

**ESTUDIO MINERALÓGICO, GEOQUÍMICO, FÍSICO-
MECÁNICO Y DE LAS AGUAS INTERSTICIALES DE
MUESTRAS PROCEDENTES DE LOS YACIMIENTOS
BENTONÍTICOS DEL MORRÓN DE MATEO, POZO USERO,
EL TORIL, SAN JOSÉ Y EL CORRALETE**

M. Pelayo, M.V. Villar, A.M. Fernández & L. Pérez del Villar

Programa de Caracterización Hidrogeoquímica de Emplazamientos

Departamento de Impacto Ambiental de la Energía

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	4
2. METODOLOGÍA	4
2.1. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA	4
2.2. DENSIDAD Y HUMEDAD	6
2.3. ANÁLISIS MINERALÓGICO	6
2.4. ANÁLISIS QUÍMICO DE LAS MUESTRAS SÓLIDAS	7
2.5. COMPLEJO DE CAMBIO CATIÓNICO (CCC)	8
2.6. EXTRACTOS ACUOSOS	8
2.7. EXTRACCIÓN DE AGUAS INTERSTICIALES POR COMPACTACIÓN A ALTA PRESIÓN	8
2.8. ANÁLISIS QUÍMICO DE LOS EXTRACTOS ACUOSOS Y DEL AGUA INTERSTICIAL	10
2.9. POROSIMETRÍA	11
2.10. SUPERFICIE ESPECÍFICA (A_s)	11
2.11. PRESIÓN DE HINCHAMIENTO (P_s)	12
3. YACIMIENTOS ESTUDIADOS	13
3.1. MORRÓN DE MATEO (EFECTO TÉRMICO)	13
3.1.1. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA	13
3.1.2. COMPLEJO DE CAMBIO	14
3.1.3. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA	15
3.1.4. SALES SOLUBLES	16
3.1.5. SUPERFICIE ESPECÍFICA	16
3.1.6. POROSIMETRÍA	17
3.1.7. PRESIÓN DE HINCHAMIENTO	17
3.2. POZO USERO (EFECTO PRESIÓN)	18
3.2.1. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA	18
3.2.2. COMPLEJO DE CAMBIO	19
3.2.3. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA	19

3.2.4. SALES SOLUBLES	20
3.2.5. SUPERFICIE ESPECÍFICA	21
3.2.6. PRESIÓN DE HINCHAMIENTO	21
3.3. EFECTO PRESIÓN Y REDOX: EL TORIL	22
3.3.1. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA	22
3.3.2. COMPLEJO DE CAMBIO	23
3.3.3. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA	23
3.3.4. SALES SOLUBLES	25
3.3.5. AGUA INTERSTICIAL	25
3.3.6. SUPERFICIE ESPECÍFICA	25
3.3.7. PRESIÓN DE HINCHAMIENTO	26
3.4. SAN JOSÉ (EFECTO FRENTE SALINO)	26
3.4.1. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA	26
3.4.2. COMPLEJO DE CAMBIO	27
3.4.3. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA	27
3.4.4. SALES SOLUBLES	28
3.4.5. SUPERFICIE ESPECÍFICA	28
3.4.6. PRESIÓN DE HINCHAMIENTO	29
3.5. CORRALETE (EFECTOS FRENTE SALINO)	29
3.5.1. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA	29
3.5.2. COMPLEJO DE CAMBIO	30
3.5.3. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA	30
3.5.4. SALES SOLUBLES	31
3.5.5. SUPERFICIE ESPECÍFICA	31
3.5.6. PRESIÓN DE HINCHAMIENTO	32
<u>4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES</u>	<u>32</u>
<u>5. AGRADECIMIENTOS</u>	<u>37</u>
<u>6. REFERENCIAS</u>	<u>37</u>

1. INTRODUCCIÓN

Este trabajo se encuadra dentro del proyecto Barra y tiene como objetivo estudiar la degradación de la bentonita por la acción de diversos procesos mineralogénicos naturales, como son: la acción térmica producida por un domo volcánico, la presión litostática ejercida por un paquete calizo suprayacente, la actuación de un frente ácido, probablemente originado por la oxidación de sulfuros existentes en la formación volcánica suprayacente a la bentonítica, y por la acción de las soluciones salinas marinas. Los yacimientos estudiados han sido: Morrón de Mateo, para el estudio del efecto térmico; Pozo Usero, para el estudio del efecto presión; El Toril, para el efecto ácido, y San José y El Corralete, para el efecto salino.

Aunque el muestreo fue realizado por el CSIC-Zaidín (Granada) y el CIEMAT, en este último centro se han estudiado sólo algunas muestras al objeto de: por un lado, cotejar resultados, y por otro, completar la información de las muestras en lo referente al contenido en elementos traza, a la química de las aguas intersticiales, al complejo catiónico de cambio y a las propiedades físico-mecánicas de las mismas.

En este informe se presentan los resultados obtenidos, que comprenden la composición mineralógica de la muestra total y de la fracción menor de 2 μm , el análisis químico de los elementos mayores y traza, las sales solubles y del complejo catiónico de cambio. Así mismo, se aportan los datos de la superficie específica y de presión de hinchamiento de las muestras remoldeadas.

Además, los resultados se han discutido a la luz de los procesos mineralogénicos anteriormente mencionados, así como en función de la distancia de las muestras a la perturbación natural ejercida, con posterioridad a la formación de la bentonita, sobre los distintos yacimientos.

2. METODOLOGÍA

2.1. Preparación de la muestra

Las muestras fueron aisladas en bolsas de plástico y almacenadas en una cámara húmeda, al objeto de evitar cualquier pérdida de humedad natural, característica fundamental para la extracción del agua intersticial. Las muestras se referenciaron de acuerdo con las siguientes

claves: MM, para las muestras procedentes del yacimiento Morrón de Mateo; PU, para las muestras del yacimiento de Pozo Usero; SJ, para las muestras del yacimiento de San José; C, para las muestras del yacimiento del Corralete; y ET, para las muestras del yacimiento de El Toril.

Una alícuota de cada muestra se ha utilizado para determinar la humedad inicial y la densidad seca, ésta última sólo en aquellos casos en que su consistencia lo permitía. Sólo las muestras provenientes del Morrón de Mateo tenían suficiente consistencia como para determinar su densidad seca y la distribución de tamaño de poros mediante porosimetría de mercurio.

Para las determinaciones mineralógicas y químicas se ha tomado una fracción de cada muestra, se ha secado en estufa a 45 °C y se ha molido hasta tamaño de grano inferior a 60 µm.

Para las determinaciones físicas y mecánicas, unos 100 g de muestra se han estabilizado en las condiciones de humedad y temperatura del laboratorio. Una vez alcanzado el equilibrio se ha determinado la humedad de estabilización y se ha disgregado la muestra, con martillo de goma, hasta que todos los fragmentos tuvieran un tamaño inferior a 2 mm. Los datos de humedad inicial y de humedad de estabilización de cada una de las muestras se muestran en la siguiente tabla:

Tabla I: Humedad inicial y de equilibrio en las condiciones de laboratorio de las muestras estudiadas

Referencia	w inicial (%)	w estabilizada (%)
MM2	17,4	15,0
MM3	29,6	5,5
MM4	19,8	15,3
MM6	15,7	10,8
PU2	19,4	16,5
PU6	25,5	15,8
SJ1	26,4	9,8
SJ3	23,8	10,8
SJ5	14,1	10,5
ET1	12,1	8,5
ET2	13,6	8,7
ET7	18,7	8,0

Referencia	w inicial (%)	w estabilizada (%)
C1	18,6	3,1
C3	12,4	4,0
C5	22,8	3,4

2.2. Densidad y humedad

El término humedad empleado en este trabajo se refiere a humedad gravimétrica, y se define como la relación entre masa de agua y masa de suelo seco, expresada en tanto por ciento. La determinación de la masa de agua se realiza por diferencia entre el peso de la muestra y el peso de esa misma muestra tras secado en estufa a 110 °C durante 24 horas.

Para el cálculo de la densidad, se utiliza el volumen de muestra determinado por desplazamiento de mercurio.

2.3. Análisis mineralógico

El análisis mineralógico se ha realizado en la muestra total mediante el estudio del diagrama de polvo obtenido por difracción de rayos X (DRX), usando un difractómetro Philips PW 1370, con radiación Cu -K α . La velocidad de exploración de la muestra fue de 2°/min de 2 θ , en el rango de exploración de 2° a 70°.

La fracción menor de 2 μ m se ha obtenido mediante suspensión y decantación, tras suspensión, aplicando la Ley de Stokes. Para su estudio por DRX, se han realizado agregados orientados normales, solvatados con etilén glicol y calentados a 550 °C.

Sobre los diagramas se ha realizado el análisis semicuantitativo (porcentaje en peso) de los minerales presentes en la muestra. Para ello, se midieron las áreas de los picos diagnóstico de los minerales, se corrigieron por sus poderes reflectantes correspondientes, y se calculó el contenido porcentual de la muestra. La semicuantificación se ha llevado a cabo usando los poderes reflectantes mostrados en la Tabla II (Schultz 1964, Barahona 1974).

Tabla II: Reflexiones y factores reflectantes utilizados

Minerales	Reflexion (Å)	Factor reflectante
DIAGRAMA DE POLVO		
Filosilicatos T.	4,45	0,1
Cuarzo	3,34	1,5

Minerales	Reflexion (Å)	Factor reflectante
Feldespatio-K	3,24	1
Plagioclasa	3,18	1
Cristobalita	4,07	0,6
Ceolita	8,80	0,80
Anfibol	8,40	1
Biotita	10,00	0,80
Alunita	2,98	0,75
Jarosita	3,07	0,55
Calcita	3,03	1
AGREGADOS ORIENTADOS		
Esmeclita	17	4
Illita	10	1
Illita-esmeclita	10	2,5
Halloysita	7	2

La cuantificación del porcentaje de interstratificados illita/esmeclita en los diagramas de los agregados orientados se ha realizado según el método de Moore & Reynolds (1989).

2.4. Análisis químico de las muestras sólidas

Se ha realizado la caracterización geoquímica de la muestra sólida total. La metodología seguida es la siguiente:

- Espectrometría plasma de inducción acoplada (ICP-AES), para Al_2O_3 , Fe_2O_3 total, Na_2O , MgO , MnO , TiO_2 , CaO , As, Ba, Ce, Co, Cr, Cu, La, Ni, Sr, U, V, Y y Zn.
- Fluorescencia de rayos-X (FRX) para SiO_2 .
- Espectrometría de emisión atómica en llama (FAES) para K_2O y Li.
- El carbono orgánico y mineral, así como el S, fueron determinados usando un analizador elemental Leco CS-244.
- El H_2O^- y el H_2O^+ se determinaron mediante ATG, usando un equipo Seiko TG/DTA 6300.

2.5. Complejo de cambio catiónico (CCC)

Una vez lavadas las sales solubles, la capacidad de cambio de las muestras se determinó por el método de Chapman de desplazamiento, mediante extracciones sucesivas con una solución 1N de acetato amónico, a pH = 7 (Thomas 1982).

2.6. Extractos acuosos

El contenido en sales solubles presentes en las arcillas puede determinarse a partir del análisis de los extractos acuosos. Para obtener dichos extractos acuosos, se pesan 10 g de arcilla y se transfiere a un bote de centrífuga donde se le añaden 40 ml de agua, para obtener una suspensión de relación sólido:líquido 1:4. La suspensión se agita en un agitador mecánico durante 48 horas a la temperatura del laboratorio, después de las cuales se centrifuga (30 min. a 12000 rpm) y se recoge el líquido sobrenadante. Éste se filtra por una membrana de 0,45 μm , procediendo posteriormente a su análisis químico.

Para la interpretación de los resultados analíticos de los extractos acuosos es necesario considerar, además del efecto de dilución de las sales muy solubles (cloruros), la presencia de equilibrios minerales que controlan la concentración de otras especies (carbonatos, sulfatos) y la alteración del complejo de cambio para diferentes relaciones s:l. En caso contrario, se podrían introducir errores significativos en la determinación de la composición química del agua intersticial.

2.7. Extracción de aguas intersticiales por compactación a alta presión

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 (Figura 1) que permite la compactación unidimensional de la muestra a 64 MPa (Cuevas et al, 1996). Consiste en una cámara de compactación de acero inoxidable tipo AISI 329 (elegido debido a su resistencia mecánica y a la corrosión). El cuerpo tiene una altura de 250 mm, 110 mm de diámetro externo y 70 mm de diámetro interno.

La compactación de la muestra se realiza mediante una prensa mecánica con una fuerza total de 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. El sistema de drenaje asociado a cada extremo, está constituido por un disco sinterizado poroso de acero inoxidable AISI 316L, con tamaño de poro de 0,5 μm , en contacto con la muestra, seguido de otro de 10 μm . 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 muestra producida por la variación de la presión parcial de CO_2 atmosférico. La extracción y recogida de la muestra se realiza a temperatura ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$).

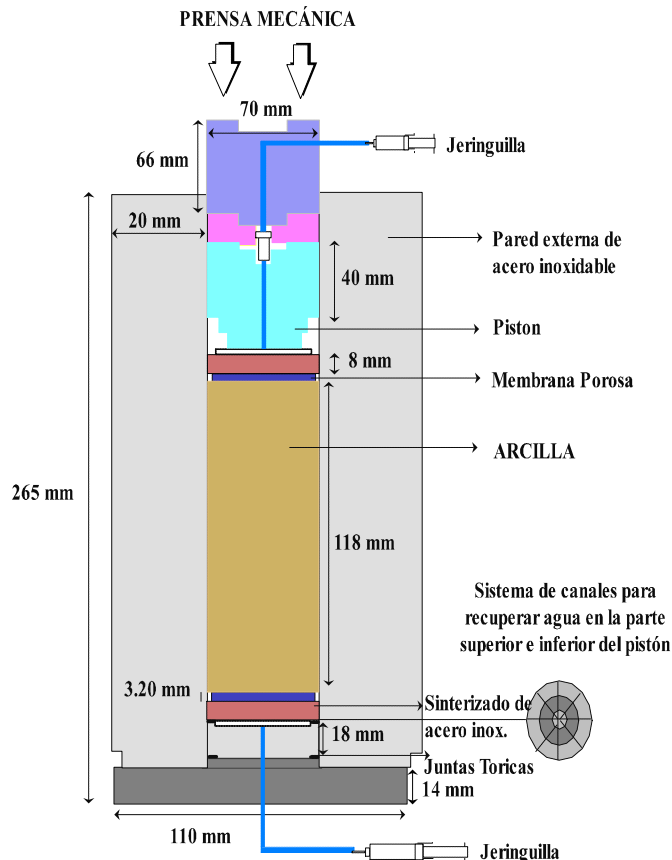


Figura 1: Representación esquemática del dispositivo para la extracción de agua intersticial

Antes de iniciar cada ensayo, la celda de extracción y todos sus componentes son lavados, sometidos a ultrasonido, enjuagados con agua bidestilada, esterilizados en autoclave y secados para evitar posibles contaminaciones. A continuación, se pesa la muestra y se introduce en la celda (aproximadamente 1 kg). Se toman las precauciones necesarias para evitar pérdidas de humedad y, reducir el contacto con la atmósfera con el fin de prevenir la oxidación de la muestra. La humedad inicial se determina a partir de una alícuota representativa de la muestra a compactar.

Una vez introducida la muestra en la celda se realiza una pre-compactación mediante una maza proctor convenientemente protegida y se coloca la celda en la prensa para iniciar la extracción. Se aplica una pequeña carga inicial para quitar la mayor parte del aire y así,

reducir la posible 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 2 a 4 semanas.

Una vez finalizado el ensayo, se sella la jeringuilla con Parafilm® y se almacena la muestra a 4 °C, para evitar posibles alteraciones, hasta su análisis. 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 determinar las humedades y densidades finales alcanzadas, así como el contenido en sales solubles (extractos acuosos) y cationes de cambio.

2.8. Análisis químico de los extractos acuosos y del agua intersticial

El pequeño volumen de muestra del que en general se dispone para su análisis químico ha obligado a diseñar un protocolo estricto para la preparación de las alícuotas necesarias, en función de los cationes y aniones a determinar. Dicho protocolo se resume así:

- Filtrado de la muestra por una membrana de 0,45µm.
- La alícuota destinada a determinar cationes y elementos traza se acidifica a pH menor de 2, con una disolución de HNO_3 (8 ml/l).
- La alícuota utilizada para medir $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ se acidifica a $\text{pH}<1$, con una disolución de HCl (8 ml/l) y, por último,
- La alícuota para determinar aniones y SiO_2 se utiliza tal cual, sin tratamiento previo alguno.

Se han utilizado las siguientes técnicas de determinación analítica:

- 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, se determinaron 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 un cromatógrafo iónico Dionex DX-4500i.
- El anión F^- se determinó 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.

2.9. Porosimetría

El estudio porosimétrico se ha realizado sobre un fragmento inalterado de entre 2 y 4 g. La distribución de tamaño de poro se mide mediante porosimetría de mercurio utilizando un Poresizer 9320 de Micromeritics, con un rango de presión de inyección de mercurio de 7 kPa a 210 MPa, lo que permite medir diámetros de poro entre 200 y 0,006 μm . Por lo tanto, el mercurio no llega a intruir el espacio interlaminar de los minerales de arcilla, entre 10 y 14 Å. Antes de introducir las muestras en el porosímetro, se debe eliminar todo el agua de los poros. Para ello el método ideal, para evitar modificaciones mayores en la microestructura, es la liofilización. La muestra se sumerge en un recipiente con nitrógeno líquido, cuya temperatura es de -196°C , para congelar el agua de los poros rápidamente, en estado amorfo, sin permitir que el crecimiento de cristales produzca aumento de volumen de poros. Después se introduce en un liofilizador Telstar donde se somete la muestra a un vacío de 10 Pa y una temperatura de -40°C .

2.10. Superficie específica (a_s)

Los valores de superficie específica se refieren a superficie específica externa, puesto que se han medido con el método BET del punto único por adsorción de nitrógeno en un equipo

Flowsorb II 2300 de Micromeritics. Se utilizan 5 g de muestra molida y seca a 110 °C, con el fin de que sus poros no contengan agua que impida la entrada del gas. La determinación se realiza sobre dos alícuotas, y el valor que se da para cada muestra es la media de las dos determinaciones. En caso de haber discrepancia importante entre ambas se realiza una tercera medida. Este parámetro se ha determinado porque sus variaciones pueden significar modificaciones de la estructura microscópica de la arcilla.

2.11. Presión de hinchamiento (P_s)

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.

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, además de las características mineralógicas y químicas de las muestras, lo que dificulta la comparación entre diferentes muestras y la interpretación de los resultados. Por esta razón se decidió realizar el ensayo de presión de hinchamiento en condiciones iniciales similares para todas las muestras. Para ello, con la muestra disgregada y con la humedad de equilibrio en las condiciones de laboratorio, 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.

3. YACIMIENTOS ESTUDIADOS

3.1. MORRÓN DE MATEO (Efecto térmico)

Para el estudio del efecto térmico se seleccionó el yacimiento de Morrón de Mateo, dado que presenta un domo volcánico que ha extruido entre una masa de bentonita. Dicho yacimiento se localiza en la zona Sur de la Sierra de Gata, en la hoja 1060 escala 1:50000 del IGME (1981), correspondiente al Pozo de los Frailes.

Se han estudiado cinco muestras procedentes del perfil I, levantado por Martínez (1998a). Entre ellas, la muestra MM-1 procede del propio domo volcánico, mientras que las muestras MM-2, MM-3, MM-4 y MM-6 están tomadas a 30, 100, 105 y 270 cm del domo volcánico, respectivamente. La muestra MM-3 es una costra carbonatada que se dispone paralelamente al contacto entre el domo y la formación bentonítica.

3.1.1. Caracterización mineralógica

La composición mineralógica de la muestra total y de la fracción menor de 2 μm (Tabla III) pone de manifiesto que la muestra MM-1 tiene la composición propia de la roca volcánica, y que la MM-3 está constituida mayoritariamente por calcita, como corresponde a una costra carbonatada. Las demás muestras están compuestas mayoritariamente por filosilicatos, con contenidos menores de feldespato-K, plagioclasa, cuarzo y cristobalita. La calcita se encuentra en las dos muestras más próximas al contacto, mientras que la ceolita sólo se ha detectado en la muestra MM-6. Este último mineral es característico de este yacimiento (Delgado 1993). El contenido en filosilicatos de las tres muestras arcillosas indica que la muestra con menor contenido en estos minerales (MM-6) es la más alejada del contacto entre el domo volcánico y la formación arcillosa.

La fracción menor de 2 μm está constituida por esmectita y algo de interestratificado illita/esmectita. Es de destacar una disminución del contenido en interestratificados a medida

que las muestras están más alejadas del contacto entre ambas formaciones, desapareciendo totalmente en la más alejada (muestra MM6).

Tabla III: Composición mineralógica semicuantitativa de las muestras de Morrón de Mateo

Ref.	Muestra Total (%)									Fracción < 2mm (%)	
	Q	Bi	Plg	FdK	Cri	Filo	Anf	Ce	Cc	Esm	il/esm
MM1 ¹	25	8	18	37	9	-	2	-	-	ND	ND
MM2	4	-	5	8	1	77	-	-	5	85	15
MM4	3	-	4	4	5	80	-	-	5	96	4
MM6	4	-	18	-	9	62	-	7	-	100	-
MM3 ²	Tr	-	-	-	-	16	-	-	83	ND	ND

Q:cuarzo; Bi:biotita; Plg:plagioclasa; FdK:feldespato-K; Cri:cristobalita; Filo:filosilicatos; Anf:anfíbol; Ce:ceolita; Cc:calcita; Esm:esmeclita; il/esm:interestratificado illita-esmeclita; ND: no determinado; ¹:muestra perteneciente al domo térmico; ²:muestra correspondiente a una costra carbonatada.

3.1.2. Complejo de cambio

En la Tabla IV se muestra la concentración de cationes en el complejo de cambio. El contenido de calcio en posiciones de cambio puede estar falseado en algunas muestras debido a un proceso de disolución de calcita que interfiere con el método del acetato amónico para la determinación del calcio intercambiable.

Tabla IV: Complejo de cambio de las muestras del yacimiento de Morrón de Mateo (meq/100g)

Muestra	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Total
MM1	1	1,5	25	3	0,02	0,01	33
MM2	18	2,4	105	35	0,15	0,02	160
MM4	20	2,4	130	36	0,14	0,02	188
MM6	57	5,6	55	22	0,25	--	139
MM3	2	0,3	135	8	0,1	0,66	146

3.1.3. Caracterización química

a) Elementos mayores

Los elementos mayores determinados en la muestra total (Tabla V) indican que la composición química de la muestra MM-1 se corresponde con la mineralogía determinada en ella, con altos contenidos en sílice y potasio, indicativos del alto contenido en tectosilicatos, especialmente feldespato potásico. Igualmente, la muestra MM3 presenta contenidos en CaO y CO₂ propios de una muestra rica en calcita.

El contenido en algunos óxidos, tales como Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, CaO y CO₂ inorgánico, de las muestras MM-2, MM-4 y MM-6 disminuye a medida que la muestra está más alejada del contacto con el domo volcánico, mientras que el Na₂O aumenta en ese mismo sentido.

La disminución de los contenidos en Al₂O₃ y MgO se corresponde con el descenso de filosilicatos en las muestras, mientras que la disminución del CaO y el CO₂ inorgánico se explica por el descenso del contenido en carbonatos.

El mayor o menor contenido en Na₂O de las muestras está claramente relacionado con el % de plagioclasas en las mismas.

En cuanto a las fases lábiles, la sílice es superior al 1% en todas las muestras y el % de Fe₂O₃ lábil aumenta hacia la muestra más alejada del contacto.

Tabla V: Contenido en elementos mayores (%) de las muestras de Morrón de Mateo

Ref.	SiO ₂	SiO ₂ L	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ L	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ L	TiO ₂	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	CO ₂ in	SO ₂	H ₂ O ⁻	H ₂ O ⁺	Total
MM1 ¹	62	1,03	19,1	0,22	2,8	0,46	0,53	1,1	3,9	2,0	4,8	0,48	0,02	1,08	0,81	98,62
MM2	48	1,63	19,4	0,36	5,1	0,53	0,52	5,3	4,7	1,5	1,1	1,43	<0,01	10,3	3,75	101,10
MM4	51	1,47	18,8	0,68	4,7	1,1	0,48	4,9	4,8	1,5	0,84	1,83	<0,01	10,2	4,18	103,23
MM6	59	1,44	17,3	0,60	3,8	2,2	0,41	2,7	2,7	2,1	1,1	0,07	0,04	9,2	3,63	102,05
MM3 ²	10	0,73	3,1	0,28	0,76	0,27	0,07	2,3	45,8	0,24	0,13	35,2	0,16	2,3	0,64	100,7

¹: muestra perteneciente al domo térmico; ²: muestra correspondiente a una costra carbonatada.

b) Elementos traza

En la Tabla VI se presenta el análisis químico de los elementos traza de la muestra total. Estos resultados muestran cómo algunos elementos, entre ellos el Ba, están concentrados en la muestra más cercana al contacto (MM-2), con una concentración similar a la de la muestra correspondiente al propio domo volcánico.

La muestra MM-3, de naturaleza esencialmente calcítica, muestra unos contenidos en elementos traza muy diferentes a los de las demás muestras, fundamentalmente en lo que al Ba y al Sr se refiere.

Tabla VI: Contenido en elementos traza (ppm) en las muestras de Morrón de Mateo

Ref,	As	Ba	Ce	Co	Cr	Cu	La	Li	Mo	Ni	Sr	U	V	Y	Zn	Zr
MM1 ¹	<25	435	48	12,0	22	16	31	57	7,4	12,0	140	4,7	84	14,0	47	44
MM2	29	565	36	12,0	14	17	25	185	5,8	8,9	155	2,5	130	20,0	46	43
MM4	<25	56	35	16,0	21	14	23	91	<5	12,0	120	2,5	100	15,0	52	43
MM6	<25	74	35	7,8	8	9,7	22	42	<5	6,5	175	2,5	78	13,0	34	43
MM3 ¹	<25	3025	<5	8,9	<5	12	<5	28	8,8	8,5	225	0,7	23	7,4	5,8	42

¹:muestra perteneciente al domo térmico; ²:muestra correspondiente a una costra carbonatada

3.1.4. Sales solubles

En la Tabla VII se muestra la concentración de sales solubles en los extractos acuosos de las muestras del yacimiento Morrón de Mateo. En general se observa un aumento progresivo en la concentración de iones cloruro, sulfato, sodio, calcio y magnesio, al alejarnos del domo térmico.

Tabla VII: Sales solubles en el yacimiento de Morrón de Mateo

Muestra	E.N. %	pH	C.E. μS/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
MM1	9,56	9,62	266	127	0,1	17	8,1	161	1,4	53	27	4,7	2,7
MM2	1,05	8,69	1489	729	0,7	278	172	202	8,6	300	44	7,3	7,9
MM4	1,18	8,63	1670	820	0,8	313	184	205	4,3	340	18	8,9	9,6
MM6	3,07	8,34	2830	1420	1,5	694	220	128	1,7	570	14	18	23
MM3	0,41	9,05	744	358	0,4	147	66	139	2,1	130	42	15	5,1

3.1.5. Superficie específica

Los valores de la superficie específica (Tabla VIII), a excepción de la muestra MM4, son similares a los de la esmectita de la Serrata, que tiene un valor de 37 m²/g (ENRESA 1998).

Tabla VIII: Valores de la superficie específica de las muestras de Morrón de Mateo

Muestra	cm*	a_s (m ² /g)
MM2	30	44
MM3	100	43
MM4	105	68
MM6	270	35

* distancia al domo térmico

3.1.6. Porosimetría

Las muestras de este yacimiento son las únicas cuya consistencia ha permitido determinar la densidad seca (o índice de poros, e_1) y hacer un estudio porosimétrico por intrusión de mercurio de la muestra inalterada. Los datos obtenidos se muestran en la Tabla IX, donde e_1 es el índice de poros determinado a partir del peso y volumen de la muestra, e_2 es el índice de poros determinado a partir de los datos porosimétricos y “% total” es el porcentaje del total de poros que llega a ser intruido por el mercurio. Se indica también el porcentaje de poros grandes (de diámetro superior a 6 μm), medianos y pequeños (de diámetro inferior a 0,1 μm), junto con las respectivas modas de los diámetros. El coeficiente de uniformidad (coef. unif.) da una idea de la homogeneidad del tamaño de los poros, siendo mayor cuánto mayor es ésta.

Tabla IX: Datos porosimétricos de las muestras de Morrón de Mateo

Ref.	e_1	e_2	% total	diám. medio (μm)	grandes (%)	moda grandes (μm)	medianos (%)	moda medianos (μm)	pequeños (%)	moda pequeños (μm)	coef. unif.
MM2	0,875	0,193	22	0,02	31	54	13	0,820	56	0,0160	137
MM3	0,298	0,169	57	0,02	6	68	79	2,800	15	0,0262	6
MM4	0,942	0,323	34	0,04	51	68	19	2,800	30	0,0126	971
MM6	1,030	0,645	63	0,06	35	68	22	2,800	43	0,0548	40

3.1.7. Presión de hinchamiento

Se ha determinado la presión de hinchamiento de las muestras remoldeadas. Se ha utilizado la muestra disgregada hasta tamaño inferior a 2 mm y con la humedad de equilibrio en las condiciones de laboratorio. Esta muestra se compacta uniaxialmente en el anillo del edómetro hasta densidad seca nominal de 1,60 g/cm³. Los datos iniciales y finales de los ensayos se muestran en la Tabla X.

Tabla X: Presión de hinchamiento en muestras remoldeadas del yacimiento Morrón de Mateo

Referencia	r_d (g/cm ³)	w inicial (%)	P_s (MPa)	w final (%)	Días
MM4	1,61	13,3	10,5	28,4	7
MM6	1,61	10,4	12,0	26,2	7

Los valores obtenidos son muy elevados, como corresponde a muestras con elevado contenido de esmectita.

3.2. POZO USERO (Efecto presión)

Por sus características, el yacimiento de Pozo Usero se seleccionó para el estudio del efecto presión. Este yacimiento está formado por una masa de bentonita cubierta por un paquete carbonatado con diferentes potencias a lo largo del afloramiento. Está situado al Noroeste de la Sierra de Gata, en la hoja 1046 (escala 1:50000) del IGME (1981), que corresponde a Carboneras.

Las muestras seleccionadas pertenecen al perfil I levantado por Martínez et al. (1998b), y son las siguientes: PU-2, situada en contacto entre la masa bentonítica y el muro del paquete carbonatado, y la muestra PU-6, tomada a 200 cm, en la vertical, del contacto.

3.2.1. *Caracterización mineralógica*

En la Tabla XI se resume la composición mineralógica de la muestra total y la fracción < 2 μ m. Las muestras se caracterizan por su alto contenido en filosilicatos, que es aproximadamente igual en ambas muestras. Además, contienen cantidades muy pequeñas de cuarzo, tridimita y feldespato-K. La muestra PU-2 además contiene calcita, probablemente formada a partir de las aguas de percolación a través del paquete carbonatado suprayacente.

La mineralogía de la fracción < 2 μ m es también muy semejante en las dos muestras y está esencialmente formada por esmectita e interestratificado illita/esmectita, en porcentajes semejantes.

Tabla XI: Composición mineralógica semicuantitativa de las muestras de Pozo Usero

Muestra	Muestra Total (%)					Fracción < 2 mm (%)	
	Q	FdK	Filo	Cc	Tri	Esm	il/esm
PU2	3	-	93	4	-	84	16
PU6	2	2	91	Tr	5	89	11

Q:cuarzo; Fdk:feldespatos-K; Filo:filosilicatos; Cc:calcita; Tri:tridimita; Esm:esmectita; il/esm:interestratificado illita/esmectita.

3.2.2. Complejo de cambio

En la Tabla XII se presenta la distribución de cationes en el complejo de cambio. Al igual que en el yacimiento anterior, especialmente en la muestra PU-2, el contenido de calcio intercambiable puede estar falseado debido a la disolución de la calcita por el acetato amónico empleado para determinar el CCC. Este hecho se ha confirmado al tratar independientemente dos alícuotas de la misma muestra, una con bajos contenidos en carbonatos (PU-2A) y un contenido en Ca intercambiable dentro de lo normal para este tipo de muestras (ver muestra PU-6), y otra, rica en carbonatos (PU-2B), con un valor para el Ca intercambiable semejante al de la muestra total (PU-2).

Tabla XII: Complejo de cambio de las muestras del yacimiento de Pozo Usero (meq/100g)

Muestra	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Al ³⁺	Total
PU-2	19	3,6	105	33	0,15	0,01	0,24	161
PU-2A	20	3,5	51	36	0,16	-	0,36	111
PU-2B	18	3,5	123	28	0,13	0,01	0,42	173
PU-6	22	2,8	42	41	0,18	-	-	108

3.2.3. Caracterización química

a) Elementos mayores

El contenido en elementos mayores, resumido en la Tabla XIII, muestra que son, en general, muy semejantes en ambas muestras, a excepción hecha de algunas variaciones en los contenidos en CO₂ inorgánico y CaO, mayores en la muestra PU-2, que, a su vez, es la más rica en carbonatos.

El contenido en Fe₂O₃ total también presenta variaciones significativas de una muestra a otra, siendo más alto en la muestra tomada en el contacto (PU-2) que en la muestra PU-6. Esta

diferencia se explica considerando que la primera muestra está enriquecida en este elemento por la percolación de las aguas a través del paquete carbonatado, que transportarían oxihidróxidos de Fe coloidales en suspensión, para precipitar justo en el contacto entre la formación carbonatada y la arcillosa. Este fenómeno se confirma al observar el alto contenido en Fe_2O_3 lábil de la muestra PU-2, cercana al contacto entre ambas formaciones.

Tabla XIII: Contenido en elementos mayores (%) de las muestras de Pozo Usero

Ref	SiO ₂	SiO ₂ L	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ L	Fe ₂ O ₃ T	Fe ₂ O ₃ L	TiO ₂	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	CO ₂ in	SO ₂	H ₂ O ⁻	H ₂ O ⁺	Total
PU2	47	1,43	22,2	1,10	4,2	1,60	0,18	4,8	4,4	1,1	0,54	1,61	<0,01	11,0	5,30	102,0
PU6	53	1,30	21,9	0,85	2,6	0,33	0,17	4,4	1,2	1,5	0,33	<0,01	<0,01	12,8	4,37	101,4

b) Elementos traza

El contenido en elementos traza (Tabla XIV) indica, en general, que ambas muestras son muy semejantes. Las variaciones que se observan, fundamentalmente en los contenidos en Ba, Cu, U, V e Y, podrían estar relacionadas con los fenómenos de precipitación observados en la zona de contato entre ambas formaciones, a partir de las soluciones percolantes, que dan lugar a un enriquecimiento en calcita e hidróxidos de Fe lábiles en la muestra PU-2. A este respecto conviene recordar que el Ba, U e Y son fácilmente transportables por disoluciones bicarbonatadas, mientras que el V se transportaría ligado al Fe_2O_3 coloidal.

Tabla XIV: Contenido en elementos traza (ppm) de las muestras de Pozo Usero

Ref.	As	Ba	Ce	Co	Cr	Cu	La	Li	Mo	Ni	Sr	U	V	Y	Zn	Zr
PU2	<25	240	54	8,8	7,8	9,7	38	37	5,7	20	91	1,0	30	26,0	57	43
PU6	<25	54	77	7,5	20,0	5	28	30	7,5	17	110	0,2	13	9,5	44	46

3.2.4. Sales solubles

La Tabla XV refleja la concentración de sales solubles presentes en las muestras. Se observa un aumento progresivo del contenido de iones cloruro, sulfato y sodio; así como una disminución en el de bicarbonatos, a medida que nos alejamos del paquete calizo. En general, se observa un contenido bajo en iones sulfato, y la presencia de calcita en las muestras PU-2 explicaría el contenido elevado en iones bicarbonato.

Tabla XV: Sales solubles (extracto acuoso 1:4) en el yacimiento de Pozo Usero

Muestra	E.N. %	pH	C.E. $\mu\text{S}/\text{cm}$	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
PU-2	2,7	8,42	1757	865	0,9	408	48	217	< 1	350	22	9,8	8,0
PU-2A	3,58	8,40	2000	988	1,0	457	50	214	2,4	380	25	14	11
PU-2B	5,52	8,72	1527	748	0,8	297	43	209	4,0	300	15	7,6	5,6
PU-6	-1,81	7,47	3410	1730	1,8	1100	110	34	1,9	640	28	34	30

3.2.5. Superficie específica

Los valores de la superficie específica de las dos muestras son muy diferentes (Tabla XVI), lo que no se corresponde con su similar composición mineralógica. Sin embargo, hay que tener en cuenta que la superficie específica no sólo depende de la mineralogía, sino que varía con otros factores, como la porosidad de la muestra, la distribución, el tamaño y la forma de las partículas (Grim 1953). La presencia de carbonatos e hidróxidos de Fe coloidales secundarios en la muestra PU-2, podría explicar esas diferencias.

Tabla XVI: Valores de la superficie específica de las muestras de Pozo Usero

Muestras	cm^*	$a_s (\text{m}^2/\text{g})$
PU2	0	50
PU6	200	28

*: distancia al paquete carbonatado

3.2.6. Presión de hinchamiento

Se ha determinado la presión de hinchamiento de las muestras remoldeadas, siguiendo el método explicado para las muestras del yacimiento anterior, y los datos iniciales y finales de los ensayos se muestran en la Tabla XVII.

Tabla XVII: Presión de hinchamiento en muestras remoldeadas del yacimiento Pozo Usero

Referencia	$\rho_d (\text{g}/\text{cm}^3)$	w inicial (%)	$P_s (\text{MPa})$	w final (%)	Días
PU2	1,57	17,4	11,0	32,5	3
PU6	1,59	15,8	10,1	31,9	5

Los valores obtenidos son muy altos, especialmente para la muestra PU-2, como corresponde a muestras con elevados contenidos en esmectita.

3.3. Efecto presión y redox: EL TORIL

El yacimiento de El Toril se ha seleccionado por presentar, a techo, una formación de materiales volcánicos que ejercen una carga litostática sobre la bentonita. Así mismo, El yacimiento está afectado por un fenómeno intenso de alteración, probablemente producido por la percolación de aguas sulfatadas ácidas originadas por la oxidación de los sulfuros más o menos concentrados en la formación volcánica suprayacente. De acuerdo con Martínez (1998c), los materiales que constituyen la formación volcánica suprayacente al afloramiento bentonítico son brechas piroclásticas de andesita anfibólica y dacitas biotíticas. Estos materiales están afectados por intensos fenómenos de silicificación, alunitización, oxidación y feldespaticización.

El yacimiento se sitúa junto a la carretera que une la Boca de los Frailes y el Pozo de los Frailes, en la hoja 1060 (escala 1:50000) del IGME (1981), correspondiente al Pozo de los Frailes.

Se han seleccionado tres muestras pertenecientes al perfil I levantado por Martínez et al. (1998c). Estas muestras son: T-1, T-2 y T-7, que se encuentran a 1,8, 2,9 y 9,6 m respectivamente, tomando como referencia el muro de la formación volcánica.

3.3.1. *Caracterización mineralógica*

La composición mineralógica de la muestra total y de la fracción menor de 2 μm se refleja en la Tabla XVIII. Las muestras están esencialmente constituidas por filosilicatos, cuarzo, feldespato-K, cristobalita, jarosita y alunita. La jarosita se encuentra en contenidos similares en las muestras T-1 y T-7, mientras que, en la muestra T-2 está como trazas. La alunita, por el contrario, está presente en las tres muestras estudiadas.

En lo que respecta a la fracción menor de 2 μm , las muestras T1 y T7 presentan una composición mineralógica similar, constituida por esmectita y jarosita. La muestra T2 además de esmectita, presenta halloysita.

Tabla XVIII: Composición mineralógica semicuantitativa de las muestras de El Toril

Ref.	Muestra Total (%)							Fracción <2 mm (%)		
	Q	Plg	FdK	Cri	Filo	Jaro	Alu	Esm	Hallo	Jaro
T-1	10	10	6	9	49	8	7	80	-	20
T-2	3	3	-	12	79	Tr	3	75	25	-
T-7	11	8	6	-	59	11	4	88	-	12

Q:cuarzo; FdK:feldespato-K; Cri:cistobalita; Filo:filosilicatos; Jaro:jarosita; Alu:alunita; Esm:esmectita; Hallo:halloysita

3.3.2. Complejo de cambio

En la Tabla XIX se presentan los datos sobre cationes intercambiables en las muestras del yacimiento de El Toril.

Tabla XIX: Complejo de cambio de las muestras del yacimiento de El Toril (meq/100g)

Muestra	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺	Total
T-1	8	1,2	18	16	0,04	44
T-2	10	1,5	17	14	0,03	42
T-7	10	1,6	12	11	0,02	35

Estas muestras presentan una capacidad de cambio muy baja, en clara correspondencia con su bajo contenido en filosilicatos. Los cationes de cambio mayoritarios son el calcio y el magnesio en la misma proporción, seguidos del sodio y el potasio. A medida que las muestras están más alejadas del contacto parece disminuir la capacidad de cambio total y la concentración de calcio y magnesio en el complejo de cambio.

3.3.3. Caracterización química

a) Elementos mayores

En general, la concentración en elementos mayores de las tres muestras estudiadas es muy variable (Tabla XX), lo que se explica por las diferencias mineralógicas observadas en ellas. Es destacable el mayor contenido en Al₂O₃ y el menor en MgO de la muestra T-2, lo que estaría relacionado con la presencia de halloysita en la misma, tal y como se pone de manifiesto en la mineralogía de la fracción menor de 2 µm. Además, el elevado contenido en

K₂O pone de manifiesto la presencia de alunita y jarosita en las muestras. Por último, cabe destacar el alto porcentaje de Al y Fe lábil en todas las muestras. Este hecho está también relacionado con la presencia de alunita y jarosita en las muestras, ya que las condiciones de precipitación (pH) del Al(OH)₃ y del Fe(OH)₃ son muy similares a las de la precipitación de la alunita y jarosita, respectivamente. Por ello, la coprecipitación de alunita y Al(OH)₃ y de jarosita y Fe(OH)₃ es un fenómeno frecuente, siempre que, además, exista un déficit de sulfatos en las soluciones madre. El fenómeno contrario, es decir, la alteración de ambos sulfatos dobles, puede originar igualmente la neoformación de dichos hidróxidos libres.

Tabla XX: Contenido en elementos mayores en la muestra total (%)

Ref.	SiO ₂	SiO ₂ L	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ L	Fe ₂ O ₃ T	Fe ₂ O ₃ L	MgO	TiO ₂	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P.C.	Total
T1	59	0,95	18,9	0,40	3,8	2,7	1,9	0,64	0,56	0,83	6,6	10,4	102,4
T2	56	1,30	24,4	0,41	4,0	1,2	1,6	0,70	0,51	0,90	3,8	10,2	101,9
T7	58	1,06	18,0	2,40	6,6	4,8	1,9	0,65	0,38	0,87	5,1	10,2	101,4

P.C.: pérdida por calcinación a 950 °C

b) Elementos traza

Algunos de los elementos traza determinados en la muestra total (Tabla XXI) muestran variaciones significativas de una muestra a otra, lo que puede explicarse por el carácter heterogéneo de los materiales piroclásticos precursores de la bentonita (Linares et al. 1993), o por fenómenos posteriores a la formación de dicho material, como la precipitación y/o adsorción en la masa bentonítica de elementos transportados por las aguas meteóricas percolantes a través de la formación volcánica suprayacente. Este aspecto se discutirá más adelante, cuando se disponga de los datos analíticos correspondientes a todas las muestras de este perfil del yacimiento.

Tabla XXI: Contenido en elementos traza (ppm) de las muestras de El Toril

Ref.	As	Ba	Ce	Co	Cr	Cu	La	Li	Mo	Ni	Sr	U	V	Y	Zn	Zr
T1	435	615	7	5,5	22	12	7	15	8,2	14,0	59	7,4	180	<5	47	42
T2	245	250	15	5,7	16	10	8	12	<5	6,7	37	5,4	185	<5	120	42
T7	455	780	49	<5	16	15	24	42	5,7	6,3	155	3,2	185	<5	81	42

3.3.4. Sales solubles

Los datos referentes a las sales solubles (Tabla XXII) de las muestras ponen de manifiesto la alta conductividad eléctrica de las muestras T-1 y T-2, en las que la concentración de iones cloruro y sodio es muy elevada. Igualmente es destacable el bajo contenido en bicarbonatos de las mismas, así como la disminución de la concentración de Ca, Mg y pH, que disminuye a medida que las muestras están más alejadas del contacto entre las dos formaciones litológicas representadas en el yacimiento. La muestra T-7 presenta un pH ácido.

Tabla XXII: Sales solubles (extracto acuoso 1:4) en el yacimiento de El Toril

Muestra	E.N. %	pH	C.E. $\mu\text{S/cm}$	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
T-1	0,79	7,36	2380	1180	1,2	646	132	27,2	< 1	420	31	24	18
T-2	4,08	7,08	2290	1140	1,2	646	60	< 25	< 1	430	25	16	12
T-7	-0,35	5,41	884	426	0,4	162	152	< 25	< 1	160	25	< 2	1

3.3.5. Agua intersticial

El agua intersticial de la muestra T-7 se obtuvo mediante la técnica de compactación a 64 MPa. En el ensayo se utilizó una masa de 1000 g de muestra, cuya humedad inicial fue del 19,5%. El tiempo total de la extracción fue de 15 días, durante los cuales se obtuvieron 7 ml de agua. La composición química de este agua (Tabla XXIII) permite clasificarla como del tipo Cl-Na, con una fuerza iónica de 0,24 M y está cercana a la saturación en yeso ($\text{IS} = -0,5$)

Tabla XXIII: Agua intersticial en el yacimiento de El Toril. Muestra T-7

Muestra	E.N. %	pH	C.E. $\mu\text{S/cm}$	Cl^- mg/l	SO_4^{2-} mg/l	NO_3^- mg/l	Br^- mg/l	Na^+ mg/l	K^+ mg/l	Ca^{2+} mg/l	Mg^{2+} mg/l	Sr^{2+} mg/l	Zn^{2+} mg/l	Ni^{2+} mg/l
T-7	-2,2	6,8	21868	6800	1700	80	14	3500	39	585	440	2,7	5,7	2,4

(*) La concentración de bicarbonatos no se ha medido debido a escasez de muestra

3.3.6. Superficie específica

Los valores de la superficie específica (Tabla XXIV) muestran un valor muy bajo para la muestra T1, a pesar de estar constituida por un 62% de esmectita.

Tabla XXIV: Valores de la superficie específica de las muestras de El Toril

Muestra	m*	a _s (m ² /g)
T1	1,8	9
T2	2,9	26
T7	9,6	23

*: con respecto al muro del frente redox

3.3.7. Presión de hinchamiento

Los datos iniciales y finales de los ensayos para determinar la presión de hinchamiento de las muestras se recogen en la Tabla XXV.

Tabla XXV: Presión de hinchamiento en muestras remoldeadas del yacimiento El Toril

Referencia	ρ _d (g/cm ³)	w inicial (%)	P _s (MPa)	w final (%)	Días
T1	1,58	8,5	1,6	30,6	8
T2	1,59	8,7	3,5	29,3	6
T7	1,59	8,0	1,2	31,0	2

Son valores de presión de hinchamiento bajos, coherentes con la baja capacidad de cambio y superficie específica. La muestra T2, que es la que tiene mayor porcentaje de filosilicatos y, por tanto, de esmectita, es la que tiene mayor presión de hinchamiento.

3.4. SAN JOSÉ (Efecto frentes salinos)

Está situado en el puerto deportivo de la localidad de San José, en el sector sur de Cabo de Gata, hoja 1060 del IGME escala 1:50000 (1981) correspondiente a El Pozo de los Frailes.

Se han seleccionado tres muestras procedentes de un perfil longitudinal levantado por Martínez et al. (1998d): Las muestras son: SJ-1, la más próxima al mar, y SJ-3 y SJ-5, situadas a 6 y 17 m respectivamente, con respecto a la muestra SJ-1, que se tomo de referencia.

3.4.1. Caracterización mineralógica

La composición mineralógica de la muestra total y de la fracción menor de 2 μm se expone en la Tabla XXVI. Las muestras están constituidas por filosilicatos, como mineral mayoritario, cuarzo, cristobalita y pequeños contenidos en plagioclasa, feldespato-K, halita y ceolita, ésta

última solamente en la muestra más próxima al mar. El porcentaje en filosilicatos es similar en todas las muestras.

La composición mineralógica de la fracción menor de 2 μm no es constante en todas las muestras, de manera que las muestras más cercanas al mar (SJ1 y SJ3), están constituidas esencialmente por esmectita y la más alejada (SJ5) contiene, además, illita y cristobalita.

Tabla XXVI: Composición mineralógica semicuantitativa de las muestras de San José

Ref.	Muestra Total (%)						Fracción <2 μm (%)			
	Q	Plg	Cri	Ha	Filo	Ce	Esm	Ce	illi	Cri
SJ1	30	10	-	2	55	3	96	4	-	-
SJ3	22	4	-	2	72	-	100	-	-	-
SJ5	9	1	22	2	66	-	61	-	25	13

Q:cuarzo; Plg:plagioclasa; Cri:cristobalita; Ha:halita; Filo:filosilicatos totales; Ce:ceolita; Esm:esmectita; illi:illita.

3.4.2. Complejo de cambio

La Tabla XXVII muestra los valores del complejo de cambio de las muestras analizadas del yacimiento San José.

Tabla XXVII: Complejo de cambio de las muestras del yacimiento de San José (meq/100g)

Muestra	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Total
SJ-1	28	3,1	24	24	0,11	-	79
SJ-3	17	1,7	15	31	0,12	0,01	66
SJ-5	19	2,3	12	27	0,11	-	61

3.4.3. Caracterización química

a) Elementos mayores

El contenido en elementos mayores de la muestra total (Tabla XXVIII) indica que se trata de muestras poco aluminicas y muy ricas en sílice, como corresponde al elevado contenido en cuarzo. En cuanto a las fases lábiles, los valores más altos son los de la sílice, si se exceptúa el alto contenido en aluminio lábil de la muestra SJ3.

Tabla XXVIII: Contenido en elementos mayores en la muestra total (%)

Ref.	SiO ₂	SiO ₂ L	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ L	Fe ₂ O ₃ T	Fe ₂ O ₃ L	MgO	TiO ₂	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	CO ₂ in	SO ₂	H ₂ O ⁻	H ₂ O ⁺	Total
SJ1	68	1,0	14,7	0,5	1,3	0,18	3,5	0,09	1,3	2,0	1,6	0,07	0,1	4,9	4,1	101,5
SJ3	68	0,9	14,2	2,4	1,1	0,73	4,1	0,09	0,7	1,5	0,9	0,04	0,1	6,5	4,2	101,3
SJ5	66	1,3	14,6	0,4	1,6	0,28	4,1	0,08	0,6	1,6	1,2	<0,01	0,1	5,8	4,5	100,1

b) Elementos traza

El contenido en elementos traza (Tabla XXIX) muestra variaciones significativas en lo que se refiere fundamentalmente al Ba de las muestras SJ1 y SJ3, y en menor cuantía, al Sr de la muestra SJ1. Algo semejante ocurre con el contenido en Cu de la muestra SJ-3.

Tabla XXIX: Contenido en elementos traza (ppm) de las muestras de San José

Ref.	As	Ba	Ce	Co	Cr	Cu	La	Li	Mo	Ni	Sr	U	V	Y	Zn	Zr
SJ1	<25	540	49	7.3	<5	<5	38	58	6,3	7,9	100	5,1	9,2	13	58	44
SJ3	<25	620	48	5.6	<5	90	24	72	<5	8,9	81	5,5	7,6	12	33	43
SJ5	<25	27	44	<5	<5	<5	26	58	<5	<5	79	4,8	6,1	12	53	43

3.4.4. Sales solubles

El análisis químico de los extractos acuosos obtenidos a partir de las muestras del yacimiento San José (Tabla XXX) muestra que la mayor salinidad corresponde a la muestra SJ-3 y no a la SJ-1, como cabría esperar dada su proximidad al mar. Sin embargo, ésta última contiene mayor proporción de sulfatos y bicarbonatos que las otras dos, estando todos los demás iones en menor proporción.

Tabla XXX: Sales solubles en el yacimiento de San José

Muestra	E.N. %	PH	C.E. μS/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
SJ-1	-0,61	7,45	8970	4900	5,0	3500	222	46,6	4,5	1900	55	90	175
SJ-3	1,66	7,33	10040	5510	5,6	4000	212	30,5	43	2000	54	155	320
SJ-5	6,55	7,25	9870	5420	5,5	3600	86	26,0	8,7	1900	81	165	310

3.4.5. Superficie específica

Los valores de la superficie específica (Tabla XXXI) son muy bajos, especialmente para la muestra SJ3, a pesar de estar compuesta fundamentalmente por esmectita.

Tabla XXXI: Valores de la superficie específica de las muestras de San José

Muestra	m*	a _s (m ² /g)
SJ1	0	14
SJ3	6	8
SJ5	17	21

*distancia con respecto al mar, en metros

3.4.6. Presión de hinchamiento

Los datos iniciales y finales de los ensayos realizado sobre las muestras remoldeadas para la obtención de la presión de hinchamiento se muestran en la Tabla XXXII.

Tabla XXXII: Presión de hinchamiento en muestras remoldeadas del yacimiento San José

Referencia	ρ_d (g/cm ³)	w inicial (%)	P _s (MPa)	w final (%)	Días
SJ1	1,54	9,8	0,9	31,8	3
SJ3	1,57	10,8	0,8	28,0	2
SJ5	1,57	10,5	3,1	31,1	5

Los valores de presión de hinchamiento son bajos, excepto para la muestra SJ5 que, sin embargo, es la que presenta menor proporción de esmectita.

3.5. CORRALETE (Efectos frentes salinos)

Este afloramiento está situado en el sector sur de Cabo de Gata, en la hoja 1060 del IGME escala 1:50000 (1981), correspondiente a El Pozo de los Frailes.

Las muestras seleccionadas pertenecen al perfil I, levantado por CSIC-Zaidín (Martínez 1998d) en un barranco perpendicular al mar, tomadas según la línea de máxima pendiente. La muestra C1 es la más alejada del mar, la C3 y la C5 están situadas a 15 y a 36 m de la C1, respectivamente.

3.5.1. Caracterización mineralógica

La composición mineralógica de la muestra total y de la fracción menor de 2 μ m (Tabla XXXIII) indica que las muestras están constituidas por filosilicatos, cuarzo, feldespato-K y halita. La presencia de este último mineral es debida a la proximidad al mar del afloramiento, el cual se encuentra constantemente sometido a la acción de los aerosoles marinos. Por

último, destaca el alto porcentaje de cuarzo en todas las muestras, así como una disminución en el porcentaje de filosilicatos en las muestras más cercanas al mar, lo que puede estar producido por un lavado de los materiales finos por el agua marina.

La mineralogía de la fracción menor de 2 μm es constante en todas las muestras, y está constituida esencialmente por illita y, en menor proporción, interestratificado illita/esmectita y esmectita.

Tabla XXXIII: Composición mineralógica semicuantitativa de las muestras de Corralete

Ref.	Muestra Total (%)				Fracción < 2 μm (%)		
	Q	FdK	Ha	Filos	illi	Esm	illi/esm
C1	30	10	5	55	77	6	17
C3	38	13	6	42	71	8	21
C5	41	18	2	38	76	7	17

Q:cuarzo; FdK:feldespato-K; Ha:halita; Filo:filosilicatos; illi:illita; Esm:esmectita; illi/esm:interestratificado illita/esmectita

3.5.2. Complejo de cambio

La Tabla XXXIV muestra los valores del complejo de cambio de las muestras del yacimiento de El Corralete, que son bajos, debido por un lado al bajo contenido en filosilicatos, y por otro, a su naturaleza esencialmente illítica.

Tabla XXXIV: Complejo de cambio de las muestras del yacimiento de El Corralete
(meq/100g)

Muestra	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Total
C-1	10	1,8	20	6	0,01	--	40
C-3	5	1,4	18	6	0,01	--	32
C-5	14	1,5	12	5	0,01	--	34

3.5.3. Caracterización química

a) Elementos mayores

En la composición química de la muestra total (Tabla XXXV) destaca el alto contenido en K₂O de todas las muestras, lo que está de acuerdo con su composición esencialmente illítico-

feldespática. El contenido en aluminio y hierro libres es bajo, mientras que el de la sílice es bastante alto en todas las muestras.

Tabla XXXV: Contenido en elementos mayores en la muestra total (%)

Ref.	SiO ₂	SiO ₂ L	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ L	Fe ₂ O ₃ T	Fe ₂ O ₃ L	MgO	TiO ₂	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	CO ₂ in	SO ₂	H ₂ O ⁻	H ₂ O ⁺	Total
C1	65	0,78	15,7	0,13	1,9	0,20	2,5	0,13	0,61	1,3	6,2	0,07	0,12	1,8	6	101,2
C3	66	0,85	15,7	0,40	1,6	0,48	1,9	0,13	0,67	1,6	6,2	0,07	0,09	1,3	5,8	100,9
C5	69	0,72	14,5	0,36	1,6	0,47	1,7	0,12	0,44	1,6	5,1	0,07	0,1	1,1	5,5	100,7

b) Elementos traza

El contenido en elementos traza de las muestras (Tabla XXXVI) es, en general, bastante homogéneo, siendo el Ba el más abundante.

Tabla XXXVI: Contenido en elementos traza (ppm) en las muestras de Corralete

Ref.	As	Ba	Ce	Co	Cr	Cu	La	Li	Mo	Ni	Sr	U	V	Y	Zn	Zr
C1	31	290	44	<5	9	<5	24	55	<5	9	22	4	7	11	36	44
C3	<25	780	46	<5	21	<5	24	49	6	12	36	3	7	9	29	44
C5	<25	415	43	<5	9	<5	21	51	<5	8	33	4	5	10	28	44

3.5.4. Sales solubles

El análisis químico de los extractos acuosos obtenidos a partir de muestras del yacimiento de El Corralete se muestra en la Tabla XXXVII. Entre estos datos destaca el alto contenido en iones cloruro y sodio, debido a la presencia de halita en todas las muestras.

Tabla XXXVII: Sales solubles en el yacimiento de El Corralete

Muestra	E.N. %	pH	C.E. μS/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
C-1	5,61	8,26	9556	5210	5,3	3200	375	66	14	2000	165	120	170
C-3	5,89	8,09	11550	6420	6,6	4100	184	79	33	2500	150	100	230
C-5	4,60	8,33	12660	7080	7,2	4700	347	80	7	3000	165	68	205

3.5.5. Superficie específica

Las muestras presentan unos valores de superficie específica bajos (Tabla XXXVIII), lo que se relaciona con el bajo porcentaje relativo de filosilicatos en las ellas.

Tabla XXXVIII: Valores de la superficie específica de las muestras de El Corralete

Muestra	m*	a _s (m ² /g)
C1	0	18
C3	15	13
C5	36	12

*m: distancia a la muestra C1, en metros

3.5.6. Presión de hinchamiento

Los datos iniciales y finales de los ensayos realizados para obtener la presión de hinchamiento sobre las muestras remoldeadas se muestran en la Tabla XXXIX.

Tabla XXXIX: Presión de hinchamiento en muestras remoldeadas del yacimiento El Corralete

Referencia	ρ_d (g/cm ³)	w inicial (%)	P _s (MPa)	w final (%)	Días
C1	1,60	3,1	0,2	23,9	2
C3	1,61	4,0	0,0	26,7	4
C5	1,58	3,4	0,0	25,7	3

Se puede decir que estas muestras no desarrollan presión de hinchamiento, como corresponde a su bajo contenido en esmectita.

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Dado que el objetivo fundamental de este estudio es el de comparar resultados con los obtenidos en las mismas muestras por el CSIC –Zaidín (Granada) y aportar información sobre algunos aspectos químicos y físico-químicos de las mismas, el número de muestras estudiadas de cada yacimiento ha sido escaso como para ser discutidas y, menos aún, para sacar conclusiones ni siquiera provisionales.

No obstante, se puede decir que las muestras de los yacimientos elegidos no presentan, en general, variaciones mineralógicas significativas que puedan ser atribuidas a los efectos inducidos por las perturbaciones naturales análogas a las esperadas en un enterramiento de residuos radiactivos de alta actividad. La excepción la constituye el yacimiento de El Toril, en el que la acción de un frente ácido sobre la formación bentonítica parece evidente, tal y como se demuestra por la existencia de minerales neoformados a valores ácidos de pH,

como son la jarosita y la alunita, este último probablemente formado a partir del Al liberado de la esmectita al desestabilizarse en medio muy ácido. Sin embargo, el número de muestras estudiadas y su situación en el perfil del muestreo impiden establecer un gradiente en profundidad, de este efecto.

Desde el punto de vista geoquímico, tampoco es evidente la influencia del efecto temperatura, presión y salinidad sobre los yacimientos estudiados, ya que las variaciones encontradas pueden deberse a heterogeneidades del material original de la bentonita, a la desigual distribución del proceso de alteración que dio lugar a estos materiales arcillosos, a las diferencias en la composición mineralógica de las muestras, a los efectos de los aerosoles marinos en aquellos yacimientos próximos al mar (El Corralete y San José), y a precipitaciones secundarias a partir de soluciones meteóricas percolantes, como es el caso del yacimiento de Pozo Usero.

Por lo que se refiere a las sales solubles, en el yacimiento de El Morrón de Mateo parece observarse un progresivo aumento de iones solubles hacia las muestras más alejadas del domo volcánico o centro térmico. Este hecho, en principio y sin seguridad alguna, podría atribuirse a un proceso de migración de sales solubles hacia las zonas bentoníticas menos afectadas térmicamente o más frías.

En el caso del yacimiento de Pozo Usero, el contenido en sales solubles de las muestras está claramente relacionado con su proximidad al contacto con el paquete carbonatado, por lo que dicho fenómeno se explicaría por la precipitación de las sales disueltas en las aguas percolantes por la formación carbonatada suprayacente a la formación bentonítica. Este fenómeno parece confirmarse al observar el alto contenido en calcita de la muestra más próxima al contacto, así como por su alto contenido en Fe lábil, en este caso probablemente transportado en suspensión y en forma de hidróxido coloidal.

En este mismo sentido, la química de las sales solubles de las muestras del yacimiento de El Toril parece también indicar la acción de un frente ácido a través de la masa bentonítica. Así, el pH de los extractos acuosos disminuye progresivamente hacia las muestras más distantes del contacto roca volcánica-bentonita, indicando un proceso de neutralización descendente y posterior al frente ácido. Además, los iones bicarbonato están prácticamente ausentes en todos los extractos acuosos obtenidos.

El hecho de que los iones sulfato sean relativamente escasos en las muestras de este yacimiento encuentra explicación en que dicho anión se encuentra casi en su totalidad formando sulfatos dobles muy insolubles, como son la alunita y la jarosita. Por el contrario, la

alta concentración en iones cloruro y sodio de la muestra más próxima al contacto no parece explicarse fácilmente.

Por último, la alta salinidad de algunas muestras de los yacimientos de El Corralete y San José se explica por la presencia de halita en su composición, formada a partir de los aerosoles marinos.

Respecto a las características químicas y físico-químicas de las muestras, como la capacidad de cambio catiónico, superficie específica y presión de hinchamiento, se observa que los valores obtenidos no siempre están relacionados con su contenido en esmectita, mineral que es, en principio, el máximo responsable de estas características. Por ello, dado que la presión de hinchamiento está condicionada por la mineralogía, química y propiedades superficiales de las muestras, se han elegido varios de esos parámetros para calcular su grado de correlación con dicha propiedad, considerando el conjunto de todas las muestras analizadas.

Así, la influencia de la mineralogía se ha considerado representada por el contenido en filosilicatos (FT) en la muestra total y en el porcentaje de esmectita (Sm) referido a la muestra total. Se ha tenido también en cuenta el valor del sodio intercambiable (Na int.), por ser éste el catión que presenta mayor poder de solvatación, así como el valor de la capacidad de cambio catiónico menos el del Ca intercambiable (CCC - Ca), ya que en las muestras con calcita se han obtenido valores anómalos para dicho Ca.

La química del agua intersticial de las muestras se ha considerado representada por el contenido en cloruros y sulfatos de los extractos acuosos obtenido a partir de ellas.

Las propiedades superficiales de las muestras están representadas por el valor de la superficie específica externa (BET) de la muestra seca (a_s).

De acuerdo con ello, los coeficientes de correlación entre la presión de hinchamiento y las variables definidas anteriormente (Tabla XL) ponen de manifiesto que la sílice lábil y la superficie específica son las variables más influyentes en la presión de hinchamiento.

Tabla XL: Coeficientes de correlación entre diferentes variables y la presión de hinchamiento

Sílice lábil (ppm)	a_s (m ² /g)	F.T.	Sm %	Na interc	Total-Ca	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
0,87	0,82	0,66	0,63	0,62	0,79	-0,65	-0,41

Si bien la influencia de la superficie específica sobre la presión de hinchamiento es lógica, sorprende la elevada correlación entre esta característica y la sílice lábil, que podría estar, en principio, cementando las láminas de la esmectita y, por lo tanto, impidiendo su hinchamiento (Figura 2). Esta aparente incongruencia, junto con el escaso número de datos, hace pensar que el alto coeficiente obtenido entre ambas variables es más el producto del azar de los números que una realidad física.

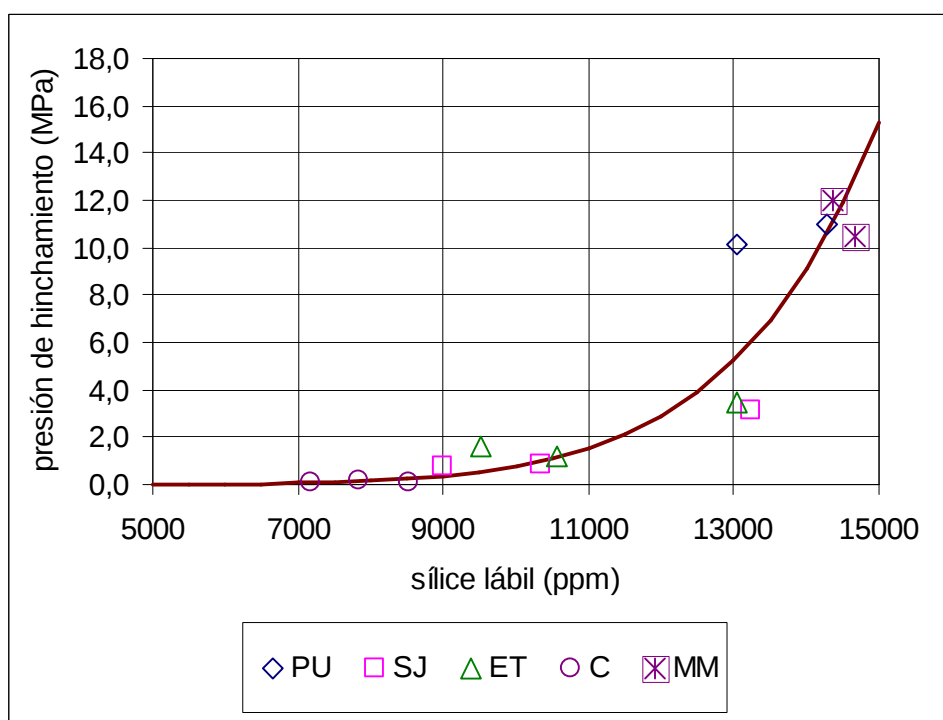


Figura 2: Presión de hinchamiento en función del contenido en sílice lábil para las muestras estudiadas de los distintos yacimientos (PU: Pozo Usero, SJ: San José, ET: El Toril, C: Corralete, MM: Morrón de Mateo)

Los coeficientes de correlación entre la presión de hinchamiento y el porcentaje de esmectita (Sm) y el porcentaje de filosilicatos totales (F.T.) son también altos y similares, ya que ambas variables, contenidos en filosilicatos y esmectita, están muy correlacionadas entre sí ($r^2 = 0,88$). La correlación es también alta con la capacidad de cambio catiónico, siempre que se elimine la contribución del Ca^{2+} intercambiable (CCC - Ca), como se muestra en la Figura 3.

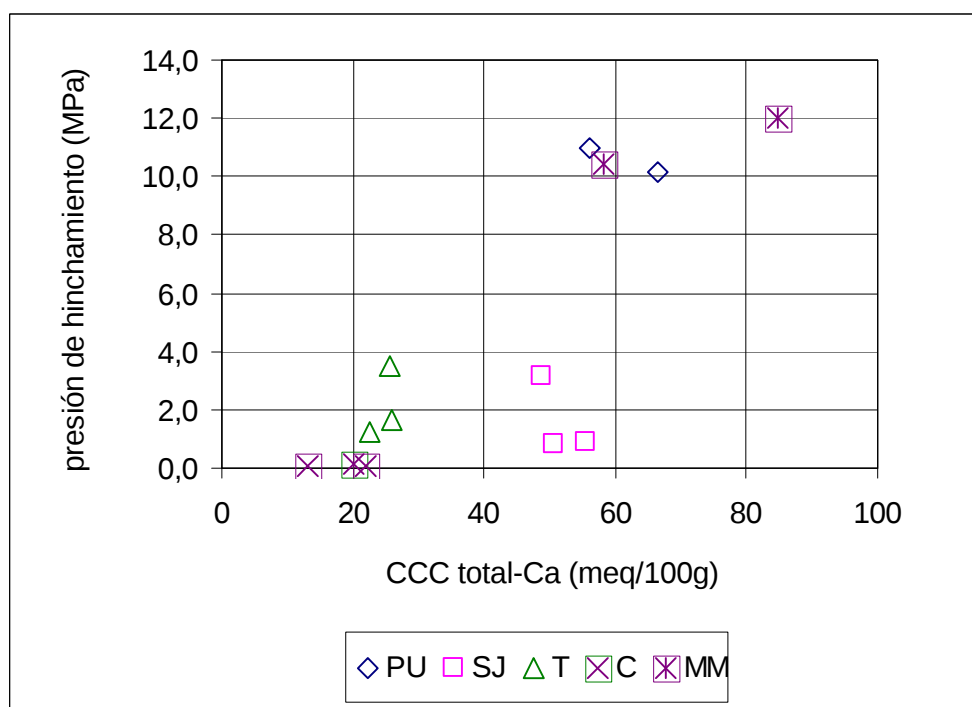


Figura 3: Presión de hinchamiento en función de la capacidad de cambio corregida (exceptuando el Ca) para las muestras estudiadas de los distintos yacimientos (PU: Pozo Usero, SJ: San José, T: El Toril, C: Corralete, MM: Morrón de Mateo)

La correlación con el contenido en sales solubles no es muy alta, y siempre es negativa. Este hecho se explica considerando que la presión de hinchamiento disminuye al aumentar la concentración de electrolitos, que llega a ser muy importante en las muestras de algunos yacimientos, ya que disminuye el espesor de la doble capa difusa y, por lo tanto, la contribución del hinchamiento osmótico. Además, estas sales, cuando son muy abundantes, podrían tener un efecto cementante y por lo tanto constituir un impedimento físico al hinchamiento.

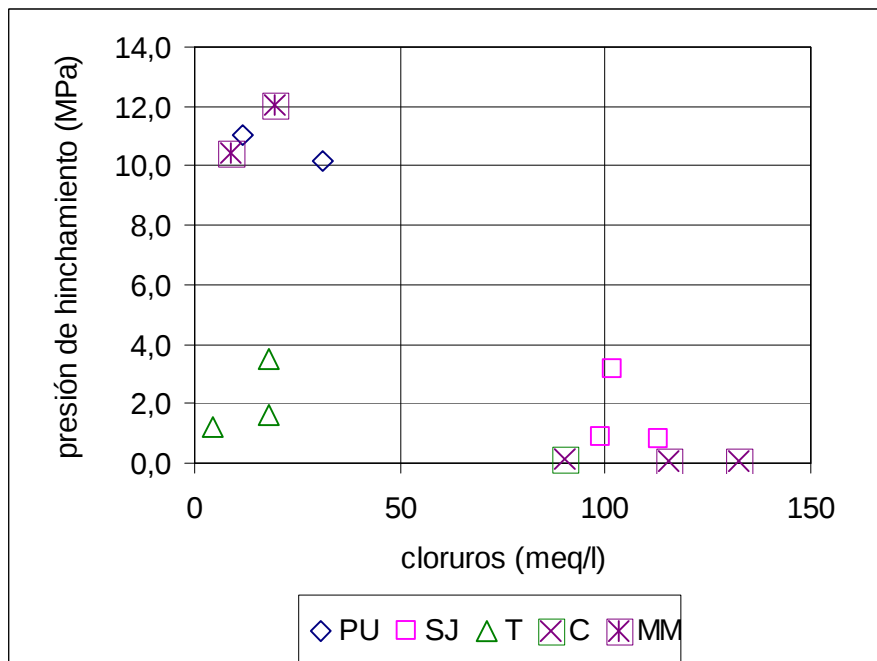


Figura 4: Presión de hinchamiento en función del contenido en cloruro soluble para las muestras estudiadas de los distintos yacimientos (PU: Pozo Usero, SJ: San José, T: El Toril, C: Corralete, MM: Morrón de Mateo)

5. AGRADECIMIENTOS

La preparación de las muestras para análisis químico y mineralógico ha sido realizada por F. Orden y A. Pelayo. Los ensayos de presión de hinchamiento han sido realizados por J. Aroz. J.M. Durán realizó la porosimetría de mercurio y la determinación de la superficie específica. Gracias a todos ellos.

6. REFERENCIAS

- BARAHONA, E. (1974): Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada: Evaluación de algunos ensayos de materias primas. *Tesis Doc. Univ. Granada*. 398 pp.
- CUEVAS, J. (1996): Pore waters extracted from compacted bentonite subjected to simultaneous heating and hydration. *Applied Geochemistry*, Vol 12, pp. 473-481.
- DELGADO, A. (1993): Estudio isotópico de los procesos diagenéticos e hidrotemales relacionados con la génesis de bentonitas (Cabo de Gata, Almería). *Tesis Doc. Univ. Granada*. 413 pp.

- ENRESA (1998): FEBEX. Bentonita: origen, propiedades y fabricación de bloques. *Publicación Técnica* 04/98. 146 pp.
- GRIM, R.E.(1953): Clay mineralogy. McGraw-Hill Book Company, Inc. 384 pp.
- LINARES, J.; HUERTAS, F.; REYES, E.; CABALLERO, E.; BARAHONA, E.; GUARDIOLA, J.L.; YÁÑEZ, J.; ROMERO, E.; DELGADO, A.; RODRÍGUEZ, J. Y MARTÍN VIVALDI, M. T. (1993): Investigación de bentonitas como materiales de sellado para almacenamiento de residuos radiactivos de alta actividad. *Publicación Técnica* ENRESA 01/93.
- MARTÍNEZ, J.A., CABALLERO, E., JIMÉNEZ DE CISNEROS, C Y LINARES, J (1998a): Estudio de un frente térmico sobre la barrera de arcilla. Análogos naturales en la región de Cabo de Gata. Informe Técnico CSIC –Zaidín (Granada), 35 pp.
- MARTÍNEZ, J.A., CABALLERO, E., JIMÉNEZ DE CISNEROS, C Y LINARES, J (1998b): Estudio del efecto presión sobre la barrera de arcilla. Análogos naturales en la región de Cabo de Gata. Informe Técnico CSIC –Zaidín (Granada), 59 pp.
- MARTÍNEZ, J.A., CABALLERO, E., JIMÉNEZ DE CISNEROS, C Y LINARES, J (1998c): Estudio del efecto de un frente ácido sobre la barrera de arcilla. Análogos naturales en la región de Cabo de Gata. Informe Técnico CSIC –Zaidín (Granada), 22 pp.
- MARTÍNEZ, J.A., CABALLERO, E., JIMÉNEZ DE CISNEROS, C Y LINARES, J (1998d): Estudio de un posible efecto redox sobre la barrera de arcilla. Análogos naturales en la región de Cabo de Gata. Informe Técnico CSIC –Zaidín (Granada), 18 pp.
- MOORE, M. & REYNOLDS, J. (1989): X-Ray diffraction and the identification an analysis of clay minerals. *Oxford University Press*. 332 pp.
- SCHULTZ, L. G. (1964): Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-Ray and chemical data for the Pierre Shale. *Geol. Surv. Prof. Paper*, 391-c. Washington.
- THOMAS, (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.