

Ciemat

enresa
Empresa Nacional de Residuos Radiactivos, S.A.

CIEMAT/IMA/54A40/1/97

Revisión 0

Proyecto BARRA

**ESTUDIO DEL YACIMIENTO DE BENTONITA DE
EL CORTIJO DE ARCHIDONA (ALMERÍA)**

Ana M^a Fernández, Marta Pelayo, M^a V. Villar y Pedro Rivas

Marzo 2000

ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN.....	5
2.	SITUACIÓN GEOGRÁFICA Y CONTEXTO GEOLÓGICO.....	7
2.1	SITUACIÓN GEOGRÁFICA.....	7
2.2	CONTEXTO GEOLÓGICO	8
3.	ANTECEDENTES	13
3.1	ANTECEDENTES GEOQUÍMICOS Y MINERALÓGICOS.....	13
3.2	GEOLOGÍA Y CARTOGRAFÍA DEL ENTORNO DEL YACIMIENTO	18
4.	METODOLOGÍA	23
4.1	ESQUEMA METODOLÓGICO	23
4.2	DETERMINACIONES FÍSICO-QUÍMICAS	24
4.2.1	<i>Humedad.....</i>	<i>24</i>
4.2.2	<i>Densidad seca.....</i>	<i>24</i>
4.2.3	<i>Superficie específica.....</i>	<i>24</i>
4.2.4	<i>Cationes intercambiables.....</i>	<i>24</i>
4.2.5	<i>Extractos acuosos.....</i>	<i>24</i>
4.2.6	<i>Análisis Químico.....</i>	<i>25</i>
4.3	ANÁLISIS MINERALÓGICO.....	26
4.4	PRESIÓN DE HINCHAMIENTO	27
4.5	ANÁLISIS ISOTÓPICO	28
4.6	EXTRACCIÓN Y ANÁLISIS DE AGUAS INTERSTICIALES	28
4.6.1	<i>Teoría del método de extracción por compactación.....</i>	<i>28</i>
4.6.2	<i>Método de extracción por compactación.....</i>	<i>30</i>
5.	MATERIALES.....	33
5.1	TRABAJO DE CAMPO.....	33
5.1.1	<i>Perforación de Sondeos.....</i>	<i>33</i>
5.1.2	<i>Levantamiento litológico de los sondeos.....</i>	<i>33</i>
5.1.3	<i>Selección de testigos.....</i>	<i>33</i>
5.1.4	<i>Conservación de los testigos.....</i>	<i>35</i>
5.2	MUESTREO Y DESCRIPCIÓN DE LAS MUESTRAS.....	35
5.2.1	<i>Sondeo 1.....</i>	<i>36</i>
5.2.2	<i>Sondeo 2.....</i>	<i>37</i>
5.2.3	<i>Sondeo 4.....</i>	<i>39</i>
5.2.4	<i>Sondeo 5.....</i>	<i>41</i>
6.	ESTUDIO DE LA MINERALOGÍA Y CAPACIDAD DE CAMBIO	43

6.1	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	43
6.1.1	<i>Sondeo 1</i>	43
6.1.1.1	Mineralogía.....	43
6.1.1.2	Capacidad de Cambio.....	45
6.1.2	<i>Sondeo 2</i>	46
6.1.2.1	Mineralogía.....	46
6.1.2.2	Capacidad de Cambio.....	49
6.1.3	<i>Sondeo 4</i>	51
6.1.3.1	Mineralogía.....	51
6.1.3.2	Capacidad de Cambio.....	52
6.1.4	<i>Sondeo 5</i>	53
6.1.4.1	Mineralogía.....	53
6.1.4.2	Capacidad de Cambio.....	54
6.2	CONCLUSIONES.....	56
6.2.1	<i>Mineralogía</i>	56
6.2.2	<i>Capacidad de Cambio</i>	57
7.	CONTENIDO EN SALES SOLUBLES EN EXTRACTOS ACUOSOS.....	59
7.1	RESULTADOS.....	59
7.1.1	<i>Sondeo 1</i>	59
7.1.2	<i>Sondeo 2</i>	59
7.1.3	<i>Sondeo 4</i>	61
7.1.4	<i>Sondeo 5</i>	62
7.2	CONCLUSIONES.....	62
8.	ENSAYOS MECÁNICOS: PRESIÓN DE HINCHAMIENTO.....	64
8.1	RESULTADOS.....	64
8.2	CORRELACIÓN DE LA PRESIÓN DE HINCHAMIENTO CON OTRAS VARIABLES.....	67
8.2.1	<i>Mineralogía</i>	68
8.2.2	<i>Capacidad de cambio catiónico</i>	70
8.2.3	<i>Extractos acuosos 1:4</i>	71
8.3	RESULTADOS.....	73
8.4	ESTUDIO DE LAS AGUAS INTERSTICIALES.....	74
8.5	RESULTADOS DEL MÉTODO DE EXTRACCIÓN.....	74
8.6	COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS AGUAS INTERSTICIALES.....	77
8.7	CRITERIOS DE EVALUACIÓN DE LOS DATOS ANALÍTICOS.....	82
8.7.1	<i>Balance de cationes y aniones</i>	82
8.7.2	<i>Diferentes chequeos de la fiabilidad de los análisis</i>	82
8.7.3	<i>Resultados</i>	83
8.8	ESTUDIO ISOTÓPICO DE LAS AGUAS INTERSTICIALES.....	84
9.	INTERPRETACIÓN DE LOS ANÁLISIS DE LAS AGUAS.....	86

9.1	TENDENCIAS QUÍMICAS.....	86
9.1.1	<i>Clasificación de las aguas</i>	86
9.1.2	<i>Descripción de los resultados analíticos</i>	88
9.2	DEDUCCIÓN DE LA PROCEDENCIA DEL AGUA INTERSTICIAL	96
9.3	CÁLCULOS DE ESPECIACIÓN.....	100
9.3.1	<i>Indices de Saturación</i>	100
9.3.1.1	Sulfatos	101
9.3.1.2	Carbonatos	103
9.3.1.3	Halogenuros.....	104
9.3.1.4	Alumino-Silicatos	105
9.3.1.5	Minerales de uranio y torio.....	105
9.3.2	<i>Diagramas de estabilidad</i>	105
9.4	CÁLCULOS DE BALANCE DE MASA	109
9.5	COMPARACIÓN ENTRE EXTRACTOS ACUOSOS Y AGUAS INTERSTICIALES	109
9.6	CONCLUSIONES	110
10.	CONCLUSIONES GENERALES.....	112
11.	AGRADECIMIENTOS	116
12.	BIBLIOGRAFÍA.....	117

ANEXO : DIAGRAMAS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

1. INTRODUCCIÓN

El proyecto BARRA se encuadra dentro de un estudio de áreas bentoníticas-ilíticas para su utilización como Análogo Natural, y los objetivos que abarca implican la totalidad de los procesos relevantes en el análisis de evaluación del comportamiento en el subsistema campo próximo (ENRESA, 1996).

Una de las zonas seleccionadas es el yacimiento de Cortijo de Archidona, objeto de este estudio. La bentonita de dicho yacimiento se ha seleccionado como material de relleno y sellado en un almacenamiento de residuos radiactivos, principalmente por sus favorables propiedades físicas, mecánicas y químicas: baja conductividad hidráulica, propiedades expansivas y plasticidad para sellar fracturas, capacidad de adsorción-retención de solutos y capacidad tampón para mantener las condiciones reductoras que minimizan la corrosión de los contenedores y la movilización de los radionucleidos. Por ello, el conocimiento de sus condiciones de formación y su estabilidad es imprescindible para la evaluación de la durabilidad de la barrera de ingeniería.

Los objetivos que se abarcan en este trabajo son:

- Estudio de la influencia de las variaciones mineralógicas y geoquímicas observadas en el material sobre sus propiedades físicas y mecánicas: modificación de su superficie específica, capacidad de cambio, capacidad de adsorción y la capacidad de hinchamiento.
- Estudio de la geoquímica de las aguas intersticiales (composición de elementos mayoritarios, menores y trazas en equilibrio con las fases sólidas), su salinidad y los procesos de interacción agua-roca, ya que la composición de las soluciones de alteración son una de las causas fundamentales del proceso de transformación esmectita/ilita.
- Estudio de la geoquímica del agua intersticial y de la salinidad en función del porcentaje de interestratificados E-I (esmectita-ilita).
- Aplicación a la evaluación de durabilidad de la barrera de arcilla: capacidad de retención, capacidad tampón Eh-pH de la arcilla, procesos de degradación de la barrera, formación y evolución de frentes salinos.
- Movilidad de los elementos a través de un cuerpo mineralizado.
- Mecanismos de transformación del proceso esmectita-ilita, así como su cinética:

- Mineralogía de los materiales

- Gradientes mineralógicos

- Temperaturas de formación de los materiales. Se realizará un análisis isotópico, $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$, con objeto de intentar conocer la composición original y temperatura del agua a partir de la que se formó y/o se reequilibró, ya que la temperatura es uno de los factores fundamentales en la estabilidad de la esmectita, illita e interestratificados E-I, y por tanto, en el proceso de transformación.

Uno de los factores que afectan la durabilidad de la barrera de arcilla, ya que puede variar sus favorables propiedades fisico-químicas, *es la ilitización y la alteración de las esmectitas*. El estudio de las condiciones del afloramiento, la mineralogía, la química del agua intersticial, la deducción de sus soluciones de alteración y la determinación de las temperaturas de formación, pueden ser fundamentales para deducir las condiciones en que un material puede transformarse a esmectita y/o illita.

Dependiendo de las condiciones reinantes, las esmectitas del campo próximo pueden llegar a ser inestables. Al ser sometidas a temperaturas superiores a las superficiales y en presencia de posibles soluciones de percolación, pueden darse las condiciones termodinámicas favorables para su inestabilidad y tender a transformarse gradualmente en otros minerales, especialmente illitas. El estudio del cambio de rumbo de una alteración hidrotermal hacia esmectita o hacia illita puede servir como modelo de análogo natural en el campo próximo (Linares et al., 1995).

2. SITUACIÓN GEOGRÁFICA Y CONTEXTO GEOLÓGICO

2.1 SITUACIÓN GEOGRÁFICA

El yacimiento de bentonita de Cortijo de Archidona se sitúa en la provincia de Almería, al SE de Andalucía (España), en el extremo Sur de la cadena montañosa de Serrata de Níjar y a unos 15 Km. de Níjar. La zona se localiza en la hoja topográfica nº 1046-III de Fernán Pérez a escala 1:25000.

El yacimiento, propiedad de Minas de Gádor S. A., es explotado en corta a cielo abierto. La excavación se orienta siguiendo una dirección N100°E y actualmente alcanza las dimensiones siguientes: longitud 258 m, anchura máxima y mínima de la base 30 m y 15 m, respectivamente (Fig. 1). Los astiales que dan forma al hueco de excavación están compuestos por rocas volcánicas estériles y la bentonita aflora exclusivamente en la base de la corta. De los posibles yacimientos existentes en la zona, éste es el que posee bentonitas con mejores características y éstas están situadas en el centro geométrico de la corta.

El clima es de características subdesérticas en cuanto al volumen anual de lluvias; sin embargo, la oscilación estacional de temperaturas es poco marcada debido a la proximidad del mar.

Desde el punto de vista morfológico, la provincia es recorrida por tres cadenas montañosas, con altitudes que no superan los 600 m y de dirección NE, ligeramente oblicua a la de la costa. La más interior es el borde SE de la **Sierra Alhamilla** (que presenta los relieves más acusados de esta zona con cotas por encima de los 600 m), la intermedia se denomina **La Serrata ó Serrata de Níjar** (que presenta sus dos frentes limitados por dos grandes fracturas de desgarre) y la costera se denomina **Sierra del Cabo de Gata**. La depresión entre las dos primeras se denomina el Campo de Níjar (IGME, 1983).

La Serrata de Níjar es una formación volcánica cuya longitud es de unos 11 Km. y con una anchura media de 1.5 Km. Está formada por una sucesión de pequeñas colinas, con dirección NE-SW, que culminan con el Cerro de las Yeguas (361 m).



Fig. 1: Yacimiento Cortijo de Archidona. Vista de la Corta

2.2 CONTEXTO GEOLÓGICO

La zona se localiza en las hojas de mapas geológicos del IGME nº 84-85 (Almería-Garrucha) a escala 1:200000 y en la nº 1046 de Carboneras a escala 1:50000.

Geológicamente se ubica en la Zona Interna de las Cordilleras Béticas, caracterizada además de por las particularidades paleográficas de las distintas series, por la existencia de Trías con metamorfismo alpino y por estar el zócalo pre-triásico plenamente involucrado en la tectónica de mantos de corrimiento. En la parte oriental de las Cordilleras Béticas, dicha zona se encuentra bastante recubierta por sedimentos post-mantos, neógenos, además de presentar la existencia de un volcanismo (también post-mantos y neógeno) desarrollado fundamentalmente en el área costera de Cabo de Gata (IGME, 1983).

La Serrata de Níjar forma parte de un conjunto volcánico más extenso, la zona volcánica de Cabo de Gata, que se encuentra sumergido bajo el mar de Alborán, y cuyos principales afloramientos emergidos se encuentran al SE de las provincias de Almería y Murcia. El conjunto volcánico aflora a lo largo de más de 40 km. de la costa mediterránea, entre las localidades de Cabo de Gata y Carboneras, dando lugar a la sierra de Cabo de Gata y a la Serrata de Níjar. El origen del vulcanismo está asociado a la dinámica geotectónica del Mediterráneo Occidental durante el Neógeno

La cartografía geológica de la zona en estudio se muestra en la Fig. 2.

En dicho área afloran sólo materiales béticos internos en la Sierra Alhamilla y en puntos muy localizados de la Serrata de Níjar. El resto de la superficie está ocupado por los materiales volcánicos (que encajan en los materiales neógenos y más antiguos, aflorando profusamente en La Serrata y en la Sierra del Cabo de Gata), y los sedimentos terciarios y cuaternarios más recientes (que fundamentalmente ocupan las depresiones intraserranas) (IGME, 1983).

A) MATERIALES BÉTICOS

La estructura de la Zona Bética o Zona Interna de las Cordilleras Béticas, es el resultado de una gran serie de cabalgamientos. Estos pueden agruparse en base a sus características litoestratigráficas en tres complejos tectónicos y que, según su posición vertical relativa de abajo a arriba son: Complejo Nevado-Filábride, Complejo Alpujárride y Complejo Maláguide.

Los materiales pertenecientes al Complejo Nevado-Filábride y al Complejo Alpujárride son de edad paleozoica y triásica. Están afectados en mayor o menor grado por un metamorfismo regional de edad alpina. Los materiales maláguides abarcan desde el Devono-Carbonífero hasta el Eoceno Inferior y no han sido afectados por el metamorfismo regional alpino.

En la zona representada sólo existen materiales pertenecientes al Complejo Alpujárride y sobre el complejo Alpujárride descansa el Complejo Maláguide del que tan sólo existen algunos pequeños retazos.

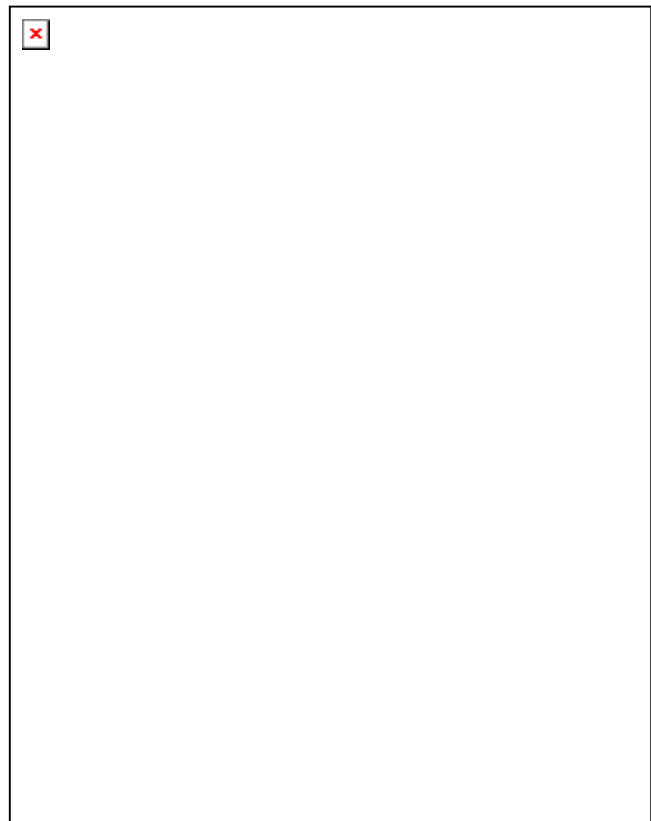
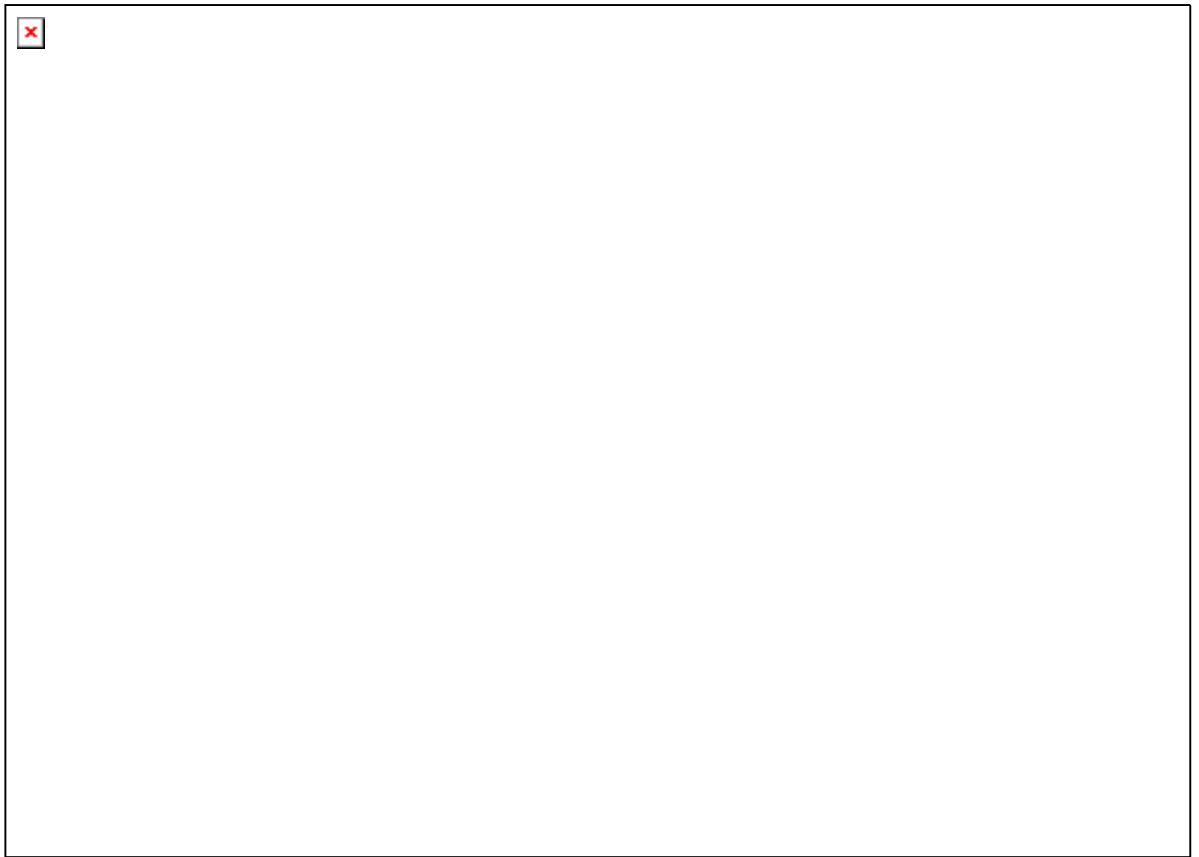


Fig. 2: Cartografía geológica a escala 1:200000 (IGME, 1980)

Los materiales del **Complejo Alpujárride** están presentes en:

- La Sierra Alhamilla: compuesta basalmente por micaesquistos y cuarzitas (pertenecientes al Cambrico-Permotrías) y termina con una formación de calizas y dolomías (del Trías Medio y Superior). El paso de una formación a otra se realiza por medio de los niveles de calcoesquistos.

- La Serrata de Níjar: en su terminación norte, 2 km., al O de Fenán Pérez en forma de pequeños afloramientos de filitas purpúreas y dolomías oscuras de grano fino, en pequeñas ventanas tectónicas bajo los materiales del Complejo Maláguide cabalgante.

En el conjunto del dominio alpujárride existen manifestaciones subvolcánicas básicas de edad triásica.

Los materiales del **Complejo Maláguide** aparecen en La Serrata de Níjar, entre las formaciones volcánicas neógena. Los dos mayores afloramientos se sitúan, uno en la terminación N de La Serrata y el otro en la parte suroccidental de ésta. La Serie Maláguide viene definida por una formación inferior roja arenisco-lutítica, atribuible al Permotrías, y otra superior caliza de edad Jurásica.

La formación inferior aflora únicamente en la terminación N de La Serrata. La formación superior está presente en todas las zonas de La Serrata y consta de calizas claras brechoides, típicamente oolíticas, en la que la estratificación es difícilmente observable.

B) ROCAS VOLCÁNICAS NEÓGENAS

Las formaciones volcánicas reposan discordante y directamente encima del bético. Se trata de rocas volcánicas ácidas y neutras, que han salido a favor de fracturas (fallas normales) relativamente recientes (Mioceno Superior). Proviene de un volcanismo calco-alcalino, del considerado como post-tectónico, con rocas de composiciones que oscilan desde andesitas a riolitas (López Ruiz y Rodríguez Badiola, 1980). Las dataciones radiométricas indican edades comprendidas entre los 15 y 7.5 m. a. (Bellón et al., 1983, Di Battistini et al., 1987), por tanto, de edad Serravaliense-Tortoniense.

Los términos petrológicos de la serie calco-alcalina varían de dacitas anfibólicas a andesitas piroxénicas, con gran variedad de facies representadas por domos, diques y coladas lávicas de origen extrusivo y efusivo. Son abundantes los materiales piroclásticos (cineritas, tobas, aglomerados y conglomerados) de composición más ácida, riolítica y

dacítica, representados exclusivamente por determinados niveles tobáceos y aglomerados piroclásticos tobáceos.

Intercalados entre los distintos episodios volcánicos es frecuente encontrar niveles carbonatados ricos en fósiles marinos (Fuster et al., 1965, Saavedra, 1966, Bordet, 1985), que junto con la presencia de facies volcánicas de origen hidromagmático indican que gran parte del volcanismo se desarrolló en condiciones submarinas someras o costeras (Fernández Soler, 1992).

En relación con esta actividad volcánica, en el Tortiense Superior se desarrollaron en la zona sistemas hidrotermales que alteraron importantes volúmenes de roca volcánica y dieron lugar a distintos tipos de mineralizaciones entre las que se incluyen las áreas de sulfuros y minerales relacionados, depósitos silíceos, mineralizaciones auríferas, depósitos bentoníticos y, asociados a estos últimos, se presentan pequeños afloramientos de materiales alterados que suministran como producto final illita y/o interstratificados illita/esmectita.

C) MATERIALES NEÓGENOS Y CUATERNARIOS

Los materiales neógenos y cuaternarios constituyen un conjunto de terrenos independientes de los anteriores y comienzan aquí por niveles pertenecientes al Mioceno Inferior. Dichos materiales son posteriores a las principales etapas tectónicas de corrimiento y netamente discordantes depositados después de un proceso de erosión intensa y autóctonos. Sin embargo, no pueden ser clasificados como materiales post-orogénicos puesto que han sido deformados por etapas tectónicas más o menos tardías (IGME, 1980).

Los materiales neógenos que se pueden encontrar son: conglomerados calcáreos, margas, calcarenitas bioclásticas, turbiditas, yesos, dolomías, arcillas, calizas y dolomías oolíticas, brechas calcáreo-dolomíticas y conglomerados y arenas de cuarzo.

Entre los materiales cuaternarios se encuentran: limos rosados, arcillas y conglomerados con cantos volcánicos pertenecientes a abanicos aluviales, coluviones y terrazas fluviales.

Un rasgo típico que imprime fuerte personalidad a la geología y morfología de la zona es la presencia del llamado "accidente de Carboneras", que cruza de NE a SO. Se trata de una gran falla de desgarre sinistral, reciente (neógeno) a actual, de estructura muy complicada ya que existen fracturas y fallas N70°E a N90°E y otras N100°E a N120°E, además de la alineación principal de los dos bordes fallados paralelos con dirección N45°E.

Dicha falla al desdoblarse en dos en el cuadrante SO origina La Serrata de Níjar, que aparece hoy en día elevada a la manera de un horts entre dos fallas de desgarre paralelas (IGME, 1983).

3. ANTECEDENTES

3.1 ANTECEDENTES GEOQUÍMICOS Y MINERALÓGICOS

El estudio de la génesis y geoquímica de las bentonitas del Cabo de Gata, así como de sus materiales originales ha sido objeto de numerosos trabajos: Martín-Vivaldi et al, 1956; Martín-Vivaldi and Linares, 1969; Linares et al., 1972; Terrer, 1974; Reyes et al., 1974; Caballero et al., 1983; Caballero, 1985; Linares, 1985; Reyes et al., 1987; Linares, 1987; Linares, 1993; Delgado et al., 1993a; Delgado et al., 1993b, Rivas et al., 1993 y Delgado et al., 1996.

En todos ellos se deduce que las bentonitas se han formado por alteración hidrotermal de rocas volcánicas ácidas, dacitas y riolitas (tobas poligénicas y aglomerados vitrofídicos) (Caballero, 1982 y 1985; Caballero et al., 1983), por acción de aguas meteóricas recalentadas por un ciclo geotermal.

Las rocas volcánicas de la región del Cabo de Gata han estado expuestas a ambientes marinos y meteóricos, y por consiguiente, sometidas tanto a procesos de alteración hidrotermal como supergénicos en los que habrían intervenido soluciones con distinto quimismo y temperatura (Delgado et al, 1993). Sin embargo, no todos los afloramientos o niveles subaéreos de materiales piroclásticos presentan señales de alteración masiva a bentonita. Esto permite excluir un origen de las bentonitas como alteración por meteorización. En algunos casos se comprueba que existe una alteración de tipo meteórico, pero que afecta solamente a una capa superficial de pocos centímetros. El no encontrar, en general, estructuras sedimentarias en los niveles bentoníticos excluye un origen sedimentario. La mayor parte de los afloramientos bentoníticos están asociados a fracturas visibles, aunque en algún caso no son directamente evidentes. De este modo, se refuerza la idea de un origen hidrotermal de las bentonitas y minerales asociados (Linares, 1993). Por otra parte, estos resultados se correlacionan con el estudio de isótopos estables de oxígeno e hidrógeno (Leone et al., 1983; Delgado, 1993; Delgado, 1995), en donde se ha llegado a la conclusión de que debe excluirse todo tipo de acciones de meteorización, de aguas del mar

y de soluciones magmáticas (Linares, 1993); aunque en algún yacimiento se observan contribuciones marinas (Delgado & Reyes, 1993).

La existencia de materiales volcánicos vítreos en la zona, altamente porosos y permeables, ha favorecido la existencia de numerosas zonas de alteración hidrotermal. Además, la gran fracturación de la zona ha favorecido también la intrusión y movimientos de las soluciones de alteración, ya que las bentonitas se encuentran siempre asociadas a fracturas de diversa importancia. Estos hechos provocan contactos netos entre bentonita y roca sin alterar (Linares, 1993).

Los factores que han influido en la composición química de las esmectitas, las cuales presentan características diversas en las distintas zonas, son: la naturaleza de la roca madre, el quimismo y origen de las soluciones hidrotermales, el grado de alteración de la roca madre y las temperaturas a las cuales se produjeron las alteraciones (Linares, 1985; Caballero, 1985).

En estudios encaminados a determinar las posibles soluciones hidrotermales primitivas de alteración de las rocas volcánicas de la región del Cabo de Gata, se postulan soluciones hidrotermales de origen meteórico (Reyes, 1977; Caballero et al. 1985; Linares, 1985). Dichos estudios realizados han mostrado que debieron existir, al menos dos tipos de soluciones hidrotermales. Una de tipo sulfatada-ácida que ha provocado la transformación de los materiales volcánicos en sílice, caolinita, esmectita, jarosita y alunita (Martín Vivaldi et al., 1971; Cuevas et al., 1986; Arribas, 1993), y otra de tipo neutro o ligeramente ácido, de menor temperatura, que ha debido ser la responsable de las alteraciones masivas a bentonita, presentes en numerosos puntos de La Serrata de Níjar (Reyes et al., 1978; Caballero et al., 1985; Linares, 1993).

Según Linares (1993) y Caballero (1985), los fluidos hidrotermales responsables de la alteración y formación de las bentonitas de La Serrata de Níjar y Sierra de Gata, fueron aguas meteóricas procedentes de Sierra Alhamilla y Sierra Cabrera situadas al Norte de los depósitos, sin ningún tipo de contribución de aguas marinas o magmáticas. Estas soluciones viajaron siguiendo una trayectoria Norte-Sur en dirección al mar, se infiltraron en profundidad, aprovechando la gran fracturación de la región, y, una vez recalentadas, penetraron en los distintos niveles cineríticos o piroclásticos más porosos provocando la bentonitización de estos materiales, a temperaturas próximas a los 50-100 °C o incluso más altas. Dichas temperaturas disminuyeron más tarde a temperaturas ambientales del orden de 20 °C (según datos isotópicos), debido a procesos de conducción o a la mezcla de las

soluciones hidrotermales con agua frías superficiales (marinas o meteóricas) (Delgado et al., 1993 y 1996). Las soluciones cargadas con los productos de desecho de las reacciones de hidrólisis debieron surgir a la superficie formando fuentes termales, aprovechando fracturas, o bien continuar su trayectoria hacia el sur. El grado de alteración disminuye gradualmente de Norte a Sur (Linares, 1993).

En estas dos zonas, se definieron dos tipos de soluciones hidrotermales que alteraron las rocas volcánicas a bentonitas (Caballero et al., 1985):

a) En el norte de la Sierra de Gata, la solución es de tipo bicarbonatada cálcica/bicarbonatada cálcico-magnésica que durante su trayectoria hacia el sur van convirtiéndose gradualmente a un tipo cloruro sódica, por reacción con los materiales volcánicos que atraviesan. La solución bicarbonatada es similar a las soluciones en equilibrio con micaesquistos, materiales presentes dichas sierras.

b) En La Serrata de Níjar la solución hidrotermal es de tipo clorurada-sulfatada cálcica.

Esto está de acuerdo con la composición química del agua subterránea extraída del acuífero del Campo de Níjar, la cual es clorurada-sódico-magnésica con un alto componente en sulfatos (Junta de Andalucía, 1988), y del mismo tipo que los acuíferos recargados en la Sierra de Alhambilla y Sierra Cabrera. En cuanto a la composición de tipo bicarbonatada sódica de la zona norte, parece que se debe al suministro de estos elementos por la disolución de las costras de carbonatos (Delgado, 1993).

Sin embargo, en algunos depósitos bentoníticos (Delgado & Reyes, 1993; Delgado et al, 1993) no se debe descartar la posible intervención de agua de mar o una mezcla de agua de mar y agua de recarga.

Durante la reacción de las soluciones hidrotermales con los materiales volcánicos se forma bentonita y se eliminan importantes cantidades de elementos. La pérdida de materia es tanto más alta cuanto más ácida es la roca original y las pérdidas más importantes son de sílice, sodio y potasio, mientras que hay aportes de magnesio, hierro, calcio e hidroxilos (Caballero et al., 1992). La solución hidrotermal aporta cantidades considerables de magnesio (Delgado et al, 1993), elemento fundamental para la formación de las esmectitas (Harder, 1972), el cual entra a formar parte de la capa octaédrica de las esmectitas.

El proceso de alteración (Linares, 1995) debe comenzar con una etapa de hidratación del material vítreo y formación de grupos silanólicos. Posteriormente, durante la etapa de desvitrificación se produce la nucleación y el crecimiento de los cristales de esmectita. Esta

última etapa viene favorecida por la presencia de pequeñas cantidades de electrolitos en la solución hidrotermal, con lo que la velocidad de la reacción aumenta en varios órdenes de magnitud (Lofgren, 1970). Conjuntamente con las temperaturas de las soluciones hidrotermales, 40 a 100 °C, hay que tener en cuenta el aporte energético adicional debido a las reacciones de alteración hidrotermal. Las reacciones de hidrólisis de las plagioclasas son exotérmicas, y además, la variación de la energía libre de la reacción de formación de esmectita a partir de materiales vítreos de composición feldespática es negativa para las temperaturas consideradas. Por ello, la formación de la esmectita transcurre a través de un proceso "autocatalizado", mediante el cual los materiales cineríticos volcánicos tienden a destruirse totalmente (Linares, 1985).

Linares (1987), establece las condiciones de formación de las esmectitas de la región: los materiales andesíticos, dacíticos y riolíticos se transforman, sufriendo pérdidas de materia, a beidellitas ricas en hierro en los estados iniciales de alteración, y a beidellita y/o montmorillonita en los finales. En los primeros estados de alteración se forman esmectitas con mayor sustitución tetraédrica y mayor contenido en hierro; por el contrario el aluminio y magnesio octaédrico y la carga total son menores. En consecuencia, las esmectitas iniciales tienden hacia la serie beidellita-nontronita, mientras que las esmectitas correspondientes a grados de alteración muy avanzados deben considerarse como montmorillonitas típicas (Linares, 1993).

Uno de los factores que afectan la durabilidad de la barrera de arcilla, ya que se varían sus favorables propiedades fisico-químicas, *es la ilitización y la alteración de las esmectitas*, debido a altas temperaturas, a la existencia de soluciones ricas en potasio y a la existencia de soluciones con alto pH. La velocidad y la escala de los cambios en las propiedades fisico-químicas de las esmectitas pueden estudiarse en yacimientos de arcillas montmorilloníticas intruídas en formaciones ígneas y considerar esta investigación como un análogo natural.

En la región de Cabo de Gata, la presencia de alteraciones ílticas está siempre asociada a la de esmectitas. Numerosos trabajos se recogen en Linares et al (1995). Según dichos estudios, sus condicionantes genéticos parecen ser parecidos, aunque su

conocimiento no es muy profundo. La diferencia esencial entre ambos tipos de génesis parece consistir en la composición de la solución hidrotermal y en la temperatura. Según indican los diagramas de fase de Helgenson (1969) tienen que darse temperaturas algo más altas y las soluciones tener mayores concentraciones de potasio. Según Linares et al (1995), actualmente no se conoce si la toba volcánica evoluciona a la vez hacia la formación esmectita-ilita-interestratificado, o si existe una secuencia de aparición de minerales en función de las condiciones termodinámicas cambiantes. Un material vítreo volcánico de grano fino puede evolucionar indistintamente hacia esmectita o ilita, o hacia una mezcla de esmectita con ilita e interestratificados, sólo es cuestión de pequeñas variaciones de temperatura y de la composición de la solución hidrotermal en contacto.

Las reacciones de transformación esmectita a ilita se producen con una gran pérdida de masa sólida y a través de minerales interestratificados esmectita/ilita, aunque no está claro el mecanismo de la reacción de transformación. El tipo de catión de cambio y la composición cristalquímica de la esmectita son factores condicionantes de la velocidad de la reacción; así como la relación esmectita:agua (se acelera la reacción al aumentar la fase líquida) (Linares et al., 1995).

El yacimiento de Cortijo de Archidona presenta cantidades variables de esmectita, ilita y de interestratificados esmectita-ilita. Debe tratarse de alteraciones de la roca dacítica que han suministrado minerales en equilibrio con la composición de la solución y con la temperatura. Sin embargo, la cantidad de ilita presente es muy pequeña. Probablemente, se trata de irrupciones bruscas de soluciones termales a más alta temperatura (Linares, 1993).

La determinación de las condiciones de equilibrio entre ambos minerales según la bibliografía (Aja et al, 1991 y 1992; Sass et al, 1987; Hall et al, 1986; May et al, 1986; Garrels, 1984; Aagaard et al, 1983 y Eberl et al, 1977, entre otros), presentan muchas dificultades de tipo teórico (cálculos termodinámicos) y experimental. La reacción de transformación esmectita-ilita no se sabe si transcurre a través de pasos graduales esmectita-ilita por simple solución sólida o a través de fases separadas o interestratificadas. Las soluciones en equilibrio con ambas fases se analizarán mediante el estudio de las aguas intersticiales obtenidas en el yacimiento.

3.2 GEOLOGÍA Y CARTOGRAFÍA DEL ENTORNO DEL YACIMIENTO

En la Fig. 3 se recoge la cartografía de una superficie de 6 km² sobre el Mapa Topográfico 1:25000 (IGME, 1985), donde se destacan los aspectos geológicos y estructurales relacionados con la génesis del yacimiento.

El yacimiento se ubica en el contexto del "accidente tectónico de Carboneras". La influencia, en la zona del yacimiento, de los efectos tectónicos de la cizalla senestra que atraviesa de NE a SO la zona y que configura actualmente la Serrata de Níjar es de tal magnitud, que condiciona la geometría de la explotación y reajusta las diferentes litologías y materiales que afloran a ambos lados de la fractura.

Debido a una ascensión, infrayacente o a lo largo de fracturas recientes, de tipo diapírico del material bentonítico (originado por alteración lateral hidrotermal progresiva a partir de una fisura original), un yacimiento de morfología "filoniana" de bentonita de potencia métrica se encuentra atravesando conglomerados cuaternarios, siendo la dirección de dicho filón paralela a la de las fallas de desgarre que bordean la Serrata.

Los sistemas de fallas a los que se asocia el yacimiento de bentonita son N40°E y N100°E. El sistema N40°E presenta planos de fallas verticales y rellenos de bentonita y el sistema N100°E presenta planos de falla con 60° de buzamiento intersectados por los sistemas conjugados que dan origen a masas de bentonita explotables (Ruiz, 1996).

Todas las rocas que afloran en los taludes del yacimiento corresponde a la serie calcoalcalina, en niveles de rocas volcánicas de naturaleza piroclástica (conglomerados y brechas dacítico-andesíticas y tobas poligénicas).

En el plano pueden observarse tres tipos de materiales (IGME, 1983):

- Recubrimiento cuaternario: Abanicos aluviales compuestos por arenas, limos, arcillas y cantos volcánicos

- Sucesiones volcánicas: Ocupan la zona centro del área de estudio y afloran siguiendo una franja de 1100 m de ancho en dirección NE-SO. Los materiales son:

- *Conglomerados y brechas piroclásticas (andesítico-dacíticas) anfibólicas de matriz rojiza (vítrea o carbonatada)*: Constituyen formaciones de color rojizo característico. Se compone de cantos o bloques decimétricos de andesita y/o dacita anfibólica englobadas en una matriz micro a criptocristalina rojiza generalmente muy alterada supergénicamente.

- *Andesitas y dacitas anfibólicas*: Presentan textura porfídica con matriz que oscila desde microcristalina a casi vítrea. Están constituidas por cantidades variables de cuarzo,

plagioclasas, anfíboles y biotita. En menor proporción se encuentran orto y cliropiroxenos y, como accesorios menores comunes, aparecen minerales opacos, apatito y circón.

- *Brechas piroclásticas de andesita y dacita anfibólicas*: Componen afloramientos de aspecto caótico de bloques de andesita y dacitas anfibólicas generalmente angulosos y de tamaño decimétrico, empastados en una matriz de idéntica composición y de naturales lávica o tobácea, en la que son muy numerosos los cristales fragmentarios. Su génesis podría estar en una brechificación, en los conductos de emisión, de materiales homogéneos debida a su propia viscosidad y alto contenido en volátiles.

- *Tobas poligénicas*: son tobas de color gris claro, que presentan cantos de naturaleza dacítica y andesítica, así como abundantes cantos vitrofídicos en una matriz cinerítica o tobácea fina.

• *Calizas oolíticas*: Se trata de calizas dolomíticas brechoides y oolíticas de tonalidades pardo-amarillentas, en las que es difícil observar la estratificación. Este retazo de calizas corresponde al complejo Maláguide.



Fig. 3: Cartografía geológica y estructural del yacimiento (IGME, 1983)

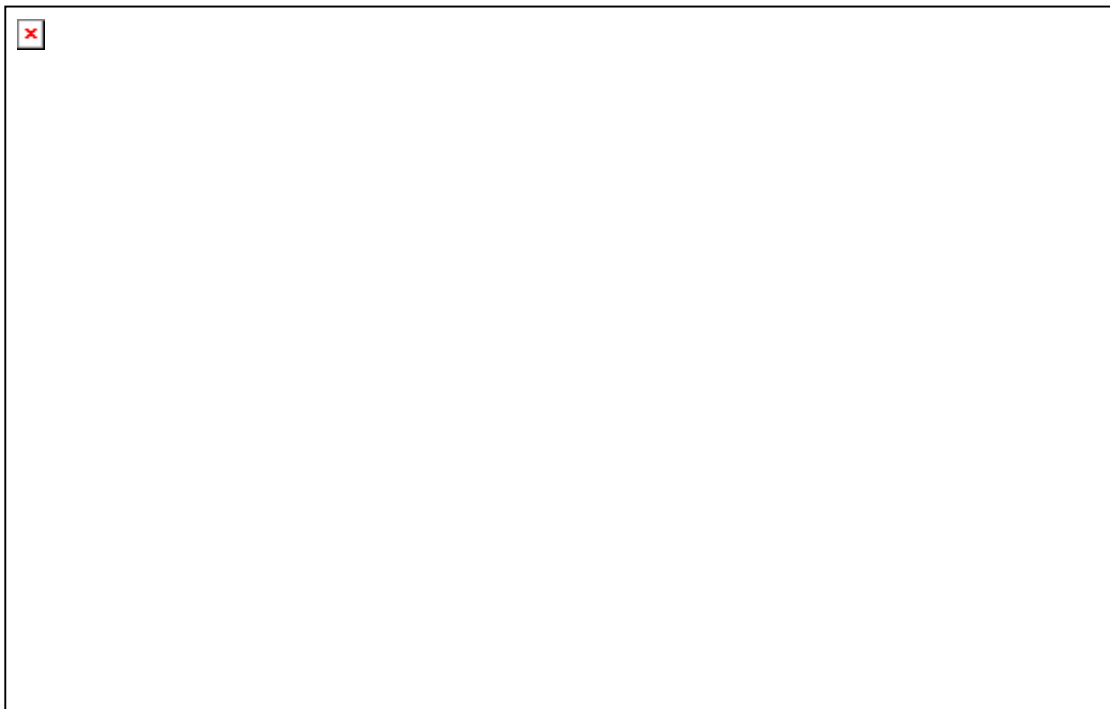


Fig. 4: Leyenda de la Cartografía geológica y estructural del yacimiento (IGME, 1983)



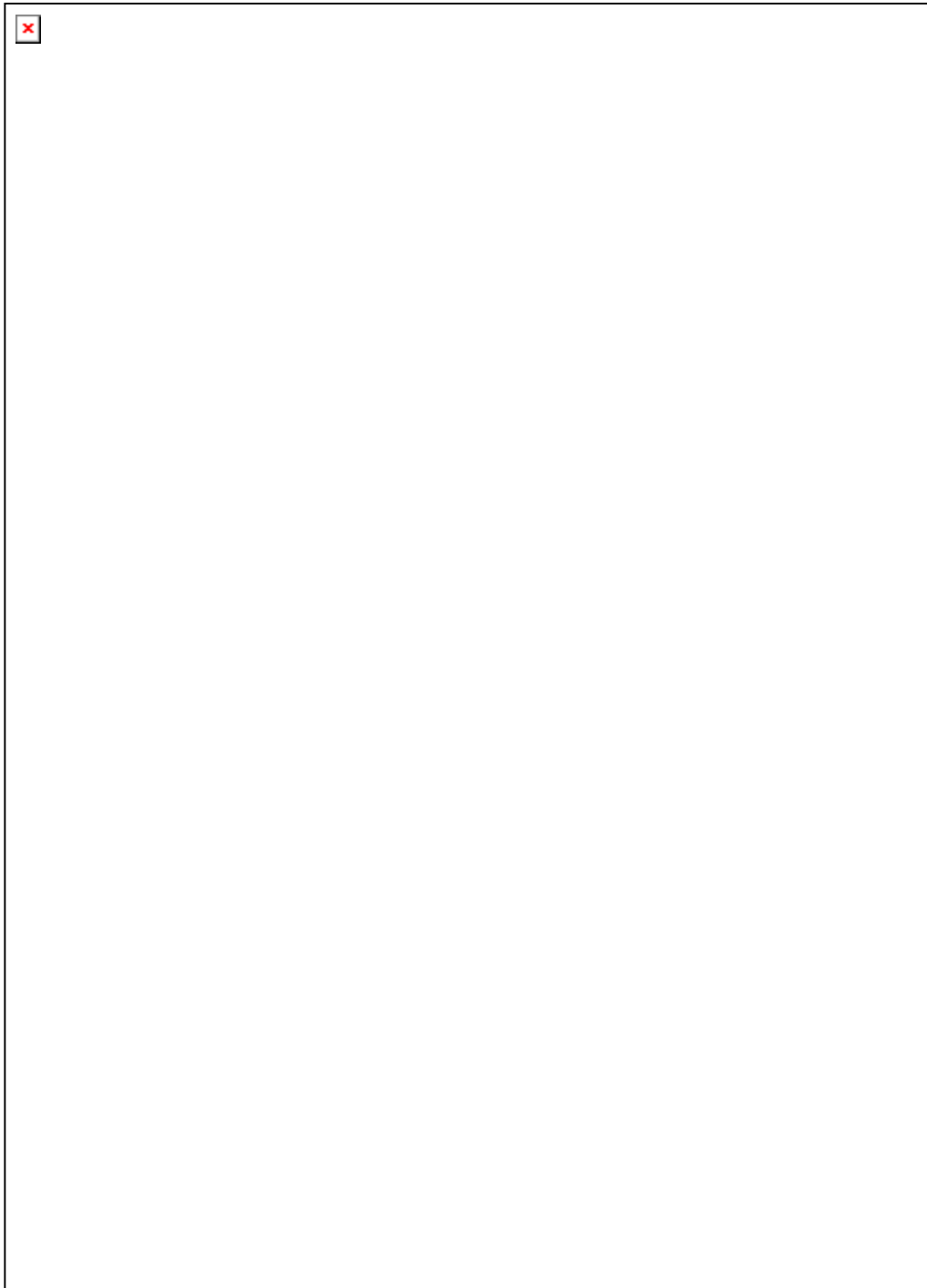


Fig. 5: Leyenda de la Cartografía geológica y estructural del yacimiento (IGME, 1983)

4. METODOLOGÍA

4.1 ESQUEMA METODOLÓGICO

En la Fig. 6 se muestra el esquema metodológico general seguido en el planteamiento del estudio.

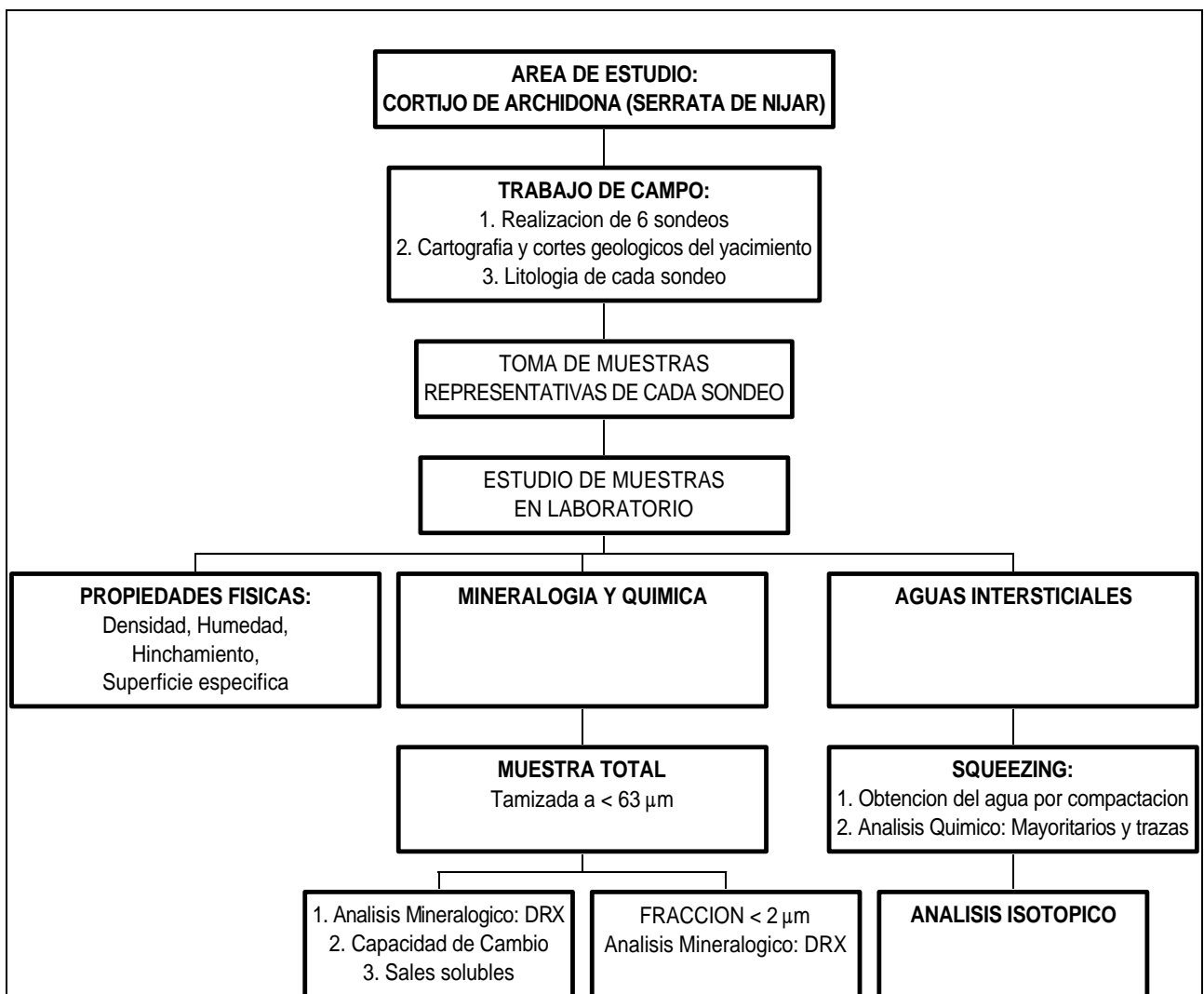


Fig. 6: Esquema metodológico general del estudio

4.2 DETERMINACIONES FÍSICO-QUÍMICAS

4.2.1 Humedad

El contenido en **humedad** (w) se define como la relación entre el peso de agua perdido después de calentar la muestra a 110 °C durante 24 horas y el peso de arcilla seca, expresado en porcentaje.

4.2.2 Densidad seca

La **densidad seca** de las muestras se determinó mediante el método de desplazamiento por mercurio.

4.2.3 Superficie específica

La **superficie específica externa** se determinó mediante el método BET del punto único por absorción de nitrógeno en un equipo Flowsorb II 2300 Micromeritics.

4.2.4 Cationes intercambiables

La extracción de **cationes intercambiables** del suelo se realiza por el método de Chapman de desplazamiento mediante extracciones sucesivas con solución 1 N de acetato amónico a pH = 7. La **capacidad de cambio catiónico** total se ha calculado como la suma de los cationes intercambiables.

4.2.5 Extractos acuosos

La determinación de sales solubles, pH y conductividad eléctrica (CE) se ha realizado en el extracto acuoso de relación sólido/líquido 1:4. Una masa de 10 g de arcilla seca se dispersa en 40 cm³ de agua destilada mediante un agitador mecánico durante 48 h. La suspensión se centrifuga y en ella se mide el pH, conductividad eléctrica, salinidad, TDS y el contenido en sales solubles (cationes y aniones).

Una vez obtenidos los resultados analíticos, para normalizar los datos respecto a los diferentes porcentajes de humedad (w) que tienen las muestras, se aplica la siguiente corrección a los valores:

$$\text{Valor corregido (w)} = \text{valor} \times \left(1 + \frac{w}{100}\right)$$

Para la conservación de las muestras de los extractos acuosos, las muestras de agua se filtran por 0.45 μm , se acidifican con distintos ácidos ultrapuros, dependiendo de los iones a analizar, y se almacenan en botes de plástico a una temperatura de 4°C.

Para el análisis de cationes y elementos traza, las muestras se acidifican a $\text{pH}<2$ con una solución de HNO_3^- extremadamente puro (8 ml/l). Para el análisis de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ las muestras se acidifican con una solución de HCl extremadamente puro a $\text{pH}<1$ (8 ml/l). Para el análisis de aniones y sílice, las muestras se almacenan en botes no acidificados. Para el análisis de contenidos de Titrio e isótopos estables ($\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$), las muestras se almacenan en botes no acidificados procurando que exista el menor o ningún contenido de aire entre la muestra y la tapadera del bote, a temperatura estable.

Para el análisis de cationes solubles, una vez acidificadas las muestras, se vuelve a filtrar el contenido por un filtro de 0.45 μm o a centrifugar. Esto se realiza con el objetivo de eliminar cualquier partícula de arcilla que se hubiera quedado en el sobrenadante al centrifugar, y que podría interferir en el análisis químico.

4.2.6 Análisis Químico

- Los cationes y elementos traza: B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe total, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sr, Ti, V y Zn, fueron determinados por espectroscopía de emisión atómica con fuente de plasma inducida y acoplada, ICP-AES (Perkin-Elmer Elan 5000). El Na y K fueron analizados por espectroscopía de emisión con llama (Perkin Elmer 2280). Los elementos traza: Al, Li, Sb, As, U, Th, I, Re, B, Cs, Nd, Se y Eu se analizaron por espectroscopía de plasma-masas, ICP-Ms (Finningan Mat SOLA).

- Los aniones, Cl^- , SO_4^{2-} , Br^- , NO_3^- , NO_2^- y PO_4^{3-} , se determinaron mediante el uso de un cromatógrafo iónico Dionex DX-4500i.

- El anión F^- se midió por potenciometría mediante electrodo selectivo.

- La concentración de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ fue determinada por espectrofotometría UV-Vis mediante el método de la ortofenantrolina y la ferrozina.

- La sílice fue determinada por espectrofotometría UV-Vis mediante el método colorimétrico del molibdato amónico.

- La alcalinidad (expresada como concentración de HCO_3^-) se determinó por potenciometría mediante el titroprocesador Metrohm 682.

- Las medidas de pH se realizaron mediante un pH-metro Orion EA 920.

- Las medidas de conductividad se realizaron mediante un conductímetro ORION 115.

4.3 ANÁLISIS MINERALÓGICO

Las muestras se han secado a 40°C y molido hasta pasar por el tamiz de 60 μm . *Los minerales esenciales* fueron determinados mediante Difracción de Rayos-X (DRX), usando un difractómetro Philips PW 1370 y el método de polvo sobre un portamuestras de plato giratorio. La velocidad de exploración ha sido 2°/min en un rango de exploración entre 2 y 70°. La semicuantificación fue realizada usando los poderes reflectantes mostrados en la Tabla 1 (Schultz, 1964 y Barahona, 1974). El porcentaje de ilita interestratificada se ha calculado según el método de Moore y Reynolds (1989), midiendo la distancia entre los picos 001/002 y 002/003 sobre un diagrama de agregado orientado solvatado con etilenglicol.

La fracción <2 mm se ha obtenido aplicando la Ley de Stockes. 25 g de muestra se introducen en una probeta con agua destilada y se mantienen en suspensión y decantación durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, la suspensión correspondiente a los 30 cm superiores del recipiente se vierte en un vaso de precipitados en el que se introduce una bujía porosa conectada a un sistema de vacío que extrae el agua para que la arcilla quede retenida. Este proceso se repite hasta extraer toda la fracción <2 μm . Para su estudio por DRX, se han realizado agregados orientados normales, solvatados con etilén-glicol y calentados a 550°C.

Tabla 1: Reflexiones y factores reflectantes

MINERALES	REFLEXION (Å)	Factor Reflectante
Filosilicatos Total (Esmectita)	4.45	0.1
Cuarzo	3.34	1.5
Feldespato-K	3.24	1
Plagioclasa	3.18	1
Cristobalita	4.07	0.6
Tridimita	4.3	0.6
Calcita	3.03	1

Los minerales accesorios se han estudiado mediante Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) y un analizador de energía dispersiva de Rayos-X (EDAX).

4.4 PRESIÓN DE HINCHAMIENTO

Para determinar la presión de hinchamiento en un edómetro convencional, la muestra se introduce en un anillo portamuestras que impide su deformación lateral, y se satura por las superficies inferior y superior a través de placas porosas. El pistón superior, solidario con la piedra porosa, está conectado a un vástago de carga cuyo desplazamiento se puede medir con exactitud por medio de un comparador. Para mantener el volumen de la muestra constante, se aplica a ésta carga mediante un brazo de palanca, de manera que no se registre ningún desplazamiento en el comparador. Aplicando a esta carga el factor del brazo de palanca y dividiéndola por la superficie de la pastilla, se tiene la presión de hinchamiento de la muestra para la densidad a la que se realizó el ensayo.

En el valor de la presión de hinchamiento para un mismo material influyen su densidad seca y su humedad inicial, puesto que una muestra con humedad elevada estará casi saturada y apenas desarrollará hinchamiento, ya que todos los cationes estarán ya solvatados y no admitirán más agua si la porosidad no varía. Este es el caso de las muestras procedentes de los sondeos realizados en el Cortijo de Archidona. La gran mayoría de ellas presentan humedades muy elevadas y densidades bajas, por lo que en su estado inalterado no era previsible el desarrollo de presiones de hinchamiento apreciables. Además, al existir una gran variedad de densidades y humedades iniciales, se introducían dos factores, además de las características mineralógicas y químicas de las muestras, que hubieran dificultado la comparación entre diferentes muestras y la interpretación de los resultados. Por ello, se decidió realizar el ensayo de presión de hinchamiento en condiciones iniciales similares para todas las muestras. Para ello, después de determinar la humedad de la muestra inalterada, se molió la cantidad apropiada de cada muestra a un tamaño inferior a 2 mm y se secó a temperatura de 100 °C durante periodos de tiempo inferiores a 5 horas, hasta reducir su humedad a un valor próximo al 8.0 %. Con la muestra así preparada se fabricaron pastillas de densidad seca nominal de 1.60 g/cm³, mediante compactación uniaxial directamente en el anillo del edómetro. La superficie de las pastillas fabricadas es de 11.40 ó 9.98 cm², y su altura de 1.20 cm.

Los ensayos de presión de hinchamiento se han realizado a la temperatura del laboratorio (de 20 a 25°C). Como agua de saturación se ha utilizado agua destilada. La duración de los ensayos ha estado comprendida entre 2 y 6 días, considerando como valor de presión de hinchamiento el correspondiente a la carga necesaria para mantener la deformación a cero durante 24 horas. Al final del ensayo se seca la muestra en estufa, y con el peso seco obtenido se determina la humedad final de la muestra y se comprueba la densidad seca y la humedad inicial.

4.5 ANÁLISIS ISOTÓPICO

Las medidas isotópicas fueron realizadas en el Laboratorio de Isótopos Estables de la Estación Experimental del Zaidín (CSIC, Granada, Spain). El contenido isotópico de oxígeno fue determinado por mezcla del agua con CO₂ comercial usando el método Clayton y Mayeda (1963), en un sistema de alto vacío. El δD fue determinado según el método descrito por Friedman (1953) y Coleman et al. (1982) mediante la reducción del agua a H₂ con Zn a 450 °C. Los radios isotópicos fueron determinados usando un espectrómetro de masas Finnigan MAT 251. Los errores experimentales son menores de 0.2‰ para el δ¹⁸O y menores de 4‰ para el δD. Los resultados son expresados en ‰ con respecto al estándar internacional V-SMOW.

4.6 EXTRACCIÓN Y ANÁLISIS DE AGUAS INTERSTICIALES

4.6.1 Teoría del método de extracción por compactación

En arcillas, debido a su baja conductividad hidráulica y elevada succión, la obtención de muestras de agua es difícil. Los métodos disponibles para adquirir datos hidroquímicos se concentran en tomar testigos inalterados de estos materiales obtenidos en sondeos y extraer el agua intersticial en laboratorio. De los métodos descritos en la literatura (Brightman, 1985 y Rodríguez, 1988): i) centrifugación, ii) compactación iii) múltiples lavados y iv) desplazamiento del agua de poros mediante líquidos inmiscibles; se ha elegido como método más apropiado el método de extracción de agua intersticial por compactación. Este método es el único en el que se pueden emplear directamente muestras inalteradas

obteniéndose un análisis inmediato del agua intersticial sin tener que utilizar cálculos indirectos para estimar su composición.

El proceso de "squeezing" (extracción del agua intersticial por compactación) implica la expulsión del agua de rocas, sedimentos y suelos sometidos a compactación. Es un fenómeno análogo al proceso natural de consolidación, debido a la deposición de sedimentos durante su enterramiento a lo largo del tiempo geológico, aunque a una velocidad muy superior (Entwisle, 1993).

Las tres fases que contiene un material son: la fase mineral sólida, la fase líquida y la fase gaseosa. Estas últimas fases están contenidas en los poros o huecos, y dependiendo si éstos están o no rellenos de agua, se dice que el material se encuentra o no saturado. Cuando se aplica una presión a un material saturado o semisaturado de agua, su volumen decrece debido a tres mecanismos (Entwisle, 1989 y 1993):

1. Escape del agua que se encuentra en los huecos
2. Compresión del agua intersticial que se encuentra entre los granos del sólido o huecos
3. Compresión de los granos del sólido

La mayoría de los cambios de volumen son provocados por el escape de agua de los poros, ya que la compresión de la fase sólida y de la fase líquida son despreciables. El cambio de volumen está relacionado con la presión aplicada y la diferencia entre la presión y la presión de poro. A medida que se aumenta la presión aplicada, se incrementa la presión de agua interna y el exceso de presión de poro se disipa mediante la expulsión de agua del material. La disipación de la presión del agua de los poros se denomina consolidación primaria. El agua intersticial extraída durante la compactación es principalmente debida a la consolidación primaria. El incremento de presión provoca una reducción del tamaño de los poros, reduciéndose progresivamente la velocidad de la extracción del agua intersticial (Entwisle, 1993). Si la muestra estuviese inicialmente saturada en agua, el volumen de solución expulsado será igual a la reducción experimentada por el volumen de huecos y se calcula por la diferencia entre el peso inicial de la muestra antes de compactar y el peso final después de compactar.

En general, el volumen de agua extraído depende del contenido en humedad, de la masa inicial de la muestra, de la litología, de la permeabilidad y del tiempo empleado en la

extracción. Así mismo, la respuesta de expulsión de agua en cada muestra depende de sus distribuciones de tamaño de grano y del estado inicial de compactación.

El rango de presiones a aplicar para la obtención del agua de poros debe ser elegido cuidadosamente ya que altas presiones podrían modificar el equilibrio sólido-líquido de las muestras. Se han realizado numerosos trabajos con presiones aplicadas hasta 500 MPa (Brightman, 1985; Engelhardt y Gaida, 1963; Kharaka y Berry, 1973 y Coplen y Hanshaw, 1973). En estas experiencias se ha demostrado la existencia de fraccionamiento químico e incluso isotópico cuando se alcanzan presiones superiores a 60-70 MPa (Kriukow y Komarova, 1956; Chillingarian y Riecke, 1968). La alteración de la composición química debido al uso de presiones elevadas se ha atribuido principalmente a dos procesos. El primero sería la "ultrafiltración" o bloqueo de los iones por las partículas arcillosas a medida que el tamaño de los poros se fuera reduciendo. El segundo consistiría en una progresiva dilución del agua como consecuencia de la actuación de la arcilla como una membrana semipermeable (el material cede agua de solvatación asociada a la superficie de las partículas o a la solvatación de los cationes intercambiables, reteniendo selectivamente los iones en solución (Peters et al., 1992)).

Aunque existen trabajos actuales realizados a presiones constantes de 70 MPa, considerando que esta presión no afecta a la composición del agua extraída (Bath, 1989 y Cave, 1996), se ha preferido fijar la presión en valores ligeramente más bajos (60-64 MPa) como valor límite a aplicar en nuestros experimentos.

4.6.2 Método de extracción por compactación

El método aplicado para obtener aguas intersticiales en materiales arcillosos es la técnica de compactación a alta presión (64 MPa).

Se ha construido una celda extractora de aguas intersticiales (Fig. 7) que permite la compactación unidimensional de la muestra a 64 MPa (Cuevas et al, 1997). El diseño es similar al creado por Manheim (1974). Consiste en una cámara de compactación de acero inoxidable tipo AISI 329 (elegido debido a su resistencia mecánica y resistencia a la corrosión). El cuerpo tiene una altura de 250 mm, 110 mm de diámetro externo y 70 mm de diámetro interno (Fernández et al, 1996).

La compactación de la muestra se realiza mediante una prensa mecánica con una fuerza total 3000 kN, manteniendo la carga constante para obtener una presión de 64 MPa.

El sistema permite la extracción del agua mediante drenaje por ambos extremos de la muestra.

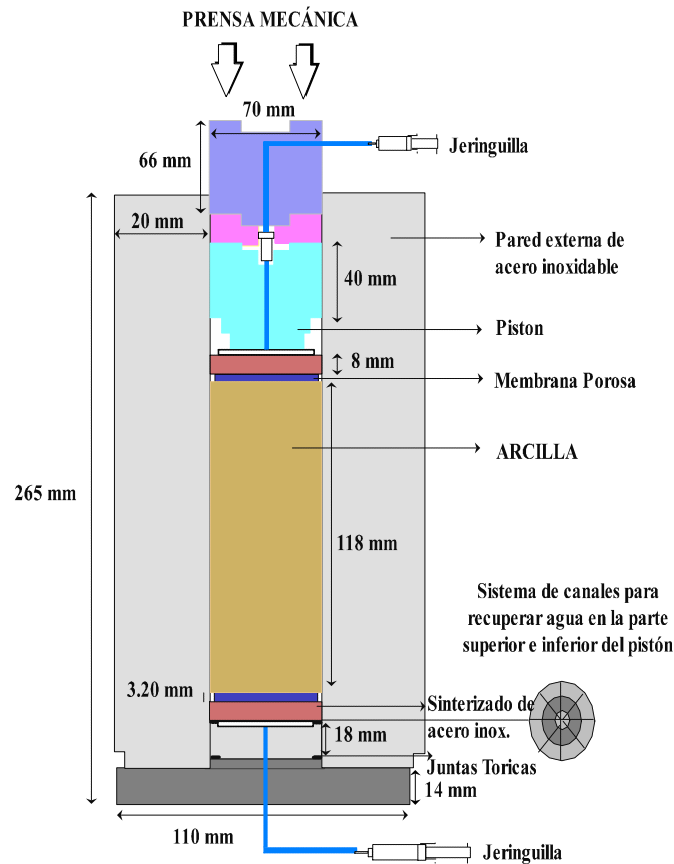


Fig. 7: Representación esquemática del dispositivo para la extracción de agua intersticial

El sistema de drenaje asociado a cada extremo, está constituido por un filtro de metal (disco sinterizado poroso de acero inoxidable 316L) de 0.5 micras en contacto con la muestra seguido de otro de 10 micras. La conexión exterior se realiza mediante un racor en acero inoxidable y tubo de poliamida. El líquido extraído de la celda se canaliza por ambos tubos y se recoge en una jeringuilla de polipropileno, evitando la alteración de la alcalinidad de la muestra producida por la presión parcial de CO_2 atmosférico. La recogida de la muestra se realiza a temperatura ambiente ($25\text{ }^\circ\text{C}$).

En cada extracción y antes de iniciar el ensayo, la celda y todos sus componentes son lavados (en baño de ultrasonidos, se enjuagan con agua bidestilada y se esterilizan en autoclave), y secados para evitar posibles contaminaciones. A continuación, se extrae la muestra del tubo portatestigos, se pesa y se introduce la masa en la celda (aproximadamente 1 kg.). Todo esto se realiza lo más rápidamente posible para evitar pérdidas de humedad, y

en lo posible el contacto con la atmósfera para evitar la oxidación de la muestra. Si las muestras son muy grandes se trocean con un cuchillo sobre una encimera de granito pulido. Para obtener la humedad inicial se toma un trozo de la muestra y se seca a 110°C.

Una vez introducida la muestra en la celda se realiza una pre-compactación (para colocar la masa), mediante una maza proctor convenientemente protegida y se coloca la celda en la prensa para iniciar el ensayo. Se aplica una pequeña carga inicial a la celda para quitar la mayor parte de aire que contenga, reduciendo la oxidación. A continuación, se coloca la jeringuilla para recoger el agua y se incrementa la carga hasta 64 MPa, manteniéndola fija hasta el final del ensayo.

La duración de la extracción depende de la cantidad de agua que pueda extraerse y de que el volumen de muestra extraído sea el necesario para poder realizar los análisis químicos. En general, el tiempo estimado es de 1 a 3 semanas.

Una vez finalizado el ensayo, se tapa la jeringuilla con parafilm y se almacena la muestra recogida en nevera a 4 °C, para evitar posibles alteraciones, hasta su análisis (Tabla 2). Por otra parte, se extrae la muestra sólida de la celda, se pesa, se mide y se corta por secciones transversales al eje longitudinal en tres partes iguales para estudiar distintos parámetros fisico-químicos: humedades y densidades finales alcanzadas, así como concentraciones en sales solubles y cationes de cambio.

Tabla 2: Resumen del protocolo de conservación de las submuestras de aguas intersticiales

Submuestra	Conservación	Volumen mínimo	Técnica Analítica
Alcalinidad	Filtrada 0.45 µm	2.5 ml	Potenciometría
Aniones	Filtrada 0.45 µm	2 ml	IC
F ⁻	Filtrada 0.45 µm	2 ml	Potenciometría
Cationes	Filtrada 0.45 µm + 8 ml/l HNO ₃ ⁻	5 ml	ICP-AES
Trazas	Filtrada 0.45 µm + 8 ml/l HNO ₃ ⁻	5 ml	ICP-Ms
Na ⁺ y K ⁺	Filtrada 0.45 µm + 8 ml/l HNO ₃ ⁻	3 ml	AAS LLama
SiO ₂	Filtrada 0.45 µm	5-10 ml	UV-Vis
Fe ²⁺ /Fe ³⁺	Filtrada 0.45 µm + 8 ml/l HCl	2 ml	UV-Vis
pH	Nevera 4 °C	Muestra total	pH-metro
Conductividad	Nevera 4 °C	Muestra total	Conductímetro
² H y ¹⁸ O	Mínimo volumen de aire, T estable	5 ml	ICP-Ms

5. MATERIALES

5.1 TRABAJO DE CAMPO

5.1.1 Perforación de Sondeos

A finales de 1995 se realizaron seis sondeos con recuperación de testigo continuo con el objetivo de definir los límites del yacimiento de bentonita de La Serrata.

La posición de los sondeos en la corta (Fig. 8) se eligió en base a criterios de geometría y características de los afloramientos de bentonita. Los objetivos de cada sondeo eran (Ruiz, 1996):

- Sondeos nº 1 y nº 2: investigar el muro y techo de la masa mineralizada
- Sondeo nº 3: limitar el afloramiento por la zona oeste
- Sondeos nº 4 y 5: acotar la profundidad de la mineralización
- Sondeo nº 6: se perforó para investigar el sector Este del yacimiento

Los sondeos se realizaron con una máquina de perforación de testigo continuo tipo Kraeliu con corona de widia, tubo portatestigos doble tipo T y sistema de circulación directa. Para el agua de perforación se utilizó un agua procedente de la caldera del antiguo yacimiento, cuyas características químicas son: pH= 7.7, conductividad eléctrica a 25 °C: 6230 μ S/cm, Eh= 397 mV, HCO_3^- = 649 mg/l, CaCO_3 = 532 mg/l. La penetración del agua de perforación a los testigos se consideró despreciable.

5.1.2 Levantamiento litológico de los sondeos

El levantamiento litológico de los sondeos se realizó a pié de sondeo, una vez realizada su perforación. Así mismo, se realizó un reportaje fotográfico completo y se procedió a la selección de muestras a estudiar (Ruíz, 1996).

5.1.3 Selección de testigos

El muestreo de testigos se realizó en los seis sondeos. Cada muestra se seleccionó en función de criterios de calidad de bentonita, cambios de color, costras, presencia de material volcánico interestratificado y contactos progresivos bentonita-roca de caja (Ruíz, 1996).



Fig. 8: Situación de los sondeos (Ruiz, 1996)

La posición de los sondeos y el número total de testigos recogidos se refleja en la Tabla 3.

Tabla 3: Caracterización de los sondeos y nº de testigos seleccionadas

Sondeo	X	Y	Z	Profundidad	Nº Testigos
Nº 1	575.801	4.081.105	148.8	16.6 m	4
Nº 2	575.799	4.081.114	149.3	20.0 m	5
Nº 3	575.840	4.081.093	151.8	15.5 m	1
Nº 4	575.738	4.081.109	148.4	22.2 m	10
Nº 5	575.679	4.081.106	147.0	24.6 m	10
Nº 6	575.622	4.081.087	146.0	14.8 m	3

Inmediatamente después de extraer el testigo del tubo de perforación, cada muestra se introdujo en un tubo portamuestra (Tubo cerrado de PVC de 72x75 mm y de longitud 0.70 m), el cual se selló con parafina para evitar la pérdida de humedad.

5.1.4 Conservación de los testigos

Los tubos portamuestras, convenientemente empaquetados y protegidos, se transportaron al CIEMAT donde se conservaron en cámara húmeda hasta su manipulación para la caracterización fisico-química y mineralógica.

5.2 MUESTREO Y DESCRIPCIÓN DE LAS MUESTRAS

Una vez seleccionadas diferentes muestras representativas de los sondeos, los tubos portatestigos se abren en el laboratorio para realizar una descripción detallada de litología, color (según la carta de colores ASTM), minerales apreciables de visu, texturas, etc. Posteriormente, se toman muestras de las zonas diferenciadas de cada testigo para realizar las distintas determinaciones fisico-químicas y mineralógicas apoyadas en la Fig. 9 .

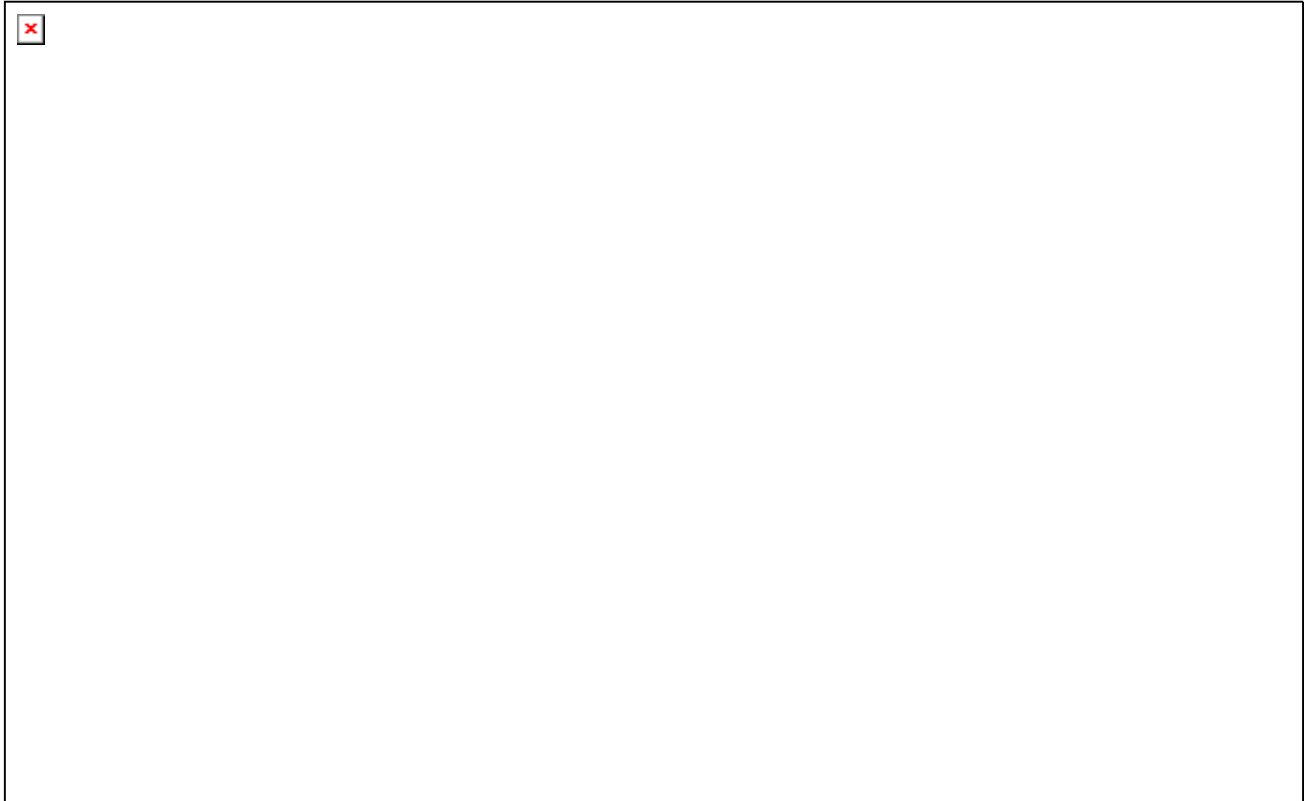


Fig. 9: Sección E-O del yacimiento según la estratigrafía de los sondeos (Ruiz, 1996)

5.2.1 Sondeo 1

Las características de las muestras estudiadas del sondeo nº1 se recogen en la Tabla 4. Se observa que las muestras de la zona más superficial (metro 0.70-5.20) corresponden a bentonitas con clastos. En las zonas intermedias (metro 6.70-6.85) las muestras corresponden a conglomerados piroclásticos con matriz de bentonita, y las más profundas (metro 12.40-12.70) son brechas piroclásticas dacíticas con carbonatos.

Tabla 4: Descripción y características del sondeo 1

METRO	DESCRIPCIÓN A PIE DE SONDEO	FECHA	DESCRIPCIÓN EN LABORATORIO	r_d (g/cm ³)	w (%)	S. E. BET	CCC (meq/100g)
0.70	bentonita con clastos, color: gris-verdoso	5/11/96	homogénea, color: verde				115
0.90	bentonitas con clastos, color: gris-verdoso	5/11/96	presenta venas de oxihidróxidos-Fe, color: verde				
1.0	bentonita con clastos, color: gris-verdoso	5/11/96	verde con pátina blanca		34.2	24	
4.80	bentonita con clastos, color: verde	6/6/96	arcilla con clastos, color: verde		27.0	28	69
5.20	bentonita con clastos, color: verde	6/6/96	arcilla con clastos, color: verde	1.57	25.9	32	67
6.70	conglomerado piroclástico con matriz de bentonita, color: verde	21/1/97	disgregada con clastos, color: verde		28.4	43	152
6.85	conglomerado piroclástico con matriz de bentonita, color: verde	21/1/97	disgregada con clastos, color: verde		30.6	35	140
12.40	brechas piroclásticas dacíticas con carbonatos color: gris	21/1/97	Disgregada con clastos. color: Gris		13.9	42	72
12.70	brechas piroclásticas dacíticas muy diaclasadas con carbonatos, color:gris	21/1/97	Disgregada con clastos. color: gris oscuro		15.3	31	74

(ρ_d : Densidad seca; w: contenido en humedad; S.E. BET: superficie específica; CCC: capacidad de cambio catiónico)

5.2.2 Sondeo 2

Las características de las muestras recogidas del sondeo 2 se muestran en la Tabla 5. La muestra más superficial (metro 2.50) pertenece al contacto entre conglomerado piroclástico y bentonita (Fig. 10). Las muestras de los metros 3.20 a 11.0 corresponden a bentonitas con

mayor o menor contenido en clastos. Las muestras entre los metros 16.40 y 17.30 corresponden a conglomerados piroclásticos rellenos de bentonita, las cuales se han analizado con la finalidad de estudiar el muro del yacimiento.

Tabla 5: Descripción y características del sondeo 2

METRO	DESCRIPCIÓN A PIE DE SONDEO	FECHA	DESCRIPCIÓN EN LABORATORIO	ρ_d (g/cm ³)	w (%)	S. E. BET	CCC (meq/100g)
2.50	contacto entre bentonita y conglomerado piroclástico. Color: Gris	22/5/96	disgregada, color: negro		18.9		126
3.20	bentonita compacta, verde	22/5/96	compacta, verde.	1.46	28.8	42.5	132
4.00	bentonita compacta, color: verde	1/10/96	homogénea y compacta. Verde		26.4	47	96
4.40	bentonita con clastos, color: roja	1/10/96	digregada, color rojiza		29.0	76	94
5.40	bentonita compacta, color: roja	22/8/96	homogénea y compacta. Roja	1.39	33.5	64	137
5.70	bentonita compacta, gris	22/8/96	compacta, verde	1.45	30	36	138
10.60	bentonita compacta, color: verde	18/11/96	arcilla con clastos amarillentos. Verde		40	44	106
10.80	bentonita compacta, color: verde	18/11/96	arcilla con clastos amarillentos. Verde	1.19		38	110
11.0	bentonita con clastos, color: verde rojizo	18/11/96	verde con tonos rojizos		49	45	104
16.40	conglomerado piroclástico y bentonita, color: verde	16/10/96	verde con oxihidróxidos-Fe		22.3	36	104
16.70	conglomerado piroclástico y bentonita, color: verde	16/10/96	verde con oxihidróxidos-Fe				105
17.30	bentonita con clastos, color: verde	16/10/96	verde con oxihidróxidos-Fe		34.4	33	63

(ρ_d : Densidad seca; w: contenido en humedad; S.E. BET: superficie específica; CCC: capacidad de cambio catiónico)



Fig. 10. Detalle de las muestras de testigo del sondeo 2

5.2.3 Sondeo 4

Las características de las muestras del sondeo 4 se recogen en la Tabla 6. Las muestras a techo (metro 3.0-5.80) corresponden a bentonitas compactas y homogéneas (Fig. 11).

A mayor profundidad (metro 8.75-9.90) son bentonitas con clastos. La muestra del metro 10.15 se ha analizado por estar en el contacto entre la bentonita con clastos y la roca volcánica. Las muestras de los metros 12.90 a 16.10 son bentonitas compactas con mayor o menor contenido en clastos. También se ha tomado la muestra del metro 18.85, próxima a los conglomerados piroclásticos, con el objetivo de estudiar el muro del yacimiento. Por último, se ha recogido un fragmento de roca, en el metro 18.80, para su estudio detallado.

Tabla 6: Descripción y características del sondeo 4

METRO	DESCRIPCIÓN A PIE DE SONDEO	FECHA	DESCRIPCIÓN EN LABORATORIO	r_d (g/cm ³)	w (%)	S. E. BET	CCC (meq/100g)
3.0	bentonita compacta, color: blanca	22/8/96	compacta y homogénea.Beige	1.21	39.2		114
3.5	bentonita compacta, color: blanca	22/8/96	compacta y homogénea.Beige	1.22	37.3		113
3.90	bentonita compacta, color: verde	10/3/97	amarilla		49	31	133
4.10	bentonita compacta, color: verde	10/3/97	zona de transición,verde		48	29	
4.55	bentonita compacta, color: verde	10/3/97	verde con oxihidróxidos-Fe		47.2	27	139
5.57	bentonita compacta, color: verde	25/3/97	compacta, verde amarillento		48	29	135
5.80	bentonita compacta, color: verde	25/3/97	compacta y tacto jabonoso, verde amarillento			35	111
8.75	bentonita con clastos, color: verde	5/2/97	color verde		32.5	43	166
9.90	bentonita con clastos, color: verde	25/3/97	arcilla con clastos color verde			45	102
10.15	contacto entre bentonita y roca volcánica	25/3/97	arcilla con clastos y oxihidróxidos-Fe. Verde		29	47	72
12.90	bentonita compacta, color: verde	5/2/97	arcilla con clastos. Verde			29	168
13.10	bentonita. Color: verde	5/2/97	zona de transición, verde				141
13.25	bentonita con clastos color: verde	5/2/97	arcilla con clastos y oxihidróxidos-Fe, verde			31	206
15.65	bentonita compacta color: verde	8/4/97	arcilla con clastos y oxihidróxidos-Fe. Verde amarillento		37.1		121
16.10	bentonita compacta,verde	8/4/97	color verde amarillento			30	137
18.80	bentonita con clastos	8/4/97	fragmento de roca volcánica				
18.85	contacto entre bentonita con clastos y brechas piroclásticas	8/4/97	arcilla con clastos, verde grisáceo		34.6	30	113

(ρ_d : Densidad seca; w: contenido en humedad; S.E. BET: superficie específica; CCC: capacidad de cambio catiónico)

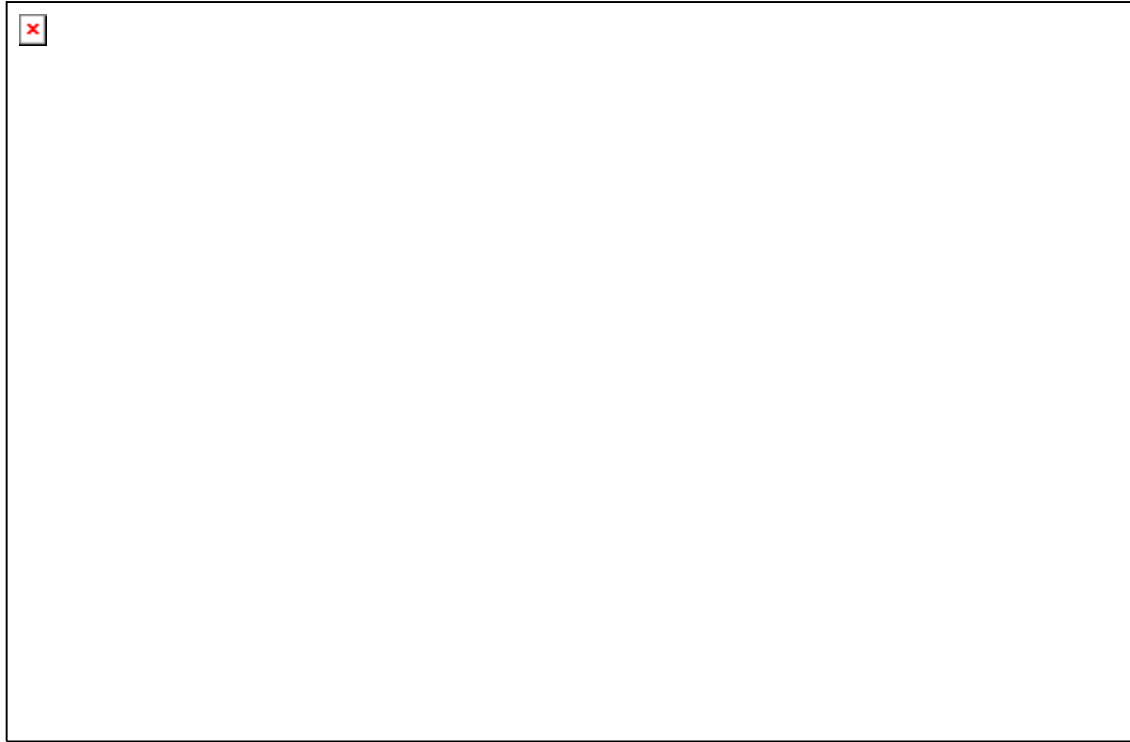


Fig. 11. Detalle de las muestras de testigo del sondeo 4

5.2.4 Sondeo 5

Las características de las muestras estudiadas del sondeo 5 aparecen en la Tabla 7. Se ha tomado una muestra a techo (metro 3.43) que corresponde a bentonita compacta. A mayor profundidad son bentonitas con mayor o menor contenido en clastos. La muestra del metro 23.25, correspondiente al muro del yacimiento, se encuentra muy disgregada y pertenece al contacto piroclástico andesítico.

Tabla 7: Descripción y características del sondeo 5

METRO	DESCRIPCIÓN A PIE DE SONDEO	FECHA	DESCRIPCIÓN EN LABORATORIO	r_d (g/cm ³)	w (%)	S. E. BET	CCC (meq/100g)
3.43	bentonita blanca Color: cera	14/5/97	compacta, verde grisácea clara y por el centro gris amarillento		40.7	37	117
16.40	bentonita con clastos, color: verde	7/5/97	compacta, verde grisáceo		42	33	115
17.70	contacto entre bentonita con clastos y bentonita compacta, color: verde	14/5/97	disgregada con cuarzo, verde grisáceo			37	79
18.00	bentonita compacta, color: verde oscuro	14/5/97	más uniforme y compacta que la muestra anterior. Verde grisáceo			43	100
23.00	bentonita con clastos, color: verde	7/5/97	homogénea y compacta. Rica en esmectita. Verde pálido		49.2	28	135
23.15	bentonita con clastos	7/5/97	zona de transición. Fractura				130
23.25	contacto entre la bentonita con clastos y conglomerado piroclástico andesítico, color: verde	7/5/97	disgregada con oxihidróxidos-Fe y biotita. Color entre verde amarillento y verde grisáceo		24	42	138

(ρ_d : Densidad seca; w: contenido en humedad; S.E. BET: superficie específica; CCC: capacidad de cambio catiónico)

6. ESTUDIO DE LA MINERALOGÍA Y CAPACIDAD DE CAMBIO

En total se han recogido 44 muestras de cuatro sondeos del yacimiento distribuidas de la siguiente manera: sondeo nº1 (9), sondeo nº2 (12), sondeo nº4 (16) y sondeo nº5 (7). Se ha procurado que las muestras fueran las más representativas del yacimiento. Para ello, se han tenido en cuenta los criterios de situación en el sondeo, los posibles cambios de color, la presencia de material volcánico interestratificado y los contactos progresivos de bentonita-roca volcánica.

El análisis mineralógico se ha efectuado mediante difracción de rayos X tanto para la muestra total como para la fracción <2µm. En algunas muestras del sondeo 2 se ha efectuado un análisis mediante microscopía electrónica.

La capacidad de cambio catiónico (CCC) se ha estudiado analizando los cationes que constituyen el complejo de cambio en las distintas muestras. Los valores típicos para una montmorillonita se encuentran en un intervalo de 75-150 meq/100g. Los de la illita y clorita entre 10-40% meq/100g y los de cuarzo entre 0.04-0.3 meq/100g.

6.1 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1.1 Sondeo 1

6.1.1.1 Mineralogía

La mineralogía de las muestras del sondeo nº1 se muestra en la Tabla 8. Se observa que las más superficiales (metros 0.70-1.10) están constituidas esencialmente por filosilicatos (83-92%), además presentan cuarzo, plagioclasa y cristobalita como accesorios y calcita como trazas. En las muestras del metro 4.80 a 6.85 el contenido en filosilicatos disminuye (69-78%), mientras que el contenido en plagioclasas es mayor (10-18%), hecho que se corresponde con el alto contenido en clastos que presentan estas muestras. Por otro lado, las muestras de los metros 12.40 y 12.70 presentan un alto contenido en calcita (34-36%), cuarzo (14%), menor porcentaje en filosilicatos

(45-47%) y algo de clorita (2%); esto se explica porque corresponden a un conglomerado piroclástico dacítico con carbonatos.

Tabla 8: Composición mineralógica semicuantitativa de la muestra total (Sondeo 1)

METRO	Fil.T %	Q %	Plg %	Cris %	Cl%	Cc %
0.70	92	1	1	6		Tr
0.90	84	3	4	8		Tr
1.10	83	1	6	10		Tr
4.80	69	3	18	7		3
5.20	78	2	10	7		2
6.70	73	1	14	10		1
6.85	76	1	11	11		1
12.40	45	14	3		2	36
12.70	47	14	2		2	34

Q: cuarzo; Plg.:plagioclasa; Cris:cristobalita; Fil.T:filosilicatos totales; Cc:calcita; Tr:trazas; Cl:clorita

Tabla 9: Composición semicuantitativa de la fracción <2 mm (Sondeo 1)

METRO	Esm %	Il %	Cl %	Plg %	Cc%
0.70	100	-	-	-	-
0.90	100	-	-	-	-
1.10	100	-	-	-	-
4.80	100	-	-	-	-
5.20	100	-	-	-	-
6.70	94	-	-	6	-
6.85	92	-	-	8	-
12.40	16	47	10	-	27
12.70	21	39	14	-	25

Esm:esmectita; Il:ilita; Cl:clorita; Plg:plagioclasa

La mineralogía de la fracción <2µm (Tabla 9) indica que las muestras están constituidas casi exclusivamente por esmectita, pudiendo presentar bajos porcentajes de ilita interstratificada. Con excepción de las de los metros 12.40 y 12.70 que presentan una fracción <2µm compuesta por un 39-47% de ilita, 16-21% de esmectita, 10-14% de clorita y 25-27%

de calcita; puesto que corresponden a brechas dacíticas, esta composición podría indicar un estado de alteración de la roca volcánica.

6.1.1.2 Capacidad de Cambio

En el sondeo 1, la capacidad de cambio total varía entre 67 y 152 meq/100g (ver Tabla 10). Teniendo en cuenta la capacidad de cambio total (CCC) y la mineralogía, podemos distinguir cuatro grupos de muestras:

- La muestra del metro 0.70 con un porcentaje en filosilicatos totales superior al 92% (100% de esmectita) y capacidad de cambio total de 115 meq/100g. El contenido en cationes intercambiables y CCC presenta valores equivalentes a las bentonitas típicas obtenidas actualmente en este yacimiento ($\text{Na}^+=25\pm 1$ meq/100g; $\text{Mg}^{2+}=38\pm 2$ meq/100g; $\text{Ca}^{2+}=48\pm 4$ meq/100 g; $\text{K}^+= 2.2$ meq/100g; CCC=113±6 meq/100g; Villar et al., 1996); y algo más bajas con respecto a las registradas en periodos anteriores ($\text{Na}^+=30\pm 3$ meq/100g; $\text{Mg}^{2+}=33\pm 6$ meq/100g; $\text{Ca}^{2+}=31\pm 6$ meq/100g; $\text{K}^+= 3\pm 1$ meq/100g; Linares, 1993).

- Las muestras de los metros 4.80 y 5.20 con un porcentaje en filosilicatos totales entre 69 y 78 % (100% esmectita), y cuya capacidad de cambio total varia entre 67-69 meq/100g. Es de destacar que dichas muestras presentan una capacidad de cambio baja teniendo en cuenta que tienen un 100% de esmectita, aunque presentan un alto contenido en minerales accesorios. También es de destacar que el calcio, sodio y el magnesio intercambiables de estas muestras es muy bajo, comparándolas con otras muestras de este yacimiento (Villar et al., 1996 y Linares, 1993).

- Las muestras de los metros 6.70 y 6.85 con un porcentaje en filosilicatos totales entre 73 y 78 % (92-94% esmectita), y cuya capacidad de cambio total varia entre 140-152 meq/100g. En estas muestras es de destacar el alto valor alcanzado en potasio y calcio intercambiables comparándolas con los obtenidos por Villar et al. (1996) y Linares (1993). Se observa que estas muestras presentan muchos minerales accesorios y trazas (11-14% de plagioclasas, 10-11% de cristobalita, 1% de cuarzo y 1% de calcita); y en la fracción <2µm existe un 6-8% de plagioclasas.

- Las muestras de los metros 12.4 y 12.7, con un porcentaje en filosilicatos totales del 46% (con un contenido de 52% de illita, 19% de clorita y 29% de esmectita), y una capacidad de cambio 73 meq/100 g. Estas muestras para no ser de tipo esmectitas puras poseen un valor muy alto de CCC, y unos contenidos muy bajos de sodio y magnesio

intercambiables. Teniendo en cuenta que estas muestras posee un 36% de calcita, y el valor de calcio intercambiable es alto, podría suceder que el valor de la capacidad de cambio se estuviera sobreestimado, con lo cual la capacidad de cambio real podría estar en los valores de una illita/clorita (10-40%). Muestras de material en presencia de calcita o yeso libre, si se combinan con un exceso de NH_4OAc producen altos valores de calcio intercambiable (Thomas, 1982).

El catión de cambio mayoritario es el calcio seguido de magnesio o sodio y potasio en pequeña proporción. En las muestras de los metros 6.7 y 6.85, la cantidad de sodio intercambiable es superior a la de magnesio.

Tabla 10: Complejo de cambio (meq/100 g) en el Sondeo 1

Muestra	Na⁺	K⁺	Ca²⁺	Mg²⁺	Sr²⁺	Ba²⁺	Al³⁺	Total
S1-M1-m 0.70	25	2.49	50	37	0.48	--	--	115
S1-M2-m 4.80	17	1.58	29	21	0.23	--	--	69
S1-M2-m 5.20	16	1.67	28	21	0.22	0.01	--	79
S1-M3-m 6.70	40	4.85	68	38	0.62	0.06	0.03	152
S1-M3-m 6.85	35	4.36	70	30	0.51	0.02	--	140
S1-M4-m 12.4	6	3.16	53	9.3	0.18	0.12	--	72
S1-M4-m 12.7	6.5	3.16	55	9.3	0.19	0.13	--	75

6.1.2 Sondeo 2

6.1.2.1 *Mineralogía*

En la Tabla 11 se muestra la composición mineralógica de las muestras del sondeo 2. Están constituidas generalmente por un alto contenido en filosilicatos, pequeñas cantidades de cuarzo y plagioclasa y cantidades muy bajas de cristobalita. La calcita aparece en las muestras superiores, en contacto con el conglomerado piroclástico y la clorita solamente se encuentra en dos muestras que corresponden a un conglomerado piroclástico. Una excepción es la muestra superior (metro 2.50), próxima al conglomerado piroclástico dacítico-andesítico, que presenta un bajo contenido en filosilicatos totales (37%), un alto porcentaje en calcita (40%), cuarzo y plagioclasa (20%) y algo de clorita (2%). Por otro lado, las muestras inferiores (metros 16.40, 16.70 y 17.30), descritas como conglomerados piroclásticos andesíticos rellenos de bentonita,

presentan un 78-80% de filosilicatos totales y un mayor contenido en cuarzo y plagioclasas (20-22%).

Tabla 11: Composición mineralógica semicuantitativa de la muestra total (Sondeo 2)

METRO	Fil.T%	Q%	Plg%	Cris%	Cl%	Cc%
2.50	37	16	4		3	40
3.20	81	2	12	Tr		4
4.00	82	3	10	2		4
4.40	90	3	4			3
5.40	97	2	1			
5.70	97	1	2			
10.60	88	1	5	5		Tr
10.80	97		1	2		Tr
11.0	90	3	4	3		
16.40	80	Tr	20	Tr		
16.70	78	7	15			
17.30	78	13	7		2	

Fil.T:filosilicat. Totales; Q:cuarzo; Plg.:plagioclasa; Cr:cristobalita; Cc:calcita; Cl:clorita; Tr:Trazas

Los análisis de la fracción <2 μ m (Tabla 12) indican que la muestra del m 2.50 está constituida por un 42% de interestratificado esmectita/ilita, 37% de ilita, 16% de calcita y 4% de clorita; dicha composición es similar a la de los metros 12.40 y 12.70 del sondeo 1 que corresponde a brechas piroclásticas dacíticas (B. Ruíz, 1996). Las muestras de los metros 3.20 a 11.00 están compuestas por esmectita con algo de ilita interestratificada y corresponden a la zona descrita como bentonita compacta. Las de los metros 16.40 y 16.70 presentan una composición mineralógica diferenciada de las del resto, ya que presenta un pico a 11.45 Å en el diagrama de agregado orientado normal que no expande con el tratamiento de etilen glicol. Corresponde a un mineral fibroso que ha sido detectado en otros yacimientos y ha sido descrito como un intercrecimiento desordenado entre sepiolita y attapulgita (Martín Vivaldi & Linares, 1962; Reyes, E., 1977). También presenta ilita y esmectita con un porcentaje indeterminado de ilita interestratificada, puesto que el pico 002 de la esmectita se superpone con el de 10 Å de la ilita, lo que impide hallar la distancia entre los picos 001/002 y 002/003, para calcular el porcentaje de ilita. Estas muestras no se pueden cuantificar, puesto que se desconoce el poder reflectante del mineral a 11.45 Å.

La muestra del metro 17.30 está constituida por un 80% de interestratificado esmectita/ilita, con un 55% de ilita interestratificada; además presenta un 15% de ilita y 5% de clorita. Este alto contenido de ilita interestratificada podría indicar una etapa de transformación mineral.

Tabla 12: Composición mineralógica de la fracción <2 mm (Sondeo 2)

METRO	Inter. Esm/Ill% ⁽¹⁾	Ill%	Clor%	Otros
2.50	42(15)	37	4	16% Cc
3.20	100(15)			
4.00	100(15)			
4.40	100(15)			
5.40	100(15)			
5.70	100(15)			
10.60	100(5)			
10.80	100(15)			
11.0	99(5)	Tr		
16.40	*	*		Min. 11.45 Å%
16.70	*	*		Min. 11.45 Å %
17.30	80(55)	15	5	

⁽¹⁾ Interestratificado de esmectita/ilita con indicación del porcentaje de ilita entre paréntesis. Ill:Ilita, Clor:Clorita,* Sin determinar el porcentaje mineral

Microscopía Electrónica

Se han estudiado los minerales accesorios de cuatro muestras del sondeo 2 mediante el microscopio electrónico de barrido. Los minerales detectados son los siguientes:

Metro 2.50: silicatos (ortosa corroída y biotita), fosfatos (apatito) y óxidos (ilmenita con Mn y oxi-hidróxidos de Fe).

Metro 3.20: silicatos (ortosa corroída y biotita con Ti y Fe), óxidos (ilmenita con Mn y oxi-hidróxidos de Fe), sulfatos (barita) y sulfuros (pirita).

Metro 4.0-4.5: se han distinguido dos zonas. Una rojiza, en la que se ha detectado biotita-clorita, apatito y oxi-hidróxidos de Fe. Y una zona verde que presenta ilmenita y galena. Se ha obtenido un espectro de la esmectita, en el que se observa su contenido en K⁺ (Fig. 12).

Metro 10.6-11.0: silicatos (cuarzo, plagioclasa, biotita y zircón), óxidos (ilmenita con Mn y oxi-hidróxidos de Fe), fosfatos (apatito y monacita) y sulfuros (galena).

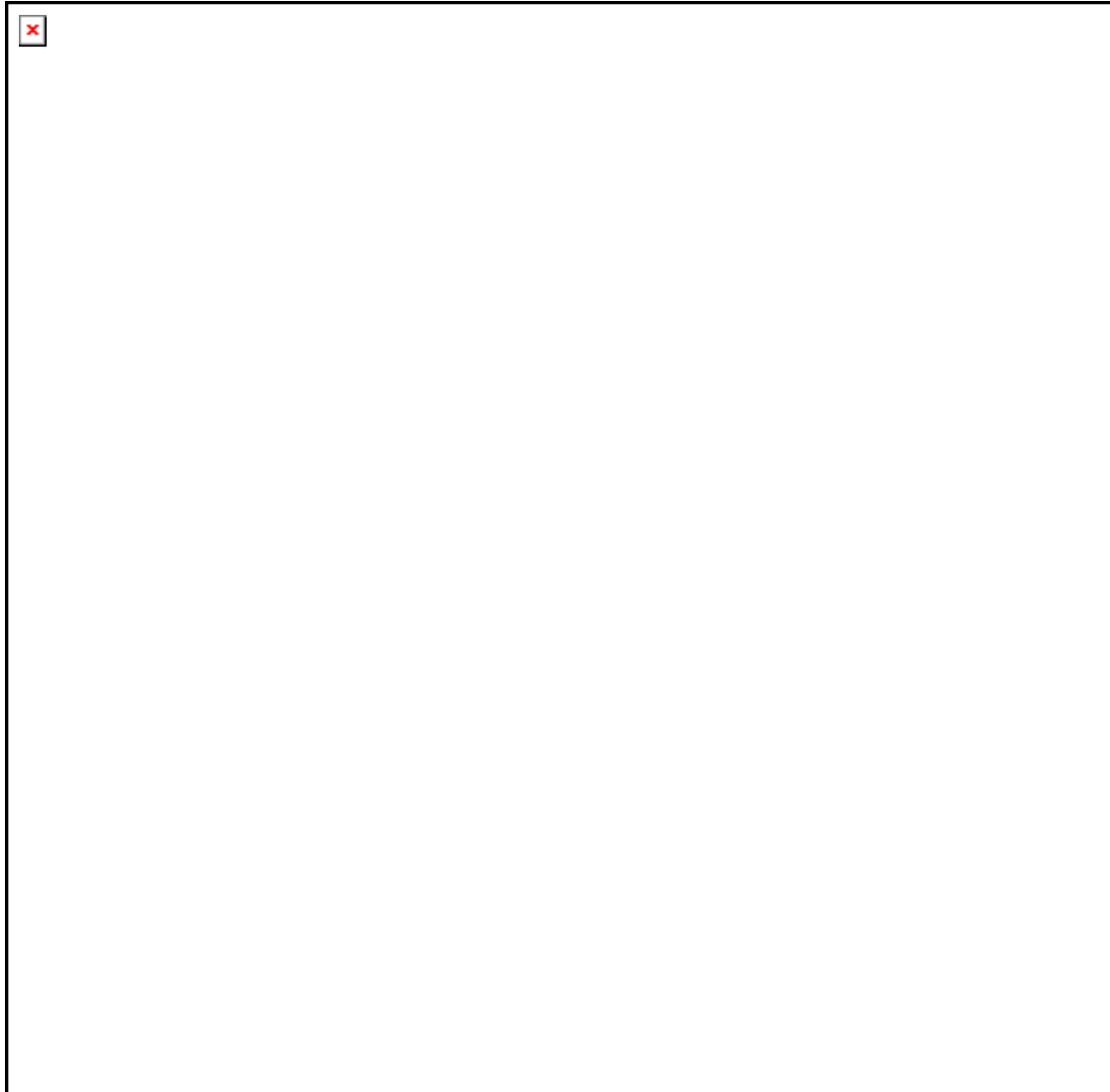


Fig. 12: Espectro EDAX de esmectita con K⁺ (S2-metro 4.0-4.5)

6.1.2.2 Capacidad de Cambio

En el sondeo 2, la capacidad de cambio total varía entre 63 y 138 meq/100g (ver Tabla 13). En este sondeo se pueden distinguir tres grupos de muestras:

- Las muestras de los metros 2.5 y 3.20. Tienen una cantidad de calcio intercambiable muy alta (103 y 83 meq/100 g), dando valores totales en la capacidad de cambio de 126-132 meq/100g. Estos valores podrían estar sobreestimados, ya que la cantidad de filosilicatos totales en estas muestras es de 37 y 81%, respectivamente. La mayor concentración de calcio puede deberse a la disolución de la calcita presente en las muestras (40 y 4%). Por otra parte, para la muestra del metro 2.5 con una composición en la fracción < 2µm de 42% de

interestratificado esmectita/ilita, 37% de ilita, 4 % de clorita y 16% de calcita, el valor de la CCC de 126 meq/100 g es demasiado alto.

Tabla 13: Complejo de cambio (meq/100 g) en el Sondeo 2

Muestra	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Total
S2-M1-m. 2.50	6	1	103	15	0.21	0.22	126
S2-M1-m. 3.20	16	4	83	29	0.32	0.02	132
S2-M3-m. 4.00	15	3	49	28	0.27	0.02	96
S2-M2-m. 4.40	13	3	53	25	0.24	0.06	94
S2-M3-m. 5.40	22	4	70	40	0.42	0.01	137
S2-M3-m. 5.70	26	3	64	44	0.51	--	138
S2-M4-m. 10.6	26	5	48	27	0.35	0.06	106
S2-M4-m. 10.8	21	4	45	39	0.41	0.01	110
S2-M4-m. 11.0	36	17	27	22	0.29	0.02	104
S2-M5-m. 16.4	49	4.5	40	10	0.30	0.09	104
S2-M5-m. 16.7	48	4.5	41	11	0.31	0.01	105
S2-M5-m. 17.3	14	2.1	25	22	0.17	0.01	63

- Las muestras desde el metro 4.00 a 16.7. Poseen una composición del 100(15)% de interestratificado esmectita/ilita y las capacidades de cambio varían entre 94-110 meq/100g; exceptuando las muestras de los metros 5.4 y 5.7 (CCC=137 y 138 meq/100g) por tener una cantidad de calcio intercambiable muy alta (64 y 70 meq/100g, respectivamente).

- La muestra con menor capacidad de cambio (63 meq/100g). Corresponde al metro 17.3, la cual tiene un 80% de interestratificado esmectita/ilita, un 15% de ilita y un 5% de clorita.

En el sondeo 2, el catión de cambio mayoritario es el calcio seguido por sodio, magnesio y potasio; a excepción de las muestras de los metros 11, 16.4 y 16.7 en las que el catión de cambio mayoritario es el sodio seguido por calcio, magnesio y potasio. Es de destacar el valor tan alto de potasio intercambiable en el metro 11 (17 meq/100 g). En la muestra del metro 17.3 la cantidad de calcio intercambiable es prácticamente igual que la de magnesio.

6.1.3 Sondeo 4

6.1.3.1 Mineralogía

Las muestras del sondeo 4 (Tabla 14) están compuestas fundamentalmente por filosilicatos. Además, presentan cuarzo, plagioclasa y cristobalita en menor proporción. El contenido en filosilicatos varía entre 69 y 99%. Destacan las muestras a techo (metro 3.00 y 3.50), que presentan un mayor porcentaje de cristobalita (25-29%), mineral que se considera originado durante el proceso de formación de la bentonita (Linares et al., 1993). Se ha analizado por separado un fragmento de roca piroclástica en el metro 18.80. Está formado esencialmente por cuarzo (58%), filosilicatos totales (28%) y plagioclasas (18%).

Tabla 14: Composición mineralógica semicuantitativa del Sondeo 4

METRO	MUESTRA TOTAL				FRACCIÓN <2 mm				
	Fil.T %	Q %	Plg. %	Cr %	Inter. Es/Il% ⁽¹⁾	Esm %	Il %	Plg. %	Q %
3.00	71	1	3	25	100 (5)				
3.50	69	Tr	1	29	100 (5)				
3.90	99		1		100 (5)				
4.10	98	1	1		100 (5)				
5.57	98		1	1	100 (5)				
5.80	99			Tr	100 (5)				
8.75	90	1	6	3	90 (15)			10	1
9.90	78	3	19	Tr	100 (5)				
10.15	80	3	17	1	100 (5)				
12.90	80	4	11	5	73 (15)		9	18	
13.10	80	4	12	4	90 (15)		Tr	9	
13.25	97	1	2		100 (15)				
15.65	98	2	Tr		100 (15)				
16.10	99		1			100			
18.80 ^(*)	25	58	18			18	28	35	18
18.85	95	3	2		100 (15)				

Fil.T:filosilicatos Totales; Q: cuarzo; Plg.:plagioclasa; Cr:cristobalita; ⁽¹⁾ Interestratificado de esmectita/ilita con indicación del porcentaje de ilita; Esm: esmectita; Il: ilita. ^(*) Fragmento roca

La mineralogía de la fracción $<2\mu\text{m}$ indica que, en general, son esmectitas con una proporción de illita interestratificada entre el 0 y el 15%. Destaca la muestra del m 12.90 que presenta un 9% de illita. En el fragmento de roca, la fracción menor de $2\mu\text{m}$ está compuesta por un 28% de illita y 18% de esmectita y un 53% de cuarzo y plagioclasa.

6.1.3.2 *Capacidad de Cambio*

En el sondeo 4, la capacidad de cambio total varía entre 72 y 206 meq/100g, aunque la media se sitúa en 129% (ver Tabla 15).

Tabla 15: Complejo de cambio en el Sondeo 4

Muestra	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Al ³⁺	Total
S4-M1-m. 3.00	32	2.6	40	39	0.41	0.22	--	114
S4-M1-m. 3.50	32	2.4	38	40	0.41	0.30	--	113
S4-M2-m. 4.00	31	1.8	57	42	0.42	0.01	--	133
S4-M2-m. 4.50	32	2.4	57	46	0.45	0.01	--	139
S4-M3-m. 5.57	31	2.0	61	40	0.43	--	--	135
S4-M3-m. 5.80	5	1.3	91	13	0.19	0.29	--	111
S4-M5-m. 8.75	36	4.1	82	43	0.59	0.01	0.06	166
S4-M5-m. 9.00	16	1.6	56	19	0.30	0.01	--	94
S4-M6-m. 9.90	20	2.5	54	25	0.30	0.01	--	102
S4-M6-m 10.15	15	2.4	34	20	0.25	0.16	--	72
S4-M8-m 12.90	32	4.5	91	37	0.59	0.19	0.05	168
S4-M8-m 13.10	28	4	78	30	0.5	0.23	0.04	141
S4-M8-m 13.25	45	4.3	96	60	0.79	0.03	0.07	206
S4-M9-m 15.65	25	2.9	59	34	0.39	0.01	--	121
S4-M9-m 16.10	26	2.5	71	37	0.44	0.00	--	137
S4-M10-m 18.85	22	2.8	59	29	0.36	0.01	--	113

El catión de cambio mayoritario es el calcio seguido por magnesio, sodio y potasio. En este sondeo podemos distinguir tres grupos de muestras:

- Las muestras de los metros entre 3.00-5.80 y 15.65-18.85. Poseen una CCC entre 111-139 meq/100 g. La composición en filosilicatos totales se encuentra entre 69-99%, con 100(5)% de interstratificado esmectita/ilita o 100% esmectita. En el metro 5.57 y 16.10 se observa que el calcio intercambiable es alto; y en el metro 5.80 el calcio intercambiable es alto y el sodio intercambiable muy bajo.

- En las muestras de los metros 9.0, 9.90 y 10.15, las capacidades de cambio son las más bajas, 94, 102 y 72 meq/100g. En estas muestras existe un 80% de filosilicatos totales y alto contenido en plagioclasas. En estas muestras es de resaltar el bajo contenido en sodio y magnesio intercambiables.

- Las muestras de los metros 8.75, 12.9, 13.1 y 13.25. Tienen una capacidad de cambio total muy alta, 166, 168, 141 y 206 meq/100g, respectivamente. Se observa que la cantidad de calcio intercambiable es muy alta, pudiendo existir en la medida alguna interferencia debido a la presencia de yesos o calcita no detectable. En el metro 13.25, la cantidad de magnesio intercambiable también es muy alta.

6.1.4 Sondeo 5

6.1.4.1 Mineralogía

La mineralogía de las muestras del sondeo 5 se presenta en la Tabla 16. Están constituidas por filosilicatos, cuarzo, plagioclasa y cristobalita, en menor proporción. La calcita solamente se presenta en dos muestras inferiores próximas al conglomerado piroclástico. Destaca la muestra del metro 17.70, que presenta un alto porcentaje de cuarzo y plagioclasas (37%), heredados de la roca volcánica. Por otro lado, en las muestras inferiores (metro 23.00, 23.15 y 23.25), se observa una disminución gradual de los filosilicatos con la profundidad, esto se explica por el aumento progresivo de conglomerados piroclásticos.

Tabla 16: Composición mineralógica semicuantitativa del Sondeo 5

METRO	Fil.T %	Q %	Plg. %	Cr %	Cc %
3.43	98	1	Tr		Tr
16.40	94	Tr	2	3	
17.70	61	8	29	Tr	
18.00	86	5	9	Tr	
23.00	96	2	2		

23.15	86	4	5	3	2
23.25	64	8	15	6	7

Fil.T:filosilicatos Totales; Q: cuarzo; Plg.:plagioclasa; Cr:cristobalita; Cc:calcita.

Los análisis mineralógicos de la fracción <2 µm (Tabla 17) ponen de manifiesto que las muestras generalmente están compuestas por esmectita con un contenido de 0-15% de illita interestratificada, illita y plagioclasa, con excepción de la muestra del metro 3.43 y la del metro 23.00, que están constituidas por esmectita (100%) y por interestratificado esm/illita (100%), del tipo 95/5. Por otro lado, es de destacar un aumento del contenido en illita en las muestras más profundas y se corresponden con muestras con mayor porcentaje en fragmentos de rocas volcánicas.

Tabla 17: Composición mineralógica semicuantitativa de la fracción <2 mm (S-5)

METRO	Inter.Esm/Ill⁽¹⁾ %	Esmectita %	Illita %	Plagioclasa %
3.43		100		
16.40		95	5	
17.70	89(15)		4	7
18.00	88(15)		4	8
23.00	100(5)			Tr
23.15	87(15)		6	7
23.25	64(15)		11	25

⁽¹⁾ Interestratificado de esmectita/illita con indicación del porcentaje de illita.

6.1.4.2 *Capacidad de Cambio*

En el sondeo 5, la capacidad de cambio total varía entre 79 y 138 meq/100g, aunque la media se sitúa en 116 % (ver Tabla 18). El catión de cambio mayoritario es el calcio seguido por magnesio, sodio y potasio.

Es notable resaltar que el sodio intercambiable ha disminuido considerablemente con respecto al resto de sondeos.

En este sondeo se pueden distinguir cuatro grupos de muestras:

- En las muestras de los metros 18.85, 23 y 23.25, se observan que la cantidad de calcio intercambiable es muy alta (75-114 meq/100g) y que las capacidades de cambio total son superiores al resto de las muestras de este sondeo (130-138 meq/100g). En ellas, el porcentaje de filosilicatos es de 64-86%, el de interstratificados esmectita/ilita de 65-87%, de ilita 6-18%, plagioclasa 7-16% y 2-7% de calcita. Así, existe un exceso de calcio que podría deberse a la interferencia de la calcita. Esto implica que la capacidad de cambio real sería mucho más baja.

Tabla 18: Complejo de cambio en el Sondeo 5

Muestra	Na⁺	K⁺	Ca²⁺	Mg²⁺	Sr²⁺	Ba²⁺	Al³⁺	Total
S5-M3-m. 3.43	7	2.2	55	53	0.43	0.09	--	117
S5-M8-m. 16.40	19	4	56	35	0.34	0.02	--	115
S5-M9-m. 17.70	5	1.7	47	24	0.18	0.35	--	79
S5-M9-m. 18.00	0.6	1.8	73	23	0.20	0.54	--	100
S5-M8-m. 18.85	6	3	114	11	0.12	0.01	--	135
S5-M10-m. 23.0	20	2.5	75	33	0.37	0.01	--	130
S1-M10-m. 23.25	14	2.5	95	26	0.28	0.01	--	138

- La muestra de bentonita más pura (98% de filosilicatos totales, 100% esmectita) es la del metro 3.43 y posee una capacidad de cambio total de 117 meq/100g que es típica de este tipo de bentonitas.

- La muestra del metro 16.4, que posee un 95% de esmectita y un 5% de ilita, tiene un valor de la capacidad de cambio total de 115 meq/100g. Esto implica que no afecta ese 5% de ilita a la capacidad de cambio total de la bentonita.

- Las muestras con menor capacidad de cambio total (79 y 100 meq/100g) son la de los metros 17.7 y 18 donde no existe bentonita pura (100% esmectita), sino que está formada por un 61 y 86% de filosilicatos totales, de los cuales un 89% son de interstratificado esmectita/ilita, un 4% de ilita y un 8% de plagioclasa. En estas muestras es de destacar el bajo contenido en sodio y magnesio intercambiable.

6.2 CONCLUSIONES

6.2.1 Mineralogía

- El análisis mineralógico de la muestra total indica que las muestras de bentonita del afloramiento del Cortijo de Archidona están compuestas fundamentalmente por filosilicatos y pequeñas cantidades de plagioclasa, cuarzo, cristobalita y calcita.

- El contenido en filosilicatos totales (con excepción de clorita) varía desde 99%, en muestras de bentonita compacta, al 37% en muestras pertenecientes al conglomerado piroclástico. La clorita normalmente es muy escasa y generalmente se da en muestras de brechas piroclásticas. Mediante el microscopio electrónico se ha observado la transformación de biotita en clorita. Este mineral se puede considerar como producto de alteración de los silicatos ferromagnesianos.

- La plagioclasa se encuentra presente en todas las muestras y en contenidos del 29% a trazas. El cuarzo se encuentra en menor proporción, variando de un 16% a contenidos por debajo del límite de detección. Tanto el cuarzo como la plagioclasa son heredados de la roca volcánica.

- La cristobalita es un mineral frecuente en las muestras arcillosas y aparece en contenidos de 29% a trazas. La calcita generalmente está ausente o en bajo contenido, aunque en muestras en contacto con el conglomerado piroclástico alcanza contenidos del 40%.

- La fracción $< 2\mu\text{m}$ está constituida fundamentalmente por esmectita, interstratificados esmectita/ilita, ilita y clorita, en contenidos variables. El mineral predominante es la esmectita presentando un porcentaje de 0-15% de ilita interstratificada. En ocasiones el interstratificado esmectita/ilita es el único filosilicato presente en la fracción arcillosa. Tan sólo en una muestra del sondeo 2, correspondiente a conglomerado piroclástico, se ha observado un mineral interstratificado esmectita/ilita con un alto contenido de ilita interstratificada (55%), presentando además contenidos en ilita y clorita.

- La ilita es ocasional y se presenta en muestras de bentonitas con clastos y conglomerados piroclásticos. La clorita solamente se ha detectado en cuatro muestras asociadas a contenidos altos de ilita y en contacto con conglomerados piroclásticos.

- Hay que destacar la presencia de un mineral a 11.45 \AA en dos muestras del sondeo 2, del grupo sepiolita-paligoriskita y que ha sido descrito como un intercrecimiento desordenado

entre sepiolita y attapulgita. También aparece plagioclasa y calcita en algunas muestras en la fracción arcillosa.

- En las muestras estudiadas no se ha detectado ni caolinita ni alunita, productos de una posible solución hidrotermal ácida.

- Por todo ello, se puede decir que la composición mineralógica de las muestras de los sondeos del Cortijo de Archidona es variable, pudiéndose diferenciar tres tipos de materiales: bentonita compacta, bentonita con clastos y conglomerado piroclástico. Este último presenta una composición que podría indicar una etapa de alteración y transformación del material volcánico a bentonita.

6.2.2 Capacidad de Cambio

- En las muestras con un contenido en filosilicatos totales entre el 92 y 99% y un **100% de esmectita** en la fracción $<2\mu\text{m}$, la capacidad de cambio total está entre 115-137 meq/100 g. El catión de cambio mayoritario es el calcio seguido por magnesio, sodio y potasio.

- En las muestras con un contenido en filosilicatos totales entre el 80 y 97% y un **100% de interestratificado esmectita/ilita (5-15% de ilita interestratificada)** en la fracción $<2\mu\text{m}$, la capacidad de cambio total se sitúa en 72-110 meq/100 g. Esto parece indicar una disminución en las capacidades de cambio, si sólo existe interestratificado, y no una bentonita pura.

- Las muestras con un contenido en filosilicatos totales entre el 61 y 86% y un **87% de interestratificado esmectita/ilita (15% de ilita interestratificada) y 4% de ilita** en la fracción $<2\mu\text{m}$, la capacidad de cambio total es de 79-100 meq/100 g.

- Las muestras con un contenido en filosilicatos totales del 86% y un **80% de interestratificado esmectita/ilita (55% de ilita interestratificada), 15% de ilita y 5% de clorita** en la fracción $<2\mu\text{m}$, la capacidad de cambio total se sitúa en 63 meq/100 g.

- Las muestras con un contenido en filosilicatos totales del 46% y en la fracción $<2\mu\text{m}$: **18% Esmectita, 43% Ilita, 12% clorita**, la capacidad de cambio total es de 73 meq/100g.

- Las muestras con un contenido en filosilicatos totales del 94% y un **95% de esmectita y un 5% de ilita** en la fracción $<2\mu\text{m}$, la capacidad de cambio total se sitúa en

115 meq/100 g. Parece que no afecta el 5% de illita a la capacidad de cambio total de la montmorillonita.

- Cuando existe un interstratificado esmectita-illita la capacidad de cambio total disminuye, y cuando existe una muestra con esmectita y un porcentaje pequeño de illita parece que la capacidad de cambio de la montmorillonita no se altera.

- En muchas muestras se ha encontrado que el alto contenido en plagioclasas parece influir en el aumento del contenido en calcio intercambiable.

- Siempre que existe un contenido en calcita en la fracción $<2\mu\text{m}$, el contenido en calcio intercambiable es elevado dando lugar a capacidades de cambio muy altas. En muestras de material que contienen calcita o yeso si se combinan con un exceso de NH_4OAc , producen altos valores de calcio intercambiable (Thomas, 1982). En ausencia de un exceso de calcita o yeso, los cationes Ca^{2+} , Mg^{2+} y Na^+ aparecen totalmente intercambiables por NH_4OAc .

7. CONTENIDO EN SALES SOLUBLES EN EXTRACTOS ACUOSOS

7.1 RESULTADOS

7.1.1 *Sondeo 1*

Las sales solubles de las muestras del sondeo 1 aparecen en la Tabla 19. En ella se observa que las aguas son bicarbonatadas sódicas. Sin embargo, debido a la alta relación s:l (1:4) de los extractos acuosos se ha tenido en cuenta los procesos de disolución de las sales más solubles presentes en la arcilla (carbonatos y sulfatos). Así, si excluimos el bicarbonato calcico de la solución del extrato, ya que este dato estará afectado por procesos de disolución de la calcita del sistema; los iones mayoritarios en la solución intersticial serían el cloro y sodio, a excepción de las muestras en contacto con la matriz dacítica (metros 12.4 y 12.7) en las cuales el anión mayoritario es el sulfato. Los pH son alcalinos y varían entre 8.1 y 8.9; y las conductividades varían entre 1103 y 558 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Las aguas más sulfatadas son las más salinas.

Tabla 19: Sales solubles (extracto acuoso 1:4) en el Sondeo 1

Muestra	E.N. %	pH	C.E. mS/cm	TDS mg/l	Sal. "	Cl ⁻ mg/l	SO ₄ ²⁻ mg/l	HCO ₃ ⁻ mg/l	NO ₃ ⁻ mg/l	Na ⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	Mg ²⁺ mg/l
S1-M1 m. 0.70	80	8.33	663			110	57	158	1	189	17	24	149
S1-M2 m. 4.80	83		558			86	40			135	16		84
S1-M2 m. 5.20	77		600			108	42			142	16		65
S1-M3 m. 6.7	7	8.4	744	359	0.3	86	56	224	2	162	6	4	5
S1-M3 m. 6.85	15	8.9	687	329	0.3	67	48	218	1	154	10	8	8
S1-M4 m. 12.40	3.7	8.1	1055	512	0.5	42	242	216	1	195	19	16	8
S1-M4 m. 12.70	2.6	8.2	1103	535	0.5	56	244	208	1	201	15	16	8

7.1.2 *Sondeo 2*

Las sales solubles de las muestras del sondeo 2 aparecen en la Tabla 20. En ella se observa que los iones mayoritarios son el cloro y sodio, a excepción de la muestra en contacto con la matriz dacítica en la cual el anión mayoritario es el sulfato (metro 2.5). De

nuevo, se ha excluido el bicarbonato cálcico de la solución del extracto por considerar que su concentración procede del proceso de disolución de calcita, y no está presente (o al menos en tan altas concentraciones) en la solución intersticial. También se observa que en muestras muy cercanas a la matriz dacítica la cantidad de sulfato se incrementa (metro 17.3). Los pH son alcalinos y varían entre 8.02 y 8.85; y las conductividades varían entre 660 y 1765 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Tabla 20: Sales solubles (Extracto acuoso 1:4) en el Sondeo 2

Muestra	E.N. %	pH	C.E. mS/cm	TDS mg/l	Sal. "	Cl ⁻ mg/l	SO ₄ ²⁻ mg/l	HCO ₃ ⁻ mg/l	NO ₃ ⁻ mg/l	Na ⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	Mg ²⁺ mg/l
S2-M1 m. 2.50	14	8.52	1765			87	358		5	289	20	< 13	< 5
S2-M1 m. 3.20	40	8.77	1265			105	71		7	210	11	< 13	< 5
S2-M2 m. 4.00	3.4	8.85	793	396		88	66	233	4	179	10	< 5	< 2
S2-M2 m. 4.50	-0.1	8.70	806	403		103	70	236	4	185	8	< 5	< 2
S2-M3 m. 5.40	-1.9	8.55	1554			185	91	380	1	291	8	n. d.	n. d.
S2-M3 m. 5.70	-1.4	8.66	1266			118	69	401	2	248	10	n. d.	n. d.
S2-M5 m. 10.6	20	8.44	902			95	64	268	2	181	11	< 13	10
S2-M5 m. 10.8	13	8.36	992			123	65	264	2	192	17	< 13	6
S2-M5 m. 11.0	36	7.71	727	361	0.3	70	45	205	1	145	29	< 13	12
S2-M5 m. 16.4	3.7	8.17	731			105	68	140	2	133	30	< 13	< 5
S2-M5 m. 16.7	12	8.02	849			147	58	153	1	161	68	< 13	7
S2-M5 m. 17.3	35	8.79	660	327	0.3	51	49	220	3	146	30	< 13	11

7.1.3 Sondeo 4

Las sales solubles de las muestras del sondeo 4 aparecen en la Tabla 21. Los iones mayoritarios son el cloro y sodio, a excepción de las muestras cercanas a la matriz dacítica donde el ion sulfato aumenta (metro 10.15, 13.1, 16.1). Los pH son alcalinos y varían entre 7.9 y 8.8; y las conductividades varían entre 643 y 2303 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Tabla 21: Sales solubles (extracto acuoso 1:4) en el Sondeo 4

Muestra	E.N. %	pH	C.E. mS/cm	TDS mg/l	Sal. "	Cl ⁻ mg/l	SO ₄ ²⁻ mg/l	HCO ₃ ⁻ mg/l	NO ₃ ⁻ mg/l	Na ⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	Mg ²⁺ mg/l
S4-M1 m. 3.00	-4.8	8.03	2303			558	186	141	1	453	9	n. d.	n. d.
S4-M1 m. 3.50	-3.3	8.06	1834			431	166	75	3	359	8	n. d.	n. d.
S4-M2 m. 4.00	3.1	8.09	1169	567	0.5	221	92	89	1	217	4.12	< 2	2.98
S4-M2 m. 4.5	6.9	7.94	543	260	0.3	238	95	115	2.88	247	6.21	3.91	4.49
S4-M3 m. 5.57	10	7.91	1190	575	0.5	210	91	98	4	222	6	16	9
S4-M3 m. 5.80	1.6	8.13	1292	626	0.6	205	116	167	4	244	6	6	3
S4-M5 m. 8.75	1.6	8.59	1055	510	0.5	139	89	257	2	220	8	4	3
S4-M5 m. 9.00	23	8.64	643	309	0.3	77	36	195	2	147	9	16	14
S4-M6 m. 9.90	2.1	8.56	928	444	0.4	116	72	212	3	182	7	5	3
S4-M6 m. 10.15	1.8	8.61	803	386	0.4	90	72	192	2	157	7	4	3
S4-M8 m. 12.90	3.1	8.42	847	408	0.4	94	57	250	1	182	5	2	2
S4-M8 m. 13.10	1.8	8.82	723	347	0.3	66	54	234	1	151	4	< 2	2
S4-M8 m. 13.25	60	8.54	733	353	0.3	82	51	214	2	168	12	12	16
S4-M9 m. 15.65	20	8.5	587	281	0.5	65	46	141	3	130	6	11	8
S4-M9 m. 16.10	14	8.5	663	318	0.5	59	44	192	3	148	5	9	5
S4-M10 m. 18.85	29	8.76	655	314	0.5	69	47	190	3	162	11	32	17

7.1.4 Sondeo 5

Las sales solubles de las muestras del sondeo 5 aparecen en la Tabla 22. En este sondeo las concentraciones bajan con respecto al resto de sondeos. Los iones mayoritarios son el cloro y sodio, aunque en muchas muestras la concentración de cloro y sulfatos se equiparen. Los pH son alcalinos y varían entre 8.2 y 8.68; y las conductividades varían entre 273 y 767 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Tabla 22: Sales solubles (extracto acuoso 1:4) en el Sondeo 5

Muestra	E.N. %	pH	C.E. mS/cm	TDS mg/l	Sal. "	Cl ⁻ mg/l	SO ₄ ²⁻ mg/l	HCO ₃ ⁻ mg/l	NO ₃ ⁻ mg/l	Na ⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	Mg ²⁺ mg/l
S5-M3 m. 3.43	27	8.16	273	129	0.1	23	7	103	13	52	8	5	7
S5-M8 m. 16.40	14	8.3	767	368	0.5	79	53	226	1.92	164	11	12	8
S5-M9 m. 17.70	1.5	8.62	489	234	0.2	28	30	210	7	93	15	8	3
S5-M9 m. 18.00	2.5	8.39	336	159	0.1	16	15	148	8	20	21	25	11
S5-M8 m. 18.85	3.43	8.63	607	291	0.5	39	33	232	1	120	11	6	2
S5-M10 m. 23.0	6.25	8.56	764	366	0.5	89	50	183	3	156	69	5	2
S1-M10 m. 23.25	3.34	8.68	750	360	0.5	71	50	238	2	156	8	5	2

7.2 CONCLUSIONES

- Las aguas de los extractos acuosos tienen pH alcalinos y varían entre 7.7 y 8.8.
- La composición química de la solución de las muestras del yacimiento más bentoníticas está caracterizada por altas concentraciones de iones cloruro y sodio.
- La composición química de las muestras en contacto con la matriz dacítica presenta un contenido en sulfatos superior al de cloruros, y en muestras cercanas a la matriz dacítica, la concentración de sulfatos se incrementa considerablemente.
- La concentración de bicarbonatos en el extracto acuoso es alta, pero a las altas relaciones s:l con las que se realiza el extracto acuoso, dicho valor está afectado por las reacciones de disolución de los carbonatos. Por lo tanto, se han de excluir dichas concentraciones de la solución intersticial.
- La conductividad eléctrica de los extractos varía entre 273 y 2303 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

8. ENSAYOS MECÁNICOS: PRESIÓN DE HINCHAMIENTO

Los materiales arcillosos se caracterizan por su gran deformabilidad al hidratarse, ya que las partículas incorporan el agua en su estructura aumentando la distancia entre interláminas. Su capacidad de hinchamiento depende fundamentalmente de la mineralogía, y especialmente de la existencia de láminas en las que pueden situarse cationes con capacidad de hidratación. Si el material se satura a volumen constante impidiendo su deformación, las partículas ejercen una presión sobre la estructura confinante que se denomina presión de hinchamiento.

8.1 RESULTADOS

Se han realizado ensayos sobre muestras pertenecientes a los sondeos 1, 2, 4 y 5. Todas ellas se molieron y llevaron a humedad nominal de 8.0 % antes de compactarlas en el anillo del edómetro a densidad seca nominal de 1.60 g/cm³. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 23 a Tabla 26 . El valor medio de densidad seca inicial para todas las muestras es de 1.60±0.02 g/cm³, y el de la humedad de 7.9±2.1 %, lo que supone un grado de saturación inicial de 31±7 %.

Tabla 23: Valores de presión de hinchamiento para muestras del sondeo 1 remoldeadas y compactadas con humedad nominal de 8.0 % y densidad seca nominal de 1.60 g/cm³

Profundidad (m)	r _d inicial (g/cm ³)	w _i (%)	P _s (MPa)	w _f (%)
1.1	1.55	13.6	6.2	31.4
5.0	1.62	4.8	0.6	33.4
12.7	1.60	6.6	0.1	24.9

Tabla 24: Valores de presión de hinchamiento para muestras del sondeo 2 remoldeadas y compactadas con humedad nominal de 8.0 % y densidad seca nominal de 1.60 g/cm³

Profundidad (m)	r_d inicial (g/cm³)	w_i (%)	P_s (MPa)	w_f (%)
4.0	1.60	7.6	1.7	29.0
4.5	1.61	7.6	2.8	29.5
5.4	1.59	11.9	5.1	30.3
5.7	1.61	9.7	3.9	31.0
10.7	1.62	7.4	6.9	30.8
11.0	1.62	5.4	7.4	33.4
16.4	1.61	8.7	1.3	23.0
17.3	1.61	7.1	1.4	29.8

Tabla 25: Valores de presión de hinchamiento para muestras del sondeo 4 remoldeadas y compactadas con humedad nominal de 8.0 % y densidad seca nominal de 1.60 g/cm³

Profundidad (m)	r_d inicial (g/cm³)	w_i (%)	P_s (MPa)	w_f (%)
3.3	1.59	9.6	8.6	35.7
4.0	1.59	8.7	9.8	34.6
4.2	1.58	7.1	9.0	34.8
5.6	1.59	8.3	6.6	35.6
8.8	1.61	8.4	4.7	27.6
10.0	1.59	9.6	2.7	29.3
15.5	1.63	6.2	6.3	30.9
18.9	1.65	5.2	6.4	29.9

Tabla 26: Valores de presión de hinchamiento para muestras del sondeo 5 remoldeadas y compactadas con humedad nominal de 8.0 % y densidad seca nominal de 1.60 g/cm³

Profundidad (m)	r _d inicial (g/cm ³)	w _i (%)	P _s (MPa)	w _f (%)
3.5	1.59	10.2	10.5	31.8
16.4	1.61	5.7	7.0	30.4
17.7	1.63	7.4	1.9	26.0
17.8	1.59	7.0	0.9	28.0
23.0	1.60	6.5	8.7	30.5
23.3	1.58	7.4	0.5	25.5

Se ha comprobado que los valores de presión de hinchamiento obtenidos no están ligados a la profundidad ni se agrupan por pertenencia a uno u otro sondeo (Fig. 13:).

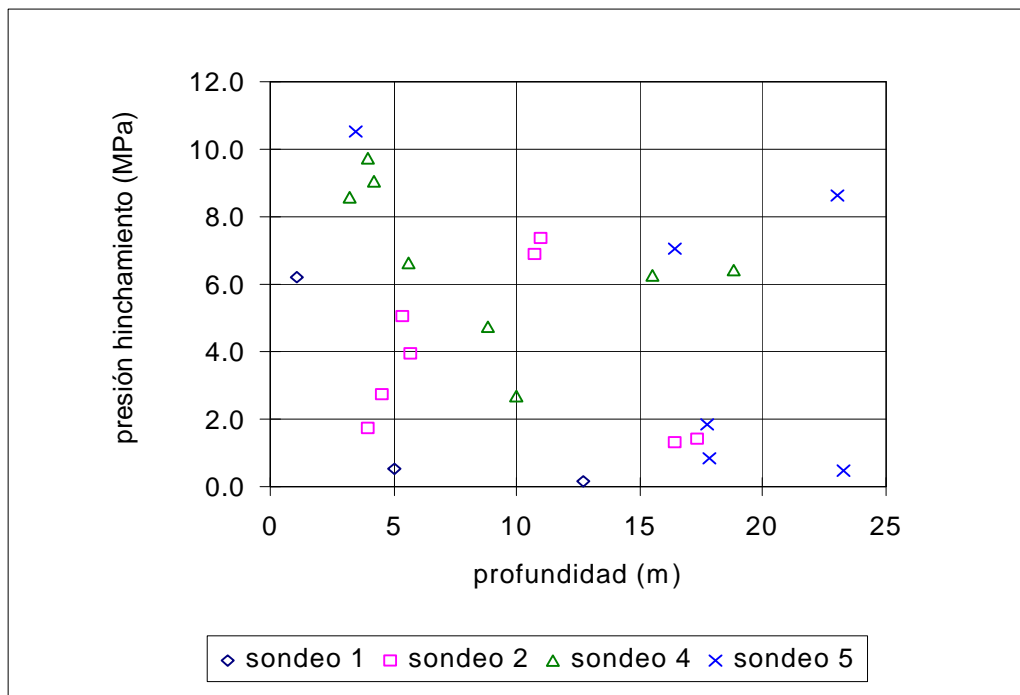


Fig. 13: Valores de presión de hinchamiento en función de la profundidad

8.2 CORRELACIÓN DE LA PRESIÓN DE HINCHAMIENTO CON OTRAS VARIABLES

Los factores que, a priori, pudieran condicionar más el valor de la presión de hinchamiento son la mineralogía, química y propiedades superficiales. Se han elegido varios de ellos para establecer su grado de correlación con la presión de hinchamiento.

La influencia de la mineralogía se ha considerado representada por el porcentaje de filosilicatos totales encontrado en el estudio de la muestra total mediante difracción de rayos X (F.T.), y en el porcentaje de esmectita en la muestra total (Sm). Para calcular éste último en el caso de presencia de interestratificados, se ha considerado sólo el porcentaje de esmectita dentro del interestratificado. Es decir, para una muestra con un 80 % de interestratificado esmectita/ilita (85/15) en la fracción menor de 2 μm , y un 70 % de filosilicatos totales se ha considerado que el porcentaje de esmectita en la muestra total es del 48 %. Se ha analizado además la influencia del contenido en calcita, por el efecto cementante que los carbonatos pueden tener. Se ha tenido en cuenta también el valor de la capacidad de cambio catiónico (CCC) y del sodio intercambiable (Na int.), ya que este catión es el que presenta mayor poder de solvatación. Debido a que, como se explica en la Sección 6, se han obtenido valores anómalos de Ca intercambiable, se ha considerado también el valor de CCC eliminando el aporte de Ca (CCC - Ca), y esta variable también se ha incluido en el análisis de datos.

La química del agua intersticial contenida en la arcilla se ha considerado representada por el pH y el contenido de cloruros, sulfatos, sodio y potasio de un extracto acuoso de relación sólido:líquido 1:4 (cf. Sección 7).

Las propiedades superficiales quedan representadas por el valor de la superficie específica externa (BET) de la muestra seca (S.E.).

Se han determinado los coeficientes de correlación entre todas estas variables obteniéndose los valores de la Tabla 27.

Tabla 27: Coeficientes de correlación de la presión de hinchamiento (P_s , MPa) con el resto de las variables consideradas

S.E. (m^2/g)	-0.24
CCC (meq/100 g)	0.51
Na int. (meq/100 g)	0.31
CCC - Ca (meq/100 g)	0.70
F.T. (%)	0.62
Sm (%)	0.74
Cc (%)	-0.39
Cl⁻ (mg/l)	0.31
SO₄²⁻ (mg/l)	-0.22
Na⁺ (mg/l)	-0.04
K⁺ (mg/l)	0.08
pH	-0.45

Se observa que la mayor correlación se obtiene con el porcentaje de esmectita (Sm), por lo que también se obtiene una buena correlación con el porcentaje de filosilicatos totales (F.T.), ya que ambas variables, contenido de filosilicatos y de esmectita, están muy correlacionadas (coeficiente de correlación = 0.82). La correlación es también alta con la capacidad de cambio catiónico, especialmente cuando se elimina la contribución del Ca^{2+} (CCC - Ca). Existe también cierta correlación negativa con el pH y con el contenido de calcita. Sin embargo, no se ha observado correlación con las sales solubles. En contra de lo que cabría esperar, la correlación con la superficie específica es negativa y baja.

En la Tabla 28 se resumen los datos de cada muestra que están más correlacionados con la presión de hinchamiento.

8.2.1 Mineralogía

El aumento de la presión de hinchamiento con el porcentaje de filosilicatos y, especialmente, con el de esmectita, se explica porque son precisamente los minerales arcillosos, y sobre todo las esmectitas, los que contribuyen mayoritariamente al hinchamiento.

Tabla 28: Características de las muestras estudiadas con mayor influencia sobre la presión de hinchamiento

Sondeo - metro	P _s (MPa)	F.T. (%)	Sm (%)	CCC (meq/100g)	CCC - Ca (meq/100g)	pH
1 - 1.1	6.2	83	83			
1 - 5.0	0.6	74	74	68	40	
1 - 12.7	0.1	48	14	74	19	8.20
2 - 4.0	1.7	82	70	96	47	8.85
2 - 4.5	2.8	90	77	94	41	8.70
2 - 5.4	5.1	97	82	137	67	8.55
2 - 5.7	3.9	97	82	138	74	8.66
2 - 10.7	6.9	93	74	108	62	8.40
2 - 11.0	7.4	90	86	104	77	7.71
2 - 16.4	1.3	80		104	64	8.17
2 - 17.3	1.4	86	31	63	38	8.79
4 - 3.3	8.6	70	67	113	75	
4 - 4.0	9.8	98	93	133	76	8.09
4 - 4.2	9					
4 - 5.6	6.6	98	93	135	74	7.91
4 - 8.8	4.7	93	71	166	84	8.59
4 - 10.0	2.7	79	75	87	43	8.58
4 - 15.5	6.3	98	83	121	62	8.50
4 - 18.9	6.4	95	81	113	91	8.76
5 - 3.5	10.5	98	98	117	62	8.16
5 - 16.4	7	94	89	115	59	8.30
5 - 17.7	1.9	61	46	79	32	8.62
5 - 17.8	0.9	86	65	100	27	
5 - 23.0	8.7	96	91	130	56	8.56
5 - 23.3	0.5	64	35	138	43	8.68

En la Fig. 14 se representan las presiones de hinchamiento (P_s, MPa) obtenidas en función de la proporción de esmectita en la muestra total determinada por difracción de rayos X (Sm, %), junto con un ajuste exponencial, que tiene la forma:

$$\ln P_s = -2.12 + (0.04 \times Sm) \quad r^2 = 0.694$$

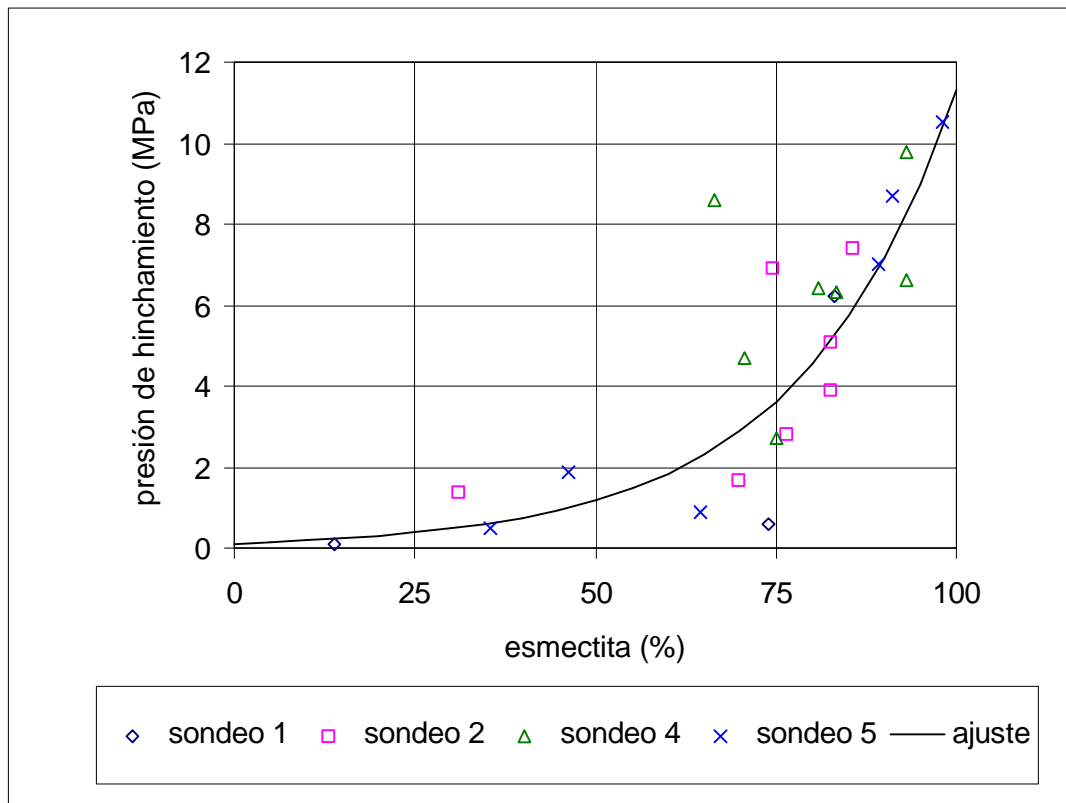


Fig. 14: Presión de hinchamiento en función de la proporción de filosilicatos y ajuste obtenido para todas las muestras

8.2.2 Capacidad de cambio catiónico

La capacidad de cambio elevada supone un mayor número de posiciones para cationes intercambiables con capacidad de hidratación, lo que produce así mismo un aumento de la presión de hinchamiento. En la Fig. 15: se representa la presión de hinchamiento obtenida en función de la capacidad de cambio catiónico de la muestra eliminando la contribución del Ca^{2+} . Se observa un aumento exponencial de la presión de hinchamiento al aumentar la capacidad de cambio corregida, aunque la dispersión de los datos no permite obtener una buena expresión matemática de esta relación. Hay que señalar que la capacidad de cambio está a su vez correlacionada fundamentalmente con el contenido de esmectita (coeficiente de correlación = 0.66) y, por lo tanto, de filosilicatos (coeficiente de correlación = 0.65)

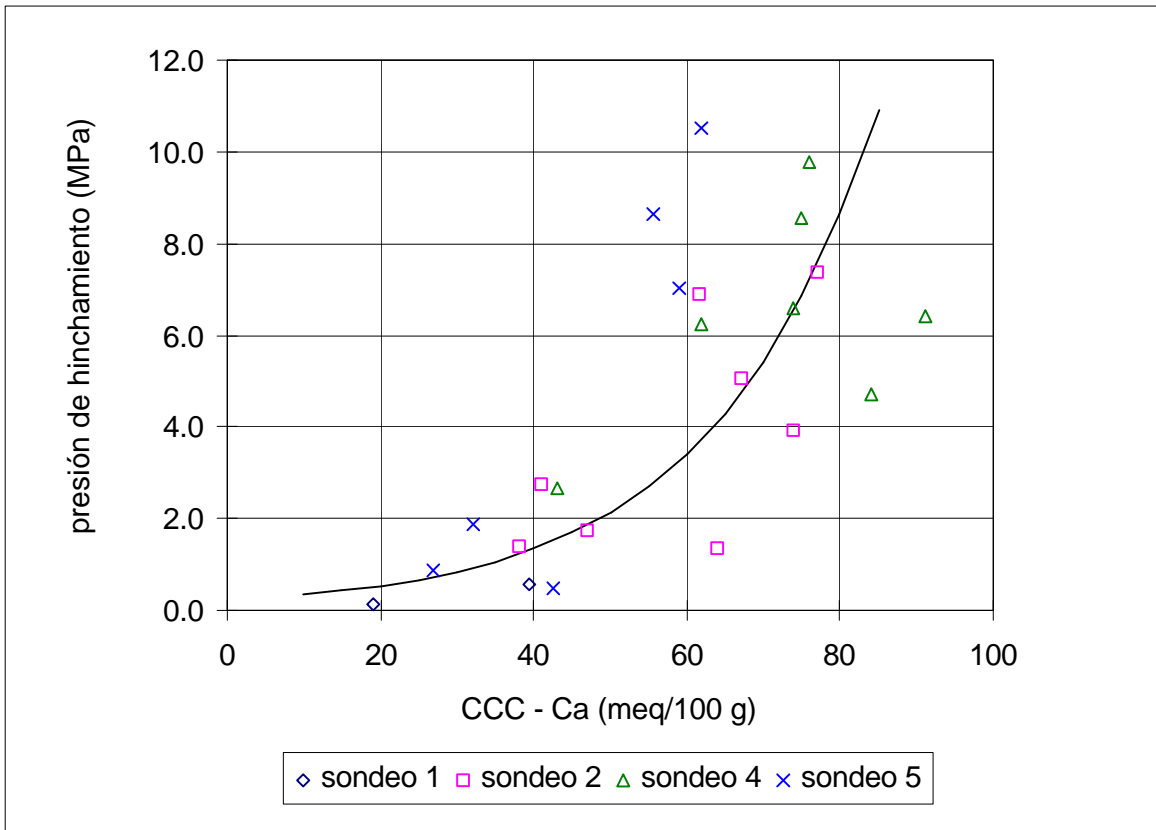


Fig. 15: Presión de hinchamiento en función de la capacidad de cambio catiónico corregida

8.2.3 Extracto acuoso 1:4

La Fig. 16 muestra la presión de hinchamiento en función del pH del extracto acuoso 1:4 de cada muestra. Como se puso de manifiesto al obtener los coeficientes de correlación, se observa una tendencia a la disminución de la presión de hinchamiento al aumentar el pH. Este hecho ha sido puesto de manifiesto por otros autores (Jiménez & Justo, 1971) y atribuido a que, al aumentar el pH, se produce una disminución del número de cargas positivas en los bordes de las láminas, con lo que disminuye la repulsión entre los contactos cara/borde que de otro modo contribuirían al hinchamiento. Otro factor que podría contribuir a esta relación negativa entre pH y presión de hinchamiento es la existencia de minerales accesorios, distintos de los filosilicatos, que no contribuyen al hinchamiento pero que, al disolverse en el extracto acuoso aumentan el pH de la disolución, por ejemplo, los carbonatos. Sin embargo, no se ha observado correlación entre el contenido en calcita y el pH del extracto acuoso.

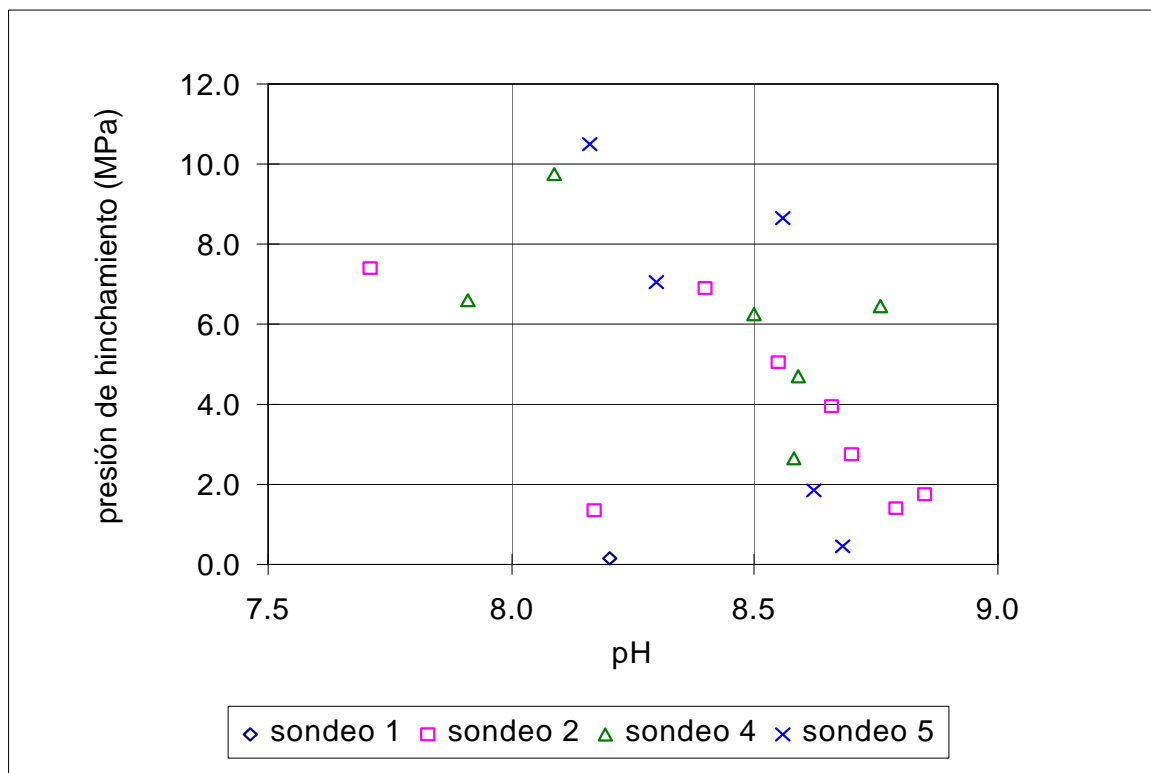


Fig. 16: Presión de hinchamiento en función del pH del extracto acuoso

Los rangos de concentración de solutos de las muestras consideradas, medidos en un extracto acuoso de relación sólido:líquido 1:4, están entre 16 y 221 mg/l para el cloruro, entre 7 y 244 mg/l para el sulfato, entre 4 y 69 mg/l para el potasio y entre 52 y 291 mg/l para el sodio. A priori, la presión de hinchamiento debería disminuir al aumentar la concentración de electrolitos, ya que disminuye el espesor de la doble capa difusa y, por lo tanto, la contribución del hinchamiento osmótico. Sin embargo, como ya se ha señalado más arriba, los valores de presión de hinchamiento y de iones solubles no parecen estar relacionados (Tabla 27), e incluso se observan correlaciones positivas, por ejemplo, con el cloruro (coeficiente de correlación=0.31). Esto podría explicarse, bien porque las concentraciones observadas no sean suficientemente altas como para poner de relieve la disminución del hinchamiento osmótico, o bien porque el hinchamiento observado tenga un componente mayoritariamente intracristalino, es decir, mineralógico.

Se han realizado dos ensayos de presión de hinchamiento sobre una muestra del sondeo 4 (metro 3.3) a la que se había extraído previamente el agua intersticial mediante compactación a alta presión. Las muestras así tratadas sufren una reducción en el contenido en sales solubles del extracto acuoso. Sin embargo, para el caso estudiado, se ha comprobado que el valor de la presión de hinchamiento es sólo algo inferior que el de la

muestra no tratada, como cabe esperar si se tiene en cuenta que en las muestras de las que se ha extraído el agua intersticial las densidades son algo menores y las humedades mayores. Se confirmaría por tanto la falta de relación entre el contenido en sales solubles y la presión de hinchamiento.

Tabla 29: Presión de hinchamiento de una muestra antes y después de someterla a compactación a alta presión

S-4 m.3.3	r_d inicial (g/cm³)	w_i (%)	P_s (MPa)	w_f (%)
No tratada	1.59	9.6	8.6	35.7
Tratada	1.56	21.7	7.7	29.2
Tratada	1.53	22.3	6.1	30.6

8.3 RESULTADOS

- El valor medio de densidad seca inicial para todas las muestras es de 1.60 ± 0.02 g/cm³, y el de la humedad de 7.9 ± 2.1 %, lo que supone un grado de saturación inicial de 31 ± 7 %.
- Los valores de presión de hinchamiento obtenidos no están ligados a la profundidad ni se agrupan por pertenencia a uno u otro sondeo.
- Existe una buena correlación de la presión de hinchamiento con el porcentaje de esmectita (Sm): $\ln P_s = -2.12 + (0.04 \times Sm)$, $r^2 = 0.694$, y, por tanto, con el porcentaje de filosilicatos totales.
- El coeficiente de correlación de la presión de hinchamiento con la capacidad de cambio catiónico, especialmente cuando se elimina la contribución del Ca²⁺ (CCC - Ca) es alto.
- Se observa una tendencia a la disminución de la presión de hinchamiento al aumentar el pH y con el contenido de calcita. Sin embargo, no se ha observado correlación con las sales solubles e incluso se observan correlaciones positivas, por ejemplo, con el cloruro (coeficiente de correlación=0.31).
- En contra de lo que cabría esperar, la correlación con la superficie específica es negativa y baja.

8.4 ESTUDIO DE LAS AGUAS INTERSTICIALES

La hidrogeoquímica del sistema de aguas asociadas con el yacimiento de bentonita forma parte de las investigaciones sobre la valoración de la ubicación de RRAA en formaciones profundas. Sin embargo, este estudio aunque es en una formación superficial o poco profunda, tiene un especial interés debido a la significación de las químicas del campo cercano y las posibles especiaciones potenciales de los radionucleidos, así como los estudios de procesos de transformación esmectita-ilita.

Los datos hidrogeoquímicos han sido obtenidos mediante el análisis de aguas intersticiales obtenidas por compactación a partir de testigos del yacimiento especialmente conservados. El número total de muestras analizadas fue de nueve, ya que los tiempos de extracción del agua intersticial por este método son largos.

8.5 RESULTADOS DEL MÉTODO DE EXTRACCIÓN

Se ha realizado la extracción del agua intersticial de muestras de testigos de los sondeos 2, 4 y 5 (Fig. 17) mediante compactación, a una presión constante de 64 MPa. En total, nueve ensayos se han concluido, obteniéndose en todos los ensayos una cantidad de agua suficiente y representativa como para realizar el análisis químico e isotópico. En la Tabla 30 se recogen los ensayos realizados, así como, los contenidos de humedad inicial y final, la presión aplicada, el peso de la muestra inicial y final, el peso de agua extraída, el tiempo en realizar cada ensayo y la eficiencia de cada ensayo.

La extracción del agua intersticial se realizó a una presión constante de 64 Mpa. El peso inicial de la muestra entre 700 y 1000 g, el contenido de humedad inicial entre el 14% y el 40% y el peso de agua intersticial extraída entre 40 y 120 g.

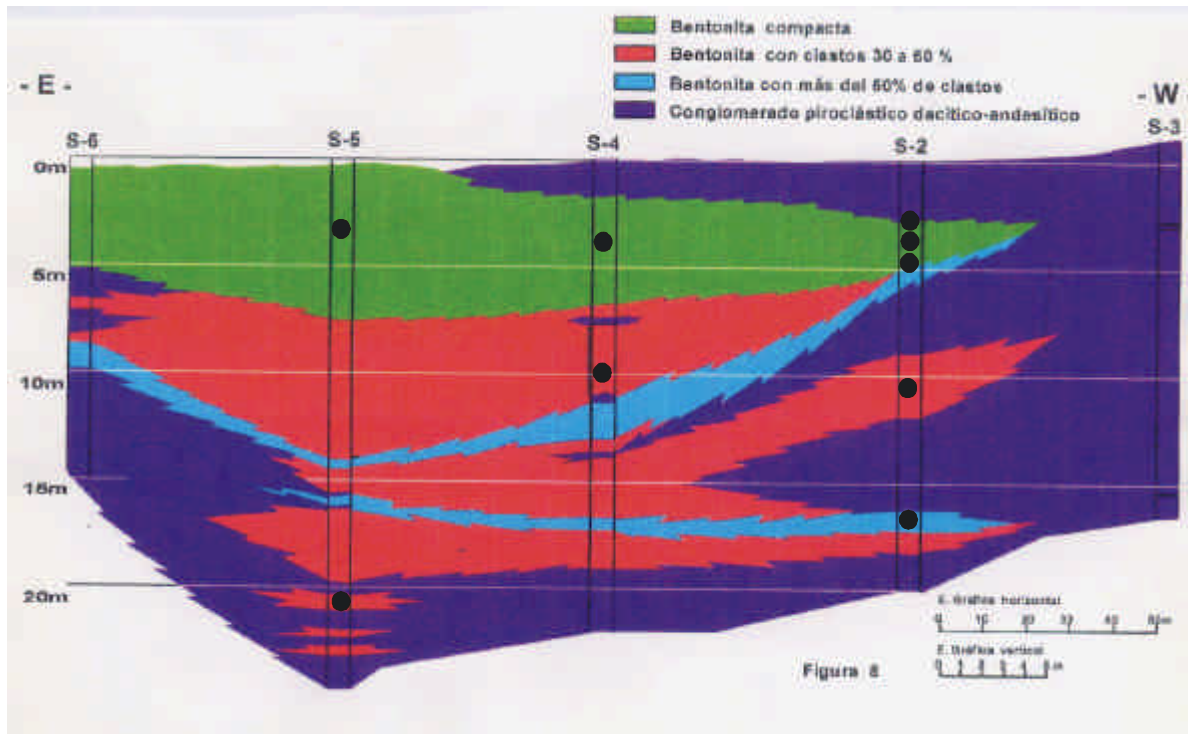


Fig. 17: Localización de las muestras escogidas para la extracción del agua intersticial

Tabla 30: Características de los ensayos realizados

MUESTRA	Contenido de humedad (%)		Masa (g)		Agua extraída (g)	Tiempo (días)	Carga (MPa)	Eficiencia (%) ⁽¹⁾	Eficiencia total (%) ⁽²⁾
	Inicial	Final	Inicial	Final					
S2-M1 metro 2.50	14	8.8	975	931	44	21	64	87	37
S2-M1 metro 3.20	27.3	16.2	727	663	64	14	64	79	39
S2-M2 metro 4.0-4.45	27.1	19.3	851	799	52	16	64	77	29
S2-M4 metro 10.6-11.0	40.5	23.9	761	671	90	20	64	92	41
S2-M5 metro 16.4-17.3	24.0	14.8	1012	937	75	12	64	91	38
S4-M1 metro 3.0-3.52	39.0	22.9	1040	919	121	35	64	80	41
S4-M5 metro 8.65-9.10	25.8	13	1000	898	102	17	64	89	50
S5-M3 metro 3.35-3.85	40.7	29.2	1000	919	81	23	64	86	28
S5-M10 metro 22.9-23.4	25.9	13.5	950	856	94	14	64	96	48

⁽¹⁾ Eficiencia (%) = (Agua recogida x 100)/Agua extraída ;

$$^{(2)} \text{Eficiencia Total (\%)} = (100 \times \text{Agua extraída}) / (P_{\text{inic}} - P_{\text{seco}}), \quad ^{(3)} P_{\text{seco}} = \frac{P_{\text{inicial}}}{1 + \left(\frac{w_i}{100}\right)}$$

En general, el volumen de agua extraído depende del contenido de humedad (a mayor humedad en la muestra mayor volumen extraído), de la litología de la muestra y del tiempo empleado en la extracción (Fig. 18).

En la Fig. 19 se muestra la influencia de la humedad inicial en el tiempo de extracción. El tiempo de extracción del agua intersticial varió de una muestra a otra debido a factores operacionales o a la respuesta de expulsión de agua de cada muestra, la cual depende de sus distribuciones de tamaño de grano y del estado inicial de compactación. Sin embargo, es de resaltar que el tiempo de extracción del agua intersticial es muy lento y varió entre 12 y 35 días

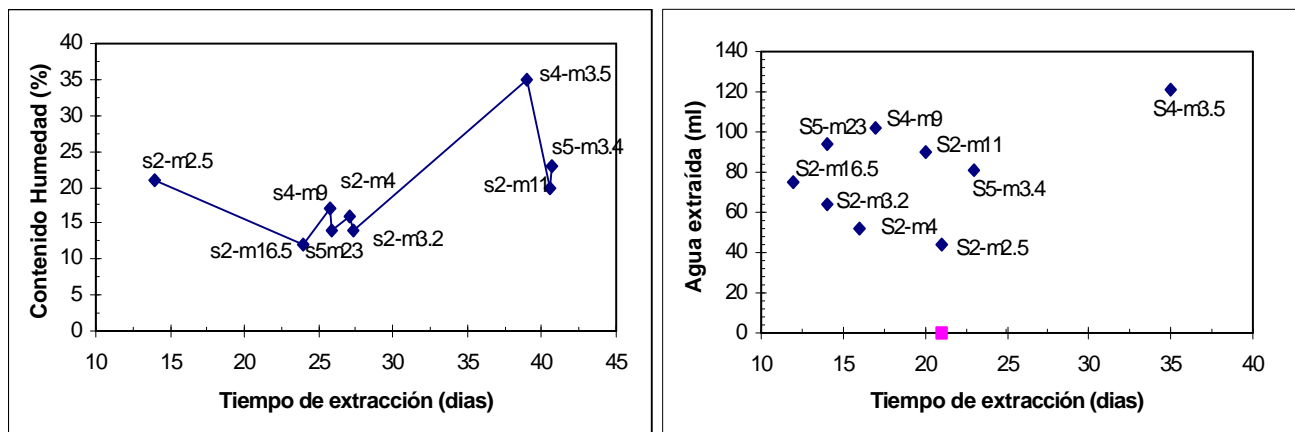


Fig. 18: Cantidad de agua extraída en función del tiempo de extracción y del contenido de humedad inicial

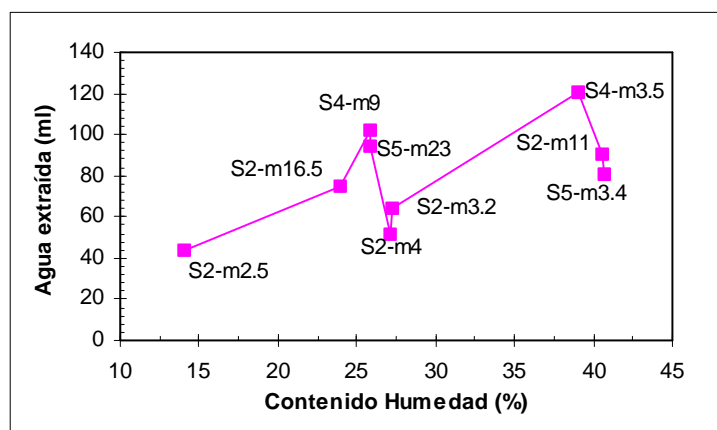


Fig. 19: Variación del tiempo de extracción en función del contenido de humedad inicial

La eficiencia en la extracción fue determinada desde dos puntos de vista. Uno con respecto al agua perdida por la muestra y la recogida en la jeringuilla (efecto instrumental), y calculada como:

$$Eficiencia (\%) = 100 \times \frac{Agua\ recogida(ml)}{Agua\ extraida(g)}$$

Otra, con respecto al volumen total de agua que se podría obtener de la muestra:

$$Eficiencia\ Total (\%) = \frac{100 \times Agua\ extraida}{P\ inicial - P\ sec\ o}$$

La eficiencia permite controlar las pérdidas de agua por conductos, errores de medida, etc. En general, la eficiencia está en torno al 90%. El resto de agua no extraída se corresponde con el agua que se ha quedado alojada en conductos y filtros.

La eficiencia total visualiza la cantidad de agua que no se ha extraído de la muestra a esa presión fija (64 MPa) y en ese tiempo. La eficiencia total varió entre el 29 y 50%. Esto indica que más de un 60% del agua queda en la muestra. La Fig. 20 muestra la variación de la eficiencia total en función del contenido de humedad.

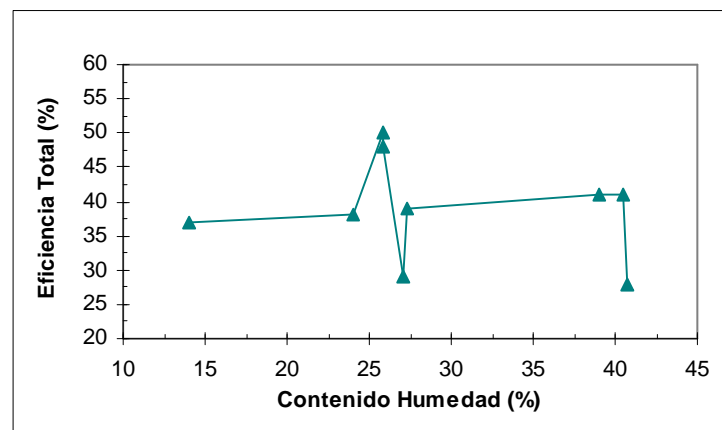


Fig. 20: Variación de la eficiencia total en función del contenido de humedad inicial

8.6 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS AGUAS INTERSTICIALES

En la Tabla 31 y Tabla 32, se indican los resultados de la composición química de las aguas intersticiales del yacimiento de Cortijo de Archidona, obtenidas por compactación.

Tabla 31: Composición química de las aguas intersticiales, en mg/l

	S2-M1-m 2.5	S2-M1-m 3.20	S2-M2-m 4-4.50	S2-M4-m 10.6-11	S2-M5-m 16.4-17.3
Color de la arcilla	Negro, con vetas verdes y puntos ferruginosos	Verde	Verde con manchas rojizas	Verde con vetas blancas y grisáceas	Verde con nódulos ferruginosos
Tipo de Agua	SO ₄ ²⁻ -Na	Cl-Na	Cl-Na	Cl-Na	Cl-Na
Humedad (%)	14.0	27.3	27.1	40.5	24.0
Peso arcilla seco	855.6	570.99	669.7	541.6	816.3
Peso de agua	119.66	156.01	181.3	219.4	195.7
Relación s:l	7.15:1	3.66:1	3.69:1	2.47:1	4.17:1
Vol. extraído (ml)	44.38	63.5	58	90	74.8
T (°C)	21.6	22.6	22.5	21.1	23.2
pH	7.4	7.5	7.12	7.37	7.47
Conductivid. (mS/cm)	11800	---	7650	4740	5940
TDS (mg/l)	5900	---	4120	2460	3130
Conductiv cal (mS/cm)	15936	8643	6818	4443	5932
TDS calculado (mg/l)	9671	5074	3916	2595	3439
Salinidad "			4.2	2.5	3.2
Densidad	1.0086	1.0040	1.0031	1.0020	1.0028
SAR	15.2	15.7	13.1	16.1	20.3
Eh (mV)	455	455	473	453	447
Fuerza iónica (mol/l)	0.23	0.11	0.08	0.05	0.07
Balance de cargas (%)	2.24	0.53	1.74	2.09	4.63
Alcalinidad (CaCO₃)	59.86	69.71	80.37	39.36	68.88
Cl⁻	2400	2400	1900	1250	1370
SO₄²⁻	4000	770	505	309	669
HCO₃⁻	72.6	84.5	97.8	47.9	83.8
Br⁻	5.1	6.3	5.0	3.4	3.9
NO₃⁻	5.2	0.70	4.3	2.1	< 1
PO₄³⁻	< 1	< 0.10	< 1	< 1	< 1
F⁻	1.0	6.8	< 1	1.1	1.5
SiO₂	17	12.6	10.4	17.1	16.7

Tabla 31: Composición química de las aguas intersticiales (Continuación)

mg/l	S2-M1-m 2.5	S2-M1-m 3.20	S2-M2-m 4-4.50	S2-M4-m 10.6-11	S2-M5-m 16.4-17.3
Al	0.06	0.64	0.097	0.040	0.040
Ca	580	185	175	81	110
Mg	485	218	175	65	68
Na	2050	1329	1025	800	1100
K	43	38	15	8.2	14
Sr	11	21.5	3.1	1.3	1.5
Ni	0.29	1.10	0.12	< 0.06	< 0.06
Zn	0.45	0.34	1.0	0.39	0.28
B	0.39	0.82	0.059	0.135	0.32
Ba	0.08	< 0.6	0.04	< 0.06	< 0.06
Be	< 0.03	< 0.6	< 0.03	< 0.06	< 0.06
Bi	< 0.2	< 4.0	< 0.2	< 0.4	< 0.4
Cd	< 0.03	< 0.6	< 0.03	< 0.06	< 0.06
Co	0.06	< 1.0	< 0.05	< 0.1	< 0.1
Cr	< 0.05	< 1.0	< 0.05	< 0.1	< 0.1
Cu	0.12	< 0.6	0.15	< 0.06	< 0.06
Fe	< 0.03	< 0.6	0.06	< 0.06	< 0.06
Mn	0.16	< 0.6	0.19	< 0.06	< 0.06
Mo	7.7	2.5	0.42	0.2	0.21
Pb	< 0.05	< 1.0	< 0.05	< 0.1	< 0.1
Ti	< 0.03	< 0.6	< 0.03	< 0.06	< 0.06
V	< 0.05	< 1.0	< 0.05	< 0.1	< 0.1
As	< 0.002	0.012	0.0035	0.016	0.016
I	0.048	2.0	0.084	0.9	0.13
Li	0.025	0.012	0.089	0.026	0.025
Sb	0.0017	0.0013	0.0046	0.016	0.024
Th	0.00060	< 0.002	0.00024	0.00012	< 0.1
U	0.410	< 0.002	0.0029	0.00090	0.42
Re	---	---	0.0013	0.0037	0.013

Tabla 32: Composición química de las aguas intersticiales, en mg/l

	S4-M1-m 3-3.52	S4-M5-m 8.65-9.10	S5-M3-m 3.35-3.85	S5-M0-m 22.9-23.4
Color de la arcilla	Beige Claro, con cantos volcánicos	Verde	Blanca	Verde con vetas rojizas
Tipo de Agua	Cl-Na	Cl-Mg-Na	Cl-Na	Cl-Na
Humedad (%)	39.0	25.8	40.9	25.9
Peso arcilla seco	747.44	794.69	710	754.57
Peso de agua	292.14	205.31	290	195.43
Relación s:l	2.56:1	3.87:1	2.45:1	3.9:1
Vol. extraído (ml)	120.98	102	82	94
T (°C)	21.8	22.5	22.5	24.3
pH	7.4	6.94	7.2	7.3
Conductivid. (mS/cm)	12760	6150	4810	4440
TDS (mg/l)	7240	3260	2500	2290
Conductiv cal (mS/cm)	14232	6022	4692	4441
TDS calculado (mg/l)	7746	3499	2631	2758
Salinidad "	7.4	3.3	2.6	2.4
SAR	15.2	4.6	10.8	11.7
Densidad	1.0062	1.0028	1.0021	1.0022
Eh (mV)	422.0		464.5	
Fuerza iónica (mol/l)	0.17	0.09	0.06	0.06
Balance de cargas (%)	4.09	-3.87	3.01	-3.13
Alcalinidad (CaCO₃)	77.09	25.42	81.84	42.81
Cl⁻	4000	2000	1350	1300
SO₄²⁻	795	384	206	464
HCO₃⁻	93.5	31.0	99.5	52.0
Br⁻	13	5.2	3.0	3.3
NO₃⁻	2.1	5.8	< 1	1.3
PO₄³⁻	< 0.10	< 0.1	< 1	< 1
F⁻	0.27	< 1	2.5	< 1
SiO₂	31	9.0	18	12.0

Tabla 32: Composición química de las aguas intersticiales (Continuación)

mg/l	S4-M1-m 3-3.52	S4-M5-m 8.65-9.10	S5-M3-m 3.35-3.85	S5-M3-m 22.9-23.4
Al	< 0.05	0.15	0.0083	0.0026
Ca	425	265	98	120
Mg	460	320	135	93
Na	1900	470	700	700
K	18	3.2	17	10
Sr	7.7	6.1	1.7	1.8
Ni	0.15	0.08	0.11	< 0.03
Zn	0.36	0.49	0.51	0.11
B	0.25	0.12	0.25	0.42
Ba	0.05	< 0.06	< 0.06	< 0.03
Be	< 0.03	< 0.06	< 0.06	< 0.03
Bi	< 0.2	< 0.4	< 0.4	< 0.2
Cd	< 0.03	< 0.06	< 0.06	< 0.03
Co	< 0.05	< 0.1	< 0.1	< 0.05
Cr	< 0.05	< 0.1	< 0.1	< 0.05
Cu	0.08	< 0.06	0.21	< 0.03
Fe	< 0.03	< 0.06	< 0.06	< 0.03
Mn	0.09	< 0.06	< 0.06	0.08
Mo	0.42	0.260	0.08	0.20
Pb	0.09	< 0.1	< 0.1	< 0.05
Ti	< 0.03	< 0.06	< 0.06	< 0.03
V	< 0.05	< 0.1	< 0.1	< 0.05
As	0.046	0.0031	< 0.1	< 0.0001
I	0.855	0.130	0.034	0.0052
Li	0.135	0.015	0.017	0.159
Sb	< 2.5	0.0016	0.016	0.0008
Th	< 5	0.00095	0.0002	0.00031
U	0.039	0.0028	0.0052	0.00052
Re	< 2.5	0.00034	0.00018	0.00011

8.7 CRITERIOS DE EVALUACIÓN DE LOS DATOS ANALÍTICOS

8.7.1 Balance de cationes y aniones

La precisión de los análisis de las aguas analizadas puede ser fácilmente verificable debido a que la solución debe ser eléctricamente neutra. La suma de cationes en meq/l debería ser igual a la suma de los aniones en meq/l.

El balance de cargas se expresa normalmente en porcentaje:

$$\text{Balance} = \frac{\sum \text{Cationes} - \sum \text{Aniones}}{\sum \text{Cationes} + \sum \text{Aniones}} \times 100$$

Si el balance calculado es menor del 5%, el análisis puede considerarse como bueno.

8.7.2 Diferentes chequeos de la fiabilidad de los análisis

Existen otros parámetros que son indicativos de la fiabilidad de un análisis químico, como el TDS (Total Dissolved Solid), la conductividad eléctrica, y las cantidades relativas de algunos iones, etc.

- El valor de TDS (Total dissolved solid), calculado como la suma de la masa (en mg/l) de los iones y la sílice, debe ser igual al valor de TDS medido:

$$\frac{\text{TDS medido} - \text{TDS calculado}}{\text{TDS medido}} \times 100 \leq 5\%$$

- El valor de TDS dividido por la conductividad medida debería tener un valor entre 0.55 y 0.75.

$$\frac{\text{TDS medido}}{\text{Conductividad}} \quad 0.55 \leq \text{valor} \leq 0.75$$

$$\frac{\text{TDS calculado}}{\text{Conductividad}} \quad 0.55 \leq \text{valor} \leq 0.75$$

- El valor de la conductividad medida dividido por la suma de los cationes en meq/l es aproximadamente 100. El rango normal se haya comprendido entre 90-110.

$$\frac{\text{Conductividad}}{\text{Sum meq Cationes}} \quad 90 \leq \text{valor} \leq 110$$

8.7.3 Resultados

En la Tabla 33 aparecen los análisis de fiabilidad de los resultados analíticos.

Tabla 33: Evaluación de los resultados analíticos

MUESTRA	BALANCE	$\frac{TDS\ med - TDS\ cal}{TDS\ med}$	$\frac{TDS\ med}{Conduct}$	$\frac{TDS\ calc}{Conduct}$	$\frac{Conductividad}{Sum\ meq\ Cat}$
S2-M1 metro 2.50	2.24	-63.9	0.5	0.82	74
S2-M1 metro 3.20	0.53	---	--	--	--
S2-M2 metro 4.0-4.45	1.74	5	0.54	0.51	112
S2-M4 metro 10.65-11.0	2.09	-5.1	0.52	0.55	107
S2-M5 metro 16.4-17.3	4.63	-9.9	0.53	0.58	100
S4-M1 metro 3.0-3.52	4.09	-7.0	0.57	0.61	90
S4-M5 metro 8.65-9.10	-3.88	-7.3	0.53	0.57	102
S5-M3 metro 3.35-3.85	3.01	-5.3	0.52	0.55	103
S5-M10 metro 22.9-23.4	-3.10	-20.4	0.52	0.62	100

Con respecto al balance de aniones y cationes, los balances son siempre inferiores al 5%. En cuanto a los parámetros de conductividad y TDS, los resultados son satisfactorios, salvo en la muestra S2-M1 metro 2.50 donde existe una anomalía en la medida de estos parámetros que se refleja en la tabla.

8.8 ESTUDIO ISOTÓPICO DE LAS AGUAS INTERSTICIALES

Se ha analizado por duplicado el contenido isotópico de oxígeno y δD (Tabla 34). Los valores de $\delta^{18}O$ varían entre -5.95 a -3.67 ‰. Los valores de δD se encuentran entre -26.2 y +69‰.

Tabla 34: Composición isotópica de las aguas intersticiales

MUESTRAS	Metros	$d^{18}O$ (‰)	dD (‰)
S2-M2	4.0-4.5	-4.25	+69
S2-M4	10.65-11.0	-4.58	-19
S2-M5	16.4-17.3	-4.18	+97.7
S4-M1	3.0-3.52	-4.55	-19
S4-M5	8.65-9.10	-4.91	-34.3
S5-M3	3.35-3.85	-5.93	+20
S5-M 10	22.9	-3.67	-26.2

Los datos de oxígeno pueden tener un error de $\pm 0.1-0.2$ y los de hidrógeno $\pm 1.0-2.0$.

Los valores de $\delta^{18}O$ y δD se han representado en la Fig. 21, junto con la comúnmente denominada línea MWL (Meteoric Word Line) de Craig (1961). Esta línea representa las relaciones isotópicas de $\delta^{18}O$ y δD de las aguas meteóricas del mundo, la cual sigue la relación $\delta D = 8\delta^{18}O + 10$.

En la Fig. 21 también se muestra la línea de aguas meteóricas para la región mediterránea (MML) definida por (Gat y Carmi, 1970): $\delta D = 8\delta^{18}O + 22$.

Se observa que las muestras S2-M4, S4-M1, S4-M5 y S5-M10 se ajustan a la línea MWL, mientras que para las muestras S2-M2, S2-M5 y S5-M los valores de δH son muy positivos y estos puntos se encuentran por encima de la línea meteórica mundial.

Los valores de $\delta^{18}O$ obtenidos son muy similares a los obtenidos en aguas de lluvia locales (entorno a -5 ‰) y son parecidos a los valores observados en las estaciones costeras de Europa (menores de -4 ‰, más próximas al SMOW). Se sabe también que el contenido de $\delta^{18}O$ en aguas de pozos alcanzan valores de -6 y -7 ‰. Estos valores más negativos posiblemente correspondan a aguas de recarga de la Sierra Alhamilla, que está varios kms más al norte.

Los altos valores de δD podrían explicarse debido a procesos de evaporación del agua intersticial de muestras con un alto grado de salinidad. Como consecuencia de un proceso de

evaporación existe un cambio en la composición isotópica de aguas marinas sedimentadas incrementando los valores de δD y $\delta^{18}O$. En zonas de baja humedad y alto grado de evaporación las moléculas de aguas son retiradas y transportadas después de la evaporación. Si existen reacciones inversas del fluido (evaporación/codensación) con una atmósfera de humedad más alta implica un menor enriquecimiento de $\delta^{18}O$ durante la evaporación (Hanor, 1987) frente a un enriquecimiento de δD .

Por otra parte, se sabe que el exceso de deuterio de las precipitaciones se puede generar durante el proceso de evaporación sobre el océano y está relacionado con el déficit de humedad relativa existente. A mayor déficit de humedad relativa de la atmósfera corresponde un exceso de deuterio mayor.

En otros casos, la evaporación del agua puede tener lugar también de forma significativa en la zona no saturada del suelo durante el proceso de infiltración, como ocurre en las zonas semidesérticas donde los materiales de la capa superficial del suelo se encuentran a altas temperaturas.

El posible fraccionamiento isotópico debido a efectos de membrana durante el proceso de extracción por compactación (squeezing) no es significativo según muestran estudios de Coplen and Hansaw (1973) con esmectitas compactadas.

Del estudio isotópico se desprende que existen dos familias de aguas intersticiales, unas que siguen la línea de las aguas meteóricas y otra que parece indicar aguas de procedencia más salina o con una “historia” diferente. Un completo estudio de las variaciones isotópicas de las aguas intersticiales del Yacimiento de Cortijo de Archidona se abordará en fases posteriores.

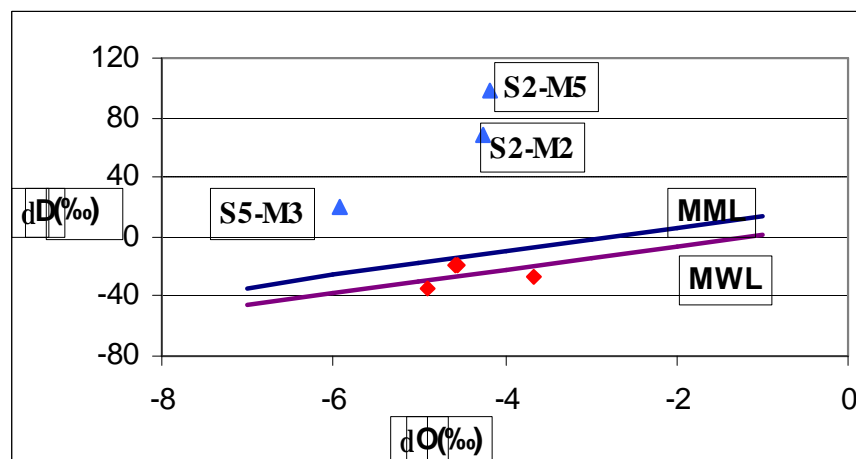


Fig. 21: Variación isotópica de las aguas intersticiales

9. INTERPRETACIÓN DE LOS ANÁLISIS DE LAS AGUAS

9.1 TENDENCIAS QUÍMICAS

9.1.1 Clasificación de las aguas

En la Fig. 22, se puede observar el diagrama de Piper de las aguas intersticiales obtenidas en el yacimiento de Cortijo de Archidona.

En general (Tabla 35), se puede concluir que las aguas intersticiales del yacimiento de bentonita son de tipo Cl-Na con una fuerza iónica entre 0.05-0.23 M y un TDS entre 2595-9670 mg/l, aunque varían a SO_4^{2-} -Cl-Na en las zonas cercanas a la matriz dacítica (conglomerados y brechas piroclásticas). Las aguas más salinas son aquellas que contienen mayor concentración de sulfatos (S2-metro 2.50).

Tabla 35: Tipo y características del agua intersticial de los sondeos

Tipos de Agua	Muestras	Fuerza iónica	TDS
Cl-Na	S2-M1-m 3.2	0.11	5075
	S2-M2-m 4.0	0.08	3916
	S2-M4- m 11.0	0.05	2595
	S2-M5- m 16.5	0.07	3439
	S4-M1-m 3.0	0.17	7747
	S5-M3-m 3.5	0.06	2631
	S5-M10-m 22.9	0.06	2758
Cl-Mg-Na	S4-M5-m 9.0	0.09	3500
SO_4^{2-} -Cl-Na	S2-M1-m 2.5	0.23	9670

Del diagrama de Piper se deduce que existen tres tipos de agua:

- 1) Un agua SO_4^{2-} -Cl-Na. Corresponde a la muestra en contacto con la matriz dacítica: Agua del sondeo 2, metro 2.5. Este agua presenta la mayor salinidad.
- 2) Un agua Cl-Na que caracteriza el agua intersticial de la arcilla bentonítica.
- 3) Un agua Cl-Mg-Na, que pertenece a arcilla con un 30-50% de clastos.

Del diagrama de Piper también se deduce que las distribuciones de cationes en la solución están controladas predominantemente por las reacciones de intercambio iónico (Ca y Mg por Na o al revés).

Las aguas más profundas tienen mayor concentración de sodio y pequeñas cantidades de calcio y magnesio; mientras que las más superficiales (aunque la cantidad mayoritaria sigue siendo el sodio) presentan mayores cantidades de calcio y magnesio. Esto parece indicar un aumento de Na y una disminución de Ca y Mg con la profundidad en los sondeos 2 y 4. Sin embargo, en el sondeo 5 es relevante el aumento de calcio con la profundidad. En los sondeos 2 y 4, la parte superior que bordea las muestras más superficiales corresponde a la matriz dacítica, más porosa y permeable. Sin embargo, el sondeo 5 no se encuentra rodeado por dicha matriz, sino que todas las muestras son de arcilla pura, muy poco permeable. Así, las aportaciones de aguas de lluvia o de recarga se infiltrarían mejor por las zonas porosas de la matriz dacítica, la cual rodea la masa bentonítica y no por la bentonita. Dichas aguas infiltradas tendrían mayores aportaciones de calcio y magnesio. Por tanto, esto podría indicar un flujo de agua más lento por la bentonita que por la matriz dacítica.

La evolución de Ca y Mg es similar en todas las muestras salvo para la muestra del metro 9 del sondeo 4 donde existe la mayor concentración de Mg encontrada, correlacionada con una disminución de Na.

Las aguas del sondeo 2, metro 3.2 y metro 4.25, y del Sondeo 5, metro 3.25, las cuales pertenecen a la matriz bentonítica más pura (sin clastos), son muy parecidas, teniendo en cuenta que la muestra del metro 3.2 está afectada por la química del agua sulfatada de la muestra del metro 2.5, y la muestra del metro 3.5 del sondeo 5 es un poco más diluida que las otras debido a un mayor contenido de humedad (41%).

En zonas cercanas o próximas a la matriz dacítica aumenta la concentración de sulfatos. Las aguas más cercanas a la matriz dacítica poseen una mayor cantidad de sulfatos que de cloruros (Sondeo 2-metro 2.5) o cantidades elevadas de sulfatos (Sondeo 2-metros 3.2 y 17 y Sondeo 4-metro 3.25). En el Sondeo 2 parece que la concentración de sulfato disminuye con la profundidad, aumentando la concentración de iones cloruro, a excepción del metro 17, donde la masa de bentonita vuelve a estar en contacto con la matriz dacítica.

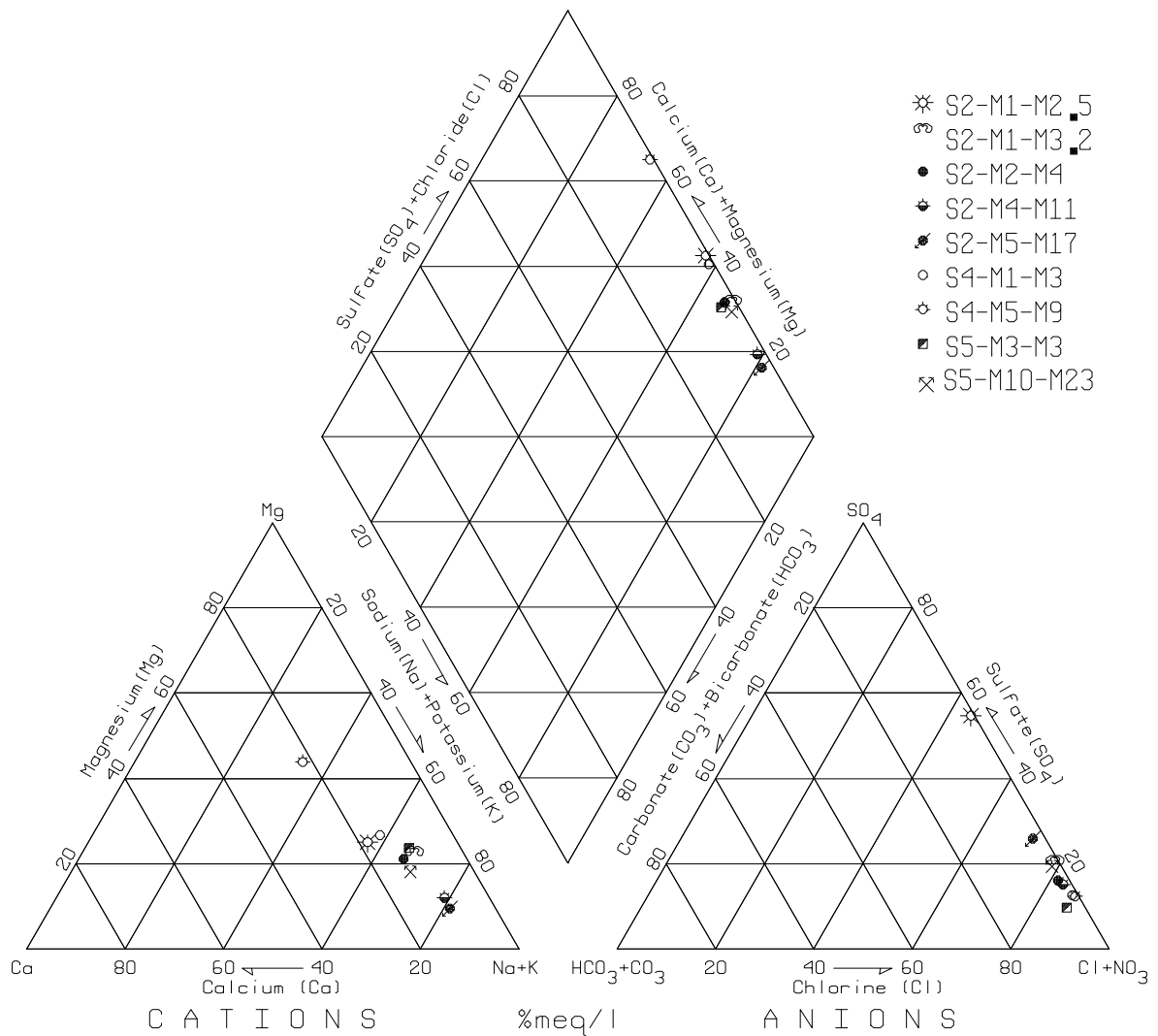


Fig. 22: Diagrama de Piper de las aguas intersticiales de los sondeos

9.1.2 Descripción de los resultados analíticos

- En la Tabla 31 y la Tabla 32, aparecen las concentraciones de especies mayoritarias, minoritarias y trazas de todas las muestras analizadas.

- No existen datos publicados sobre aguas intersticiales en la región, salvo las concentraciones de sales solubles obtenidas mediante extractos acuosos (Caballero et al, 1985). Es de relevancia considerar las altas concentraciones de iones cloruro, sulfato, sodio, magnesio, fluoruro y sílice encontradas. En la Fig. 23 aparecen las distribuciones de aniones y cationes con la profundidad.

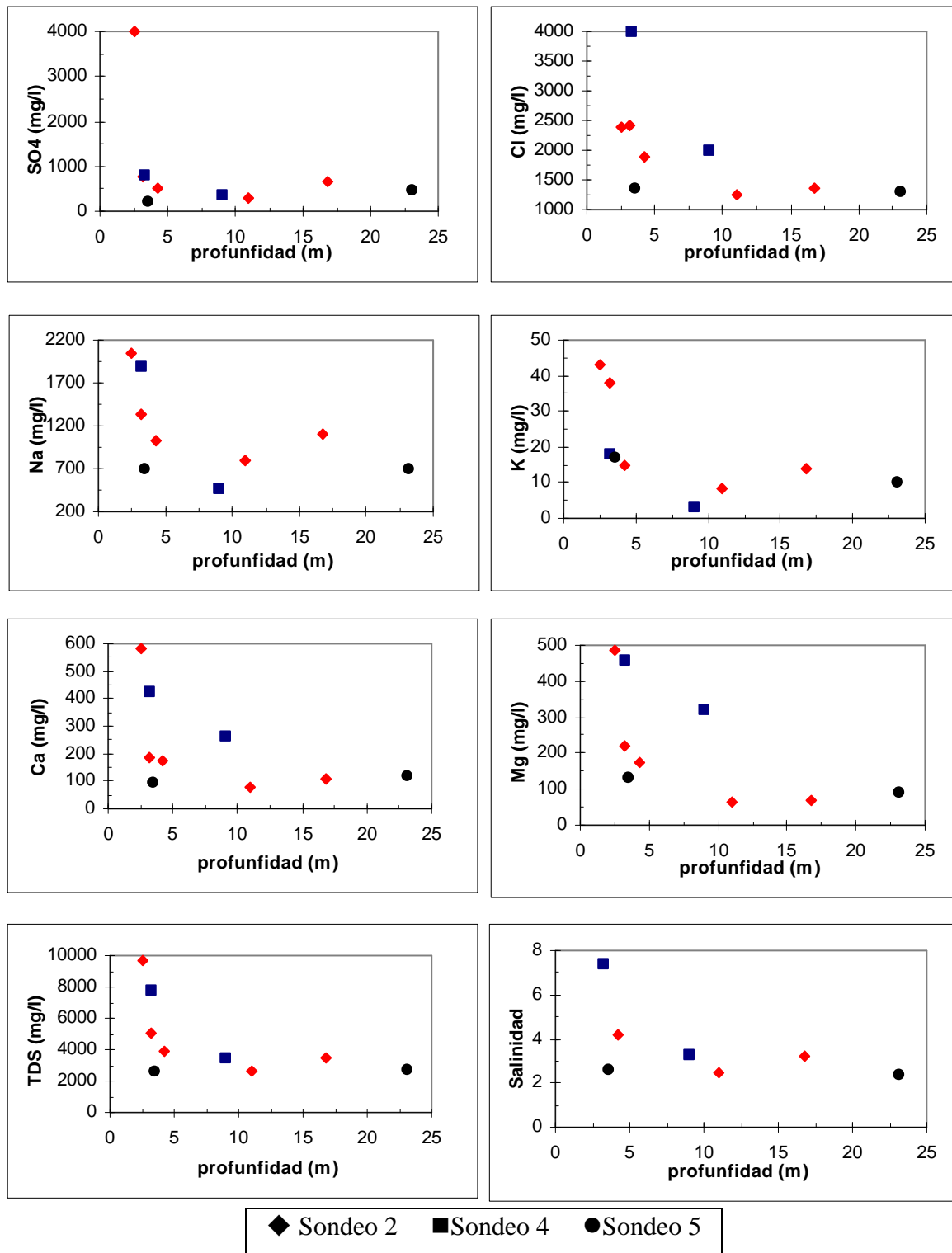


Fig. 23: Variación de concentraciones en las aguas intersticiales con la profundidad

- Los pH de las aguas son neutros varían entre 6.9-7.5
- El cloruro es el anión dominante de todas las muestras salvo en la muestra del sondeo 2, metro 2.5, donde el anión dominante es el sulfato. Las concentraciones de cloruro varían entre 4000 y 1250 mg/l. Según se observa en la Fig. 23, la concentración de cloruros

parece disminuir con la profundidad en los sondeos 2, 4 y 5, aunque es de destacar que en el sondeo 5, las muestras de los metros 3.3 y 23 poseen la misma concentración de cloruros. La mayoría de las muestras tiene una concentración de cloruros que varía entre 1250 y 2400, a excepción de la muestra del sondeo 4-metro 3.25 donde se ha encontrado la concentración más alta, 4000 mg/l. Estos valores tan altos alcanzados son uno de los factores responsables de la alta salinidad de las aguas. Esta fuente de salinidad parece proceder de una salinidad residual de origen marino, bien originada en tiempos remotos por intrusión marina o por aguas infiltradas de origen marino (aguas de lluvia con partículas en suspensión procedentes del agua de mar).

Cuando una roca porosa es sumergida por el mar en cualquier tiempo después de su formación, queda impregnada de sales solubles en las que el cloruro juega un papel importante, las cuales pueden quedar retenidas durante periodos muy largos. Sin embargo, sin una datación no es posible determinar la edad de este agua, si es un agua meteórica infiltrada recientemente o es un agua con un tiempo de residencia elevado. En cualquier caso, la retención de sales y su alta concentración es indicación de flujo extremadamente bajo de agua meteórica.

Por otra parte, según se desprende la Fig. 24, la química de las aguas intersticiales está regida fundamentalmente por la concentración de cloruros y sulfatos, como aniones, y sodio, calcio y magnesio, como cationes. También se observa la correlación del cloro con el sodio, y el cloro con el sodio y magnesio. La disolución de halita es una reacción predominante en el sistema, aunque no explica el exceso de iones cloruro existente en el sistema (salvo para las muestras del sondeo 2, metros 2.5 y 17). Dicha correlación se mejora si se tienen en cuenta los iones sodio y magnesio.

La correlación existente entre la concentración de bromuro y cloruro, nos muestra la posible procedencia del agua intersticial del agua de mar. Existe de una disolución de halita que enriquece el agua en cloruros; así como una dilución de bromuro, ya que la concentración de bromuro disminuye. Las relaciones Br/Cl pueden ser utilizadas para determinar probablemente los orígenes y evolución del agua intersticial (Tabla 36). La relación Br/Cl del agua de mar es de 0.0015. Valores por encima indican procesos de mezcla con agua con aguas continentales. Todas las aguas intersticiales presentan relaciones Br/Cl cercanas o por debajo de la relación Br/Cl del agua de mar. Esto puede ser debido a procesos de evaporación de aguas salinas implicando reacciones de precipitación/disolución de halita.

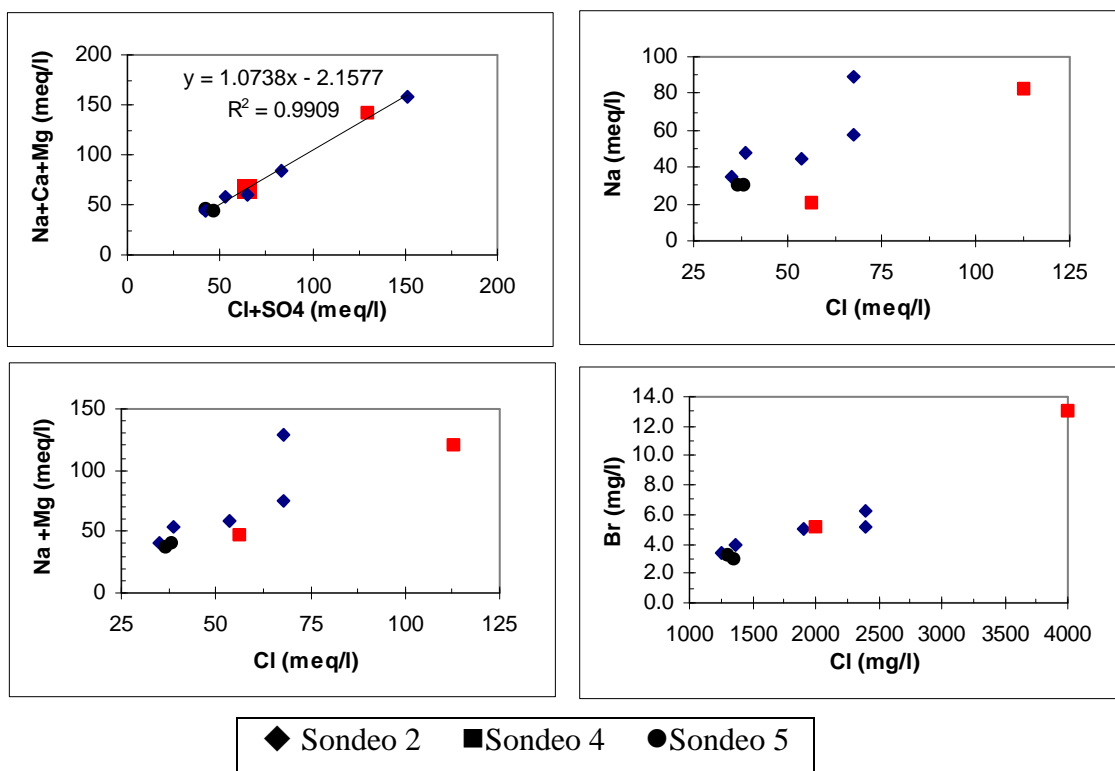


Fig. 24: Concentración de cloruros en función de otros iones

Tabla 36: Relación Br⁻/Cl⁻ de las aguas intersticiales de los sondeos

S2-M1- m 2.5	S2-M1- m 3.20	S2-M2- m 4-4.50	S2-M4- m 10.6-11	S2-M5- m 16.4-17.3	S4-M1- m 3-3.52	S4-M5- m 8.65-9.10	S5-M3- m 3.35-3.85	S5-M0 - m 22.9-23.4
0.0009	0.0012	0.0012	0.0012	0.0013	0.0014	0.0012	0.0010	0.0011

• El ion sulfato es el segundo anión dominante del sistema. Las concentraciones varían entre 4000 mg/l (S2-metro 2.5) y 206 mg/l (S5-metro 3.3). Según se observa en la Fig. 23, la concentración de sulfatos disminuye en profundidad salvo la muestra del sondeo 2, metro 17, cercana a la matriz dacítica. Hay que resaltar que en las muestras más cercanas a la matriz dacítica existe un aumento de la concentración de sulfatos (S2-metro 3.2 y metro 17, S4-metro 3.25). En la muestra S2-m2.5 se ha obtenido la mayor concentración de sulfatos (4000 mg/l), muy por encima de la concentración de cloruros (2400 mg/l). Esta alta concentración está por encima de la concentración de sulfato en el agua de mar (2700 mg/l) lo que implica una fuente de sulfatos distinta. La concentración de sulfato en las cercanías

de la matriz dacítica, es presumible que se deba a procesos de oxidación de sulfuros presentes en la roca volcánica original. Las diferencias de concentraciones entre muestras cercanas a la matriz dacítica y a la bentonita reflejan la existencia de gradientes de concentración considerables.

En la Fig. 25, se observan diferentes correlaciones de los iones sulfato con distintos cationes. La correlación del calcio con el sulfato no es buena, en general, por lo que la presencia de sulfatos en el sistema no es explicada por la existencia de yeso. Salvo para las aguas del sondeo 4, se mejora la correlación del sulfato teniendo en cuenta los iones calcio y magnesio. La presencia de otros cationes (bario y estroncio) parecer mejorar la correlación de las muestras del sondeo 4, con lo cual implica el posible control del sulfato por la barita y el yeso. Una mejor correlación se consigue con sulfatos frente a calcio+magnesio+sodio, pudiéndose explicar la cantidad de sulfatos con la presencia de sulfatos simples de calcio (yeso) y magnesio (epsomita) y sulfatos dobles de sodio y calcio (glauberita).

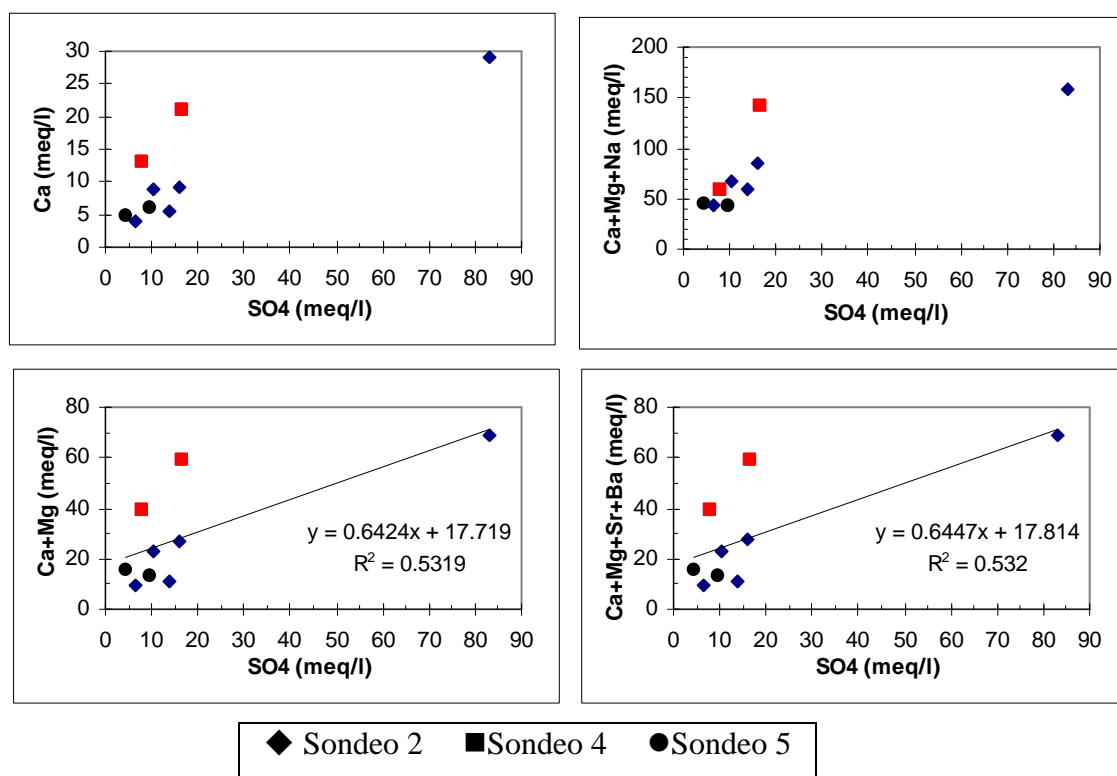


Fig. 25: Distribución de sulfatos en función de diferentes cationes

- La concentración media de sílice es alta, 16 mg/l. En el sondeo 2 varía de 10.4 a 17.1 mg/l. En el sondeo 5 varía entre 12 y 18 mg/l y en el sondeo 4 las concentraciones de sílice varían entre 9 mg/l (metro 9) y 31 (metro 3.25).

- El sodio es el catión predominante en las aguas intersticiales, por lo que el NaCl es uno de los componentes más importantes en las aguas. La concentración de sodio varía entre 470 y 2050 mg/l, aunque el valor medio se sitúan en 1119 mg/l (Fig. 23). Como se observa en la Fig. 24, la correlación de sodio está muy ligada a la del cloruro. Sin embargo, la concentración de cloruro es muy superior a la de sodio, a excepción de las muestras S2-metro 2.5 y S2-metro 17. El sodio se pierde de la disolución probablemente debido a reacciones de intercambio iónico inverso con arcilla. La relación Na/Cl indican que el tipo de agua puede proceder del agua de mar. Por el contrario, en las muestras S2-metro 2.5 y S2-m 17, la relación Na/Cl indica una exceso de sodio proveniente o bien de la alteración de las plagioclasas o a reacciones de intercambio iónico. En la en la Fig. 26, donde se representa la distribución de Na frente a Ca+Mg, se observa que los procesos de intercambio iónico están dominados por los iones mayoritarios Na, Ca y Mg.

- La concentración de calcio varía entre 81 y 580 mg/l. En la Fig. 23, se observa las variaciones de concentración con la profundidad. Al igual que para el sodio, las concentraciones parecen disminuir con la profundidad a excepción de la muestra del sondeo 2, metro 17, y del sondeo 5. La distribución de calcio parece estar controlada por las reacciones de intercambio iónico y la calcita. En la Fig. 25, se observan las correlaciones del calcio con el sulfato. Salvo para las muestras del sondeo 4, el calcio y sulfato parecen estar correlacionados. En la Fig. 26, se muestra la buena correlación entre el calcio y magnesio y la correlación entre el calcio y estroncio. Estos elementos están asociados con calcio en la dolomita y la calcita.

- La concentración de bicarbonatos varia entre 31 y 99.8 mg/l, y la media se sitúa en 74 mg/l. La concentración de este anión permanece bastante constante y con valores muy bajos con respecto a los cloruros y sulfatos. En la Fig. 27, se observa poca variación observada en todas las muestras así como la no correlación del bicarbonato con ningún catión.

- Las concentraciones de fluoruros varían entre 6.8 a 0.27 mg/l. Se considera que la fuente de fluoruro en el agua es de los gases volcánicos.

- El contenido de hierro siempre se encuentra por debajo de los límites de detección, salvo en la muestra del S2, metro 4 cuyo valor es de 0.06 mg/l. La concentración de

manganeso se encuentra entre 0.09 y 0.19 mg/l para aquellas muestras cuya concentración se encuentra por encima del límite de detección.

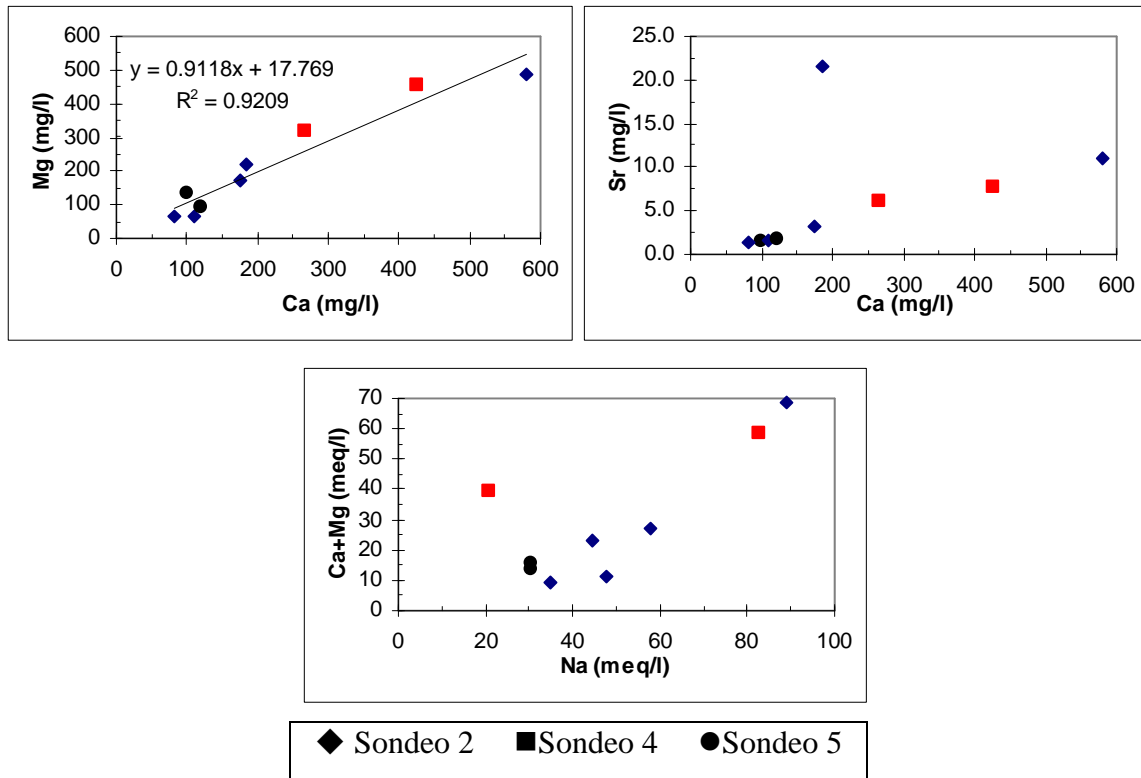


Fig. 26: Distribución de calcio y magnesio en función de otros cationes

- La concentración de bromuros varía entre 3.0 y 13 mg/l. En la Fig. 24 se observa la correlación entre el cloruro y el bromuro.
- La concentración en nitratos se encuentra por debajo de 5.8 mg/l y en algunas muestras por debajo del límite de detección. En cuanto a la concentración de fosfato siempre se encuentra por debajo del límite de detección.
- La concentración de aluminio varía entre 0.008 y 0.64 mg/l.
- El contenido en potasio varía entre 3.2 y 43 mg/l. El de estroncio varía entre 21.5 y 1.3 mg/l. El de zinc entre 0.28 y 0.51 mg/l. El de bario entre 0.08 y 0.04. Y el de boro entre 0.06 y 0.82 mg/l.

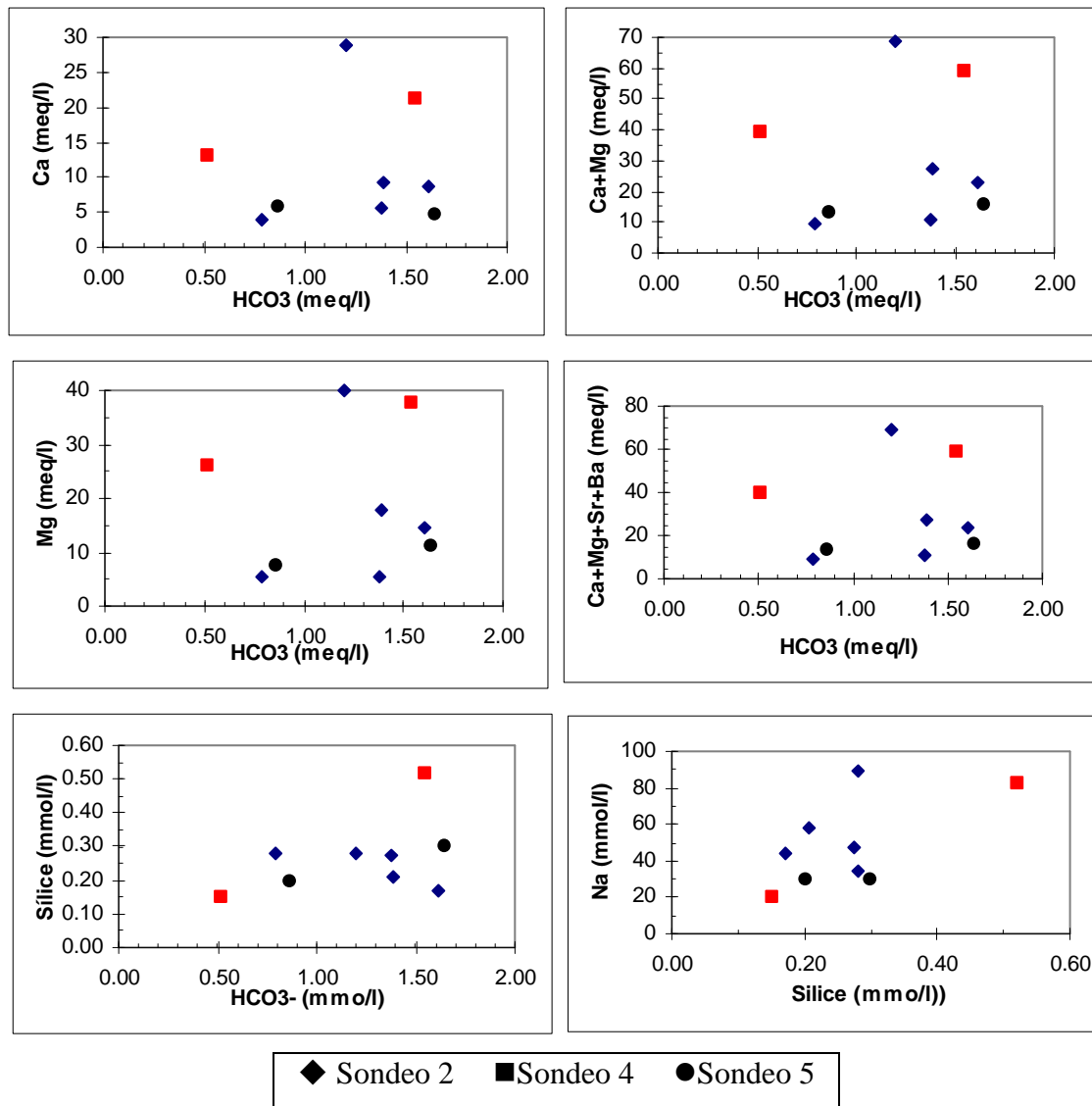


Fig. 27: Distribución de bicarbonato en función de otros iones

- La concentración de Cu varía entre 0.21 y 0.08 mg/l; la de Mo entre 7.7 y 0.08 mg/l; la de As entre 0.05 y 0.003 mg/l, la de Li entre 0.13 y 0.012 mg/l; La de Sb entre 0.02 y 0.001 mg/l y la de yoduro entre 2 y 0.03 mg/l.

- Las concentraciones de Be, Bi, Cd, Co, Cr, Pb, Ti y V siempre se han encontrado por debajo del límite de detección.

- También se han analizado en las aguas intersticiales elementos traza, REE y U y Th. Las concentraciones de uranio varían entre 0.0009 a 0.42 mg/l, siendo las concentraciones más altas alcanzadas en las muestras S2-metro 2.5 y S2-metro 17 (las muestras en contacto con la matriz dacítica). Las concentraciones de torio varían entre 0.00012 y 0.00095 mg/l.

9.2 DEDUCCIÓN DE LA PROCEDENCIA DEL AGUA INTERSTICIAL

La composición química del agua intersticial debe estar de acuerdo con las hipótesis sobre su procedencia, según haya sido establecida en el entorno geológico de su formación.

Para analizar la procedencia mineral del agua intersticial se ha utilizado una técnica derivada de la aproximación de balance de masa de Garrels & MacKenzie (1967), empleando el programa WATEVAL desarrollado por Hounslow (1995). De acuerdo con esta técnica, la composición inicial del agua (agua de lluvia) que se infiltraría y alteraría las rocas podría ser considerada como un agua de mar diluida (agua resultante de la evaporación con partículas en suspensión) cuya composición química cambia debido a procesos de alteración de las rocas, evaporación y aireación. Durante la alteración de las rocas, Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , HCO_3^- y SiO_2 , entre otros, se incorporan al agua. La concentración depende de la mineralogía de la roca. Así, en muchos casos, los minerales de la roca pueden deducirse a partir de la composición del agua (Hounslow, 1995).

A partir de diferentes relaciones entre las especies de la solución pueden determinarse hipótesis sobre los procesos de interacción agua-roca, así como establecer las diferencias entre las distintas aguas intersticiales analizadas.

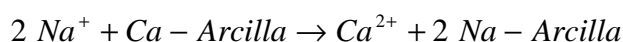
Las relaciones analizadas empleando esta técnica se esquematizan en la Tabla 37. De los resultados obtenidos se pueden extraer las siguientes hipótesis:

1. *Los pH* de las aguas son neutros varían entre 6.9-7.5. Esto implica una estabilidad a los minerales de arcilla.

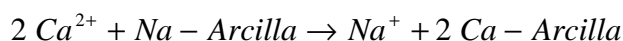
2. *Comparación entre el sodio y cloruro*

Se asume que la fuente principal de cloruro en el agua es del cloruro sódico, directamente de la disolución de halita o indirectamente del agua de mar, vía agua de lluvia (en las zonas cercanas al mar, el agua de lluvia es una solución clorurada sódica, mientras que en las zonas más lejanas e interiores cambia a sulfatada cálcica o bicarbonatada cálcica debido a reacciones con el suelo o los gases).

En todas las muestras, salvo para las muestras S2-metro 2.5 y S2-metro 17 (en contacto con la matriz dacítica), la concentración de cloruros es superior a la de sodio. El exceso de cloruros o el defecto de iones sodio indican bien un origen marino o la existencia de reacciones de intercambio iónico inverso:



En las muestras S2-metro 2.5 y S2-metro 17 (en contacto con la matriz dacítica, la concentración de Na^+ es superior a la de Cl^- . Esto implica que existe otra fuente de sodio distinta de la disolución de halita, como la alteración de plagioclasas (albita) o reacciones de intercambio iónico:



Esto implica que, en general, la fuente de cloruros es el agua de mar y, que en las muestras en contacto con la matriz dacítica se observa procesos de alteración de la roca volcánica, más que reacciones de intercambio iónico. No obstante, las concentraciones de los cationes alcalinos y alcalinotérreos parecen estar involucrados en reacciones de intercambio iónico.

Tabla 37: Parámetros químicos para la interpretación de la química de las aguas

Parámetro	Conclusión	Muestras
SiO_2 (mmol/l) > 0.5	Aguas hidrotermales o rocas volcánicas	S4-metro 3
$\text{HCO}_3^- / \text{SiO}_2$ < 10	Alteración de silicatos	Todas
$(\text{SiO}_2) / (\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^-)$ < 1 > 1 y < 2	Intercambio catiónico Alteración de plagioclasas (Albita)	S2- metros 2.5 y 17
$(\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^-) / (\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^- + \text{Ca}^{2+})$ > 0.2 y < 0.8	Alteración de plagioclasas	S2-metros 2.5 y 17
$\text{Cl}^- > (\text{Na}^+ + \text{K}^+)$		Todas menos S2-metros 2.5 y 17
$\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Cl}^-)$ < 0.5 y TDS > 500 > 0.5	Intercambio iónico inverso o agua de mar Otra fuente de sodio que halita (albita o interc. iónico)	Todas menos S2-metros 2.5 y 17
$\text{Mg}^{2+} / (\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+})$ > 0.5	Minerales Ferromagnesianos	Todas
$\text{Ca}^{2+} / (\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-})$ = 0.5 < 0.5 y pH < 5.5 < 0.5 y pH = neutro > 0.5	Disolución del yeso Oxidación de pirita Pérdida de calcio en solución (interc. iónico o ↓ calcita) Otra fuente de calcio que el yeso (silicatos)	S5-m3.5 y S2-m4.2 S2-m 2.5, 3.2, 11, 17 y S5-m23 S4-metros 3 y 9
$(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) / \text{SO}_4^{2-}$ > 0.8 y < 1.2	Dedolomitización	En todas improbable
TDS > 500 mg/l	Agua de mar	Todas
$\text{Cl}^- / (\text{suma aniones})$ > 0.8 y TDS > 500	Agua de mar o evaporitas	Todas
$\text{HCO}_3^- / (\text{suma aniones})$ < 0.8 y SO_4^{2-} alto	Agua de mar	Todas
Indice de Langelier Negativo	subsaturado con respecto a calcita	S5-m3.5, 23, S4-m8, S2-m3.2, 4.25, 11, 17
Positivo	sobresaturado con respecto a calcita	S2-m2.5, S4-m3

3. *Calcio y Sulfato*

Se parte de la suposición de que el sulfato es el resultado de la disolución directa de yeso o anhidrita, y que el calcio procede de la neutralización de aguas ácidas por calizas o dolomías. Este último caso (reacciones de neutralización) va asociado a la existencia de elevadas concentraciones de magnesio (dedolomitización). Si las concentraciones de sulfato son mayores que las de calcio, implica que el calcio disminuye de la disolución por la precipitación de calcita o por reacciones de intercambio iónico o por reacciones de oxidación de pirita.

Todas las muestras analizadas del sondeo 4 tienen una composición del agua donde la concentración de calcio es mayor que la de sulfato, lo que implica que existe otra fuente de calcio además de la disolución del yeso, tal como la disolución de calcita/dolomita o silicatos. Estas muestras, según la mineralogía, son las que contienen un mayor porcentaje en plagioclasas y no se observa trazas de calcita. Por otro lado, según los índices de saturación, la muestra del metro 3.1 está en equilibrio con calcita y la del metro 9 está subsaturada. Por lo tanto, el aporte de calcio a la solución puede deberse a la disolución de calcita. Como en estas muestras la concentración de magnesio es elevada, es probable que se produzca reacciones de neutralización, disolviéndose calcita.

Todas las muestras del sondeo 2, a excepción de la del metro 4.25, tienen mayor concentración de sulfato que de calcio. Todas las muestras, según los índices de saturación, están saturadas o muy cerca del equilibrio con calcita, por lo que es probable que la calcita esté controlando el calcio de la disolución. Por otro lado, según la mineralogía, existe calcita en porcentajes entre 3 y 40%. También se podrían estar produciendo reacciones de intercambio iónico entre el sodio y el calcio. Además, en las muestras 2.5 y 17 el alto contenido de sulfatos en la disolución se deba a que estas muestras están cercanas a la matriz dacítica y el sulfato provenga de la posible oxidación de sulfuros originales de la roca volcánica.

Las muestras del sondeo 2, metro 4.25 y la del sondeo 5, metro 3 implican procesos de disolución de yeso.

4. *Bicarbonato y Sílice*

El bicarbonato se forma cuando el dióxido de carbono y el agua reaccionan con varios minerales en un proceso denominado hidrólisis ácida. Si se produce una alteración de las

plagioclasas se liberan cantidades considerables de sílice. Sin embargo, si se produce una disolución de carbonatos, ésta se produce sin liberación de sílice.

Como en todas las muestras la concentración de sílice es muy superior a la de bicarbonatos, implica procesos de alteración de los silicatos. El origen de los carbonatos en el agua intersticial estaría en relación con la existencia de calcita en varias muestras, asociada al proceso de alteración de las plagioclasas y no con la intervención directa de rocas carbonatadas en el proceso de alteración original. Por otra parte, el hecho de que haya sílice en disolución indica alteraciones de silicatos tales como la albita y no la anortita, la cual se produciría sin liberación de sílice.

5. *Sílice y Na* no proveniente de la disolución de halita

Aquí se interpreta el exceso de sodio con respecto al cloruro, que se supone debido a la alteración de las plagioclasas o a reacciones de intercambio iónico. En esta relación se ha supuesto un comportamiento análogo para el potasio, cuyo exceso de concentración se debería a la alteración de micas o de feldespato potásico. Si otros minerales ferromagnesianos están presentes, la concentración de sílice será superior a la suma de sodio y potasio.

En todas las muestras, a excepción de las del sondeo 2, metro 2.5 y 17, existe una mayor concentración de Cl⁻ que de Na⁺ y no se puede decir nada al respecto.

En las muestras del sondeo 2, metro 2.5 y 17 (en contacto con la matriz dacítica), la concentración de sílice es muy inferior al sodio, lo que indica que la fuente más probable del exceso de sodio se deba a reacciones de intercambio iónico. No obstante, partimos de la hipótesis de que en estas muestras se deben estar produciendo reacciones de alteración de la matriz dacítica (feldespatos), por lo que sería de esperar que la sílice fuera superior a la de sodio. Si el contenido de sílice fuese superior a la del sodio, entonces lo que sería probable es la alteración de la albita para producir caolinita o montmorillonita. En estas muestras siempre hay un aumento de cuarzo (16-14%) lo que puede indicar que el cuarzo esté precipitando y, así, la retirada de sílice del sistema no refleje la alteración de la albita.

6. *Calcio y magnesio*

En todas las muestras, la concentración de magnesio es superior a la de calcio, esto implicaría la disolución de minerales ferromagnesianos de rocas máfica o ultramáficas o a la intrusión de agua de mar. Lo más lógico sería pensar que se debe a reacciones de

precipitación de calcita o con la infiltración de aguas de origen marino, ya que no podemos pensar en la disolución de minerales característicos de rocas máficas o ultramáficas. Debido al alto TDS y salinidad de las aguas, la infiltración de aguas de origen marino es lo más esperado.

7. Sodio y potasio

Las concentraciones de sodio son muy altas en todas las aguas y muy superiores a las de potasio. Estas concentraciones provienen de la alteración de rocas ígneas.

8. Sodio y calcio

Sólo en las muestras S2, metro 2.5 y metro 17, indican reacciones de alteración de las plagioclasas.

9. Sílice

En las anteriores deducciones se ha supuesto que la sílice del análisis es debida a la alteración de los silicatos y no a la disolución de rocas cristalinas de sílice: cuarzo y cristobalita, ya que la solubilidad de éstas a bajas temperaturas es pequeña. Las concentraciones de sílice no superan 31 mg/l lo que indica rocas volcánicas. No obstante, parece que la sílice en disolución está más cercana al equilibrio con respecto a la actual paragénesis mineral y/o a las aguas infiltradas en tiempos recientes que con respecto a las disoluciones hidrotermales que causaron el origen de las bentonitas de Almería.

9.3 CÁLCULOS DE ESPECIACIÓN

9.3.1 Índices de Saturación

El grado de saturación de una solución con respecto a determinados minerales se obtiene mediante el índice de saturación. El índice de saturación proporciona información sobre la tendencia del agua a disolver o precipitar minerales e indica el estado de equilibrio de una disolución con respecto a distintos minerales. Valores con un índice de saturación mayores que cero indican sobresaturación (tendencia a precipitar mineral), valores menores que cero subsaturación (tendencia a disolverlo), valores de cero indican equilibrio entre el agua y la fase mineral.

Según se desprende del análisis y de la especiación de las aguas, los componentes de mayor interés en el sistema son: CO_2 , Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Th y U. Por lo tanto, las fases minerales elegidas y que pueden controlar estos iones en disolución, teniendo en cuenta los minerales reales presentes en el ambiente geológico del yacimiento de Cortijo de Archidona, son los descritos en la Tabla 38. También, se han incluido algunas fases de sulfatos y carbonatos de Mn, Zn, Sr y Ba que son cationes traza representativos en las aguas. En la Tabla 38 se muestran los valores de índice de saturación de todas las muestras para cada mineral considerado. En las figuras: Fig. 23, Fig. 29 y Fig. 30, se han representado estos valores en función de la concentración de los iones en mmol/l para ver la evolución del sistema.

En algunas muestras no ha sido posible obtener el dato analítico referente a las concentraciones de Al por estar por debajo del límite de detección. En estos casos se ha considerado conveniente estimar su composición simulando un equilibrio teórico con montmorillonita-Ca.

9.3.1.1 Sulfatos

Los minerales considerados y que pueden estar presentes en el sistema son: yeso, celestina, baritina y alunita.

La composición química de las aguas indica la posible existencia de sulfatos Ba (baritina). En todas las muestras en las que la concentración de bario está por encima de límite de detección, se observa que la baritina se encuentra sobresaturada. La baritina es un mineral que se ha detectado mediante microscopía electrónica. El yeso se encuentra subsaturado en todas las muestras salvo en la muestra del S2-metro 2.5 donde se observa que esta saturada. Aunque no es un mineral detectado al microscopio electrónico, el yeso es otro mineral considerado en el sistema que puede sufrir procesos de disolución/precipitación. A excepción del sondeo 5, la alunita esta sobresaturada en las todas las muestras hasta el metro 9 y subsaturada en las más profundas del sondeo 2. La epsomita y la glauberita siempre se encuentran subsaturadas.

Tabla 38: Índices de Saturación de minerales (EQ3 y WATEQ4F)

Índices de Saturación (IS)		S2- m2.5	S2-m3.2	S4m3.1	S5-m3.5	S2-m4.25	S4-m9	S2-m11	S2- m16.8	S5- m23
Minerales de Sílice										
Gel de sílice	SiO ₂	-0.51	-0.65	-0.25	-0.5	-0.73	-0.8	-0.52	-0.53	
SiO2(a)	SiO ₂	-0.87	-0.98	-0.66	-0.82	-1.05	-1.11	-0.85	-0.87	-0.99
Calcedonia	SiO ₂	0.15	0.03	0.35	0.19	-0.04	-0.09	0.16	0.14	0.02
Cristobalita	SiO ₂	-0.13	-0.25	0.07	-0.09	-0.32	-0.38	-0.12	-0.13	-0.26
Cuarzo	SiO ₂	0.42	0.3	0.62	0.46	0.23	0.17	0.43	0.42	0.29
Silicatos										
Montmor-Ca		5.72	6.81	0.0 (*)	4.48	5.41	5.01	5.28	5.13	2.84
Caolinita	Al ₂ (OH) ₄ SiO ₅	5.66	7.31	-1.8	4.49	6.29	6.87	5.48	5.23	2.95
Ilita		6.68	8.51	-1.83	4.92	6.59	6.66	5.93	5.85	2.86
Feldespat-K	AlKSi ₃ O ₈	3.61	4.29	-0.07	2.59	2.88	2.19	2.88	3.04	1.34
Albita		2.49	3.03	-0.85	1.40	1.91	1.56	2.06	2.13	0.38
ZnSiO3		2.42	3.2	2.72	2.36	2.22	1.53	2.59	2.54	
Ni2SiO4		-0.26	1.52	-0.42	-1.29	-1.90	-3.02			
Carbonatos										
Calcita	CaCO ₃	-0.04	-0.22	0.04	-0.56	-0.48	-1.00	-0.77	-0.36	-0.67
Magnesita	MgCO ₃	-0.41	-0.33	-0.14	-0.64	-0.71	-1.14	-1.1	-0.82	-1.02
Dolomita	CaMg(CO ₃) ₂	-0.37	-0.46	-0.02	-1.2	-1.11	-2.06	-1.79	-1.09	-1.60
Rodocrosita	MnCO ₃	-1.78		-1.78		-1.58				
Smithsonita	ZnCO ₃	-1.89	-1.71	-1.87	-1.67	-1.54	-2.56	-1.91	-1.75	-2.51
Estroncionita	SrCO ₃	-0.02	0.68	-1.22	-0.52	-0.45	-0.85	-0.77	-1.76	-0.70
Witherita	BaCO ₃	0.49		0.41		0.2				
Sulfatos										
Baritina	BaSO ₄	1.09		0.17		0.18				
Celestina	SrSO ₄	-1.03	-1.14	-1.78	-2.59	-2.08	-1.96	-2.48	-2.19	-2.21
Yeso	CaSO ₄	-0.09	-1.07	-0.84	-1.66	-1.14	-1.14	-1.51	-1.14	-1.21
Alunita	(SO ₄) ₂ (OH) ₆ Al ₃ K	0.23	1.57		-3.5	0.7	1.25	-2.3	-2.1	-5.07
Halogenuros										
Halita	ClNa	-4.11	-4.23	-3.9	-4.71	-4.43	-4.75	-4.68	-4.53	-4.73
Fluorita	F ₂ Ca	-1.32	0.03	-2.5	-0.91			-1.68	-1.35	
Minerales de Uranio y Torio										
Torianita	ThO ₂	5.45			4.97	5.05	5.65	4.75		5.16
CaUO4		-0.37		-1.64	-3.13	-2.35	-2.66	-3.08	-1.7	-3.35
Uraninita	UO ₂	-7.8		-13.16	-15.1	-12.9	-11.45	-13.24	-14.09	
Rutherfordina	UO ₂ CO ₃	-3.20		-4.33	-4.66	-3.87	-4.35	-5.33	-4.09	-5.52
Cofinita	USiO ₄	-8.49		-13.55	-15.75		-12.4	-13.01	-14.77	
Schoepita	UO ₂ (OH) ₂	-1.6		-2.85	-3.45	-2.71	-2.84	-3.66	-2.56	-3.94

(*) Al encontrarse la concentración de aluminio por debajo del límite de detección para esta muestra, en el cálculo de especiación se ha considerado que el agua estaba en equilibrio con Montmorillonita-Ca.

9.3.1.2 Carbonatos

Los minerales carbonatados que pueden estar presentes en el sistema son: calcita, magnesita, dolomita, rodocrosita, smithsonita, estroncianita y witherita; de los cuales el más importante es la calcita.

En el sondeo 5 las muestras están subsaturadas con respecto a calcita. En el sondeo 4, la muestra 3.1 esta sobresaturada y la del metro 9 subsaturada. En el sondeo 2, sólo las muestras del metro 3.2 y 16.8 están saturadas y la del metro 2.5 sobresaturada.

En todas las muestras en las que la concentración de bario está por encima de límite de detección, se observa que la witherita esta sobresaturada.

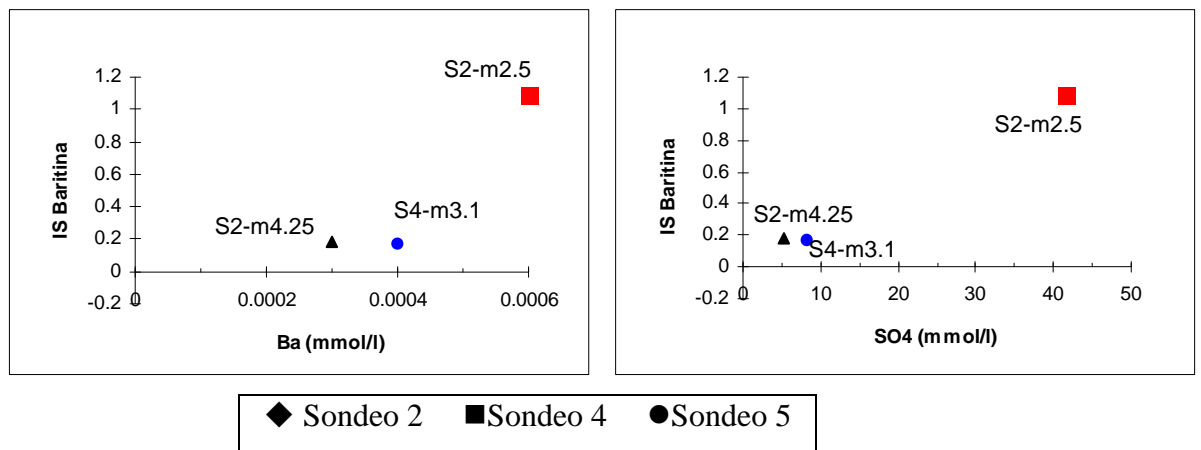


Fig. 28: Índice de saturación de la baritina en función de la concentración de Ba y SO_4^{2-}

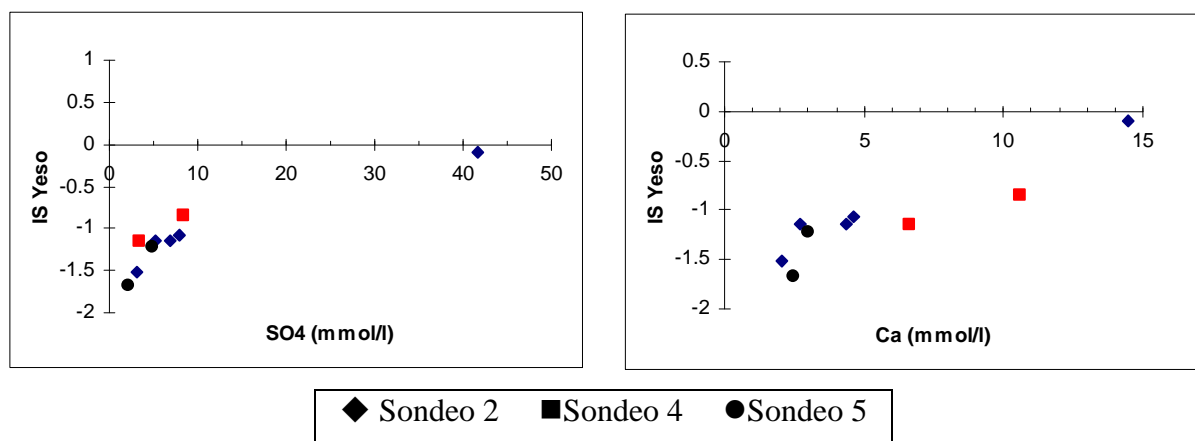


Fig. 29: Índice de saturación del yeso en función de la concentración de SO_4^{2-} y Ca

Con respecto a la magnesita y estroncianita, todas las muestras están cercanas al equilibrio, a excepción de las muestras S2-m3.2 y S4-m4.1 para la magnesita y las muestras S2-m2.5 y S2-m3.2 para la estroncianita, las cuales se encuentran en equilibrio o saturadas. En el caso de la dolomita, las muestras están cercanas al equilibrio y, sólo las muestras S2-m2.5 y S4-m3.1 están en equilibrio o saturadas.

Todas las muestras están subsaturadas con respecto a rodocrosita y smithsonita.

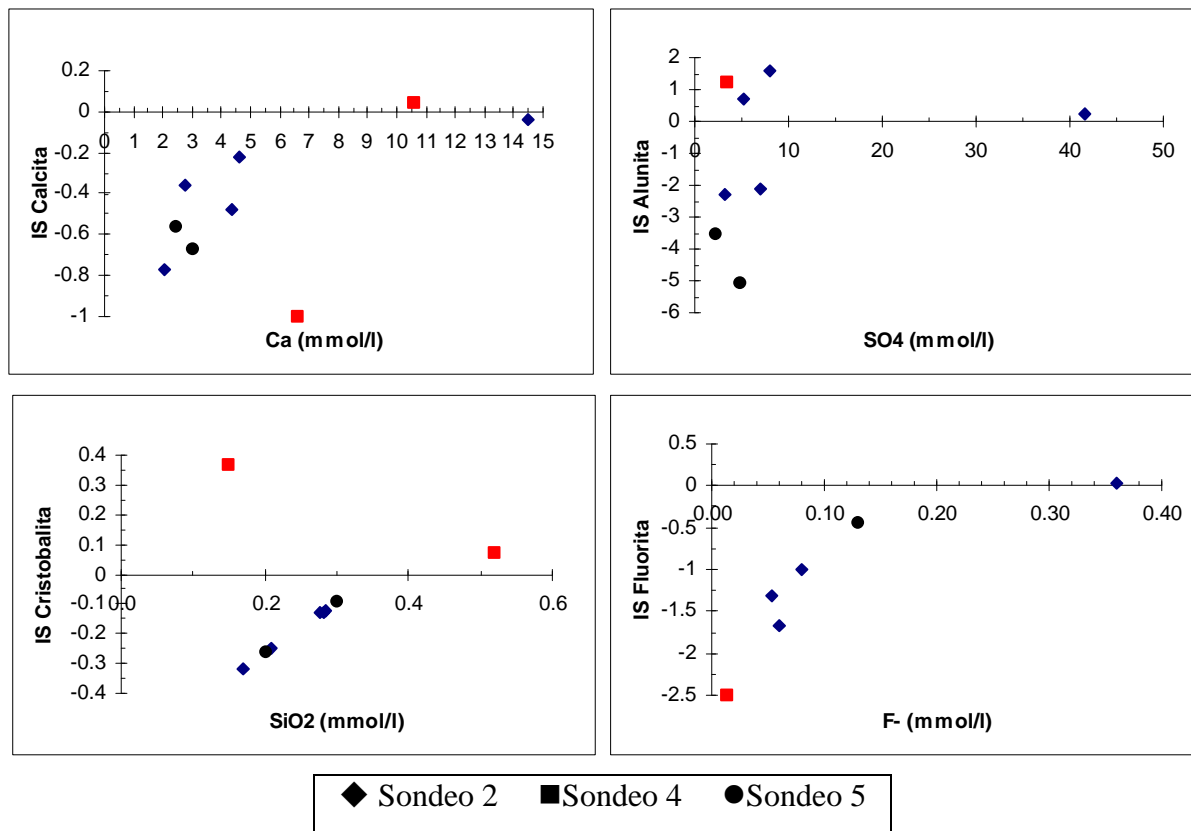


Fig. 30: Índices de saturación de la calcita, alunita, cristobalita y fluorita

9.3.1.3 *Halogenuros*

La halita se encuentra en todas las muestras subsaturada y la fluorita, salvo para la muestra S2-m3.2, está subsaturada.

9.3.1.4 Alumino-Silicatos

La sílice presenta un estado de equilibrio y/o saturación en las fases de sílice pura, minerales como calcedonia y cristobalita; y en estados amorfos, como el gel de sílice y la sílice amorfa. El cuarzo es el mineral que está siempre sobresaturado.

En cuanto a los índices de saturación de los minerales de aluminio (filosilicatos) en las muestras, se encuentra que todas ellas están sobresaturadas con Montmorillonita cálcica (o magnésica), caolinita, ilita, feldespato potásico y albita (Ver Fig. 31).

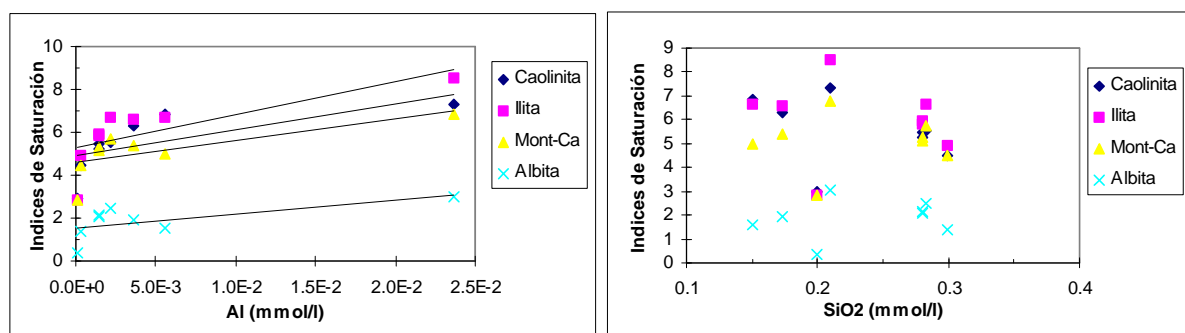


Fig. 31: IS de la caolinita, ilita, montmorillonita-Ca y albita en función de aluminio y sílice

9.3.1.5 Minerales de uranio y torio

Los minerales de uranio considerados son: uraninita, ruterfordina, cofinita, schoepita y CaUO_4 . En todos los sondeos se ha encontrado que estaban en una situación de subsaturación para todas las muestras.

En cuanto a los minerales de torio, la torianita (ThO_2) estaba siempre en un estado de sobresaturación.

9.3.2 Diagramas de estabilidad

Los diagramas de estabilidad permiten ver de una forma gráfica las tendencias evolutivas de un sistema en los distintos campos de estabilidad mineral. El sistema elegido es el de los alumino-silicatos. Se han estudiado distintos diagramas de fases recogidos en la literatura para analizar el equilibrio de las aguas intersticiales encontradas con distintas fases minerales, fundamentalmente montmorillonita e ilita.

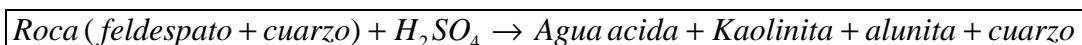
En la Tabla 39, se presentan los valores de las actividades de distintas especies necesarias para representar las aguas intersticiales en los diferentes diagramas de estabilidad.

Tabla 39: Logaritmo de las actividades de distintas especies

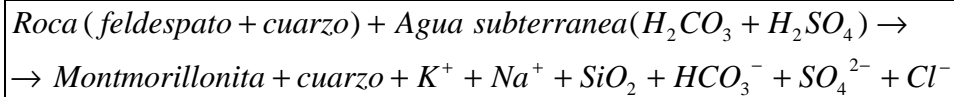
Muestra	$\text{Log } a_{\text{K}^+}/a_{\text{H}^+}$	$\text{Log } a_{\text{Na}^+}/a_{\text{H}^+}$	$\text{Log } a_{\text{Ca}^{2+}}/(a_{\text{H}^+})^2$	$\text{Log } a_{\text{Mg}^{2+}}/(a_{\text{H}^+})^2$	$\text{Log } a_{\text{SiO}_2(\text{aq})}$
S2-M1-m2.5	4.258	6.180	12.3459	12.4235	-3.58
S2-M1-m3.2	4.352	6.134	12.1584	12.4895	-3.70
S2-M2-m4-4.5	3.582	5.652	11.463	11.679	-3.77
S2-M4-m10.6-11	3.590	5.814	11.688	11.804	-3.564
S2-M5-m16.4-17	3.908	6.039	11.964	11.949	-3.584
S4-M1-m3-3.52	3.903	6.167	12.317	12.5866	-3.378
S4-M5-m8.65-9.1	2.731	5.134	11.292	11.602	-3.827
S5-M3-m3.3-3.85	3.735	5.584	11.432	11.796	-3.535
S5-M10-m23	3.6016	5.6818	11.6983	11.7902	-3.7070

• *Diagrama de estabilidad de la gibsita, caolinita, moscovita, feldespatos potásico y montmorillonita en ambiente alcalino.*

En la literatura se recogen diferentes estudios geoquímicos de alteración de rocas mediante aguas termales (Raymahashay, 1968 y Ellis et al, 1964). En el trabajo de Raymahashay, se muestra como rocas riolíticas (Or+Ab+Q) en el Parque Yellowstone son alteradas por aguas de manantiales termales de diferentes composiciones: 1) Aguas ácidas sulfatadas y 2) aguas alcalinas (Na-Cl-HCO₃⁻). Las aguas ácidas alteran la roca (feldespatos Na, K) a una asociación de minerales tales como caolinita, alunita y minerales de sílice (cristobalita y cuarzo), y las composiciones de las aguas se encuentran en el campo de la estabilidad de la alunita:



Las aguas alteran la roca a una beidellita originando aguas finales alcalinas. Las composiciones de las aguas se encuentran en el campo de estabilidad de una fase idealizada de montmorillonita sódica entre 25 y 95 °C.



Considerando nuestro sistema y la composición de las aguas intersticiales, parece más cercana la alteración de las rocas volcánicas del Cabo de Gata según ésta última reacción. Al representar en el diagrama de estabilidad de la montmorillonita-Na de este trabajo (Raymahashay, 1968) la composición de las aguas intersticiales obtenidas, se observa que las aguas intersticiales se encuentran en el campo de estabilidad de la caolinita. El que las aguas intersticiales no se encuentren en el campo de estabilidad de la montmorillonita puede deberse a que la montmorillonita representada es una montmorillonita sódica y no cálcica o magnésica como sería de esperar en nuestro sistema, y la actividad de sodio fijada para el cálculo de este diagrama es inferior a la de nuestro sistema.

- *Diagramas de estabilidad Montmorillonita/ilita*

Garrels (1984) estudió las relaciones de fase en arcillas que presentaban interestratificados esmectita/ilita y representó distintos análisis de aguas de soluciones en contacto con distintas fases de filosilicatos comunes en la mineralogía, incluyendo las montmorillonita/ilita. En el diagrama se representan las relaciones de fase si la montmorillonita y la ilita tuviesen fases discretas, incluyendo las aguas intersticiales obtenidas en el yacimiento de Cortijo de Archidona (Fig. 32). En él se observa que la composición química del agua intersticial no refleja el estado de equilibrio que predicen los datos termodinámicos recogidos en las bases de datos. Las aguas se encuentran en el campo de estabilidad de la ilita y la caolinita y no de la montmorillonita como cabría de esperar.

3) Aja et al (1991) realizaron un estudio de reacciones de ilitización afectadas por la temperatura y la química del agua intersticial en presencia de montmorillonita, ilita, mica y caolinita. En soluciones sobresaturadas en sílice, las reacciones de ilitización proceden a través de la cristalización de fases intermedias con composiciones entre esmectita e ilita. Se han representado las soluciones de agua intersticial en el diagrama de estabilidad del sistema $\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (Fig. 33). Estas soluciones experimentales son consistentes con un equilibrio con respecto a la caolinita, en lugar de montmorillonita. Muchas de ellas se encuentran cercanas al campo de estabilidad de los interestratificados ilita/esmectita.

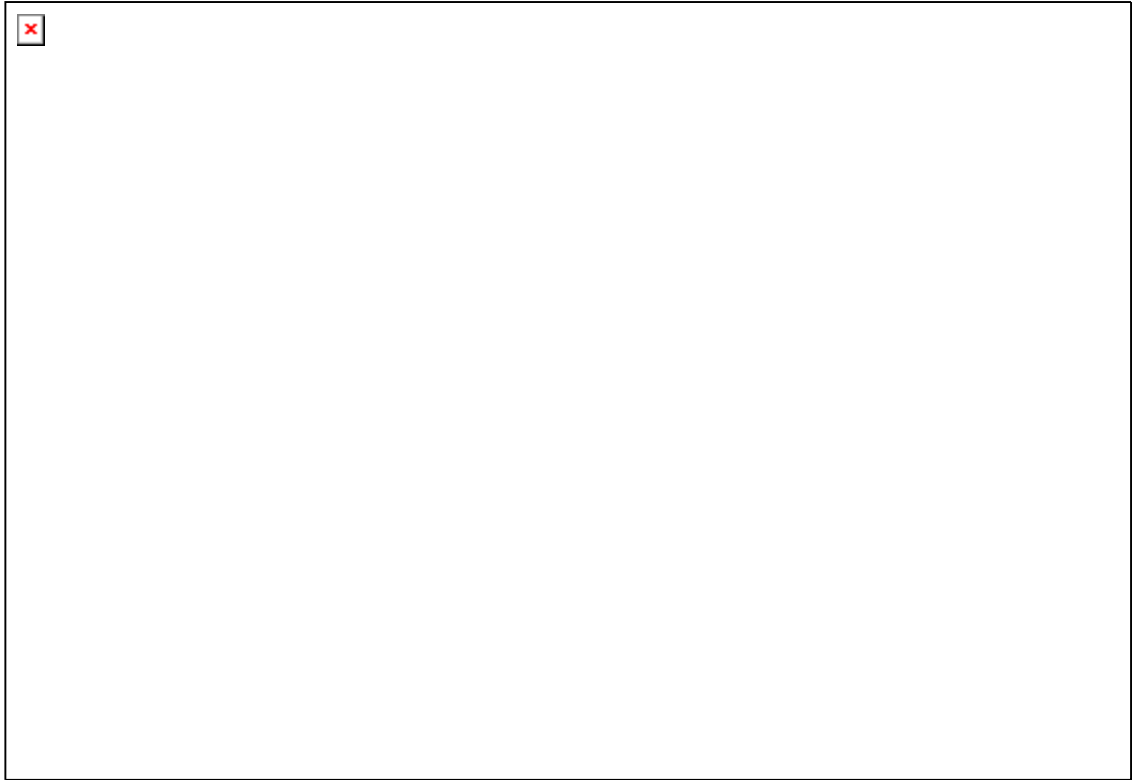


Fig. 32: Diagrama de estabilidad de la illita/montmorillonita como dos fases discretas

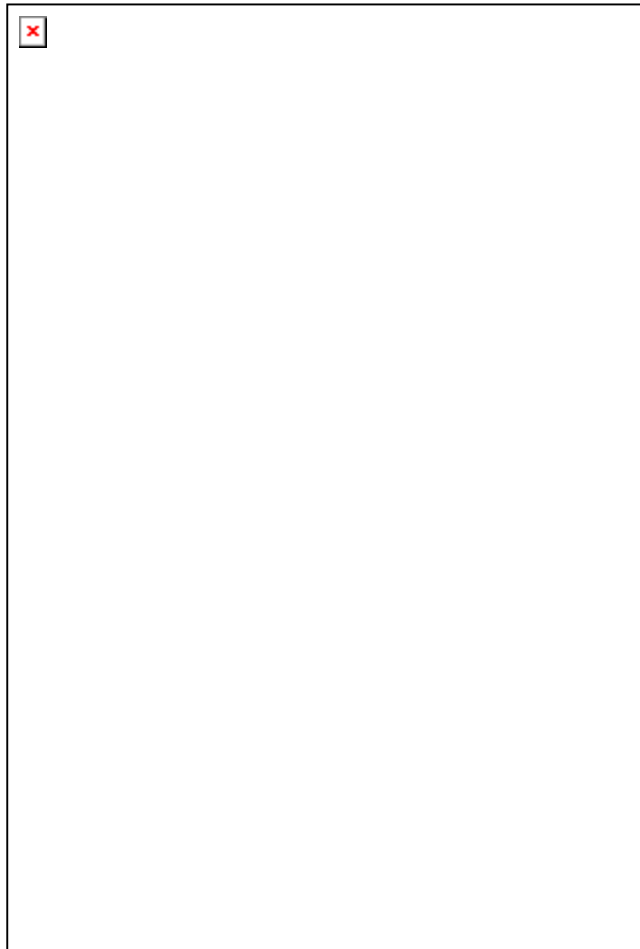
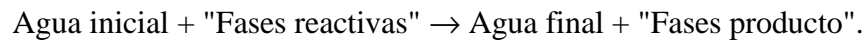


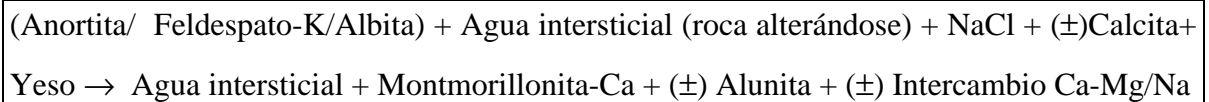
Fig. 33: Diagrama de estabilidad teórico para el sistema $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$

9.4 CÁLCULOS DE BALANCE DE MASA

Mediante el programa NETPATH (Plummer et al., 1994) se ha realizado un balance de masas entre las aguas intersticiales cercanas a la matriz dacítica y las aguas intersticiales pertenecientes a la bentonita. Este sistema representa la alteración de la roca volcánica a bentonita. Los resultados del programa proponen los posibles procesos de disolución y precipitación definidos por la química de las aguas del sistema. Cada modelo se expresa como:



Las ecuaciones de balance de masa para este proceso de alteración corresponden a la forma:



donde, según el modelo que se elija, la calcita puede estar precipitando o disolviéndose; las reacciones de intercambio pueden ser directas o inversas y la alunita puede o no existir en la reacción. También, se ha realizado la simulación teniendo en cuenta factores de dilución en el sistema.

9.5 COMPARACIÓN ENTRE EXTRACTOS ACUOSOS Y AGUAS INTERSTICIALES

Salvo por la concentración de los bicarbonatos, las concentraciones obtenidas en los extractos acuosos reflejan la composición química de las aguas intersticiales: Aguas de tipo Cl-Na en las muestras de bentonita, aguas con alto contenido en sulfatos en muestras cercanas a la matriz dacítica y muestras sulfatadas en muestras en contacto con la matriz dacítica.

9.6 CONCLUSIONES

- Las aguas intersticiales del yacimiento de bentonita son de tipo Cl-Na con una fuerza iónica entre 0.05-0.23 M y un TDS entre 2595-9670 mg/l, aunque varían a SO_4^{2-} -Cl-Na en las zonas cercanas a la matriz dacítica (conglomerados y brechas piroclásticas). Las aguas más salinas son aquellas que contienen mayor concentración de sulfatos (S₂-metro 2.50).
- Las concentraciones de cloruros y la salinidad en las aguas intersticiales reflejan el alcance pasado de la intrusión del agua de mar.
- Los pH son neutros o ligeramente alcalinos, entre 6.9 y 7.5 y varían levemente con la salinidad. El sulfato disuelto es variablemente alto, excediendo de los típicos valores de aguas salinas. El alto contenido puede ser debido a la oxidación de los sulfuros de la formación dacítica alterada. Este alto contenido en sulfatos es de interés debido a aspectos ingenieriles y químicos sobre la valoración de seguridad del almacenamiento.
- La distribución de los cationes alcalinos y alcalinotérreos (Na, K, Ca, Mg) es controlada por las reacciones de intercambio catiónico en la arcilla, y el Ca y Mg pueden estar involucrados en reacciones de precipitación/disolución de los carbonatos.
- Cálculos con el programa de equilibrio químico EQ3/6 indican que algunas aguas están sobresaturadas con respecto a la calcita. Las concentraciones de Sr pueden ser controladas por la coprecipitación con calcita, mientras que las concentraciones de Ba sugieren un control natural por la barita, la cual puede ser un hospedante potencial para el radio, inhibiendo la migración de estos radionucleidos.
- Los potenciales de oxido-reducción obtenidos son oxidantes, aunque las concentraciones de los pares redox, como hierro o manganeso son muy bajas. Así la capacidad redox obtenidas en estas aguas es muy débil o inexistente.
- Se han obtenido datos de interés sobre metales trazas análogos, así como de U, Th y elementos de tierras raras (REE).
- El origen del agua hidrotermal que dio lugar a la alteración de la roca volcánica a arcilla montmorillonítica podría estar en aguas locales meteóricas calentadas por conducción de una roca intrusiva fundida. Dichas aguas penetrarían por la matriz porosa dacítica o por fracturas, aunque la química indica que existe un componente de origen marino (bien por intrusión o por vía agua de lluvia).

- En el yacimiento existen tres tipos de aguas:
 - Aguas neutras cloruradas con una predominancia de sodio, cercano a la saturación con calcita, barita y cristobalita. Dichas aguas son las representativas de las aguas intersticiales de la bentonita.
 - Un agua Mg-Na-Cl, que pertenece a arcilla con un 30-50% de clastos.
 - Aguas sulfatadas-cloruradas-sódica neutras. Dichas aguas ocurren en el contacto o cercanía de la roca volcánica dacítica
- Las aguas reflejan el estado de alteración de las plagioclasas en las aguas intersticiales obtenidas en contacto con la matriz dacítica.
 - Del estudio isotópico se desprende que existen dos familias de aguas intersticiales, unas que siguen la línea de las aguas meteóricas y otra que parece indicar aguas de procedencia más salina o con una “historia” diferente.
 - Por la mineralogía y la química del agua intersticial parece que la alteración a bentonita transcurre por una serie de reacciones intermedias:
 - Primero aparece una asociación de minerales compuestos por ilitas, cloritas y esmectitas
 - Dichos minerales evolucionan a la transformación de interestratificados esmectita/ilita
 - Estos interestratificados evolucionan a esmectitas puras.

10. CONCLUSIONES GENERALES

- El yacimiento de bentonita de Cortijo de Archidona presenta una variedad composicional, tanto mineralógica como hidrogeoquímica.

- El análisis mineralógico de la muestra total indica que las muestras de bentonita del afloramiento del Cortijo de Archidona están compuestas fundamentalmente por filosilicatos y pequeñas cantidades de plagioclasa, cuarzo, cristobalita y calcita.

- El contenido en filosilicatos totales (con excepción de clorita) varía desde 99%, en muestras de bentonita compacta, al 37% en muestras pertenecientes al conglomerado piroclástico. La clorita normalmente es muy escasa y generalmente se da en muestras de brechas piroclásticas. Mediante el microscopio electrónico se ha observado la transformación de biotita en clorita. Este mineral se puede considerar como producto de alteración de los silicatos ferromagnesianos.

- La plagioclasa se encuentra presente en todas las muestras y en contenidos del 29% a trazas. El cuarzo se encuentra en menor proporción, variando de un 16% a contenidos por debajo del límite de detección. Tanto el cuarzo como la plagioclasa son heredados de la roca volcánica.

- La cristobalita es un mineral frecuente en las muestras arcillosas y aparece en contenidos de 29% a trazas. La calcita generalmente está ausente o en bajo contenido, aunque en muestras en contacto con el conglomerado piroclástico alcanza contenidos del 40%.

- La fracción $< 2\mu\text{m}$ está constituida fundamentalmente por esmectita, interstratificados esmectita/ilita, ilita y clorita, en contenidos variables. El mineral predominante es la esmectita presentando un porcentaje de 0-15% de ilita interstratificada. En ocasiones el interstratificado esmectita/ilita es el único filosilicato presente en la fracción arcillosa. Tan sólo en una muestra del sondeo 2, correspondiente a conglomerado piroclástico, se ha observado un mineral interstratificado esmectita/ilita con un alto contenido de ilita interstratificada (55%), presentando además contenidos en ilita y clorita.

- La ilita es ocasional y se presenta en muestras de bentonitas con clastos y conglomerados piroclásticos. La clorita solamente se ha detectado en cuatro muestras asociadas a contenidos altos de ilita y en contacto con conglomerados piroclásticos.

- Hay que destacar la presencia de un mineral a 11.45 \AA en dos muestras del sondeo 2, del grupo sepiolita-paligorskita y que ha sido descrito como un intercrecimiento desordenado

entre sepiolita y attapulgita. También aparece plagioclasa y calcita en algunas muestras en la fracción arcillosa.

- En las muestras estudiadas no se ha detectado ni caolinita ni alunita, productos de una posible solución hidrotermal ácida.

- Por todo ello, se puede decir que la composición mineralógica de las muestras de los sondeos del Cortijo de Archidona es variable, pudiéndose diferenciar tres tipos de materiales: bentonita compacta, bentonita con clastos y conglomerado piroclástico. Este último presenta una composición que podría indicar una etapa de alteración y transformación del material volcánico a bentonita.

- Los valores de la capacidad de cambio de las muestras del yacimiento son típicos de los materiales ricos en esmectita (>100 meq/100g).

- Cuando existe un interstratificado esmectita-ilita la capacidad de cambio total disminuye, y cuando existe una muestra con esmectita con un porcentaje pequeño de ilita parece que la capacidad de cambio de la montmorillonita no se altera.

- Siempre que existe un contenido en calcita en la fracción $<2\mu\text{m}$, el contenido en calcio intercambiable es elevado dando lugar a capacidades de cambio muy altas. Esto es debido a que muestras de material que contienen calcita o yeso si se combinan con un exceso de NH_4OAc , producen altos valores de calcio intercambiable (Thomas, 1982) debido a los procesos de disolución de estos minerales.

- El valor medio de densidad seca inicial para todas las muestras es de 1.60 ± 0.02 g/cm³, y el de la humedad de 7.9 ± 2.1 %, lo que supone un grado de saturación inicial de 31 ± 7 %.

- Los valores de presión de hinchamiento obtenidos no están ligados a la profundidad ni se agrupan por pertenencia a uno u otro sondeo.

- Existe una buena correlación de la presión de hinchamiento con el porcentaje de esmectita (S_m): $\ln P_s = -2.12 + (0.04 \times S_m)$, $r^2 = 0.694$, y, por tanto, con el porcentaje de filosilicatos totales.

- El coeficiente de correlación de la presión de hinchamiento con la capacidad de cambio catiónico, especialmente cuando se elimina la contribución del Ca^{2+} (CCC - Ca) es alto.

- Se observa una tendencia a la disminución de la presión de hinchamiento al aumentar el pH y con el contenido de calcita. Sin embargo, no se ha observado correlación

con las sales solubles e incluso se observan correlaciones positivas, por ejemplo, con el cloruro (coeficiente de correlación=0.31).

- En contra de lo que cabría esperar, la correlación con la superficie específica es negativa y baja.

- Las aguas intersticiales del yacimiento de bentonita son de tipo Cl-Na con una fuerza iónica entre 0.05-0.23 M y un TDS entre 2595-9670 mg/l, aunque varían a SO_4^{2-} -Cl-Na en las zonas cercanas a la matriz dacítica (conglomerados y brechas piroclásticas). Las aguas más salinas son aquellas que contienen mayor concentración de sulfatos (S2-metro 2.50).

- Las concentraciones de cloruros y la salinidad en las aguas intersticiales reflejan el alcance pasado de una posible intrusión del agua de mar.

- Los pH son neutros o ligeramente alcalinos, entre 6.9 y 7.5 y varían levemente con la salinidad. El sulfato disuelto es variablemente alto, excediendo de los típicos valores de aguas salinas. El alto contenido puede ser debido a la oxidación de los sulfuros de la formación dacítica alterada. Este alto contenido en sulfatos es de interés debido a aspectos ingenieriles y químicos sobre la valoración de seguridad del almacenamiento.

- La distribución de los cationes alcalinos y alcalinotérreos (Na, K, Ca, Mg) es controlada por las reacciones de intercambio catiónico en la arcilla, y el Ca y Mg pueden estar involucrados en reacciones de precipitación/disolución de los carbonatos.

- Cálculos con el programa de equilibrio químico EQ3/6 indican que algunas aguas están sobresaturadas con respecto a la calcita. Las concentraciones de Sr pueden ser controladas por la coprecipitación con calcita, mientras que las concentraciones de Ba sugieren un control natural por la barita, la cual puede ser un hospedante potencial para el radio, inhibiendo la migración de estos radionucleidos.

- Los potenciales de oxido-reducción obtenidos son oxidantes, aunque las concentraciones de los pares redox, como hierro o manganeso son muy bajas. Así la capacidad redox obtenidas en estas aguas es muy débil o inexistente.

- Se han obtenido datos de interés sobre metales trazas análogos, así como de U, Th y elementos de tierras raras (REE).

- El origen del agua hidrotermal que dio lugar a la alteración de la roca volcánica a arcilla montmorillonítica podría estar en aguas locales meteóricas calentadas por conducción de una roca intrusiva fundida. Dichas aguas penetrarían por la matriz porosa dacítica o por

fracturas, aunque la química indica que existe un componente de origen marino (bien por intrusión o por vía de agua de lluvia).

- En el yacimiento existen tres tipos de aguas:
 - Aguas neutras cloruradas con una predominancia de sodio, cercano a la saturación con calcita, barita y cristobalita. Dichas aguas son las representativas de las aguas intersticiales de la bentonita.
 - Un agua Mg-Na-Cl, que pertenece a arcilla con un 30-50% de clastos.
 - Aguas sulfatadas-cloruradas-sódica neutras. Dichas aguas ocurren en el contacto o cercanía de la roca volcánica dacítica
- Las aguas reflejan el estado de alteración de las plagioclasas en las aguas intersticiales obtenidas en contacto con la matriz dacítica.
- Del estudio isotópico se desprende que existen dos familias de aguas intersticiales, unas que siguen la línea de las aguas meteóricas y otra que parece indicar aguas de procedencia más salina o con una “historia” diferente.
- Por la mineralogía y la química del agua intersticial parece que la alteración a bentonita transcurre por una serie de reacciones intermedias:
 - Primero aparece una asociación de minerales compuestos por ilitas, cloritas y esmectitas
 - Dichos minerales evolucionan a la transformación de interestratificados esmectita/ilita
 - Estos interestratificados evolucionan a esmectitas puras.

11. AGRADECIMIENTOS

Este programa de investigación se realizó en el marco del Convenio de Asociación CIEMAT-ENRESA (95/105). Agradecemos a L. Pérez del Villar la revisión del documento. Las determinaciones químicas se han realizado en la División de Química Analítica del CIEMAT. El trabajo de laboratorio ha sido realizado por R. Campos, P. Collado, A. E. González, F. Orden, A. Pelayo, J. Aroz, J. M. Durán y J. Cózar. El trabajo de campo ha sido realizado por B. Ruíz y J. Bachiller.

12. BIBLIOGRAFÍA

- Aagaard P. and Helgeson H.C. (1983). Activity/composition relations among silicates and aqueous solutions: II chemical and thermodynamic consequences of ideal mixing of atoms on homological sites in montmorillonites, illites and mixed-layered clays. *Clays Clay Mineral.* 31, 207-217.
- Aja S.U. and Rosenberg P.E. (1992). The thermodynamic status of compositionally-variable clay minerals: A discussion. *Clays and Clay minerals.* Vol. 40, N° 3, 292-299.
- Aja S.U., Rosenberg P.E. and Kittrick J.A. (1991). Illite equilibria in solutions: I. Phase relationships in the system $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ between 25 and 250 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* Vol. 55, pp 1353-1364.
- Arribas A. (1993). Mapa geológico del distrito minero de Rodalquilar, Almería. Edit. Instituto Tecnológico y GeoMinero de España.
- Barahona, E. (1974). Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada. Evolución de algunos ensayos de materias primas. Tesis Doctoral. Universidad de Granada.
- Bath A. H., Ross C.A.M., Entewisle D. C., Cave M. R., Green K.A., Reeder S. and Fry M.B. (1989). Hydrochemistry of porewaters from Lower Lias siltstones and limestones at the Fulbeck site. Fluid Processes Research Group. British Geological Survey. Technical Report WE/89/27. NSS/R171.55 pp.
- Bellón H., Bordet P. y Montenat C. (1983). Chronologie du magmatisme néogène des Cordillères Bétiques (Espagne meridionale). *Bull Soc Geol France* 25: 205-217.
- Bordet P. (1985). Le volcanisme miocène des Sierras de Gata et de Carboneras (Espagne du Sud-Est). *Doc et Trav*, 8.70 pp.
- Brightman M. A., Bath A. H., Cave M. R. and Darling W. G. (1985). Pore fluids from the argillaceous rocks of the Harwell region. Fluid Processes Research Group. British Geological Survey. FLPV 85-6. 77 pp.
- Caballero E., Reyes E., Delgado A., Huertas F. and Linares J. (1992). The formation of bentonite: mass balance effects. *Appl. Clay Sci.*, 6, 265-276.
- Caballero E., Reyes E., Linares J. y Huertas F. (1985). Hydrothermal Solutions Related to Bentonite Genesis, Cabo de Gata Region, Almeria, SE Spain. *Miner. Petrogr. Acta.* Vol 29-A, pp. 187-196.

- Caballero E., Fernández Porto M.J., Linares J., Huertas F. and Reyes E. (1983). Las bentonitas de la Serrata de Níjar (Almería); Mineralogía, geoquímica y mineralogénesis. *Estud. Geol.* 39: 121-140.
- Caballero E. (1982). Composición química y mineralógica de las bentonitas de la Serrata de Níjar (Almería). Tesis Lic. pp.198.
- Cave M.R., Reeder S., Entwisle D.C., Blackwell P.A., Trick J.K., Wragg J. and Vickers B.P. (1996). Chemical characterization of squeezed pore-waters and aqueous leachates from Opalinus Clay Core Material from the Mt. Terri Tunnel, Switzerland. Mt Terri Project. British Geological Survey Technical Report WI/96/12C. Nagra Technical Report 96-16. 26 pp.
- Chillingarian G.V. and Riecke H.H. (1968). Data on consolidation of fine grained sediments. *J. Sed. Pet.* 33, 919-930.
- Clayton R. N. and Mayeda T. K. (1963). The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 2547-2554.
- Coleman M. L., Shepherd T. J., Rouse J. E. and Moore G. R. (1982). Reduction of water with zinc for hydrogen isotope analysis. *Anal. Chem.* 54, 993-995.
- Coplen T.B. and Hanshaw B.B. (1973). Ultrafiltration by a compacted clay.-I. Oxygen and hydrogen isotopic fractionation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37, 2295-2310.
- Craig H. (1961). Isotopic variations in meteoric waters. *Science* 133: 1702-1703
- Cuevas J., Villar M.V., Fernández A.M, Gómez P. and Martín P.L. (1997). Pore waters extracted from compacted bentonite subjected to simultaneous heating and hydration. *Applied Geochemistry*, Vol 12, pp. 473-481.
- Cuevas J., Leguey S. y Medina J.A. (1986). The formation of chert, jasper and quartz rocks from hydrothermal alteration and weathering of volcanic rocks in Rodalquilar (Almería, SE of Spain). In: *Proc. Int. Meeting Geochemistry Earth Surface and Processes Mineral formation*. R. Rodríguez-Clemente y Y. Tardy (eds). 849-861. CSIC-CNRS. Madrid
- Delgado A. and Reyes E. (1996). Oxygen and hydrogen isotope compositions in clay minerals: a potential single-mineral geothermometer. *Geochim. et. Cosmochim. Acta*, Vol 60, No. 21, pp. 4285-4289.

- Delgado A. and Reyes E. (1995). Isotopic study of the alteration of volcanic rock to bentonite. Cortijo de Archidona deposit (Almeria, Spain). In: EUROCLAY-95. Clay and Clay materials Science, pp. 351-352.
- Delgado A., Caballero E. y Reyes E. (1993). Bentonite deposits at Cabo de Gata (Almeria, Spain). Second Biennial SGA meeting. Granada (Spain). 9-15 September. Field Trip Guide Book, pp. 81-100.
- Delgado A., Bustillo M^a A. y Reyes E. (1993). Depósitos silíceos hidrotermales asociados con bentonitas de la región volcánica de Cabo de Gata: tipología y estudio isotópico. Revista del Instituto español de Oceanografía, Vol 18, pp. 51-62.
- Delgado A. and Reyes E. (1993). Isotopic study of the diagenetic and hydrothermal origins of the bentonite deposits at Los Escullos (Almeria, Spain). Current Research in Geology Applied to Ore Gervilla. Fenoll Hach-Alí, Torres-Ruiz & Gervilla (eds.). ISBN 84-338-1772-8.
- Di Batistini G., Toscani L., Laccarinos S. y Villa I.M. (1987). K/Ar ages and the geological setting of calc-alkaline volcanic rocks from Sierra de Gata, SE Spain. N. Jb. Miner. Mh. 24, 369-383.
- Eberl D.D. and Hower J. (1977). The hydrothermal transformation of sodium and potassium smectite into mixed-layer clay. Clays and Clay Miner. 25, 215-228.
- Ellis A.J. and Mahon W.A.J. (1964). Natural hydrothermal systems and experimental hot-water/rock interactions. Geochimica et Cosmochimica Acta. Vol 28, pp. 1323-1357.
- Engelhardt W.V. and Gaida K.H. (1963). Concentration changes of pore solutions during the compactation of clay sediments. J. Sed. Pet. 33, 919-930.
- ENRESA (1996). Estudios de análogos y sistemas naturales, fenómenos de migración y transporte y procesos en barreras. Proyecto BARRA. Dto. de Emplazamientos.
- Entwisle D.C. and Reeder S. (1993). New apparatus for pore fluid extraction from mudrocks for geochemical analysis. In: Geochemistry of Clay-Pore Fluid Interactions. Chapter fifteen, 365-388. Manning D.A.C., Hall P. L. and Hughes C.R. (eds). Chapman&Hall.
- Entwisle D.C., Reeder S., Bath A.H. and Ross C.A. (1989). Techniques for the characterization of solutes in drillcore from mudrocks. Natural Environment Research Council. Fluid Processes Research Group. British Geological Survey. Report Number WE/89/29C.

- Fernández A.M. y Cuevas J. (1997). Estudio de las aguas intersticiales de bentonitas españolas de referencia. Informe Técnico CIEMAT/IMA/54A40/1/97. Proyecto BARRA.
- Fernández A.M., Cuevas J. y Martín P.L. (1996). Equipo para la extracción y determinación de parámetros químicos en aguas intersticiales de bentonitas obtenidas por compactación. Informe Técnico CIEMAT/IMA/54A40/5/96. Proyecto BARRA.
- Fernández Soler J.M. (1992). El volcanismo calco-alcalino de Cabo de Gata (Almería). Tesis Doctoral. Universidad de Granada. 243 pp.
- Fernández Soler J.M. y Muñoz M. (1988). Algunos modelos de facies en el volcanismo de Cabo de Gata: importancia de las emisiones "multi-vent" en una zona calco-alcalina. En: Simposios II. Congreso Geol. España. Granada., 397-404.
- Fontanive A., Gragnani R., Mignuzzi C. and Spat G. (1993). Chemical composition of pore waters in Italian Plio-Pleistocene clayey formations. In: Geochemistry of Clay-Pore Fluid Interactions. Chapter sixteen, 389-410. Manning D.A.C., Hall P. L. and Hughes C.R. (eds). Chapman&Hall.
- Friedman I. (1953). Deuterium content of natural water and other substances. Geochim. Cosmochim. Acta 4, 89-103.
- Fuster J.M., Aguilar M.J. y García A. (1965). Las sucesiones volcánicas en la zona del Pozo de los Frailes, dentro del volcanismo cenozoico del Cabo de Gata (Almería). Estud. Geol. 21, 199-222.
- Garrels R.M. (1984). Montmorillonite/Illite stability diagrams. Clay and Clay Minerals, Vol 32, Nº 3, 161-166.
- Garrels R.M. and MacKenzie F.T. 1967. Origin of the chemical composition of some springs and lakes. In: Equilibrium concepts in Natural Water Systems. American Chemical Society, Washington D.C. pp. 222-242.
- Gat J.R. and Carmi (1970). Evolution of the isotopic composition of atmospheric waters in the Mediterranean Sea Area. Journal of Geophysical Research 75: 3039-48.
- Hall P.L., Astill D.M. and McConnell J.D.C. (1986). Thermodynamic and structural aspects of the dehydration of smectites in sedimentary rocks. Clay Minerals 21, 633-648.
- Hanor Jeffrey S. (1987). Origin and migration of subsurface sedimentary brines. Lecture Notes for Short Course Nº. 21. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists.

- Harder H. (1972). The role of magnesium in the formation of smectite mineral. *Chem. Geol.* 10, 31-39.
- Helgeson H. C., Garrels R.M. and Mckenzie F.J. (1969). Evaluation of irreversible reaction in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions-II. Applications. *Geochim. Cosmochim. Acta* 24, 33, 455-481.
- Hem J.D. 1992. Study and Interpretation of the chemical characteristics of natural waters. U.S. Geol.Surv. Water-supply Pap. 2254.
- Hounslow A. W. (1995). *Water Quality Data*. CRC Press. 397 pp.
- IGME (Instituto Geográfico y Minero de España) (1980). Mapa Geológico de España. Síntesis de la Cartografía existente. Hoja 84-85, Almeria-Garrucha. Escala 1:200000.
- IGME (Instituto Geográfico y Minero de España) (1983). Mapa Geológico de España. Hoja 1.046. 24-43, Carboneras. Escala 1:50000.
- IGN (Instituto Geográfico Nacional) (1985). Mapa Topográfico Nacional de España. Hoja Fernán Pérez 1046-III. Escala 1:25000.
- JIMÉNEZ SALAS, J.A. & JUSTO ALPAÑÉS, J.L. de(1971): *Geotecnia y Cimientos*. Vol. I. *Ed. Rueda*. 422 pp.
- Junta de Andalucía. (1988). Mapa Fisiográfico del Litoral de Andalucía. Serie Mediterránea. 1:50000. M.F. 14: Cabo de Gata-Carboneras. M.F.15: Carboneras-Pulpí. Ed. Servicio de Publicaciones y B.O.J.A. pp. 70.
- Kharaka Y.K. and Berry A.F. (1973). Simultaneous flow of water and solutes through geological membranes.- I. Experimental investigation. *Geochim. Cosmoch. Acta*, 37, 2577-2603.
- Kriukow P.A. and Komarova N.A. (1956). Studies on the interstitial waters of soils, muds and rocks. *Mezhdunarodnomu Kongres su pochvovedov 2nd Komissiya, Doklady VI, Moscow* 151-184.
- Leone G., Reyes E., Cortecchi G., Pochini A. and Linares J. (1983). Genesis of bentonites from Cabo de Gata, Almería, Spain: A stable isotope study. *Clay Minerals* 18, 227-238.
- Linares J., Huertas F., Reyes E., Caballero E. y C. Jimenez de Cisneros. (1995). Alteraciones hidrotermales en Cabo de Gata (Almería) como Análogos Naturales del Campo Próximo. Estación experimental del Zaidín. CSIC. Granada. 55 pp.

- Linares J. (1993). Investigación de bentonitas como materiales de sellado para almacenamiento de residuos radiactivos de alta actividad. ENRESA. Publicación Técnica Nº 1/93.
- Linares J. (1987). Chemical evolutions related to the genesis of hydrothermal smectites. Almeria, SE Spain. In: *Geochemistry and Mineral Formation in the Earth Surface*. R. Rodriguez and Y. Tardy, eds. CSIC-CNRS. Madrid, 567-584.
- Linares J. (1985). The process of bentonite formation in Cabo de Gata. Almeria. Spain. *Miner. Petrographica Acta*, 29A:17-33.
- Linares J., Huertas F., Lachica M. and Reyes E. (1972). Geochemistry of trace elements during the genesis of coloured bentonites. *Int. Clay Conf. Madrid, CSIC*, 351-360.
- Lofgren G. (1970). Experimental devitrification rate of rhyolite glass. *Geol. Soc. Amer. Bull*, 81, 533-560.
- López R. J. y Rodríguez B.E. (1980). La región volcánica neógena del sureste de España. *Estd. Geol.* 36: 5-63.
- Manheim F. T. (1974). Comparative studies on extraction of sediment interstitial waters: Discussion and comment on the current state of interstitial water studies. *Clays and Clay Miner.* 22, 337-343.
- Martín Vivaldi J.L., Sierra J. y Leal J. (1971). Some aspects for the mineralization and wall-rock alteration in the Rodalquilar foldfield. SE Spain. *Soc. Mining. Geol. Japan Spec. Issue 2*, 145-152.
- Martín Vivaldi J. L. and Linares J. (1969). Las bentonitas del Cabo de Gata. III. Consideraciones sobre la mineralogía y génesis de los yacimientos estudiados. *Bol. Geol. Min.*, 80, 74-80.
- Martín Vivaldi J. L. and Linares J. (1962). A random Intergrowth of sepiolita and attapulgite. *Clays Clay Min.* 9: 592-602.
- Martín Vivaldi J. L., Cano S. and Fontbote J.M. (1956). The bentonites from the volcanic region of Cabo de Gata, Almería. *Clays Clay Min.* 9: 327-357.
- May H.M., Hinniburgh D.G., Helmke P.A. and Jackson M.L. (1986). Aqueous dissolution, solubilities and thermodynamic stabilities of common aluminosilicate clay minerals: Kaolinite and smectites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 50, pp. 1667-1677.
- Moore D.M. and Reynolds R.C. (1989): *X-Ray Difracción and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford University Press.
- Northrup Z. (1918). The true soil solution. *Science*, 47, 638-639.

- Peters C.A., Yang I.C., Higgins J.D. and Burger P.A. (1992). A preliminary study of the chemistry of pore water extracted from tuff by one-dimensional compression. *Water-Rock Interaction*. Kharaka & Maest (eds). Balkema, Rotterdam.
- Plata A: (1994). Composición isotópica de las precipitaciones y agua subterráneas de la Península ibérica. CEDEX.
- Plummer L.N., Prestemon E.C. and Parkhurst D.L. (1994). An interactive code (NETPATH) for modeling net geochemical reactions along a flow path. Version 2.0. U.S. Geological Survey. Water-Resources Investigations Report 94-4169.
- Raymahashay B. C. (1968). A geochemical study of rock alteration by hot springs in the Paint Pot Hill area, Yellowstone Park. *Geochemimica et Cosmochimica Acta*. Vol 32, pp. 499-522.
- Reyes E., Caballero E., Huertas F. and Linares J. (1987). Bentonite deposits from Cabo de Gata region, Almeria, Spain. *Field Book Guide*. Euroclay-87. Excursion A:9-32.
- Reyes E. (1977). Mineralogía y geoquímica de las bentonitas de la zona norte de Cabo de Gata (Almería). Ph. D. diss. Univ. Granada. pp 650.
- Reyes E., Huertas F. y Linares J. (1978). Bentonitas de Andalucía (España): yacimientos hidrotermales del norte de Rodalquilar (Almería). En: I Congreso Int. Bentoniti I: 125-147.
- Reyes E., Huertas F. and Linares J. (1974). Alteraciones de tobas volcánicas a montmorillonita en el sector de Las Negras. Almería. *Estud Geol*. 30, 327-336.
- Rivas P., Villar M.V., Martín P., Pérez del Villar L., De la Cruz B., Cózar J., Dardaine M. and Lajudie A. (1993). Caracterización y validación industrial de materiales arcillosos como barrera de ingeniería. . *Publicación Técnica de Enresa 05/93*.
- Rodríguez A.F. y Manzano A.M. (1988). Extracción de la solución intersticial en muestras de terreno poco permeable. En: *Agua subterráneas. Instrumentación, medida y toma de muestras*. 358-378. Prensa XXI, S.A.
- Ruíz B. (1996): Marco geológico y estratigrafía de sondeos en el yacimiento de bentonita "La Serrata". Informe Técnico CIEMAT/IMA/54A40/2/96.
- Saavedra J. L. (1966). Microfacies de los sedimentos intercalados en las formaciones volcánicas del Cabo de Gata (Almería). *Notas Comun Inst Geol Min Esp* 86, 41-74.
- Sass B.M., Rosenberg P.E. and Kittrick J.A. (1987). The stability of illite/smectite during diagenesis: An experimental study. *Geochemical et Cosmochimica Acta*. Vol. 51, pp. 2103-2115.

- Schultz, L.G. (1964). Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-Ray and chemical data for the Pierre Shale. Geological Survey of U.S.A. Professional Paper 591-C, C1-C31.
- Terrer A. (1974). Estudio geoquímico de las alteraciones de rocas volcánicas en el sector de la Mesa de Roldán, Cabo de Gata. Ph. D. diss. Univ. Granada. 217 pp.
- Thomas G. W. (1982). Exchange Cations. In: Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Properties- Agronomy Monograph nº 9 (2nd Edition). ASA-SSSA, 677. WI 53711. USA.
- Villar M. V., Lloret A., Linares J. y Pérez A. (1997): Full-Scale Engineered Barriers Experiment in Crystalline Host Rock (FEBEX Project). Bentonita (Origen, propiedades y fabricación de bloques). Informe interno 70-IMA-M-3-3.
- Villar M. V., Pelayo M. y Fernández A.M. (1996): Sondeos cortijo de archidona. Análisis mineralógico y geoquímico preliminar. Informe Técnico CIEMAT/IMA 54A40/7/97.

ANEXO

Diagramas de Difracción de Rayos-X

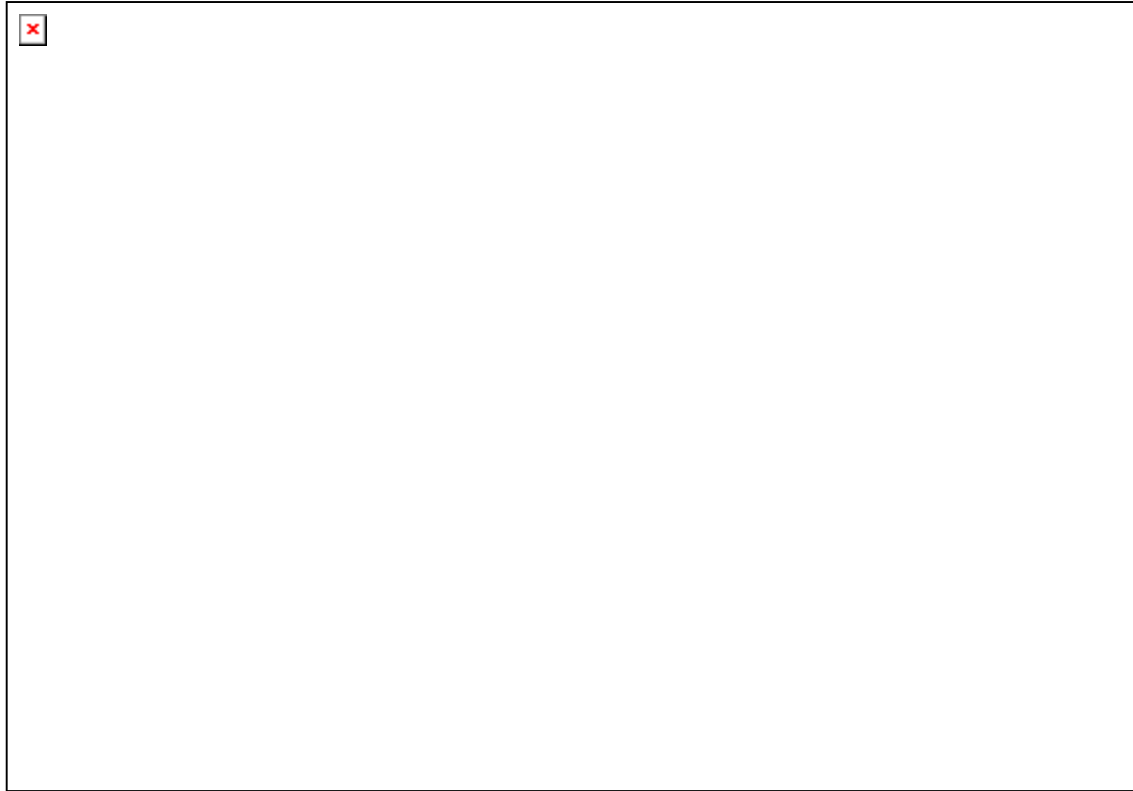


Ilustración 1. DRX de la fracción total de la muestra del Sondeo 1, metro 1.10

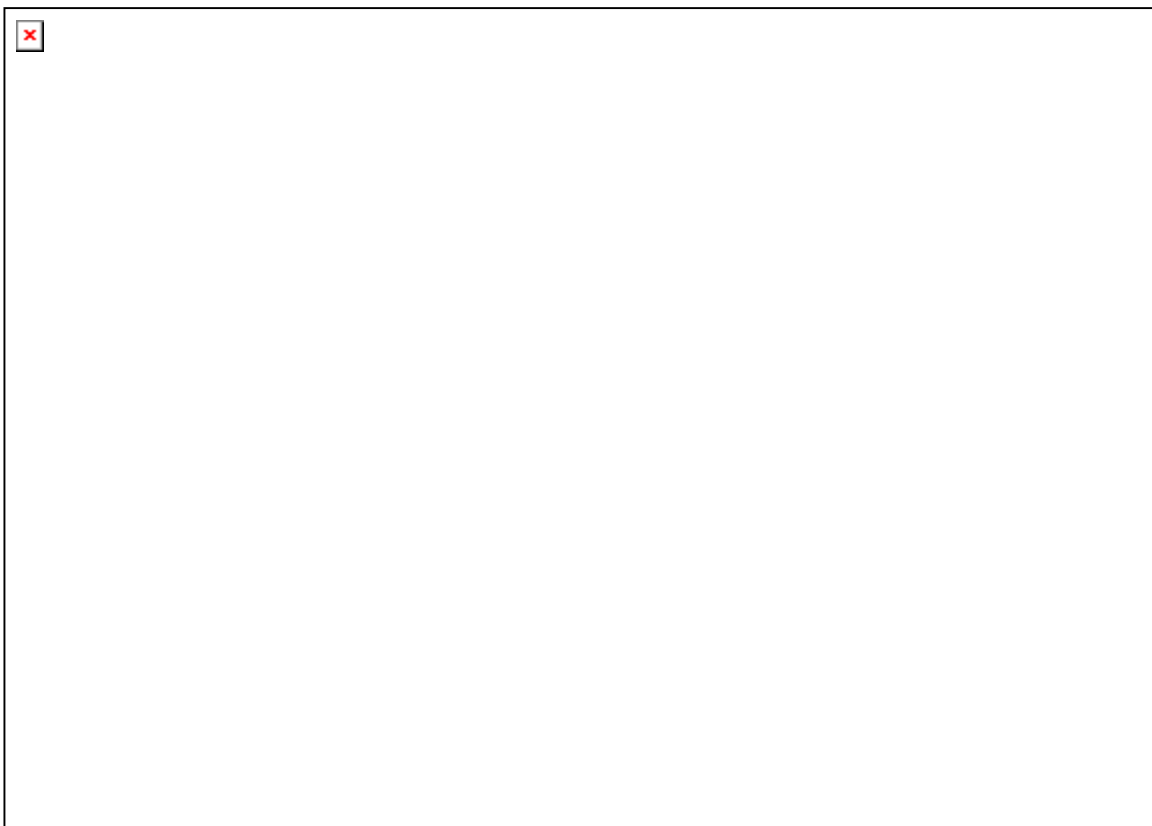


Ilustración 2. DRX de la fracción total de la muestra del Sondeo 1, metro 5.20

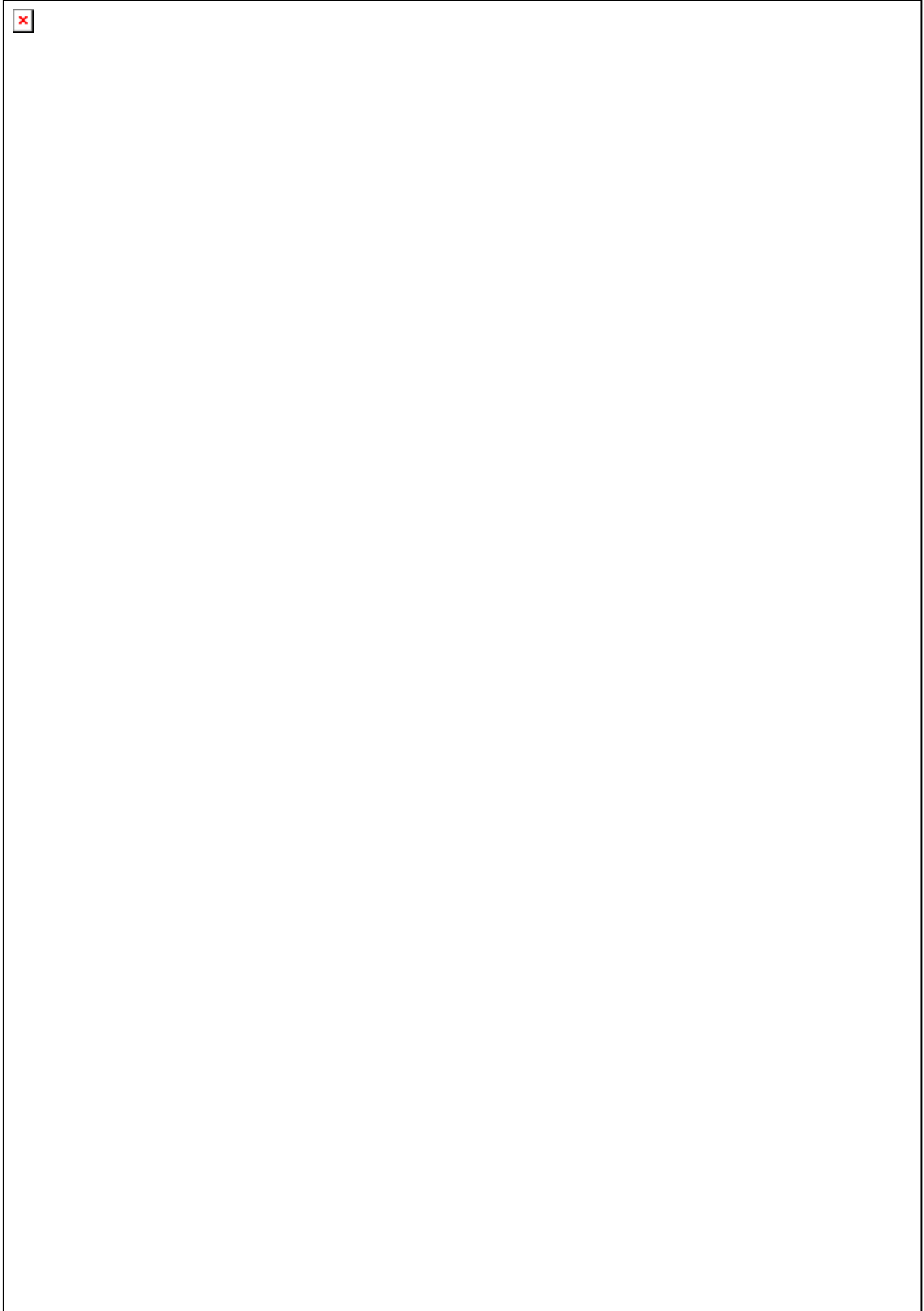


Ilustración 3. DRX de la fracción < 2 mm de la muestra del Sondeo 1, metro 1.10



Ilustración 4. DRX de la fracción total de la muestra del Sondeo 1, metro 12.70

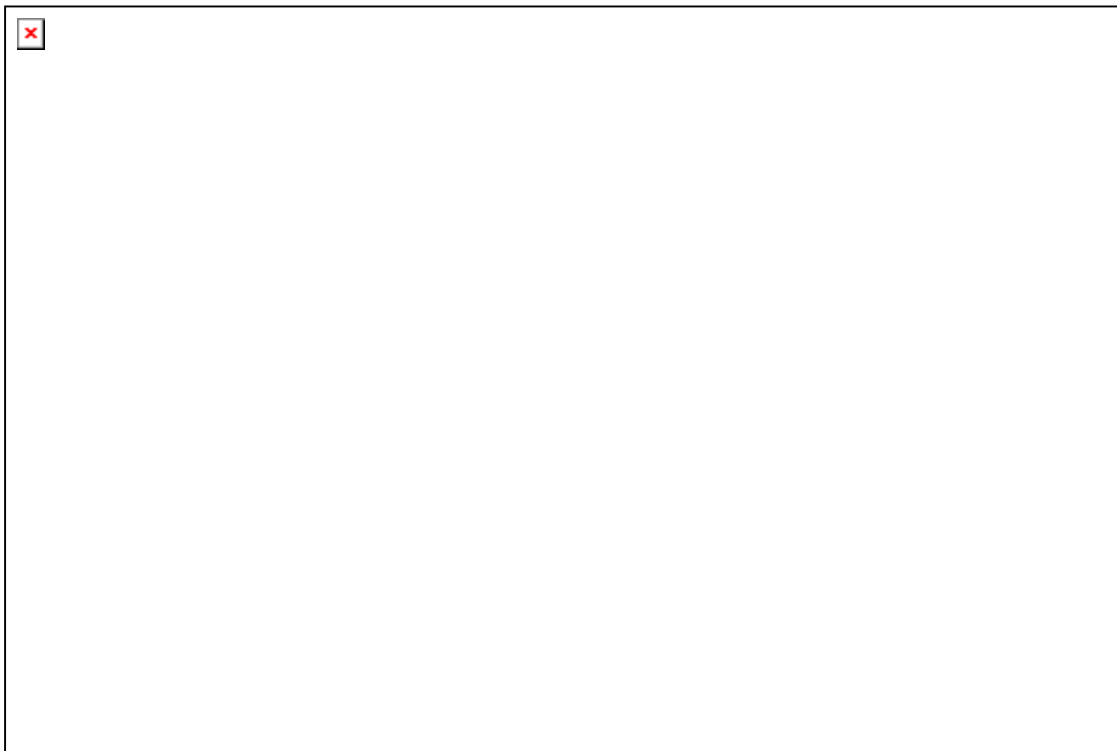


Ilustración 5. DRX de la fracción total de la muestra del Sondeo 2, metro 2.5

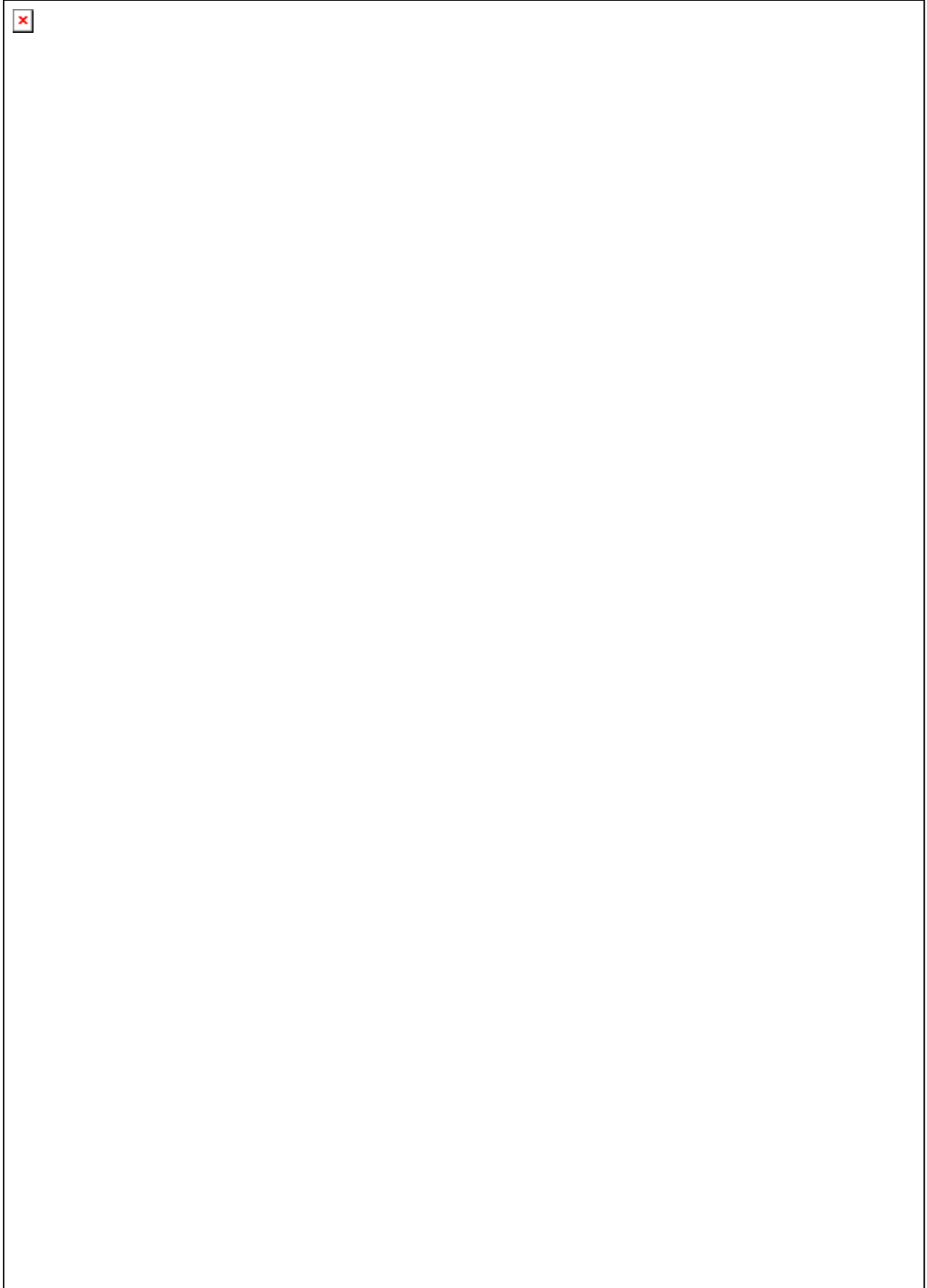


Ilustración 6. DRX de la fracción < 2 mm de la muestra del Sondeo 1, metro 12.70

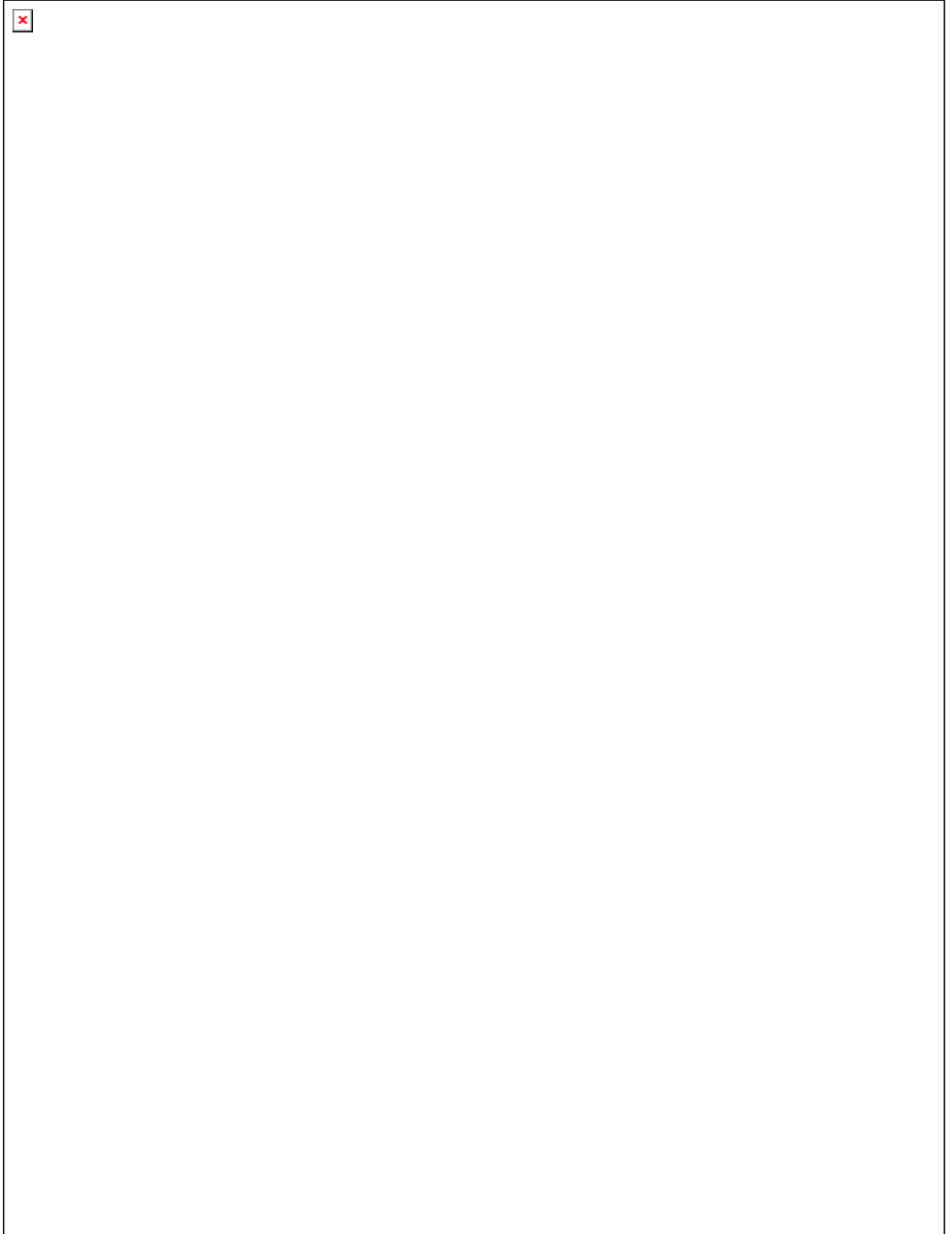


Ilustración 7. DRX de la fracción < 2 mm de la muestra del Sondeo 2, metro 2.50

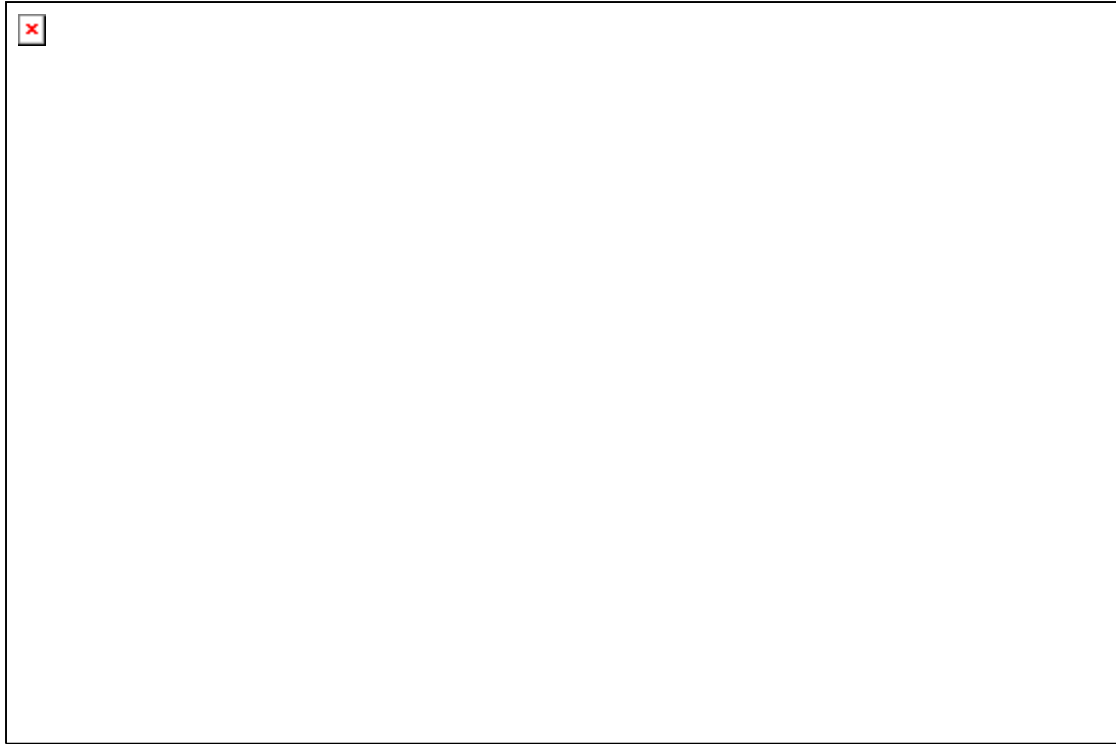


Ilustración 8. DRX de la fracción total de la muestra del Sondeo 2, metro 3.20

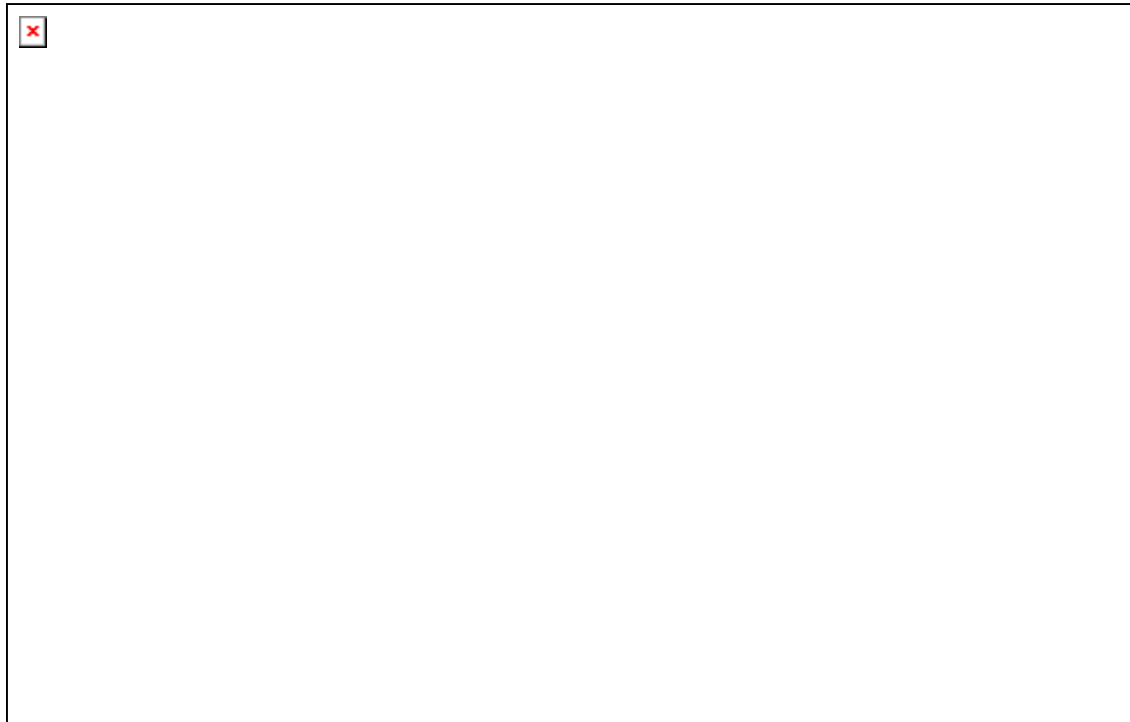


Ilustración 9. DRX de la fracción total de la muestra del Sondeo 2, metro 4.4

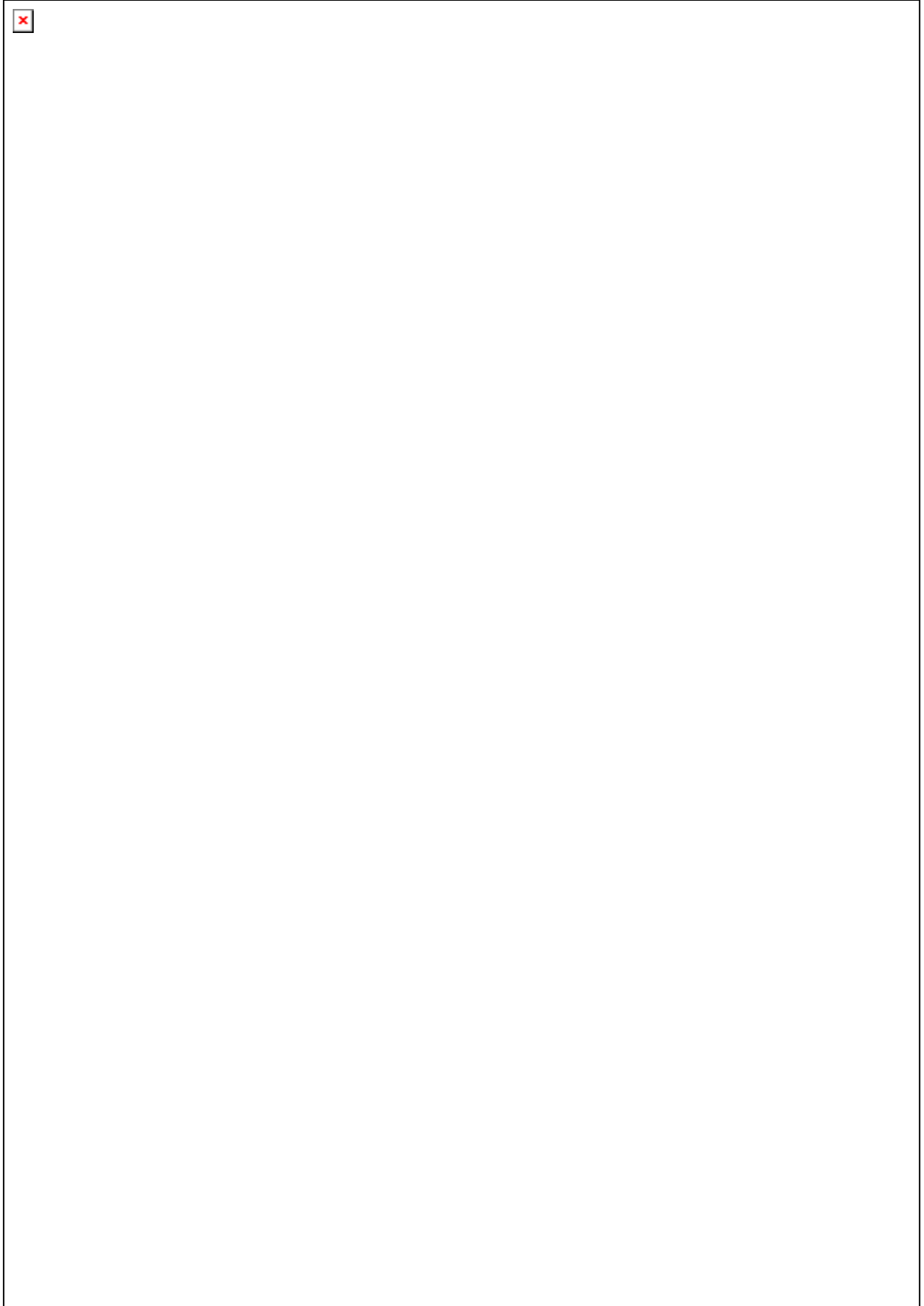


Ilustración 10. DRX de la fracción < 2 mm de la muestra del Sondeo 2, metro 3.20

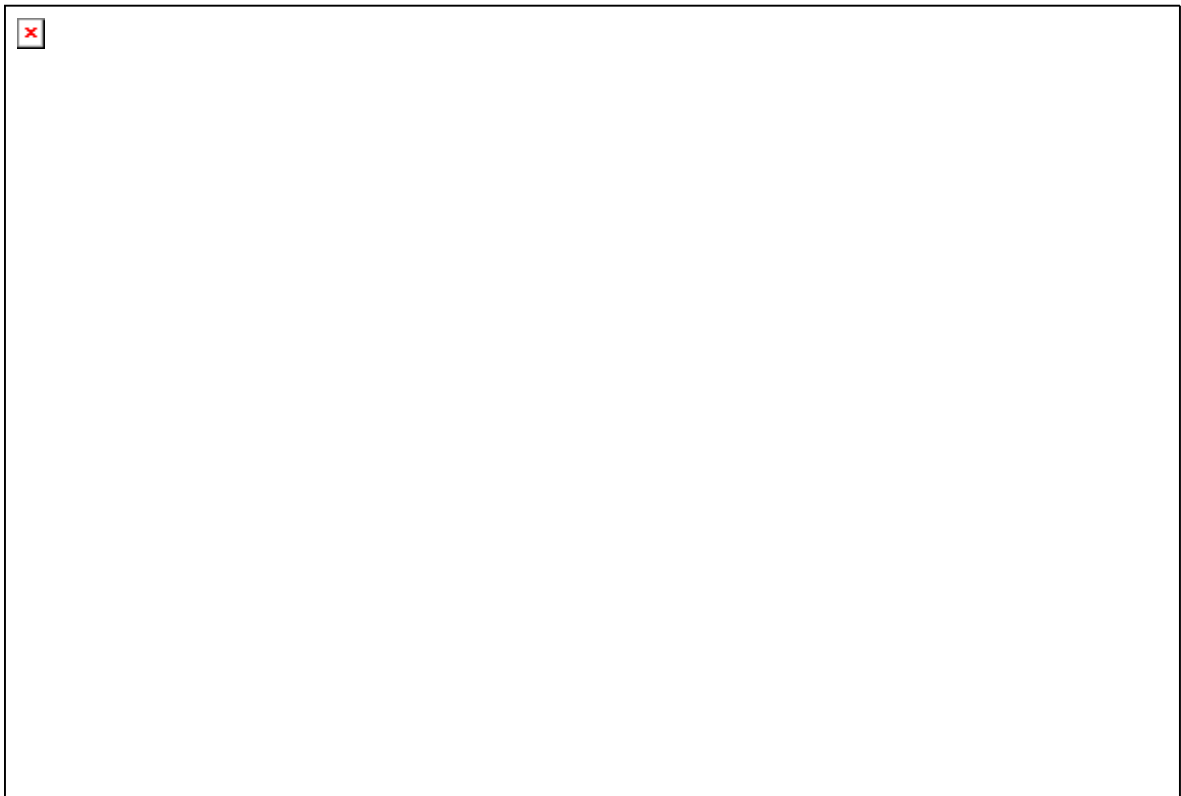


Ilustración 11. DRX de la fracción total de la muestra del Sondeo 2, metro 5.70

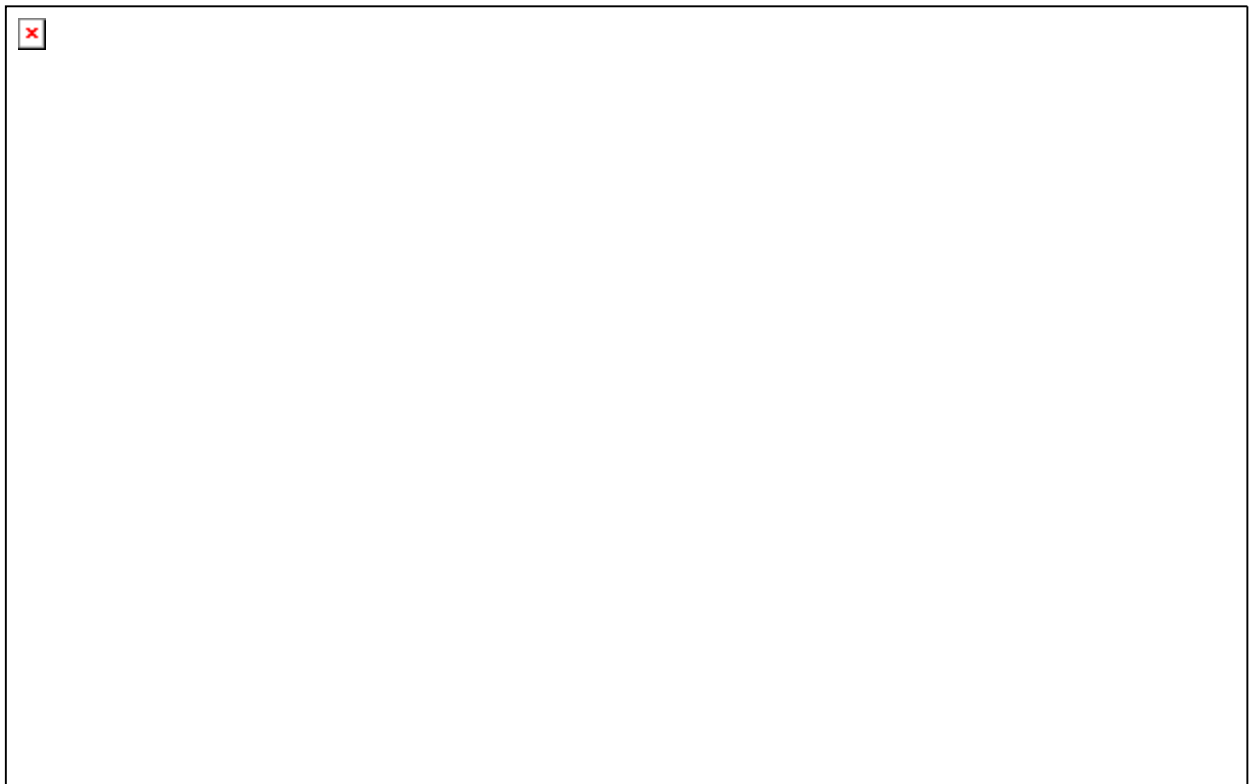


Ilustración 12. DRX de la fracción total de la muestra del Sondeo 2, metro 16.40

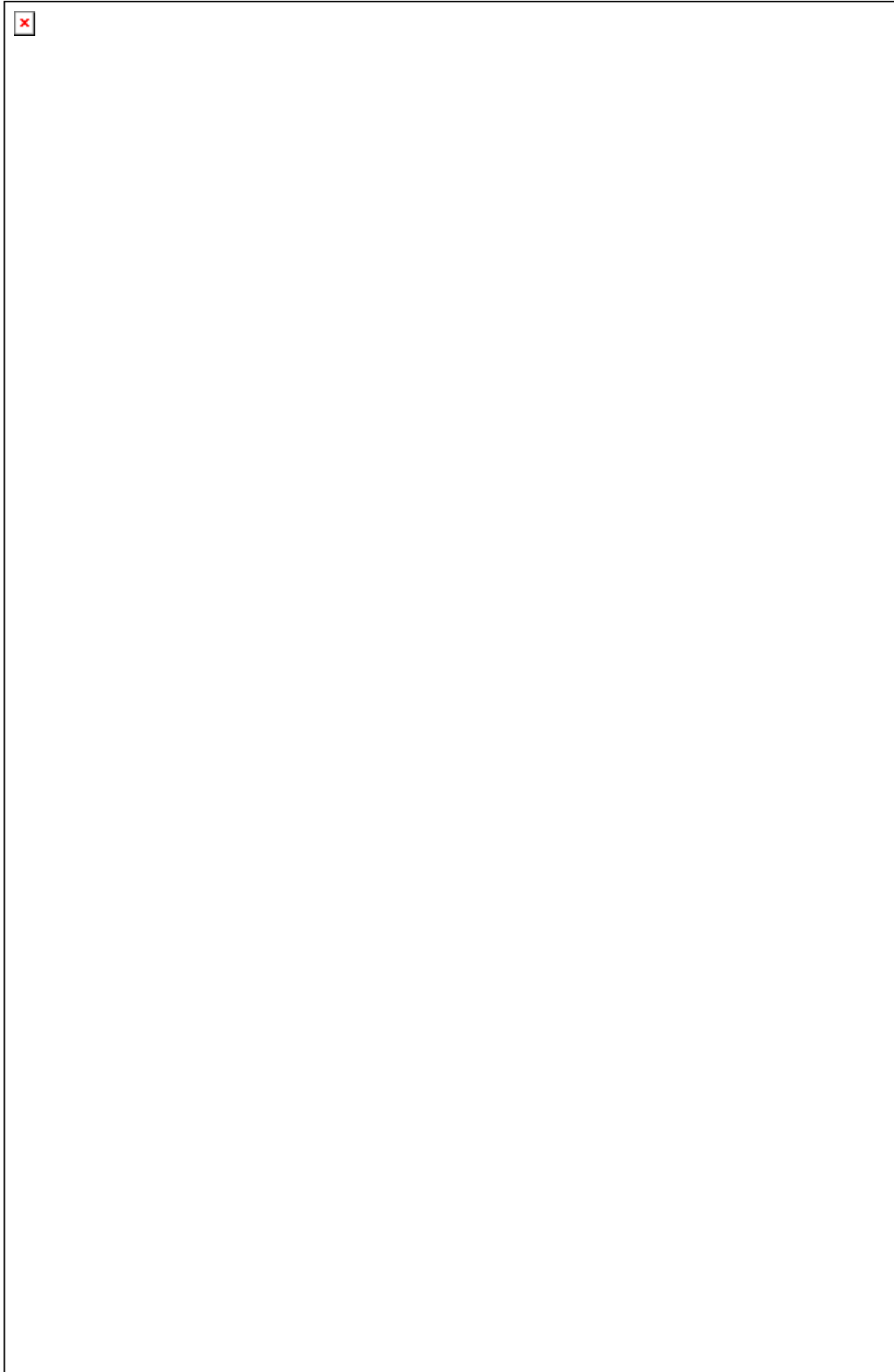


Ilustración 13. DRX de la fracción < 2 mm de la muestra del Sondeo 2, metro 16.40

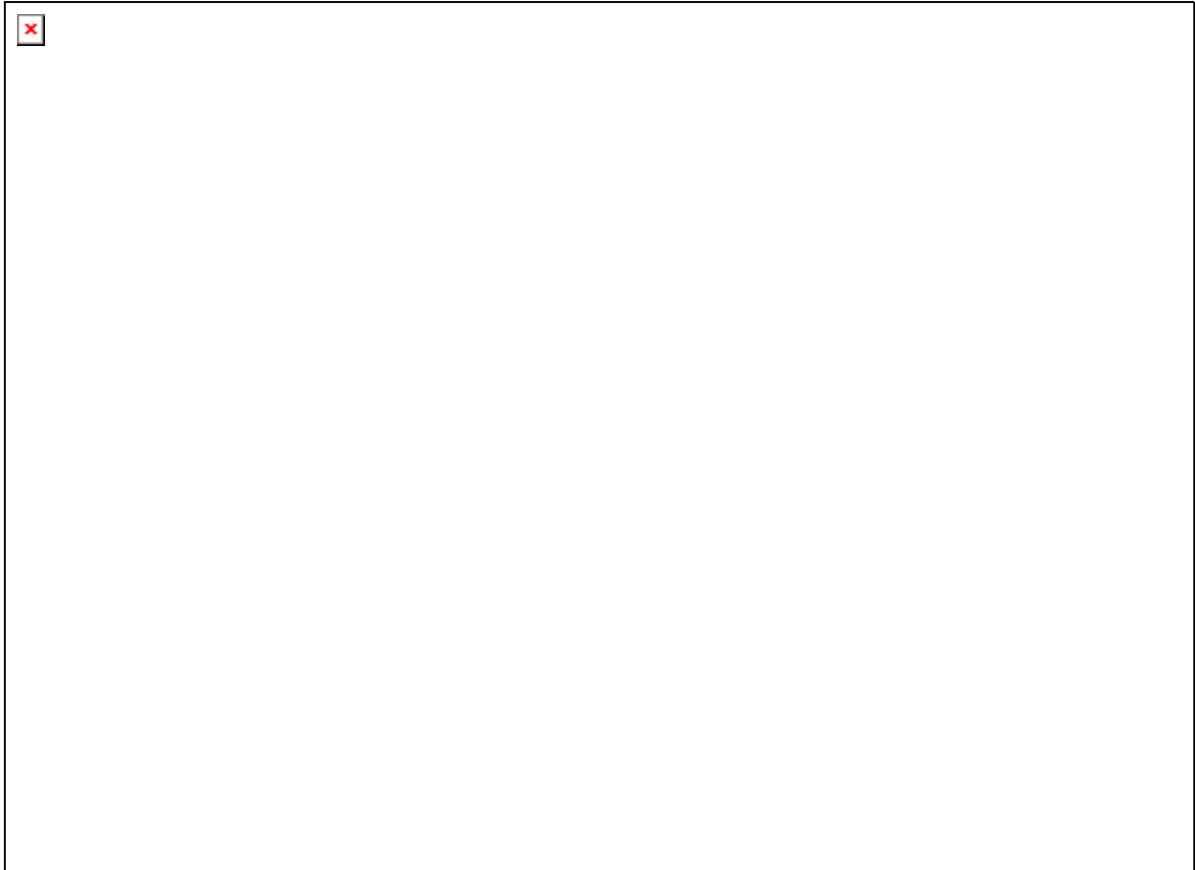


Ilustración 14. DRX de la fracción total de la muestra del Sondeo 2, metro 17.30

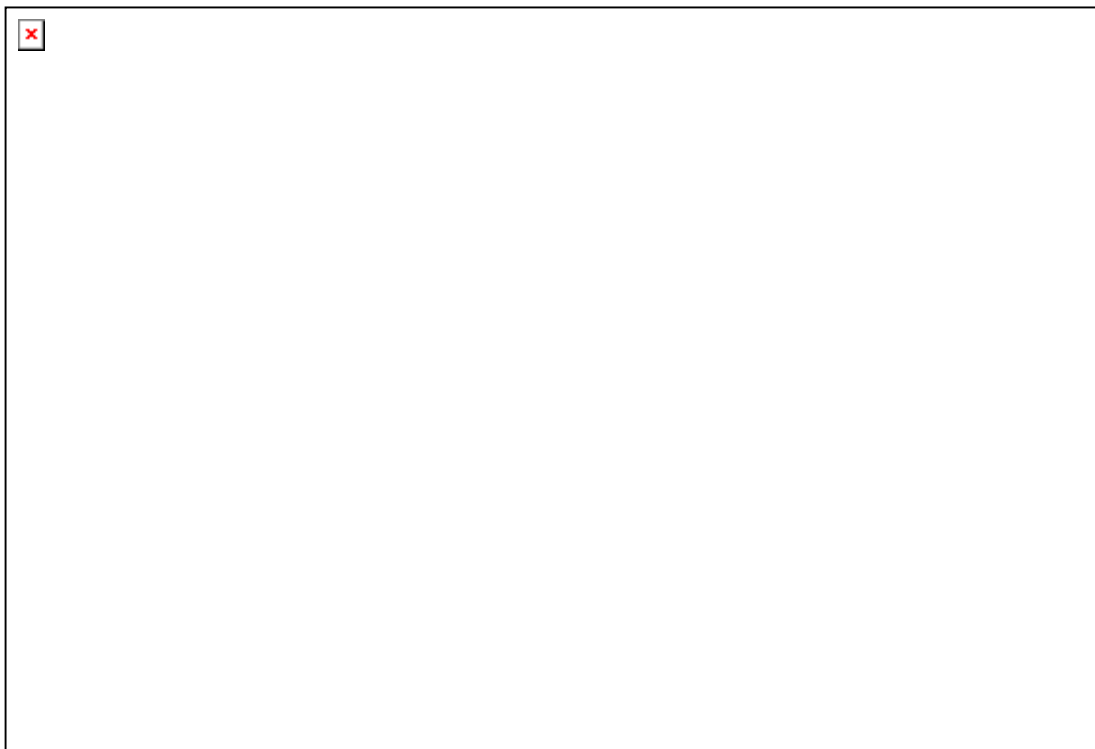


Ilustración 15. DRX de la fracción total de la muestra del Sondeo 4, metro 3.5

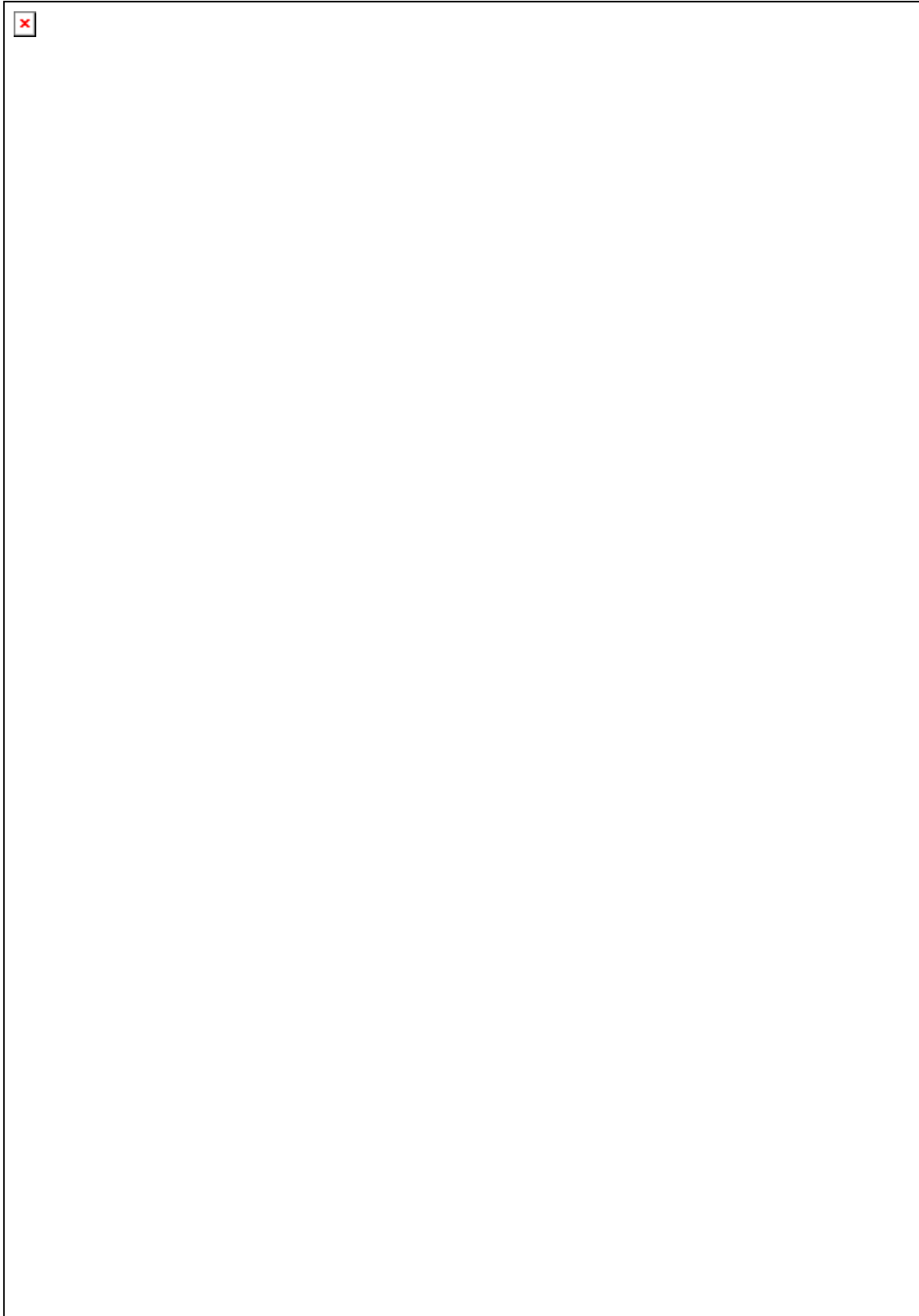


Ilustración 16. DRX de la fracción < 2 mm de la muestra del Sondeo 2, metro 17.30



Ilustración 17. DRX de la fracción < 2 mm de la muestra del Sondeo 4, metro 3.5

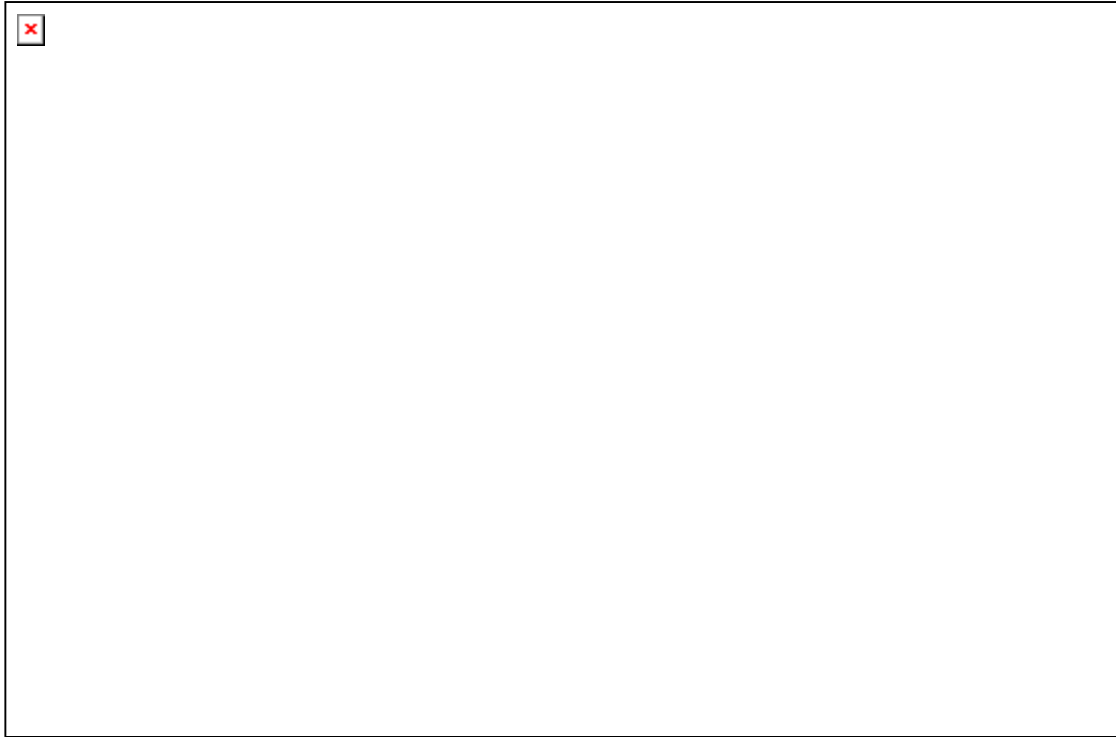


Ilustración 18. DRX de la fracción total de la muestra del Sondeo 4, metro 16.10



Ilustración 19. DRX de la fracción total de la muestra del Sondeo 5, metro 16.40

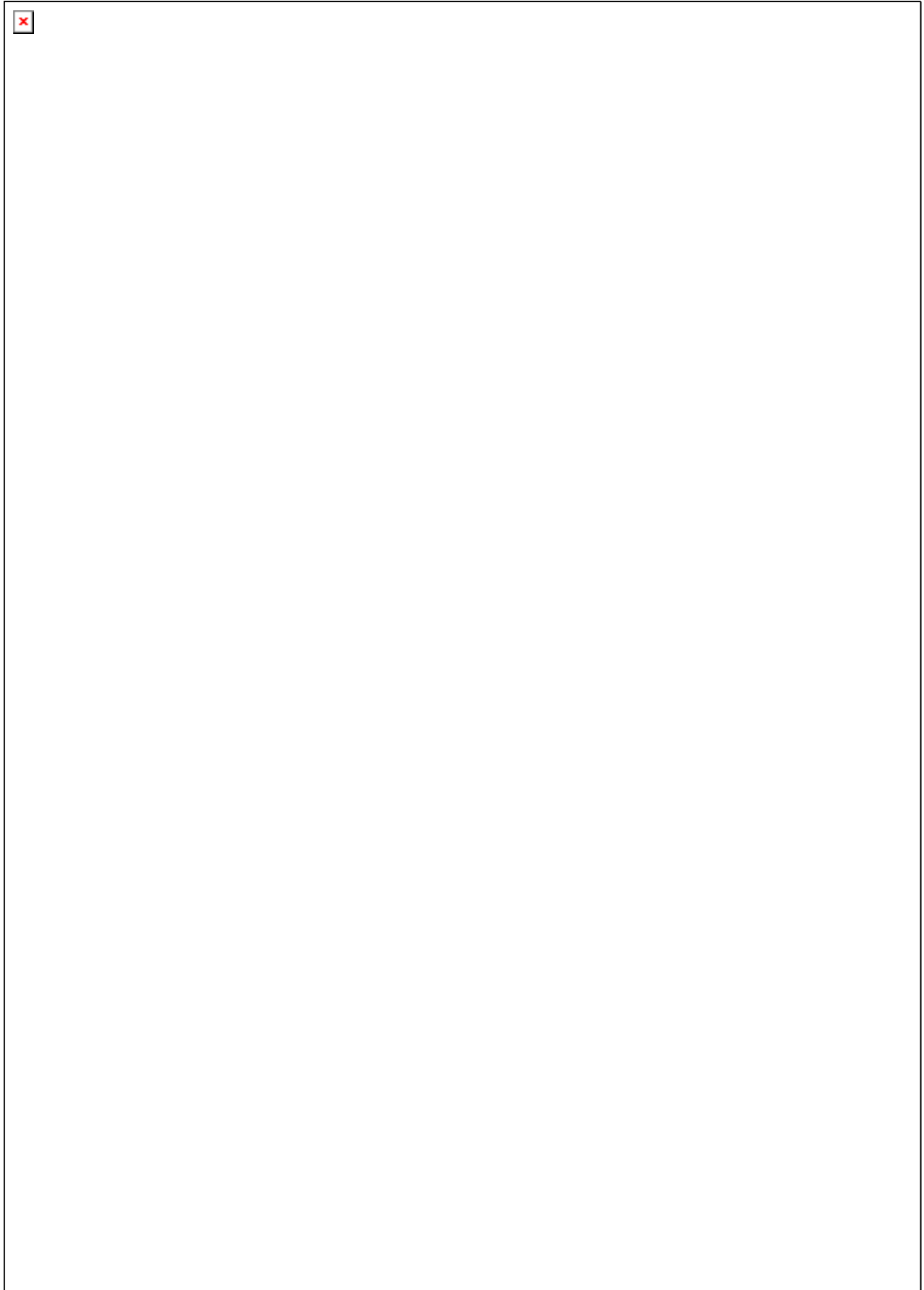


Ilustración 20. DRX de la fracción < 2 mm de la muestra del Sondeo 4, metro 16.10



Ilustración 21. DRX de la fracción total de la muestra del Sondeo 5, metro 23.00

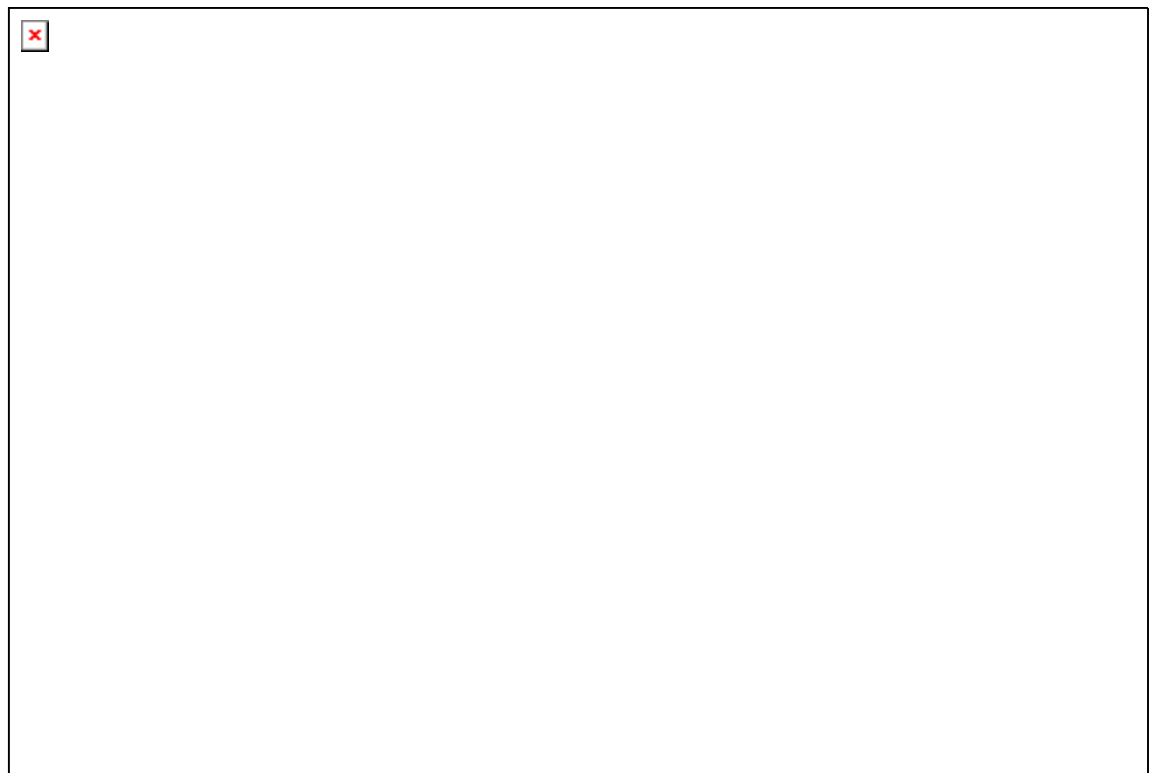


Ilustración 22. DRX de la fracción total de la muestra del Sondeo 5, metro 23.25

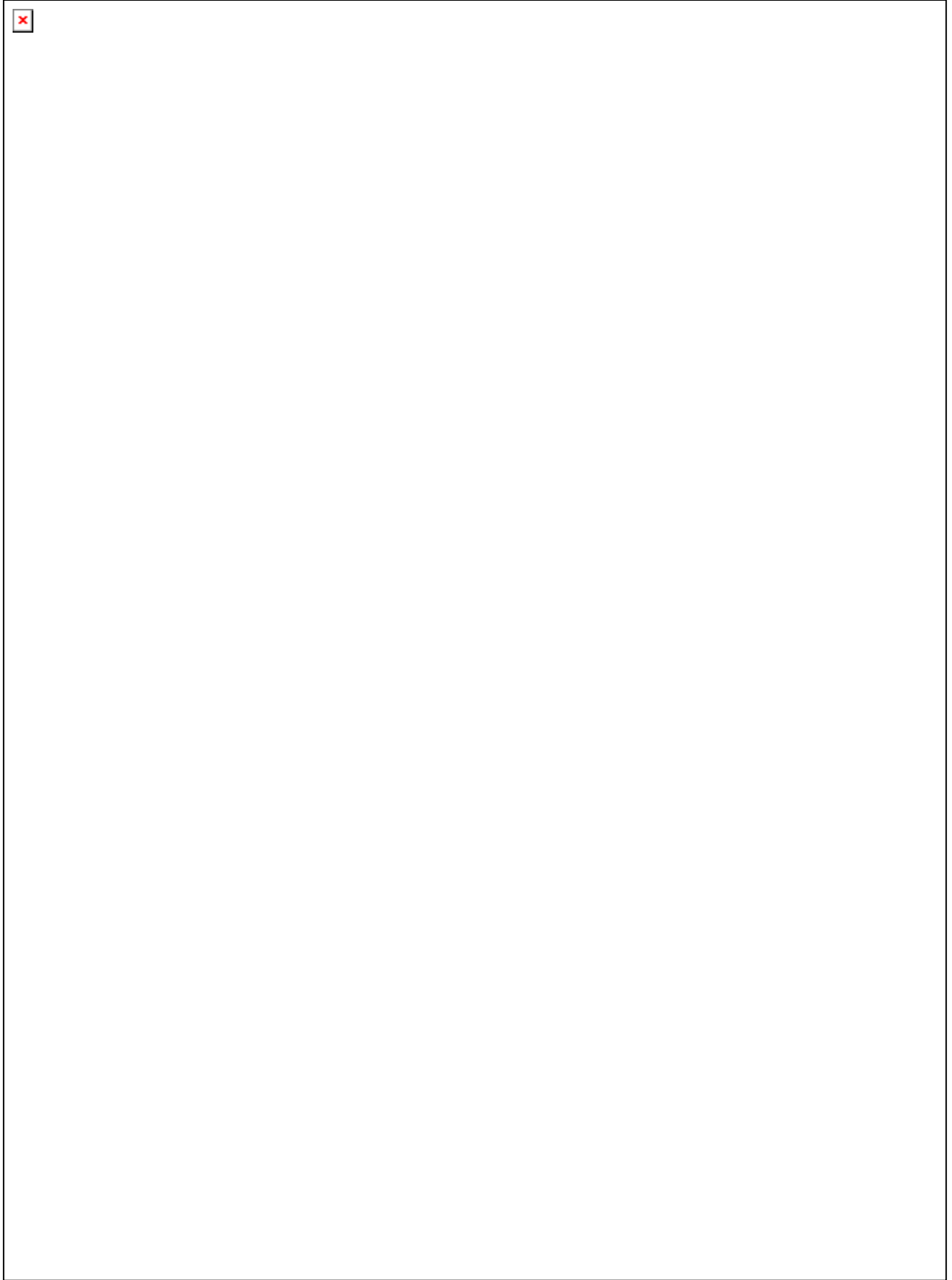


Ilustración 23. DRX de la fracción < 2 mm de la muestra del Sondeo 5, metro 23.00

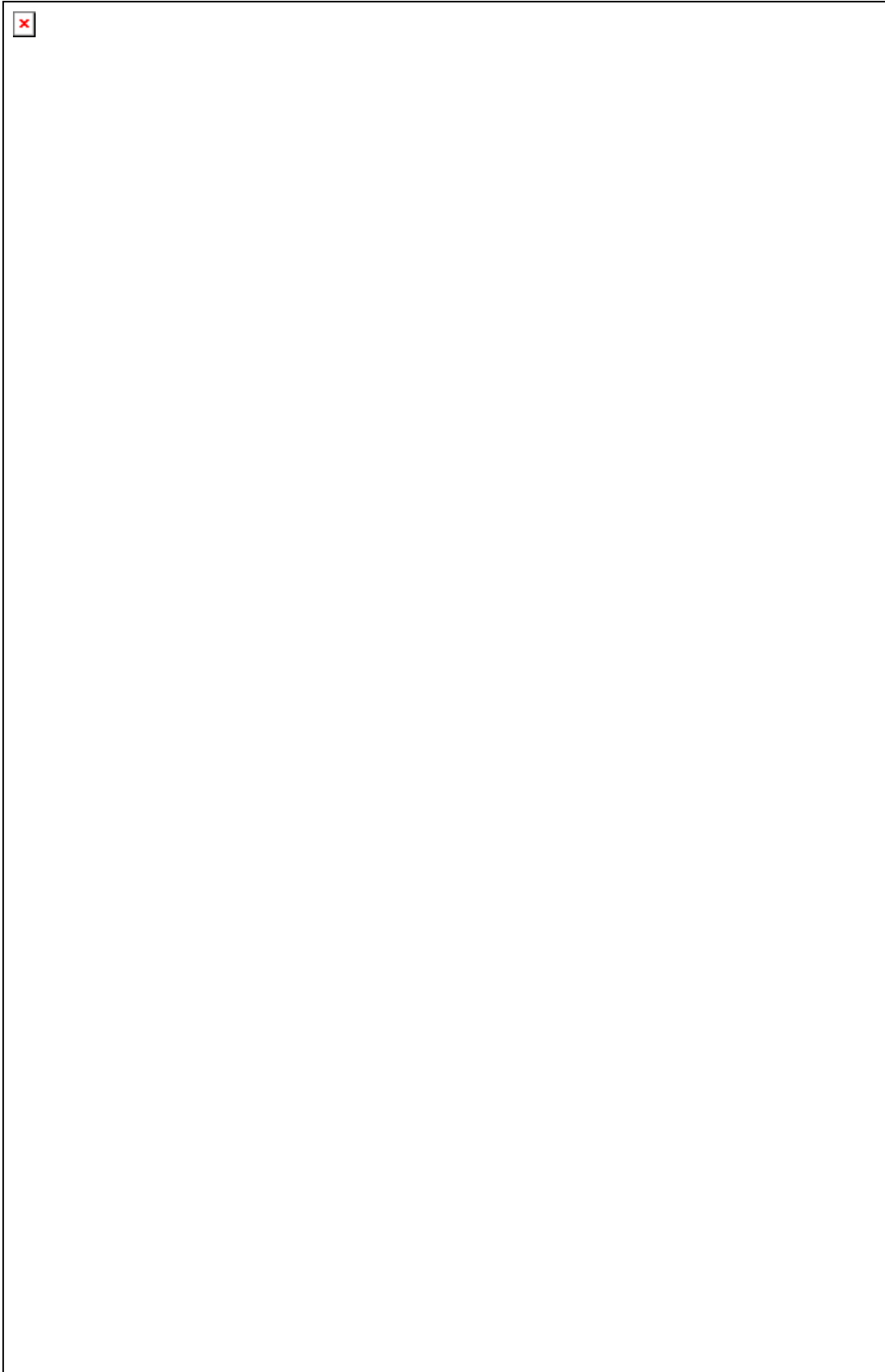


Ilustración 24. DRX de la fracción < 2 mm de la muestra del Sondeo 5, metro 23.25