robinson, B. (1987): Rare-earth element and mineralogic changes in Holocene soil and stream sediment: a case study in the Wet Mountains, Colorado, U.S.A. *Chem. Geol.*, 63: 275-297.
- Doval, M., Domínguez Díaz, M.C., Brell, J.M. y García Romero, E. (1985): Mineralogía y sedimentología de las facies distales del borde Norte de la Cuenca del Tajo. *Bol. Soc. Esp. Min.*, 15: 257-269.
- Drake, M.J. y Weill, D.F. (1975): Partition of Sr, Ba, Ca, Y,  $\text{Eu}^{+2}$ ,  $\text{Eu}^{+3}$ , and other REE between plagioclase feldspar and magmatic liquid: an experimental study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39: 669-712.
- Elderfield, H. y Sholkovitz, E.R. (1987): Rare earth elements in the pore waters of reducing nearshore sediments. *Earth Planet. Sci. Letters*, 82: 280-288.
- Frye, J.C., Glass, H., Leonard, A.B. y Coleman, D.D. (1974): Caliche and clay mineral zonation of Ogallala Formation, Central Eastern New Mexico. *New Mexico Bureau of Mines and Min. Res. Circular*, 144: 16.
- Fleet, A.J. (1984): Aqueous and sedimentary geochemistry of the rare earths. In: *Rare Earth Geochemistry*, (P.Henderson, Ed.), *Dev. in Geochemistry*, 2: 343-373.
- Galán, E. y Castillo, R. (1984): Sepiolite-palygorskite in Spanish Tertiary Basins: genetical pattern in continental environments. *Dev. in Sedimentology*, 37: 87-125.
- Grandjean, P., Cappetta, H., Michard, A. y Albarède, F. (1987): The assessment of REE patterns and  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  ratios in fish remains. *Earth Planet. Sci. Letters*, 84: 181-196.
- Haskin, M.A. y Haskin, L.A. (1966): Rare earth in European shales, a redetermination. *Science*, 154: 507-509.
- Henderson, P. (1984): General Geochemical Properties and abundances of the rare earth elements. In: *Rare Earth Geochemistry*, (P.Henderson, Ed.), *Dev. in Geochemistry*, 2: 1-32.
- Hower, J., Eslinger, E.V., Hower, M.E. y Perry, E.A. (1976): Mechanism of burial and metamorphism of argillaceous sediments. I. Mineralogical and Chemical evidence. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 87: 725-737.
- Jones, J.B. y Segnit, E.R. (1971): The nature of opal. I: nomenclature of constituent phases. *Jour. Geol. Soc. Australia*, 18: 57-68.
- Leckie, D.A. y Cheel, R.J. (1990): Nodular silcretas of the Cypress Hills Formation (upper Miocene to Middle Miocene) of southern Saskatchewan, Canada. *Sedimentology*, 37: 445-454.
- Liu, Y.G., Miah, M.R.U. y Schmitt, R.A. (1988): Cerium: A chemical tracer for paleo-oceanic redox conditions. *Geochim. Cosmochim.*

- Acta*, 52: 1361-1371.
- MacLean, W.H. (1990): Mass change calculations in altered rock series. *Mineral. Deposita*, 25: 44-49.
- Maclean, W.H. y Kranidiotis, P. (1987): Immobile elements as monitors of mass transfer in hydrothermal alteration: Phelps Dodge massive sulfide deposit, Matagami, Quebec. *Econ. Geol.*, 82: 951-962.
- McArthur, J.M. y Walsh, J.N. (1985): Rare-earth geochemistry of phosphorites. *Chem. Geol.*, 47: 191-220.
- Milodowski, A.E. y Zalasiewicz, J.A. (1991): Redistribution of rare earth elements during diagenesis of turbidite/hemipelagite mudrock sequences of Llandovery age from Central Wales. In: *Developments in Sedimentary Provenance Studies*, (A.C. Morton, Ed.), *Geol. Soc. Spec. Public.*, 57: 101-124.
- Mosser, C., Brillanceau, A. y Besnus, Y. (1991): Relationship between sediments and their igneous source rocks using clay mineral multi-element chemistry: the Cenozoic lacustrine Anloua basin (Adamoua, Cameroon). *Chem. Geol.*, 90: 319-342.
- Murray, R.W., Buchholtz, M.R., Gerlach, D.C., Russ, G.P. y Jones, D.L. (1991): Rare earth, major, and trace element in chert from the Franciscan Complex and Monterey Group, California: Assessing REE sources to fine-grained marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 1875-1895.
- Murray, R.W., Buchholtz, M.R., Gerlach, D.C., Russ, G.P. y Jones, D.L. (1992a): Interoceanic variation in the rare earth, major, and trace element depositional chemistry of chert: Perspectives gained from the DSDP and ODP record. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 1897-1913.
- Murray, R.W., Buchholtz, M.R., Gerlach, D.C., Russ, G.P. y Jones, D.L. (1992b): Rare earth, major, and trace element composition of Monterey and DSDP chert and associated host sediment: Assessing the influence of chemical fractionation during diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 2657-2671.
- Murray, R.W., Buchholtz, M.R., Jones, D.L., Gerlach, D.C. y Russ, G.P. (1990): Rare earth elements as indicators of different marine depositional environments in chert and shale. *Geology*, 18: 268-271.
- Piper, D.Z. (1974): Rare earth elements in the sedimentary cycle: A summary. *Chem. Geol.*, 14: 285-304.
- Roadset, E. (1973): Rare-earth elements in Quaternary clays of the Numedal area, southern Norway. *Lithos*, 6: 349-372.
- Shimidi, H. y Masuda, A. (1977): Cerium in chert as an indication of marine environment of its formation. *Nature*, 266: 346-348.
- Sholkovitz, E.R. (1988): Rare earth elements in the sediments of the North Atlantic Ocean, Amazon Delta, and East China Sea: Reinterpretation of terrigenous input patterns to the ocean. *Amer. Jour. Sci.*, 288: 236-281.
- Sholkovitz, E.R. (1990): Rare earth elements in marine sediments and geochemical standards. *Chem. Geol.*, 88: 333-347.
- Sholkovitz, E.R. y Elderfield, H. (1988): Cycling of dissolved rare-earth elements in Chesapeake Bay. *Global Biogeochem. Cycles*, 2: 157-176.
- Steinberg, M., Bonnot-Courtois, C. y Tlig, S. (1983): Geochemical contribution to the understanding of bedded chert. In: *Siliceous Deposits in the Pacific Region* (A. Iijima et al., Eds.), *Dev. in Sedimentology*, 36: 193-210.
- Steinberg, M. y Marin, C.M. (1978): Classification géochimique des radiolarites et des sédiments siliceux océaniques, signification paléocéanographique. *Oceanol. Acta*, 1: 359-367.
- Sugisaki, R. (1984): Relation between chemical composition and sedimentation rate of Pacific ocean-floor sediments deposited since the Middle Cretaceous: Basic evidence for chemical constraints on depositional environments of ancient sediments. *Jour. Geol.*, 92: 235-259.
- Summerfield, M.A. (1983a): Silcrete as a paleoclimatic indicator: evidence from Southern Africa. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 41: 65-79.
- Summerfield, M.A. (1983b): Silcrete. In: *Chemical Sediments and Geomorphology* (A.S. Goudie y K. Pye, Eds.), Academic Press, London. pp 59-91.
- Summerfield, M.A. (1982): Distribution, nature and probable genesis of silcrete in arid and semi-arid southern Africa. In: *Aridic Soils and Geomorphic Processes* (D.H. Yaalon, Ed.), *Catena Supplement 1*, Braunschweig. pp. 37-65.
- Taylor, R.S. y McLennan, S.M. (1985): *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell Sci., Public. 254 pp.
- Torres-Ruiz, J., López-Galindo, A., González, M. y Delgado, A. (1994). Geochemistry of Spanish sepiolite-palygorskite deposits: genetic considerations of Trace elements and isotopes (en prensa).
- Weaver, C.E. y Pollard, L.D. (1973): *The Chemistry of Clay Minerals*. Elsevier, Amsterdam. 213 pp.
- Yamamoto, K. (1987): Geochemical characteristics and depositional environments of cherts and associated rocks in the Franciscan and Shimanto Terrances. *Sedim. Geol.*, 52: 65-108.
- Zuk-Pocekutov, K.A., Serdobova, L.I., Kataeva, Z.T., Andreeva, I.P., Rjabova, T.V. y Logunova, E.V. (1986): REE in anhydrites of the kacharskoye iron-ore deposit. *Geokhimiya*, 5: 630-635.

*Manuscrito recibido el 8 de Marzo de 1994.*

*Aceptado el manuscrito revisado el 7 de Junio de 1994.*