



APORTACIONES AL ESTUDIO MICROMORFOLÓGICO DE COSTRAS CALIZAS: EL PAPEL DE LA POROSIDAD EN DOS PERFILES DEL INTERIOR DE LA PENÍNSULA IBÉRICA

*Contribution to the micromorphological study of calcretes:
the role of porosity in two profiles at the interior of the Iberian Peninsula*

Eloy Molina Ballesteros y J. García Talegón

Dpto. de Geología, Universidad de Salamanca. emoli@usal.es, talegon@usal.es

Abstract: *The porosity of Ca-carbonate accumulations located at the upper parts of two profiles developed on lithologies poor in Ca has been studied by means of SEM with EDXRA, polarized light microscope, water and adsorption-desorption nitrogen techniques, and the mercury porosimeter. At the macroscopic scale, carbonate replaces parent minerals, including quartz, preserving the parent structures in both profiles. At the microscopic level new minerals of fibrous aspect are generated, while inherited clays are replaced by small crystals of rhombohedral and prismatic shapes which show different stages of growing. At the nano scale the porosity of ca. 40Å looks dominant, but some small structures of the clay accumulations seem to be preserved. The aging and hardening (lithification) of these carbonate concentrations leads to a decrease of the general porosity.*

Key words: *Calcretes, mineral replacement, porosity, piedmont, Central Spain.*

Resumen: Se lleva a cabo el estudio del papel de la porosidad y de sus cambios en las acumulaciones de carbonato cálcico que aparecen a techo de dos perfiles desarrollados sobre litologías pobres en Ca. Para ello se ha utilizado el microscopio de polarización, el MEB equipado con microanálisis EDRX, el método de isoterma de adsorción de nitrógeno, las técnicas hídricas y el porosímetro de mercurio. A nivel macroscópico, en ambos perfiles el carbonato reemplaza a los minerales primarios, incluido el cuarzo, respetando las estructuras heredadas. A nivel microscópico en el proceso se generan nuevos minerales de aspecto fibroso y las arcillas heredadas son reemplazadas por cristales de pequeño tamaño de calcita de hábito romboédrico o prismático con diferentes etapas de crecimiento. A escala de nanómetros, hay una porosidad preferente alrededor de los 40Å y parecen respetarse algunos espaciados heredados de las acumulaciones arcillosas. El envejecimiento y litificación de las costras *s.l.* lleva a una disminución de su porosidad general.

Palabras clave: Costras calizas, sustitución mineral, porosidad, piedemonte, España Central.

Molina Ballesteros, E. y García Talegón, J. (2012): Aportaciones al estudio micromorfológico de costras calizas: el papel de la porosidad en dos perfiles del interior de la Península Ibérica. *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 24 (3-4): 215-225.

En la zona central de la Península Ibérica, entre el valle del río Tajo al norte y los Montes de Toledo al sur, se sitúa una región que ha recibido varios nombres: Meseta Tolemana o Macizo Cristalino de Toledo (Hernández Pacheco, 1911), Superficie de erosión de Toledo (Vidal Vox, 1944),

Plataforma de Toledo (Vaudour, 1979), etc. En ella afloran rocas del basamento hercínico, principalmente granitoides, migmatitas, pizarras y cuarcitas (Fig. 1). Sobre esas litologías se ha modelado un piedemonte que, comenzando hacia los 850-900m en su borde sur, desciende hacia el norte con

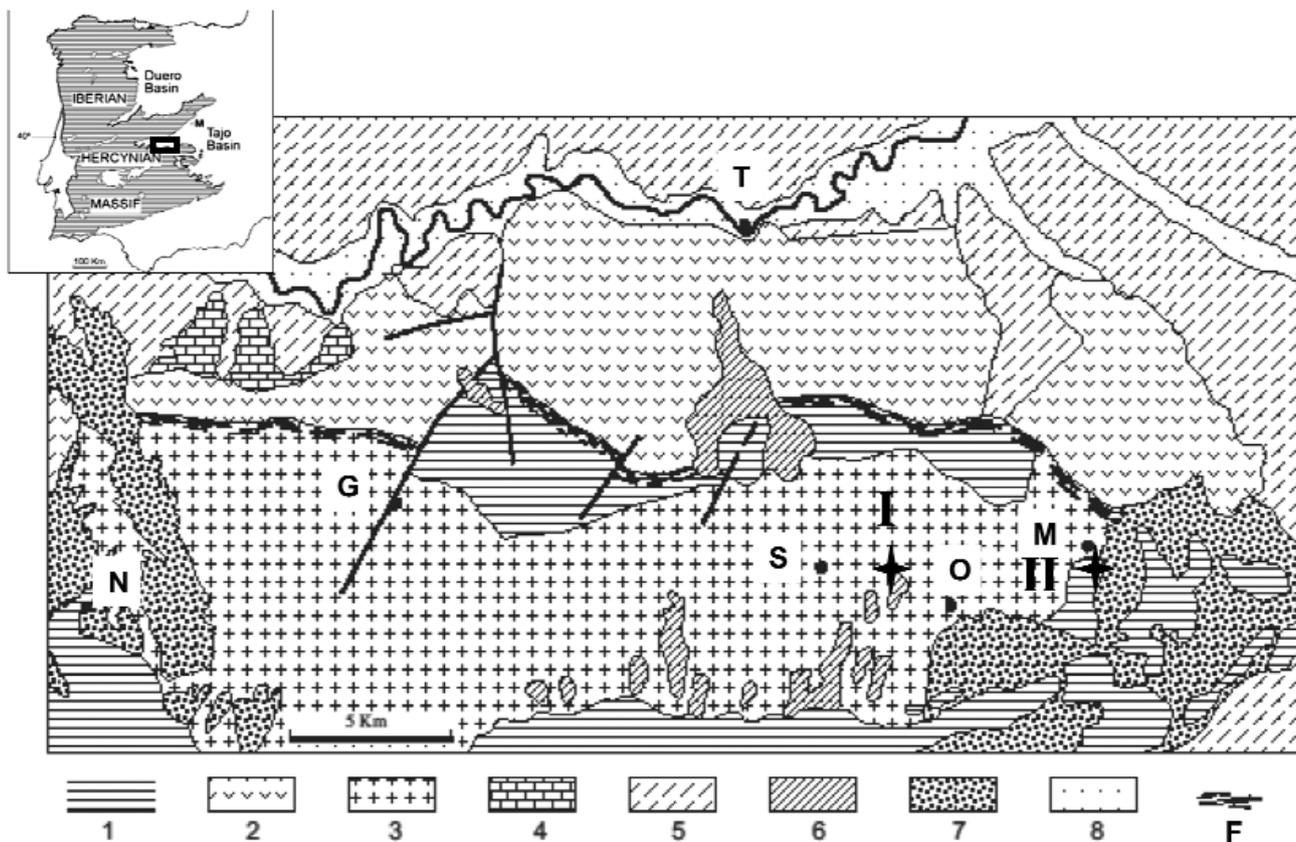


Fig.1.- Esquema geológico de la zona de estudio y situación de los perfiles I y II. 1, series paleozoicas y pre-paleozoicas; 2, complejo metamórfico de Toledo; 3, granito de Mora-Gálvez; 4, sedimentos mesozoicos; 5, series terciarias de la Cuenca del Tajo; 6, sedimentos y costras de la antigua superficie de piedemonte; 7, depósitos de Rañas y de piedemontes más recientes; 8, sedimentos fluviales; F, zona de cizalla de Toledo; T, Toledo; N, Navahermosa; G, Gálvez; S, Sonseca; O, Orgaz; M, Mora.

una pendiente media *ca.* 1%. Por encima de esa superficie destacan relieves de tipo montes isla (*inselberg*) como la sierra de Nambroca (944m) y los cerros de Layos (1084m) y de Noéz (1035m), entre otros. Sus zonas más distales se sitúan hacia los 690-700m de altitud quedando colgadas unos 250-300m sobre el cauce actual del río Tajo.

Por su latitud, entre los paralelos 39°30' y 39°50'N, y su relativo alejamiento de la influencia marina, la región tiene un clima mediterráneo de tendencia continental, con precipitaciones anuales escasas (Tabla 1) y una marcada estación seca entre los meses de Junio y Septiembre. Esto hace que los suelos de la región alcancen el punto de marchitez permanente ($pF \approx 4.2$) durante ese periodo.

Morfológicamente, en el piedemonte se distinguen tres niveles de aplanamiento: i) el más alto y más antiguo cuyos restos dan mesas más o menos aisladas en el paisaje, ii) las

	Ciudad Real	Toledo
Precipitación media (mm/m ²)	438	380
Temperatura media (°C)	14.3	14.5
Déficit Climático (mm)	400-500	500-600

Tabla 1.- Valores medios de las precipitaciones, temperaturas y déficit climáticos de Toledo y Ciudad Real en 30 años (1951-1970). Fuente: *Atlas de Castilla-La Mancha*, Ed. Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha, 1986.

superficies de Raña, encajadas ligeramente bajo el anterior y extendidas principalmente en el oeste (p. ej. Rañas de Navahermosa), y iii) los restos de una superficie grabada (*etchplain*) desarrollada bajo un potente manto de alteración generalizado en la zona (Molina, 1980; Molina Ballesteros *et al.*, 1987). La red de drenaje del río Tajo pone al descubierto el manto de alteración y exhuma la superficie grabada.

Los restos de la superficie alta del piedemonte se conservan principalmente hacia el este y presentan una carbonatación a techo con el desarrollo de potentes costras calizas. Por el contrario, los perfiles de Raña se encuentran hacia el oeste y presentan importantes movilizaciones de óxidos e hidróxidos de Fe y de arcillas (Martínez Lope *et al.* 1995; Pardo *et al.*, 1993; Espejo *et al.*, 2003).

El presente trabajo pretende ser una aproximación al conocimiento de la relación entre porosidad y desarrollo de las costras calizas *s.l.* sobre sustrato silíceo.

Materiales y métodos

Se estudian dos tipos de perfiles con acumulaciones de carbonato cálcico: en el primero (Fig. 1, I) la carbonatación afecta a una cobertera sedimentaria de 2-3m de potencia y a la parte superior del sustrato granítico; en el segundo (Fig. 1, II) afecta a un sustrato de pizarras cubiertas por una delgada y discontinua cobertera detrítica. El primero se sitúa

en la plataforma alta del piedemonte, quedando por encima de la red fluvial actual; el segundo se encuentra en un plano más reciente, por debajo del anterior y relacionado ya con la actual red de drenaje.

Perfil I

Su techo forma parte de un plano entre los 772-778m de altitud que resalta unos 10-15m sobre el relieve general de la zona y suavemente inclinado hacia el norte. En este perfil (Fig. 2, muestras A, B, C, D, E, F, G y H) la cobertera sedimentaria es continua y está formada por un conglomerado de bloques, cantos y gravas de cuarcitas dominantes con algunos cuarzos y clastos de pizarras más o menos alterados, todo ello engastado en una masa de arenas y arcillas rojas (hues 2.5 YR y 5 YR). El centil es del orden de los 15cm de eje mayor.

Esta cobertera se apoya sobre un granito alterado al menos 10-12m de profundidad. A techo del perfil se desarrolla un nivel edáfico de ca. 0.3-0.5m de grosor (Fig. 2, muestras I-A) rico en cantos de cuarcita y fragmentos de la costra caliza que se encuentra por debajo (Fig. 2, muestras I-B). Esta costra, de ca. 0.3m de grosor, presenta tonos claros y rosados (hues 7.5YR 8/3 y 2.5YR 7/6) y estructura hojosa paralela a la superficie. En el resto de la cobertera el carbonato cálcico forma masas arriñonadas deleznable al tacto, de 10-20cm de eje mayor en las que apenas se conservan los cantos y gravas. Estas masas carbonatadas están separadas por los restos del sedimento original, más fre-

cuentes cuanto más nos acercamos al contacto con el granito. En la parte superior de este horizonte, y bajo la costra hojosa, se desarrolla una costra muy dura de tipo losa o "dalle" en terminología francesa, discontinua y de tonos rojos dominantes (hues 2.5YR 5/6), (Fig 2, muestras I-C y I-D). El paso de la costra hojosa (muestras I-B) a la tipo losa (muestras I-C) es irregular de forma que la base de la primera está destruyendo el techo de la segunda: porciones de la costra I-C aparecen englobadas en la costra I-B, pero conservando su orientación original. Los restos de cobertera sedimentaria no carbonatada del horizonte D presentan la matriz arcillosa de tonos rojos pero, hacia la base, se mezclan con tonos ocre (hues 2.5Y 6/4) y grises (hues 10Y 7/2), indicando que han existido condiciones más o menos hidromorfas..

Bajo la cobertera sedimentaria afloran unos 2m de granito muy alterado ("arenizado") pero compacto (Fig. 2, muestras I-E) atravesado por fracturas con carbonato y/o arcillas rojas (hues 10R 5/8). En los planos de fracturas y diaclasas el granito alterado da ligera reacción al HCl. La alteración disminuye progresivamente hacia abajo (Fig. 2, muestras I-F, I-G) de forma que ca. 5-6m por debajo del contacto con la cobertera, el granito se presenta en bolos ("co-restones" en la terminología inglesa) de tonos rojizos que se desagregan superficialmente y no dan reacción al HCl. Las muestras tomadas a ca. 10m de ese contacto (Fig. 2, H) son del interior de un bolo de granito fresco de tonos grises.

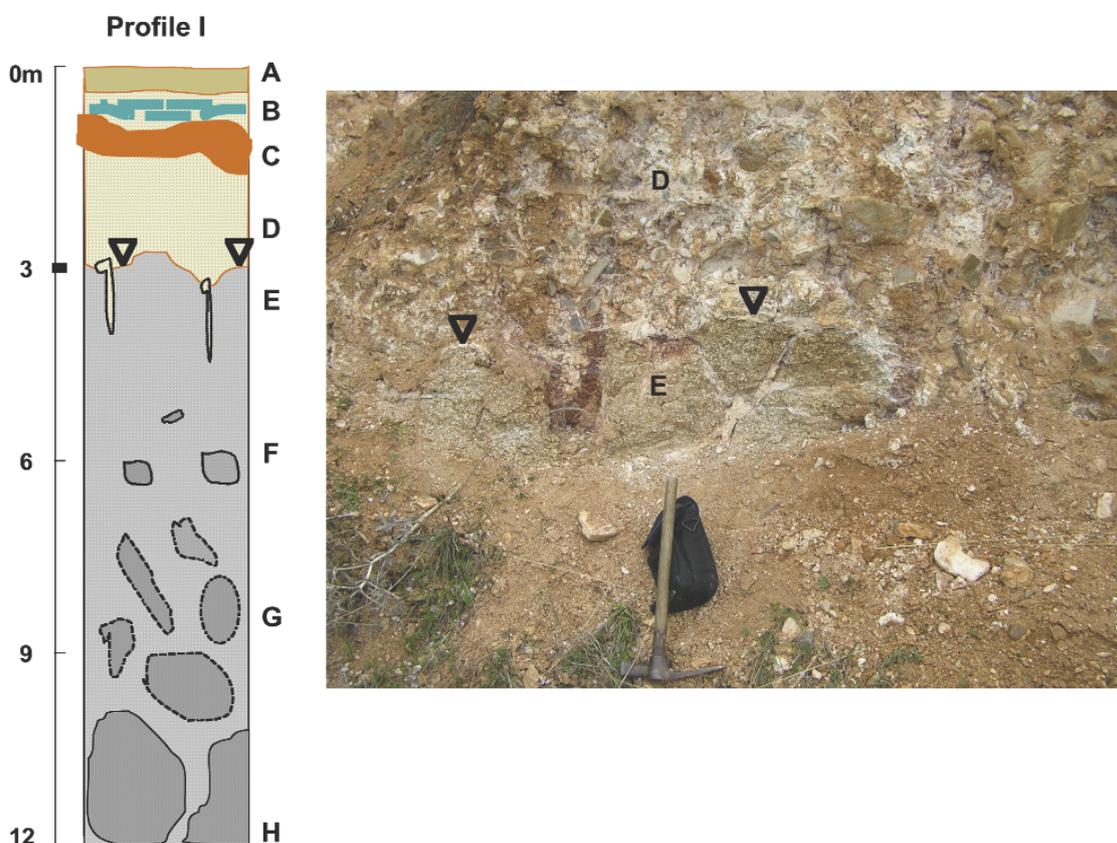


Fig. 2.- Esquema del perfil I y foto del contacto cobertera (D) y granito alterado (E). El carbonato cálcico reemplaza gran parte de las arcillas rojas de la cobertera y es penetrativo a través de fisuras en el granito alterado.

Perfil II

El perfil II se sitúa en las proximidades de Mora de Toledo (Fig. 1) en un nivel morfológico por debajo del perfil I y ya relacionado con la red de drenaje actual, por lo que su edad debe de ser más reciente. Su techo está a unos 710m de altitud y presenta una cobertera delgada (<2m de espesor) y discontinua formada por cantos y gravas de pizarra y algún cuarzo engastados en una masa arcillosa de color rojo (Fig. 3). El contacto con el sustrato es difícil de precisar debido a la removilización de materia por la alteración de la cobertera y del techo del sustrato. La carbonatación que afecta a las pizarras está controlada por los planos de las diaclasas y esquistosidad, pero conservando la estructura original de la roca (Fig. 4).

Exceptuando las zonas más inmediatas al contacto sustrato-cobertera, en ambos perfiles se conservan las estructuras heredadas (direcciones de diques, lineamientos, esquistosidad, etc), lo que indica que las alteraciones sufridas por el basamento han sido a volumen constante (isovolumen).

Técnicas

Las técnicas utilizadas en este trabajo han sido la microscopía óptica y electrónica, el porosímetro de mercurio, las técnicas hídricas y las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno. Dado su grado de alteración, ha sido necesario embutir algunas muestras en poliéster y acetona en condiciones de vacío durante 8 horas para poder obtener secciones delgadas. Su estudio se ha llevado a cabo por medio de un microscopio de luz polarizada Leitz Laborlux 12 Pol S. Además, se extrajeron pequeñas porciones 3D de las muestras para su estudio por medio de un equipo de

MEB de alta resolución Hitachi S-4800 con sistema de EDX para microanálisis.

La porosidad y densidad de las muestras se han obtenido por técnicas hídricas según las normas francesas NF B10 503 (1973) y NF B10 504 (1973). Pevio secado en estufa hasta pesada constante, las muestras se sometieron a vacío hasta presión de ca. 20mm Hg durante 24h. Bajo esas condiciones, se sumergieron lentamente en agua a temperatura ambiente durante otras 24h y, a continuación, se procedió a alcanzar lentamente la presión atmosférica. Con la muestra sumergida, se llevó a cabo la pesada hidrostática. Una vez en el exterior y posterior secado de su superficie con un paño (muestra saturada), se volvió a pesar. Así se obtienen los parámetros que denominamos “densidad real” y “densidad aparente”, “porosidad total” accesible al agua y “porosidad libre”.

La porosimetría de mercurio determina también varios parámetros físicos y, en especial, la distribución de los diferentes tamaños de poros finos. Antes del ensayo, las muestras se secaron en estufa durante 24h a ca. 70°C. Posteriormente se introdujeron en un secador a temperatura ambiente durante 1h. Se ha utilizado un porosímetro Autopore IV 9500 con un rango de tamaño de poro 0,001-1000µm y una presión de intrusión de Hg entre 15-60.000 psi. Según las especificaciones del aparato, el tránsito de la macro a la microporosidad aparece delimitado por un tamaño de poro de 5µm.

Los estudios de la porosidad más fina (nanoporosidad) se realizaron mediante isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a -196°C. Las muestras se prepararon en un aparato “flowprep” calentándolas a 110 °C durante dos horas y sometiéndolas a una corriente de nitrógeno para arrastrar los otros gases. Las isotermas fueron medidas en un aparato Gemini. A partir de los datos obtenidos se cal-

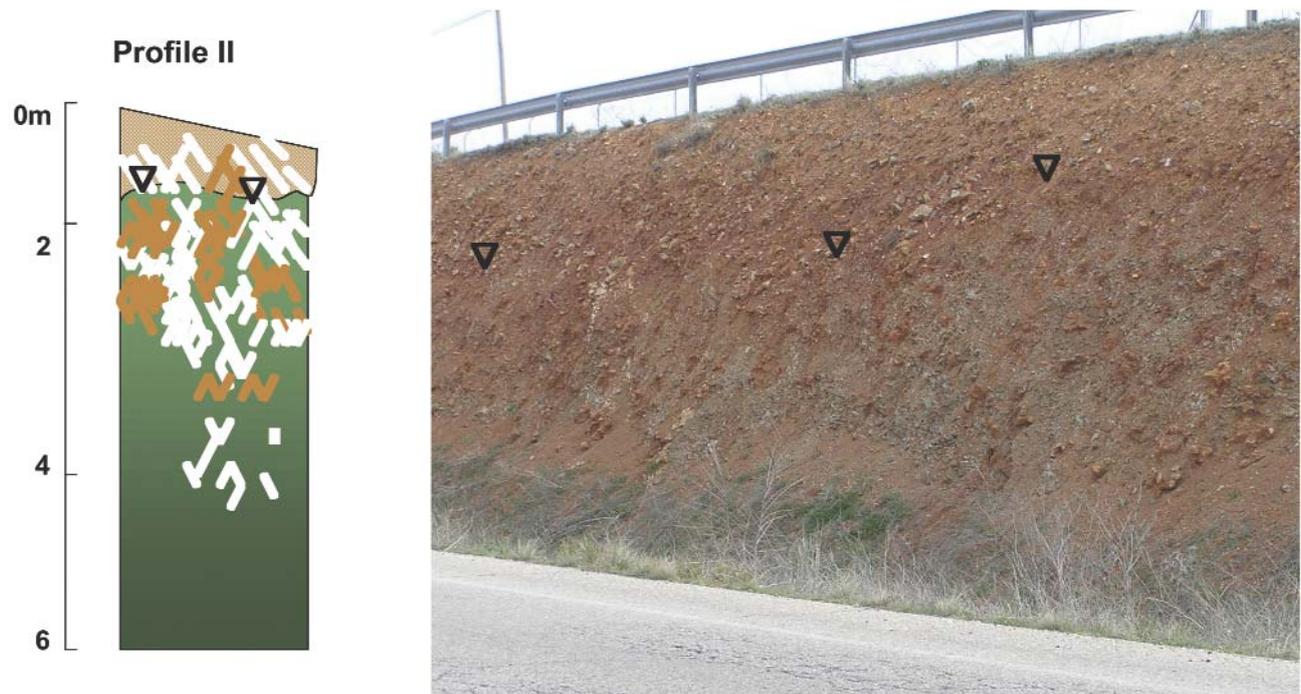


Fig. 3.- Esquema y vista del perfil II donde pueden diferenciarse la cobertera y el basamento de pizarras. En el vértice inferior derecha de la foto se distinguen varias concreciones y nódulos de carbonato cálcico entre la pizarra, más o menos alterada.



Fig. 4.- Sección de una concentración de pizarra con carbonato. Las zonas de pizarra presentan la misma orientación en sus lineamientos. El carbonato y las arcillas rojas ocupan los planos de discontinuidad. La flecha indica el techo del perfil.

culó la distribución de tamaño de poro mediante el método BJH descrito por Barret, *et al.* (1951).

Resultados

En la tabla 2 aparecen los resultados obtenidos por las técnicas al agua de las muestras de los dos perfiles. Además, se añaden los de una costra tipo losa semejante a la I-C situada al este de la zona, próxima a Consuegra y desarrollada sobre sedimentos terciarios de la llanura manchega formados por arenas, limos y arcillas rojas. En la tabla no aparecen los datos de la muestra I-D porque se disgregaba en el agua. El “coeficiente de absorción” nos da la relación, en %, entre la porosidad libre y la total que, en nuestras muestras, varía entre *ca.* 72-95%. Los resultados de las muestras del granito del perfil I indican que su densidad aparente se reduce hacia techo, de 2.65gr/cc. en I-H a 2.15gr/cc en I-E (*ca.* 20%), mientras que en el caso de las pizarras los datos son más imprecisos por la dificultad de separar la pizarra alterada de las acumulaciones de carbonato. No obstante, las muestras de pizarra fresca presentaban una densidad real que varía entre 2.68g/cc. y 2.73gr/cc.

Muestra	Porosidad total %	Porosidad libre %	Absorción de agua %	Densidad real g.cc ⁻¹	Densidad aparente g.cc ⁻¹
Perfil I B	32.43	30.13	92.91	2.65	1.79
Perfil I C	9.45	6.82	72.12	2.63	2.38
Perfil II concreción “a”	16.22	15.39	94.90	2.69	2.26
Perfil II concreción “b”	17.25	15.28	88.60	2.70	2.24
Costra Mancha	14.22	12.21	85.87	2.66	2.28

Tabla 2.- Datos de la porosidad total y libre, capacidad de absorción y densidades real y aparente de las muestras obtenidos a partir de las técnicas hídricas.

Los resultados del porosímetro de mercurio de muestras de los dos perfiles aparecen en la tabla 3 y en la Fig. 5. Los obtenidos por el método de isotermas de nitrógeno de las costras I-B y I-C y de una concreción endurecida asociada a la costra de la llanura manchega se presentan en la Fig. 6.

Muestras	Porosidad total %
Perfil I- B	5.0421
Perfil I- C	2.3565
Perfil I- D (concreción)	11.7313
Profile II concreción “a”	2.4902
Profile II concreción “b”	4.9660
Costra Mancha	3.1435

Tabla 3.- Datos de las porosidad total obtenidos por la técnica del porosímetro de mercurio.

El microscopio de luz polarizada y el MEB revelan que la costra I-B está formada por un entramado de finas agujas y filamentos que llegan a formar un fieltro o tejido de carbonato (Fig. 7, 1 y 2). En él hay abundancia de nanocristales de carbonato, las agujas tienen secciones <1µm y longitudes del orden de las decenas de µm y los filamentos

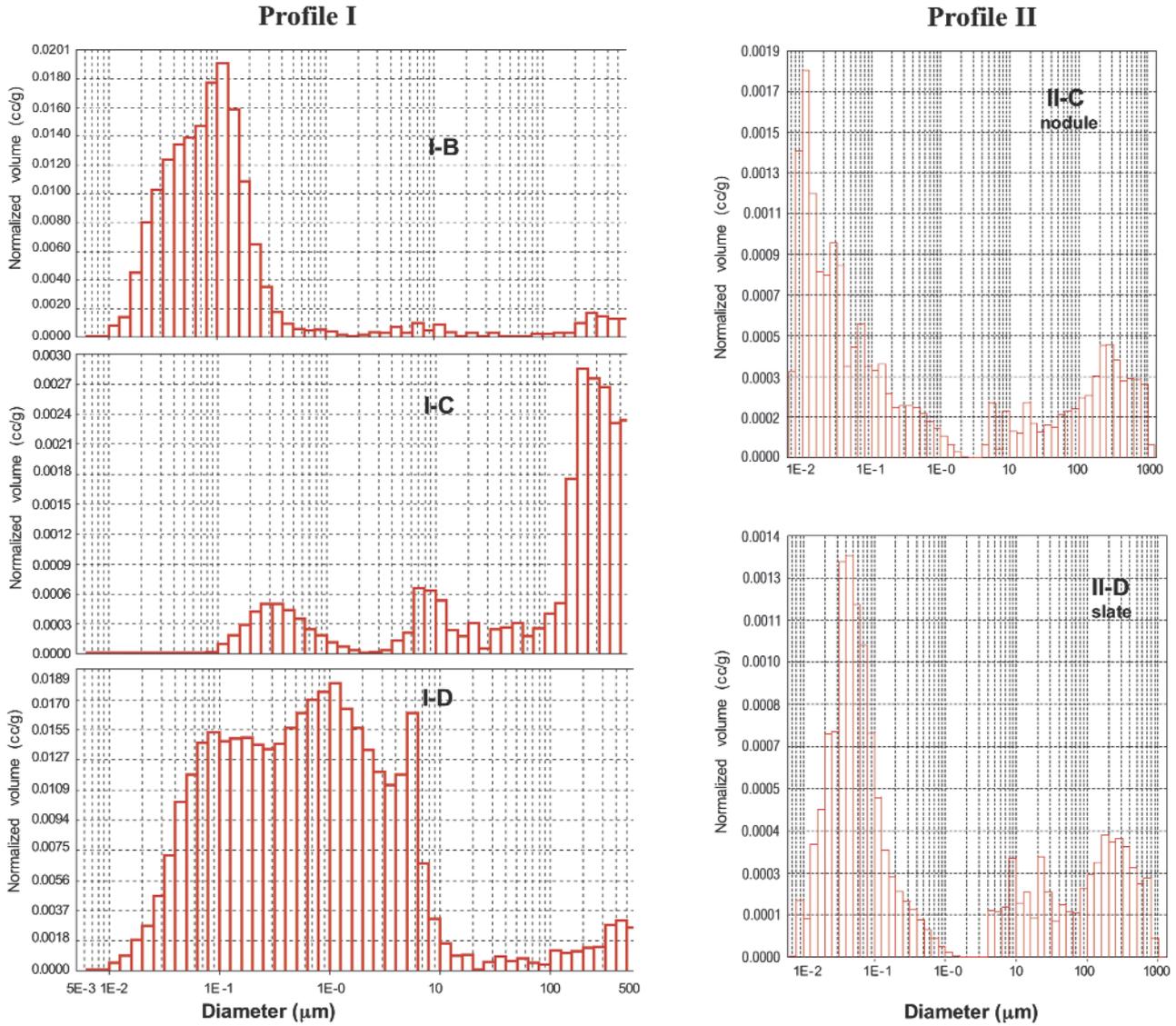


Fig. 5.- Histogramas obtenidos a partir del porosímetro de mercurio de la distribución de diámetro de poro (en μm) frente a volumen poral (en cc/gr). La muestra I-C presenta un rango de volumen poral muy inferior a las otras dos muestras del mismo perfil. Las dos muestras del perfil II presentan valores de volumen poral semejantes y muy bajos.

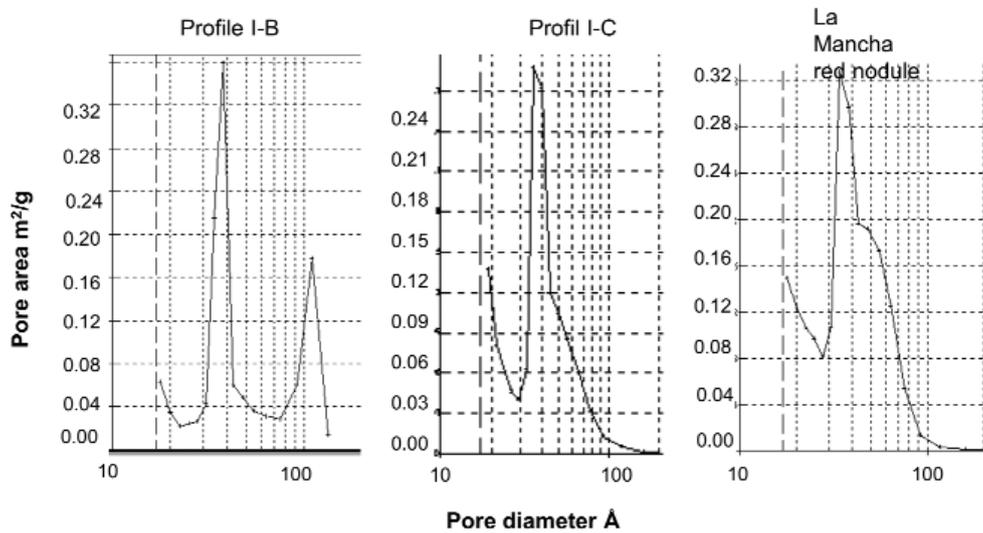


Fig. 6.- Histogramas de la relación área (m²/gr) frente a diámetro de poros (en Å) de tres tipos de costras obtenidos por la técnica de adsorción de nitrógeno. Las tres muestras presentan un máximo hacia los 40 Å. La muestra I-B presenta un vértice bien definido y un rápido ascenso hacia diámetros mayores. La I-C y el nódulo de tonos rojos de la Mancha, ambas asociadas con arcillas, tienden a presentar una hombrera en diámetros algo mayores.

presentan secciones de *ca.* 10 μ m con un canal interior y una longitud superior a la del campo de observación. Por el contrario, la costra I-C de tipo losa o *dalle* de tonos rojizos y situada por debajo, está formada por cristales bien definidos que pueden superar las 300 μ m de eje mayor. En algún caso se ha observado la presencia de cristales tipo *Microcodium* entre los que pueden aparecer restos de arcillas rojas (Fig. 8). Por otra parte, el MEB revela que las masas arriñonadas de carbonato del horizonte I-D están formadas por cristalitas de hábito romboédrico cuya estructura interna muestra los planos de exfoliación de la calcita. Entre esos planos se observan cavidades del orden de los nanómetros (Fig. 9, 1 y 2).

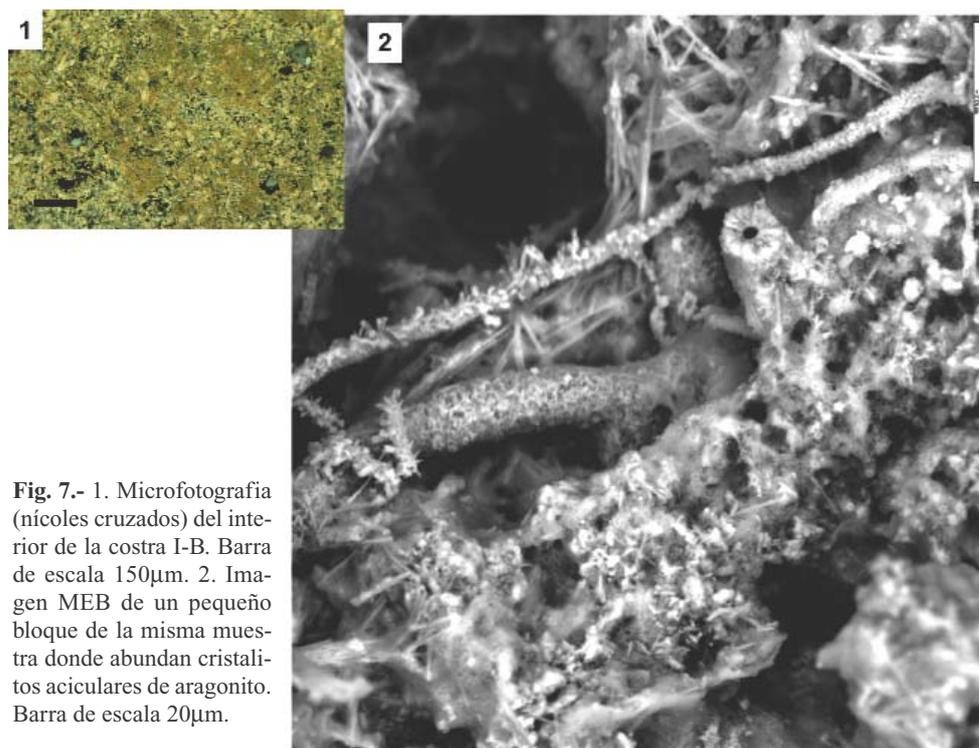


Fig. 7.- 1. Microfotografía (nícoles cruzados) del interior de la costra I-B. Barra de escala 150 μ m. 2. Imagen MEB de un pequeño bloque de la misma muestra donde abundan cristalitas aciculares de aragonito. Barra de escala 20 μ m.

de exfoliación de la calcita. Entre esos planos se observan cavidades del orden de los nanómetros (Fig. 9, 1 y 2).

Tanto al microscopio de luz polarizada como al MEB las secciones delgadas de I-C muestran que los bordes de los granos de cuarzo y de feldespato son irregulares, con importantes golfos de corrosión. El contacto carbonato-cuarzo y/o feldespato-carbonato casi nunca es directo sino que existe una zona intermedia en la que hay arcillas (Fig. 10, 1 y 2).

La muestra de la Fig. 4 fue tomada en el perfil II a unos 2.5m de profundidad. En ella se aprecia la relación entre la pizarra, el carbonato y las zonas donde aparecen arcillas rojas. Todos los fragmentos de pizarra presentan una continuidad estructural a lo largo del perfil, conservando los lineamientos y la esquistosidad de la roca caja. El carbonato se acumula según esos planos y otros de fractura que cortan a los anteriores. Los análisis de las muestras de pizarra no alterada presentaron un contenido en CaO=0.71% y MgO=3.50%. Por ello suponemos que la fuente principal del calcio no es el carbonato de la zona y, dada su abundancia, hay que pensar que la mayor parte es de aporte.

El estudio de las muestras de este perfil II por microanálisis y “mapping” revela que la pizarra sufre una alteración selectiva hacia los bordes con concentración relativa de elementos (p. ej. Al y K) por pérdida de otros (p. ej. Fe) que pueden quedar concentrados en ciertas zonas (Fig. 10, 3). Como sucedía en el perfil I, la técnica permite comprobar además que en el contacto carbonato-pizarra hay una zona intermedia en la que se encuentran arcillas de tipo fibroso que suponemos de neoformación (Fig. 10, 4).

El microscopio de polarización muestra tres tipos dominantes de cristales de carbonato en el perfil II (Fig. 11): i) cristales en mosaico, más o menos limpios y rellenando cavidades, ii) cristales en empalizada alrededor de algunos

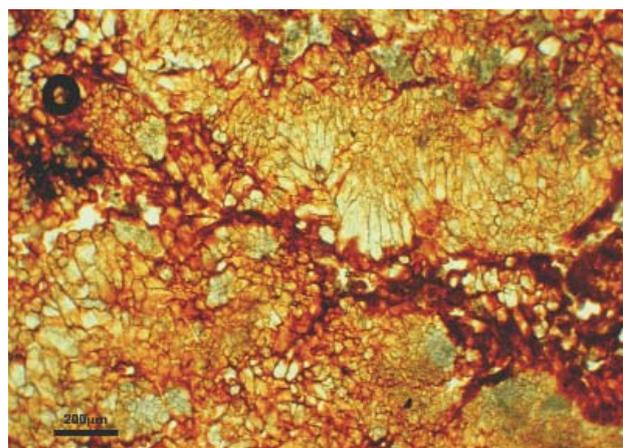


Fig. 8.- Microfotografía (nícoles paralelos) del interior de la costra I-C. Cristales alargados de carbonato entre restos de arcillas rojas de la antigua matriz. En las áreas oscuras de las zonas de arcillas suele haber concentración de oxo-hidróxidos y de otros productos de desechos del proceso de sustitución.

fragmentos de pizarra, y iii) cristales alargados de tonos rojizos y agrupados en haces o abanicos entre los que aparecen restos de arcillas rojas. Este tercer tipo de cristales es el más abundante, presenta secciones “10 μ m, extinción recta y longitudes que en muchos casos sobrepasan la 300 μ m. La mayoría de estos últimos muestran varias etapas de crecimiento.

Discusión

El problema de la edad de la plataforma más alta del piedemonte norte de Montes de Toledo ha sido tratado por varios autores (p. ej. Vidal Vox, 1944; Solé Sabaris, 1952;

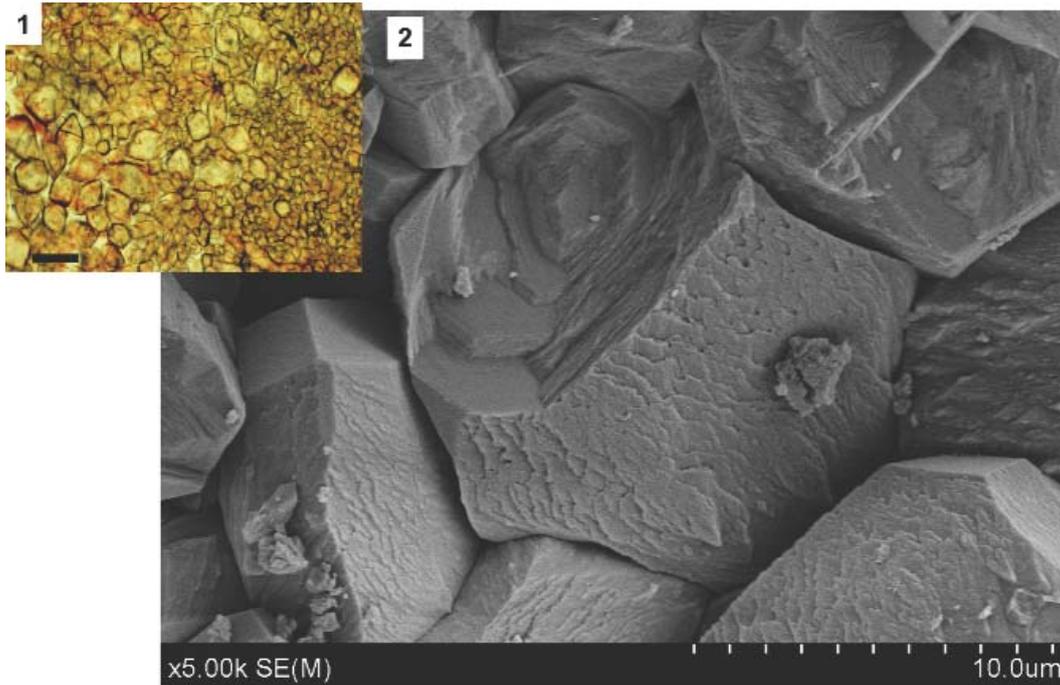


Fig. 9.- 1: Microfotografía (nícoles paralelos) del interior de una acumulación de carbonato del horizonte I-D. Con espacio suficiente los cristales de carbonato cálcico tienden hacia el hábito romboédrico. Barra de escala 150µm. 2: Microfotografía MEB de uno de estos romboedros en la que se aprecia su estructura interna con la superposición de finas capas de carbonato sobre un núcleo central.

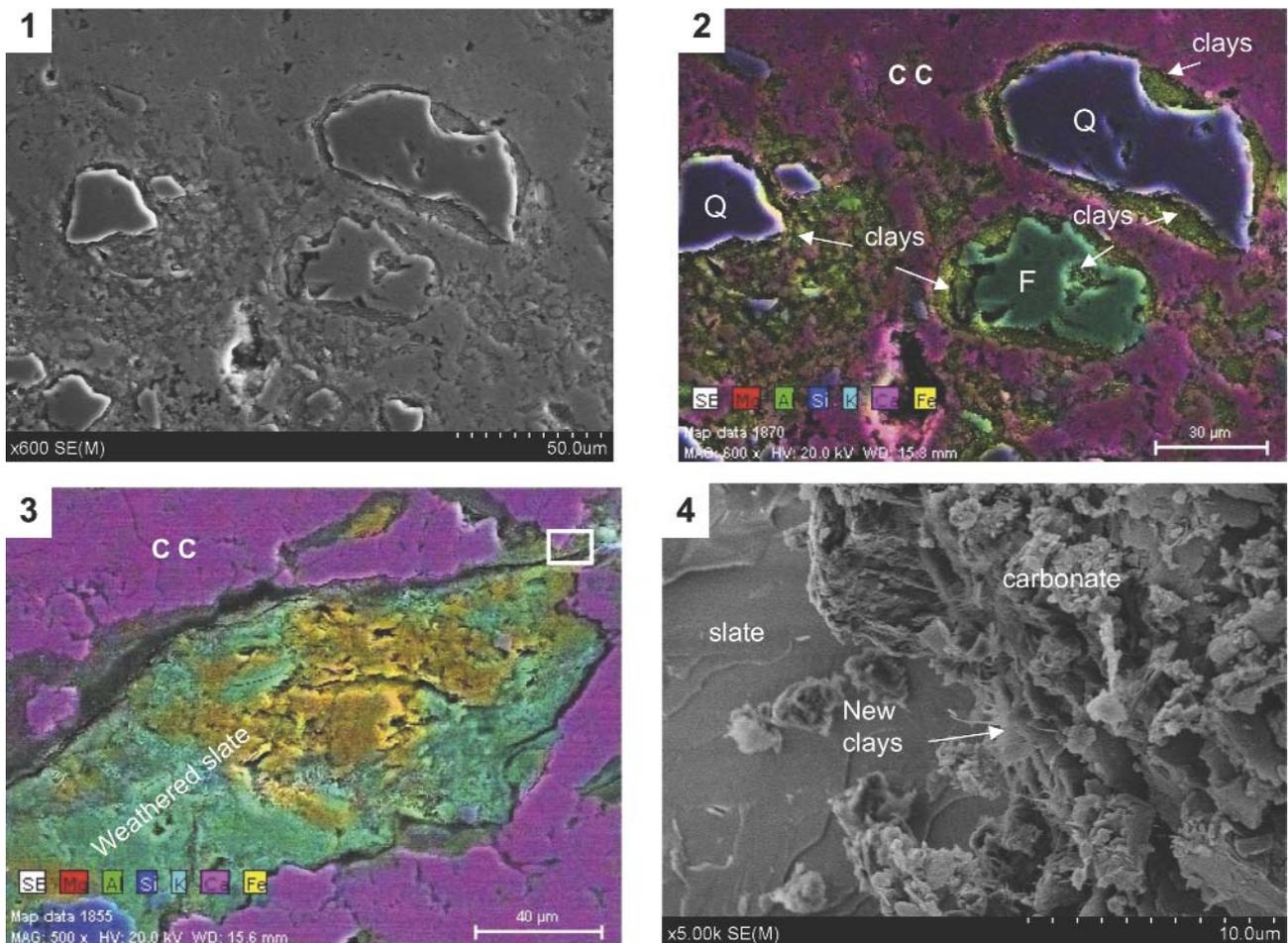


Fig. 10.- 1: Microfotografía MEB de la costra caliza I-C donde granos del esqueleto (*sensu* Brewer, 1964) aparecen en el seno de un material más fino. 2: El Mapping del material fino indica carbonato cálcico CC, Q es cuarzo, F es feldespato y alrededor de los granos aparece un material rico en Fe y Al. 3: Fragmento de pizarra con concentración relativa de algunos elementos (K, Fe). 4: Detalle del contacto carbonato-pizarra de la imagen anterior (recuadro) con presencia de arcillas fibrosas.

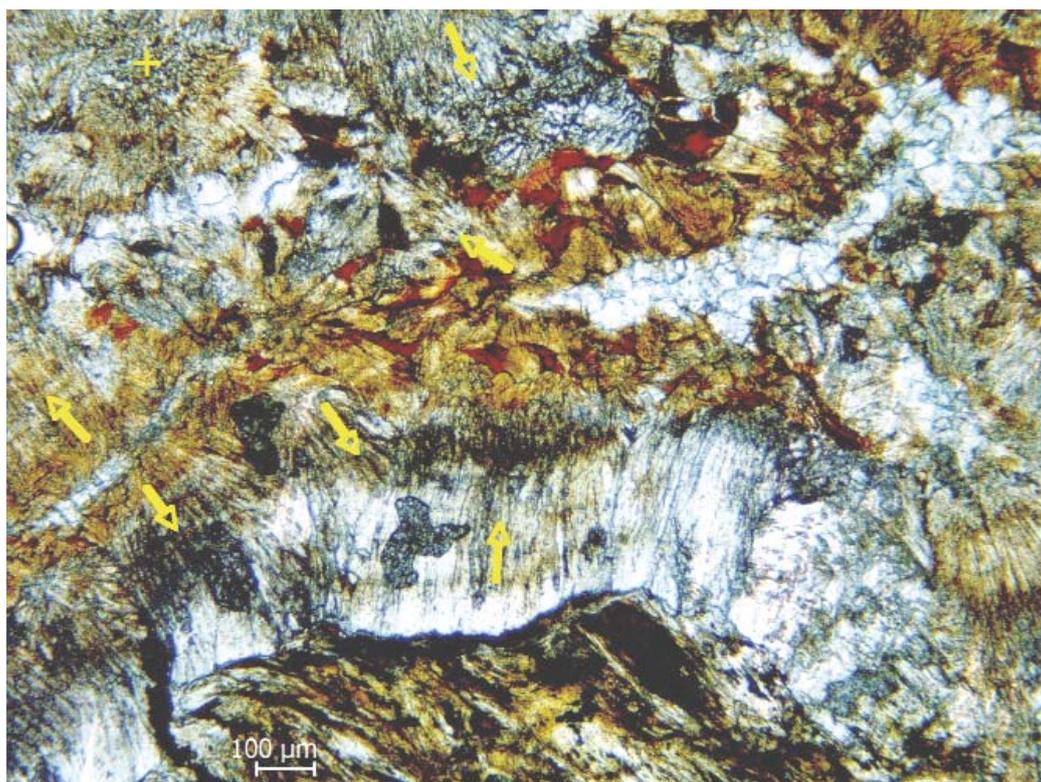


Fig. 11.- Microfotografía (nícoles paralelos) del interior de una concreción de carbonato del perfil II. Se distinguen varios tipos de cristales de carbonato. En la parte inferior hay un fragmento de pizarra alterada rodeado de cristales de calcita. Atravesando la lámina aparecen varios haces de cristales de calcita entre restos de arcillas rojas. En el interior de la transversal hay un mosaico de cristales limpios de calcita. Las flechas indican el sentido de crecimiento de los cristales. En el ángulo superior izquierdo (+) hay cristales de calcita perpendiculares al plano de la lámina.

Vaudour 1979; Muñoz Jiménez 1986; Pérez González, 1981; Molina Ballesteros, 1991, entre otros). La mayor parte lo forman las Rañas y la superficie exhumada de alteración sobre los materiales del zócalo hercinico, y ambas están situadas por debajo de los restos de dicha plataforma. Por tanto, dada su posición morfológica inmediatamente anterior al desarrollo de las Rañas y del sistema de terrazas del río Tajo, su edad debe situarse hacia el Neógeno reciente, sin una mayor precisión.

Las litologías dominantes de la región son granitoides, gneises, pizarras, cuarcitas y sólo al sur afloran localmente calizas y dolomías de la serie del Cámbrico Inferior (calizas de “Los Navalucillos”, Moreno Serrano *et al.*, 1989), con alto grado de metamorfismo y recristalización, por lo que son poco solubles. Las Rañas presentan perfiles pobres en carbonatos con importantes movilizaciones de oxi-hidróxidos de Fe (Espejo *et al.*, 2003; Martín Banda *et al.*, 2006; Molina *et al.*, 2011). Así, Chiquet *et al.* (1999) al estudiar un perfil de costra caliza situado en las proximidades de Gálvez y desarrollado directamente sobre sustrato granítico, señalan que la fuente principal de Ca y Mg hay que buscarla fuera de la zona de estudio. Basándose en las relaciones isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de muestras del perfil y de las rocas de la zona, estos autores llegan a la conclusión de que Ca y Sr han sido aportados principalmente por el polvo atmosférico y por la lluvia. En nuestro caso, las costras importantes se encuentran a techo de la superficie antigua del piedemonte situadas topográficamente unos 60-70m por encima del perfil de Gálvez.

La sustitución por carbonato de los distintos materiales de la cobertera del perfil I y de las pizarras del perfil II lleva consigo importantes cambios de porosidad y densidad. Los datos de la tabla 2 indican que, en general, el proceso de litificación y envejecimiento lleva a una reducción en las porosidades total y libre y en la capacidad de absorción de agua de las muestras de costra. La I-B presenta cristales de aragonito que se transformarán a calcita con el tiempo, transformación que es común en este tipo de costras asociadas a procesos superficiales (Nahon *et al.*, 1980). En ello influye la presencia de impurezas, en especial los compuestos con azufre (p. ej. yeso). En la zona de estudio es frecuente el yeso y las muestras de esta costra analizadas por nosotros han dado un contenido en $\text{SO}_2 \geq 2600$ ppm. La presencia de este tipo de impurezas retarda la transformación de aragonito en calcita (Fernández González *et al.*, 2008; Fernández Díaz *et al.*, 2010).

Los datos del porosímetro de mercurio (Fig. 5) muestran: i) que la costra I-C reduce drásticamente su porosidad más fina y el volumen de poros (*normalizad volume*) para poros de diámetro $<10^{-1}\mu\text{m}$ pero aumenta las porosidades mayores, ii) en la I-B la porosidad fina está dominada por los poros de diámetros $<1\mu\text{m}$, y iii) en las muestras de las acumulaciones carbonatadas I-D el rango de esa porosidad es amplio. En definitiva, en la I-C el volumen de poros se reduce en un rango de *ca.* 7-8 veces con respecto a las muestras de los otros dos tipos de costras.

La aplicación de esta técnica a muestras de la asociación carbonato-pizarra alterada y de pizarra no alterada del

perfil II, señalan la presencia de dos grupos de poros: los mayores y los menores a *ca.* 2-3 μm de diámetro (Fig. 5). Los fragmentos de pizarra fresca y sin carbonato han mostrado un máximo entre 10^{-2} y 10^{-1} μm de diámetro de poro mientras que los de pizarra más o menos alterada con carbonato presentan un máximo desplazado hacia poros $<10^{-2}$ μm , lo que apunta a que el aporte del carbonato desplaza la porosidad hacia tamaños de poro más finos. En ambos casos, el rango del volumen de poro es muy bajo, del orden de 10^{-3} cc/gr, similar al de la costra I-C.

La técnica de adsorción de nitrógeno en las muestras analizadas presenta una nano-porosidad muy selectiva alrededor de los 35-40 Å (Fig. 6). El gráfico correspondiente a la costra I-B presenta una base estrecha mientras que los de la costra I-C y el del nódulo asociado a la costra de la llanura manchega, ambas muestras de tono rojo y muy litificadas, tienden a ampliar su base hacia poros ligeramente mayores. Este hecho podría interpretarse como consecuencia de que en estas muestras, los restos de arcillas y de oxihidróxidos de Fe no totalmente reemplazados conservan algunos espacios residuales heredados. Los oxihidróxidos asociados a las arcillas favorecen el que partículas de filosilicatos de la fracción arcilla (p. ej. "cristalitos", "microdominios", "tactoides", *sensu* Nahon, 1991), de algunos nanómetros a algunas micras de tamaño y alterados, se organicen formando estructuras de contacto tipo borde(+) con superficie(-) (Legaly 2006). Esto facilita el desarrollo de micro-estructuras tipo "castillo de naipes" (Pédro, 1979) lo que lleva a porosidades nanométricas.

El estudio de láminas delgadas de las muestras ha revelado que, en los bordes corroídos de los granos que forman el "esqueleto" (*sensu* Brewer, 1964; 1976), existen minerales que se presentan como fibrosos a grandes aumentos (Fig. 10, 4), y cuyo *mapping* indica que son ricos en Al y Si. Por su situación en el interior de las cavidades de corrosión y su aspecto fibroso, suponemos que son minerales que se han generado *in situ*. Teniendo en cuenta los trabajos de Millot *et al.* (1969), Nahon (1991) y Wang *et al.* (1994), entre otros, podría tratarse de palygorskitas, minerales de neoformación comunes en el desarrollo de costras calizas.

Los haces de cristales alargados del perfil II (Fig. 11) son en realidad secciones de pequeños glomérulos más o menos esféricos y con estructura radial interna. Se han originado por la sustitución de parte de las arcillas rojas por el carbonato cálcico cuyos pequeños cristales son cortados según distintas orientaciones; lo demuestra el hecho de que estos cristales aparecen siempre asociados a ellas y contaminados con sus restos y con los óxidos. Con nícoles paralelos, bajo el microscopio de polarización los cristales presentan una zonación de tonos rojos que interpretamos como consecuencia de distintas etapas de crecimiento. Bajo condiciones no ácidas y más o menos oxidantes, los oxihidróxidos de Fe unidos a las arcillas son difíciles de movilizar por lo que son los responsables del tono rojizo al ser éstas reemplazadas por el carbonato cálcico. Por el contrario, los cristales en mosaico son limpios y su génesis parece posterior.

Por otro lado, y como muestra la Fig. 9, los cristales de

hábito romboédrico del horizonte I-D muestran planos que suponemos corresponden al maclado y/o exfoliación de los cristales de la calcita. La forma de estos cristales implica la existencia de un espacio suficiente para permitir el desarrollo de esas morfologías. Es lo contrario de lo que reflejan los cristales alargados del perfil II, en donde el crecimiento del cristal ha estado condicionado por el crecimiento de sus vecinos.

Conclusiones

La carbonatación se realiza por sustitución del material original por carbonato cálcico, conservándose gran parte de sus estructuras. En el caso de las arcillas rojas heredadas, parecen respetarse incluso algunos de los espaciados más finos de sus agrupaciones.

El microscopio de polarización y el MEB muestran que, i) el contacto grano del esqueleto-carbonato presenta una zona intermedia donde hay minerales fibrosos de la arcilla que suponemos generados *in situ*, y ii) los cristales de carbonato alargados y los de hábito romboédrico que reemplazan a las arcillas rojas, presentan etapas de crecimiento a partir de núcleos iniciales; aquí, el espacio disponible es un factor condicionante fundamental para el hábito del cristal y la orientación de crecimiento.

La litificación y el desarrollo de costras tipo losa ó *dalle* llevan a un aumento en la densidad aparente y a una reducción de la porosidad *s.l.* y de la capacidad de absorción de agua. En las muestras estudiadas su porosidad más fina (nanoporosidad) se centra alrededor de los 4nm.

Como se comprueba en el perfil I, el desarrollo de costras calizas *s.l.* sigue siendo activo en la zona con la reutilización de los componentes de las más antiguas. En el proceso, la actividad de raíces, hongos, algas, etc., tiene un papel fundamental en el desarrollo de un tejido o fieltro de microcristales, muchos de ellos de aragonito.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Dra. R. Trujillano del Dpto. de Química Inorgánica de la Universidad de Salamanca, y a la Dra. M.C. Jiménez de Haro del Insto. de Ciencias de Materiales del CSIC en Sevilla, las facilidades y ayudas prestadas en el desarrollo del trabajo. Así mismo, agradecemos a los Drs. M. Cantano, I. Armenteros y a un *referee* anónimo las correcciones y sugerencias para la mejora del trabajo.

El presente trabajo se enmarca dentro del Proyecto de Investigación con referencia CGL2007-62168BTE (Fondos FEDER) del Ministerio de Educación y Ciencia.

Referencias

- Barret E.P., Joyner L.G., Halenda, P.P. (1951): The determination of pore volume and area distribution in porous substances. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73: 373-380.
- Brewer R. (1964): *Fabric and Mineral Analysis of Soils*. John Wiley & Sons Inc., New York, 462 p.
- Brewer R. (1976): *Fabric and Mineral Analysis of Soils*. Robert E. Krieger Pub. Co., Huntington, New York, 482 p.

- Chiquet A., Michard A., Nahon D., Hamelin B. (1999): Atmospheric input vs in situ weathering in the genesis of calcretes: a Sr isotope study at Gávez (Central Spain). *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 63, (3-4): 411-323.
- Espejo R., Pardo E., Peregrina F., Terefe T., Gómez V. (2003): Morphological and mineralogical differences between soils in the Pliocene piedmonts related to the South and North sides of the Montes de Toledo. En: *Applied Study of Cultural Heritage and Clays* C.S.I.C., (J.L. Pérez-Rodríguez, ed.), Madrid, 415-424.
- Fernández Díaz L., Fernández González A., Prieto M. (2010): The role of sulphate groups in the controlling CaCO₃ polymorphism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74: 6064-6076.
- Fernández González M.A., Fernández Díaz L., Prieto Rubio M. (2008): Modelización molecular de sustituciones CO₃²⁻-SO₄²⁻ en la estructura de calcita, aragonito y vaterita. *Macla*, 9: 97-98.
- French Standard Norm NF B10, (1973): *Mesures de la porosité, de la masse volumétrique réel et de la masse volumétrique apparente*, Paris, 503.
- French Standard Norm NF B10, (1973): *Mesure du Coéefficient d'Absorption d'Eau*, Paris, 504.
- Hernández Pacheco E. (1911) : Itinerario geológico de Toledo a Urda. *Trabajos del Museo Nacional de Ciencias Naturales* (Ser. Geológica), 13: 46 p.
- Legaly G. (2006): Colloid Clay Science. En: *Handbook of Clay Science*, (Begaya F., Theng B.K.G., Legaly G., Eds.), Elsevier Amsterdam: 141-246.
- Martín Banda R., Molina E., Martín Serrano A., Cantano M., Martín Rubi J.A., Rubio A. (2006): Paleoalteraciones de los depósitos de piedemonte cenozoicos del NE de Montes de Toledo, España. *Boletín Geológico y Minero*, 117: 525-530.
- Martínez Lope M.J., García González M.T., Molina Ballesteros E. (1995): Relationships between geomorphology and palaeo-weathering on the Hercynian basement in Central Spain. A mineralogical and geochemical approach. *Revista Sociedad Geológica de España*, 8, (1-2): 127-136.
- Millot G., Paquet H., Ruellan A. (1969): Néof ormation d'attapulgite dans les sols de carapace calcaire de la base Moulouya (Maroc Occidental). *C.R. Academie Sciences*, Paris, Sér. D, 268: 1771-1774.
- Molina E. (1980): Alteración relictiva y morfogénesis del macizo cristalino de Toledo. *Studia Geologica Salmanticensia*, 16: 15-25.
- Molina E., Blanco J.A., Pellitero E., Cantano M. (1987): Weathering processes and morphological evolution of the Spanish Hercynian Massif. En: *International Geomorphology 1986 Part II*, (V. Gardiner, ed.) John Wiley and Sons Ltd.: 957-977.
- Molina Ballesteros E. (1991): Geomorfología y Geoquímica del Paisaje. Dos ejemplos en el interior de la Meseta Ibérica. *Acta Salmanticensia, Biblioteca de Las Ciencias*, nº 72, 156 p.
- Molina Ballesteros E., García Talegón J., Iñigo Iñigo A. C., González Sánchez M., Herrero Fernández H. (2011). Importance of porosity and transfer of matter in the rock weathering. Two examples in Central Spain. *Environmental Earth Sciences*, 64: 1741-1754.
- Moreno Serrano F., Gómez Pérez J., Barón J.M., Monteserin V., (1989): Mapa Geológico de España, E. 1: 50.000, hoja nº 683, Espionoso del Rey. Insto. Tecnológico GeoMinero de España (ITGME), Madrid.
- Muñoz Jiménez J. (1986). Formas estructurales. V, Relieves en estructura de zócalo: La meseta cristalina de Toledo. En: *Atlas de Geografía*. Alianza Editorial, 93-109.
- Nahon D., Ducloux J., Butel P., Augas Cl., Paquet H. (1980): Néof ormation d'aragonite, première étape d'une suite minéralogique évolutive dans les encroûtements calcaires. *C. R. Academie des Sciences*, Paris, 291, Sér. D: 725-727.
- Nahon D. B. (1991): *Introduction to the Petrology of Soils and Chemical Weathering*. (Ed.) John Wiley & Sons, New York: 313 p.
- Pardo E., Gallardo J., Pérez-González A., Gómez-Miguel V., (1993): Variabilidad morfológica de suelos en el piedemonte de la Raña de la vertiente norte de Montes de Toledo. En: *La Raña en España y Portugal, Monografía (A. Pinilla, coord)*: Centro de Ciencias Medioambientales CSIC, Madrid: 149-157.
- Pédro G. (1979). Les mineraux argileux. En: *Pédologie*, vol. 2, (M. Bonneau, B. Soucher Eds.), Masson, Paris, 3, 38-57.
- Pérez González A. (1981): *Neógeno y Cuaternario de la Llanura Manchega y sus relaciones con la Cuenca del Tajo*. Ediciones de la Universidad Complutense, Madrid, 788 p.
- Solé Sabaris L. (1952). Tomo 1, España, Geografía Física., En: *Geografía de España y Portugal*, (M. de Terán ed.), 500 p.
- Vaudour J. (1979) : *La region de Madrid. Alterations, sols et paléosols*. Editorial Ophrys, 390 p.
- Vidal Vox C. (1944): La edad de la superficie de erosión de Toledo y el problema de sus montes isla. *Las Ciencias*, 9: 62-111.
- Wang. Y., Nahon D., Merino E. (1994): Dynamic model of the genesis of calcretes replacing silicate rocks in semi-arid regions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, (23): 5131-5145.

MANUSCRITO RECIBIDO EL 27 DE SEPTIEMBRE DE 2011.

ACEPTADO EL MANUSCRITO REVISADO EL 26 DE ENERO DE 2012.

