

Composición isotópica ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ y δD) de perfiles mixtos de calcretas-silcretas: significado paleoambiental (Mioceno, área de Torrijos, Cuenca de Madrid)

Isotopic composition ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ y δD) of calcrete-silcrete intergrades: paleoenvironmental significance (Mioceno, Torrijos area, Madrid Basin)

M^a Ángeles Bustillo¹, Ana M^a Alonso-Zarza² y Chloé Plet³

¹ Departamento de Geología, Museo Nacional de Ciencias Naturales, CSIC, José Gutiérrez Abascal 2, 28006 Madrid, España. abustillo@mncn.csic.es

² Departamento de Petrología y Geoquímica, Facultad de Ciencias Geológicas. Instituto de Geociencias (CSIC, UCM), Universidad Complutense de Madrid.

José Antonio Novás 2, 28040 Madrid, España. alonsoza@geo.ucm.es

³ WA Organic and Isotope Geochemistry Centre, Department of Chemistry, Curtin University, Perth, Western Australia 6845, Australia. chloe.plet@curtin.edu.au

ABSTRACT

In this paper the isotopic stable isotopes of three calcrete-silcrete profiles are studied. The profiles correspond to the top of the Lower Miocene Unit of the SE Madrid basin and developed on fine-grained detrital deposits formed in distal alluvial fan systems. $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ analyses were carried on the carbonate samples (calcite), whereas $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ and $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$ were analyzed in the silica minerals (quartz, opal and moganite). The results indicate that the calcrete-silcrete profiles formed by the influence of meteoric percolating waters. The values obtained in the calcretes indicate meteoric waters, slightly modified, and a great influence of vegetation, especially C_3 plants, in the precipitation of soil carbonate. The water responsible for silcrete formation was very similar in the three studied profiles. $\delta^{18}\text{O}$ and δD ratios do not fit the global meteoric water line, probably due to evaporation. Most of silicification processes were from groundwaters of $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ values between -6 and -8 ‰. However, the very early silicification processes, localized in roots, were produced in microenvironments with slightly more evaporated waters (between -4 and -6 ‰) due probably to evapotranspiration.

Key-words: Stable isotopes, calcretes, silicification, ricoliths, groundwater.

RESUMEN

Se estudia la composición isotópica de tres perfiles mixtos de calcretas-silcretas desarrollados sobre depósitos detríticos finos de abanicos arcóscos, de la Unidad Inferior del Mioceno, al Suroeste de la Cuenca de Madrid. Los análisis de $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ se realizaron en las partes constituidas por calcita, y los de $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ y $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$ en las partes formadas por minerales de la sílice (cuarzo, ópalo CT y moganita). Los valores isotópicos indican que los perfiles de calcretas-silcretas se formaron a partir de la percolación de aguas meteóricas. Los valores obtenidos en las muestras carbonáticas indican aguas meteóricas poco modificadas y una gran influencia de la vegetación, sobre todo de las plantas de tipo C_3 , en la precipitación del carbonato dentro del suelo. El agua involucrada en la formación de las silcretas fue parecida en los tres perfiles, y las relaciones entre $\delta^{18}\text{O}$ y δD no se adaptan a la línea teórica de las aguas meteóricas, probablemente por la influencia de la evaporación. La silicificación mayoritaria fue freática, interviniendo aguas con un rango composicional entre -6 y -8 ‰ $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$. Sin embargo, los primeros procesos de silicificación localizados en raíces, se producirían en microambientes con aguas más evaporadas (entre -4 y -6 ‰), posiblemente como consecuencia de la evapotranspiración.

Palabras clave: Isótopos estables, calcretas, silicificación, rizolitos, freático.

Geogaceta, 56 (2014), 67-70.
ISSN (versión impresa): 0213-683X
ISSN (Internet): 2173-6545

Fecha de recepción: 30 de enero de 2014
Fecha de revisión: 29 abril de 2014
Fecha de aceptación: 30 de mayo de 2014

Introducción

En este trabajo se estudia la composición isotópica de tres perfiles miocenos de calcretas-silcretas situados en la zona sur-occidental de la Cuenca de Madrid (Fig. 1). El área de estudio se encuentra en la provincia de Toledo, en las cercanías de Torrijos. En esta zona, la Cuenca de Madrid es relativamente estrecha, y en ella, durante el

Mioceno, se depositaron materiales detríticos procedentes del Sistema Central (en el norte) y de los Montes de Toledo (en el sur) (Fig. 1). Estos depósitos están incluidos en la Unidad de arcasas y conglomerados del Embalse de Castrejón (López Olmedo *et al.*, 2004), que se incluye dentro de la Unidad Inferior del Mioceno. Los perfiles estudiados en este trabajo (denominados Castillo, Golf y Goya) (Plet *et al.*, 2012) se encuentran en

la parte superior de dicha Unidad, y son de edad Aragoniense Medio (López Olmedo *et al.*, 2004), de acuerdo con los datos del yacimiento paleontológico de Torrijos (Aguiarre *et al.*, 1982).

Trabajos previos sobre estos encostramientos, (Plet *et al.*, 2012; Bustillo *et al.*, 2013) han determinado que se trata de perfiles mixtos calcretas-silcretas desarrollados sobre depósitos terrígenos de abanicos alu-

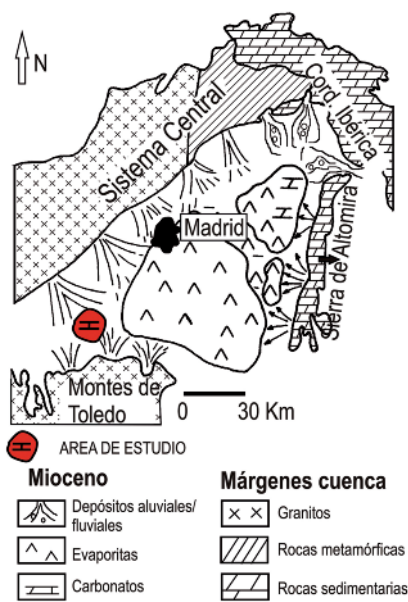


Fig. 1.- Contexto paleogeográfico correspondiente al techo de la Unidad Inferior del Mioceno (modificado de Calvo et al., 1996), y localización de la zona de estudio.

Fig. 1.- Palaeogeographic setting for the top of the Lower Miocene Unit (modified from Calvo et al., 1996), and location of the studied zone.

viales. Su génesis fue compleja con interferencia de procesos pedogénicos, vadosos y freáticos. Los procesos de silicificación y calcificación alternaron a lo largo del tiempo, formando calcretas y silcretas incipientes que posteriormente sufrieron nuevos procesos de calcretización pedogénica y silicificaciones freáticas (Bustillo et al., 2013). Las raíces ejercieron un papel importante en la formación de las calcretas, y en la localización de los primeros procesos de silicificación (silcretas incipientes) provocando, a su vez, la presencia de uranio en las silcretas. El objeto del presente trabajo es el estudio de los isótopos estables $\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$ y δD en estos perfiles mixtos, para precisar los procesos y ambiente de formación de los mismos.

Metodología

Los análisis de isótopos estables, y el estudio mineralógico (Tabla I), se llevaron a cabo en muestras de los perfiles Golf, Castillo y Goya (Fig. 2). Se han determinado las relaciones isotópicas $\delta^{13}C_{PDB}$ y $\delta^{18}O_{PDB}$ en las partes constituidas por carbonatos, y $\delta^{18}O_{SMOW}$ y δD_{SMOW} en las partes formadas por minerales de la sílice (cuarzo, ópalo CT y moganita). La muestra C-7, posee una pequeña proporción de sílice que corresponde a cuarzo terrígeno.

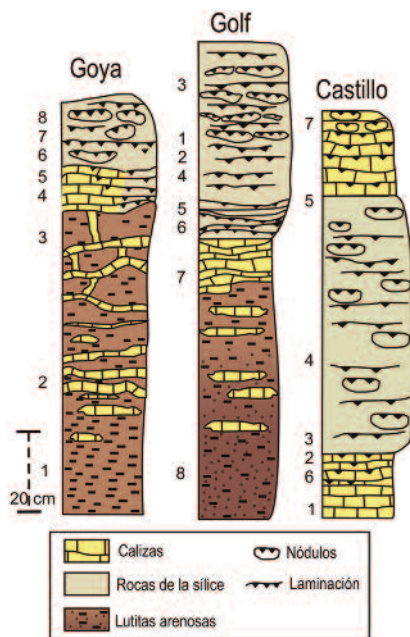


Fig. 2.- Localización de las muestras en los perfiles calcretas-silcretas estudiados.

Fig. 2.- Situation of the samples in the calcrete-silcrete studied profiles.

Los análisis se realizaron en el Laboratorio de Isótopos Estables de la Universidad de Salamanca. Los análisis de relaciones isotópicas en carbonatos se llevaron a cabo, después de la eliminación de la materia orgánica, a partir del CO_2 obtenido mediante ataque con H_3PO_4 al 103% durante 3 horas, a 25°C.

Para el estudio de las fases silíceas, las muestras se atacaron inicialmente con HCl (para eliminar posibles carbonatos), y a continuación con H_2SiF_6 (para eliminar arcillas, feldspatos, etc.), durante 3 días a temperatura ambiente. La obtención de H_2 para la determinación de la relación isotópica D/H se realizó sobre el agua obtenida después de deshidratar, por fusión bajo vacío, utilizando un horno de inducción. El H_2O y los OH^- liberados se redujeron sobre U empobrecido, a 750°C en línea de vacío, liberando H_2 que fue utilizado para la determinación D/H. El residuo de fusión es SiO_2 y como no tiene ninguna fase con la que reaccionar, a pesar de la alta temperatura, no puede haber fraccionamiento isotópico de O.

La obtención de O_2 para la determinación de la relación isotópica $^{18}O/^{16}O$ en las fases silíceas se realizó mediante fluorinación Láser. Los valores de $\delta^{18}O$ obtenidos en las fases silíceas corresponden al O enlazado con Si exclusivamente, pues se utili-

zaron las muestras previamente deshidratadas durante el proceso de extracción del H para el análisis D/H. En todos los casos, los análisis fueron llevados a cabo mediante espectrometría de masas de fuente gaseosa, en modo "dual inlet", utilizando un espectrómetro SIRA-II.

Resultados

Las calcretas tienen valores medios de -7,07 $\delta^{18}O_{PDB}$ y -8,64 $\delta^{13}C_{PDB}$. Los valores son bastante similares en los perfiles de Castillo y Golf (Tabla I). En el perfil de Goya sólo hay una muestra, por lo que no es muy representativa.

No se observa covarianza (Fig. 3) y el coeficiente de correlación es muy bajo (0,23).

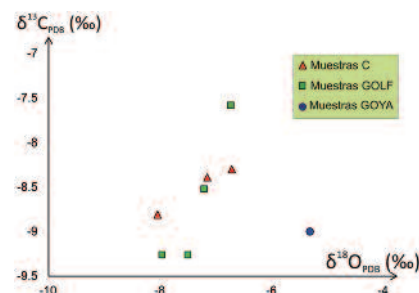


Fig. 3.- Relaciones entre $\delta^{13}C$ y $\delta^{18}O$ de la calcita.

Fig. 3. - $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ relationships for calcite.

Las silcretas presentan valores de $\delta^{18}O_{SMOW}$ bastante similares en los tres perfiles, que varían generalmente entre 25,6 y 26,3‰, aunque tanto en el perfil de Castillo como en el de Goya se han encontrado puntualmente valores de 28,3 y 28,7‰ respectivamente (Tabla I). Mención aparte es el caso de la muestra C-7, pues se trata de una calcreta con bastante cuarzo terrígeno, y que presenta valores de 18,9‰. El porcentaje de agua extraída en las muestras, después de deshidratar por fusión, no es muy variable (entre 0,7 y 1,4), y corresponde principalmente a los grupos hidroxilos de las fases opalinas, así como, de las fases cristalinas de cuarzo (Knauth y Epstein, 1976) y moganita. Los valores de δD_{SMOW} varían entre -89,7 y -114‰

Discusión

Los datos de $\delta^{18}O$ y $\delta^{13}C$ de la calcita son bastante negativos (Fig. 2), y se sitúan en el rango típico de calcretas pedogénicas

Muestra	Mineralogía				datos isotópicos - fases de la sílice			datos isotópicos - calcita	
	% Calcita	% Ópalo	% Cuarzo	% Otros	δD	% H ₂ O	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$
C 1	90	tr.	tr.	Fp. tr	-	-	-	-8,81	-8,04
C 3	-	25	65	Fp. 10	-103,9	1,1	28,3	-	-
C 5	-	25	70	Fp. 5	-114,1	1,0	26,3	-	-
C 6	15	15	70	-	-99,5	1,5	26,2	-8,30	-6,71
C 7	85	-	15	-	-	-	18,9	-8,39	-7,15
Golf 3	70	10	20	Fp. tr	-96,3	1,3	25,9	-8,52	-7,21
Golf 4	25	15	60	-	-110,4	1,4	25,6	-7,58	-6,73
Golf 5	-	10	90	-	-106,6	1,3	26,1	-	-
Golf 6	5	10	85	-	-100,7	1,3	26,2	-9,26	-7,96
Golf 7	95	-	5	Fp. tr	-	-	-	-9,26	-7,50
Goya 4	80	-	15	Fp. 5 Esm. tr	-	-	-	-9	-5,31
Goya 6	-	55	25	Fp. 20 Esm. tr	-99,8	0,8	28,7	-	-
Goya 7	-	50	35	Fp. 15 Esm. tr	-89,7	0,7	26,0	-	-

Tabla 1.- Composición mineralógica y datos isotópicos de las muestras estudiadas. Fp.: feldspatos; Esm.: esmectitas; tr: indicios.

Table 1.- Mineralogical and isotopic composition of the studied samples. Fp.: feldspars; Esm.: smectite; tr: traces.

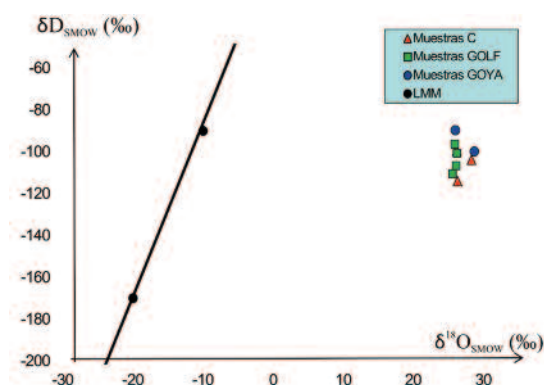


Fig. 4.- Relación entre los valores δD y $\delta^{18}\text{O}$ de los minerales de la sílice.

Fig. 4. - Relationships between δD and $\delta^{18}\text{O}$ in silica minerals.

(Talma y Netterberg, 1983). Los valores de $\delta^{18}\text{O}$ de las calcitas pedogénicas están controlados por los valores de $\delta^{18}\text{O}$ del agua en el que se forman, la temperatura media y la evaporación. Los datos de $\delta^{18}\text{O}$ obtenidos son algo más ligeros que los recogidos en otras calcretas de Europa (Candy *et al.*, 2012) y también en calcretas de edades similares de la Península Ibérica (Alonso-Zarza y Arenas 2004), aunque son bastante parecidos a los de calcretas generadas por raíces en otras áreas de las cuencas de Madrid (Alonso-Zarza *et al.*, 1998), o Guadix (Azañón *et al.*, 2006). Por ello, los valores $\delta^{18}\text{O}$ de las calcretas estudiadas indican que éstas se generaron a partir de aguas meteóricas, bajo condiciones de poca evaporación e influencia biológica importante. Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ de las calcretas responden a la proporción relativa de plantas de tipo C_3 , C_4 y CAM, a la temperatura de precipitación del carbonato, a la composición isotópica de carbono atmosférico y a la productividad dentro del suelo. Al igual que sucede con el oxígeno, muchos de estos factores tienen un control climático (Deocampo, 2010; Tanner, 2010). En los perfiles estudiados los valores de $\delta^{13}\text{C}$, sugieren

una importante participación de plantas herbáceas de tipo C_3 , indicativas de condiciones de escasa aridez. La falta de correlación entre los datos de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ es difícil de explicar y probablemente se debe a que el número de muestras es escaso. El hecho de que los valores de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$, sean más ligeros que el de otras calcretas similares, puede deberse a que las calcretas se generaron bajo condiciones algo más húmedas que las esperadas, y con mayor cobertura vegetal que favorecería la acumulación del carbonato. Estas condiciones de humedad relativamente mayor, fueron dominantes durante la sedimentación de la Unidad Inferior del Mioceno de la Cuenca de Madrid (Calvo *et al.*, 1996). Las silcretas estudiadas son complejas porque están constituidas por diferentes fases de la sílice (ópalo, cuarzo y moganita), que se formaron en ambiente pedogénico (silicificación de raíces), freático (silicificaciones generales masivas), y vadosas (cementos puntuales) (Bustillo *et al.*, 2013). A su vez las texturas opalinas iniciales sufrieron envejecimiento transformándose en cuarzo y moganita (Bustillo *et al.*, 2013). El análisis isotópico se ha realizado sobre roca total, por

lo que no es factible diferenciar los resultados por ambientes o procesos.

Los valores de δD varían entre -99,5 y -114, en Castillo, entre -96,3 y -110,4 en Golf y entre -89,7 y -99,8 en Goya, por lo cual los fluidos involucrados en la génesis de las silcretas en los tres perfiles son relativamente parecidos, aunque los valores de Goya son algo distintos. Los datos isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ y δD en silcretas se han representado en un diagrama binario (Fig. 4) en el que se incluye como referencia la línea de aguas meteóricas (LMM) a escala mundial. Se observa que las muestras estudiadas no tienen una tendencia de regresión clara, que se adapte a esta línea, ya que los valores de $\delta^{18}\text{O}$ varían relativamente poco, en relación a los valores de δD que varían más.

En ambiente continental, la mayoría de las silicificaciones se producen en ambiente superficial, y la composición isotópica del cuarzo representa la composición de las aguas superficiales, que pueden estar muy concentradas por evaporación. Bustillo *et al.* (2002) analizaron sílex del Paleógeno de la Cuenca de Madrid y encontraron que algunos sílex formados en ambiente palustre tienen valores isotópicos más pesados que los formados en ambiente lacustre, y se interpreta que es consecuencia de la presencia de aguas más evaporadas. Abruzzese *et al.* (2005) comparan la línea de correlación de $\delta^{18}\text{O}$ y δD de las aguas meteóricas globales (LMM) con los datos obtenidos en sílex continentales lacustres del Eoceno y Mioceno en EEUU, y atribuyen la variación de $\delta^{18}\text{O}$ de los sílex estudiados a la evaporación del agua superficial. En el Mioceno de la Cuenca de Madrid la variación en $\delta^{18}\text{O}$ de los sílex es grande (20-33 ‰), pero no puede ser atribuida solo a la evaporación del agua superficial, por tratarse de sílex de diferentes génesis, e incluidos en diferentes litologías (Pérez-Jiménez, 2010).

En la zona de estudio, los resultados relativamente homogéneos de $\delta^{18}\text{O}$ podrían indicar que la silicificación, y los diferentes procesos de cementación y envejecimiento ocurrieron en presencia de aguas con composición isotópica parecida, indicando un sistema cerrado o un sistema abierto con pocos cambios en la evaporación (Alexandre *et al.*, 2004). La mayoría de los datos de $\delta^{18}\text{O}$ presentan poca desviación, y podría ser consecuencia de que la silicificación mayoritaria es siempre freática, y su imprints es la más patente. Los procesos de envejecimiento podrían haber sucedido

también en el medio freático. Por otra parte, si los procesos de envejecimiento se hubieran producido en ambiente vadoso, pero con la misma intensidad en los tres perfiles, los resultados serían igualmente muy parecidos. Si asumimos una temperatura de formación de entre 15 y 25° C, que podría representar las condiciones climáticas predominantes durante el Mioceno medio en la Cuenca de Madrid (Torres-Ruiz *et al.*, 1994) y un valor medio de $\delta^{18}\text{O}$ de 26 ‰, las ecuaciones de Knauth y Epstein (1976) permiten deducir que las silcretas se formaron en aguas meteóricas con un rango composicional comprendido entre -6 y -8 ‰. Dos muestras de silcretas se escapan del conjunto, porque presentan valores de $\delta^{18}\text{O}$ alrededor de 28‰. Petrológicamente, estas muestras se diferencian del resto, por presentar una mayor proporción de raíces silicificadas tempranamente por ópalo, lo que podría indicar que el ambiente inicial de la formación de silcretas pedogénicas, inducidas por raíces, implicaría aguas meteóricas algo más evaporadas (entre -4 y -6 ‰). Otra hipótesis, sería considerar que los terrígenos de cuarzo, presentes en las calcretas y silcretas, y que presentan valores $\delta^{18}\text{O}$ muy bajos (18,9‰, muestra C-7), contribuyen a bajar el valor isotópico general de las silcretas, desde 28‰ a 26‰.

Conclusiones

Los valores $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ en las partes constituidas por carbonatos y $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ y $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$ de las muestras constituidas por sílice indican, en conjunto, que los perfiles de calcretas-silcretas de la zona estudiada se formaron a partir de la percolación de agua meteórica, inicialmente en perfiles edáficos. Los valores obtenidos en las muestras carbonáticas indican aguas meteóricas poco modificadas y una clara influencia de la vegetación, sobre todo plantas de tipo C_3 en la precipitación del carbo-

nato dentro del suelo, que probablemente tuvo lugar en condiciones algo más húmedas de las esperadas en este tipo de contexto. El estudio isotópico de los minerales de la sílice indica condiciones similares para la formación de las silcretas en los tres perfiles estudiados. Los datos de δD , señalan que los fluidos involucrados en la formación de las silcretas fueron parecidos, y que las relaciones entre $\delta^{18}\text{O}$ y δD no se adaptan a la línea teórica de las aguas meteóricas posiblemente por la influencia de la evaporación. La mayoría de los datos de $\delta^{18}\text{O}$ están alrededor de 26‰, y esta cierta homogeneidad, podría ser consecuencia de que la silicificación mayoritaria es freática, interviniendo aguas con un rango composicional entre -6 y -8 ‰. Los primeros procesos de silicificación, localizados en raíces, se producirían en microambientes con aguas algo más evaporadas (entre -4 y -6 ‰), posiblemente como consecuencia de la evapotranspiración.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado a través de los proyectos MINECO CGL2011-27826 (01 y 02). Nuestro agradecimiento a Clemente Recio, de la Universidad de Salamanca, por su asesoramiento en el estudio isotópico. Los autores agradecen a los editores de la Revista Geogaceta y a los Drs. Ildefonso Armenteros y Ana Rosa Soria de Miguel sus revisiones detalladas, que han contribuido a mejorar este artículo.

Referencias

Abruzzese, M.J., Waldbauer, J.R. y Chamberlain, C.P. (2005). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 1377-1390.
 Aguirre, E., Alberdi, M.T., Jiménez, E., Martín-Escorza, C., Morales, J., Sesé, C. y Soria, D. (1982). *Acta Geológica Hispánica* 17, 39-61.
 Alexandre, A., Meunier, J.-D., Llorens, E., Hill, S.

M. y Savin, S. M. (2004). *Chemical Geology* 211, 261-274.
 Alonso-Zarza, A.M. y Arenas, C. (2004). *Sedimentary Geology* 167, 91-108.
 Alonso-Zarza, A.M., Sanz, M.E., Calvo, J.P. y Estévez, P. (1998). *Sedimentary Geology* 116, 81-97.
 Azañón, J.M., Tuccimei, P., Azor, A., Sánchez-Almazo, I.M., Alonso-Zarza, A.M., Soligo y M., Pérez-Peña, V. (2006). *Geological Society of America, Special Paper* 416, 223-239.
 Bustillo, M.A., Arribas, M.E. y Bustillo, M. (2002). *Sedimentary Geology* 15, 107-126.
 Bustillo M.A., Plet, C. y Alonso-Zarza A.M. (2013). *Journal of Sedimentary Research A* 84, 1130-1146
 Calvo, J.P., Alonso-Zarza, A.M., García del Cura, M.A., Ordóñez, S., Rodríguez-Aranda, J.P. y Sanz-Montero, M.E. (1996). En: *Tertiary Basins of Spain* (P. Friend y C. Dabrio, Eds.). Cambridge University Press, 272-277.
 Candy, I., Adamson, K., Gallant, C.E., Whifed, E. y Pope, R. (2012). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeogeology* 326-326, 1-11.
 Deocampo, D.H. (2010). *Developments in Sedimentology* 62, 1-59.
 Knauth, L. P. y Epstein, S. (1976). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40, 1095-1108.
 López Olmedo, F., Díaz de Neira, A., Martín Serrano, A., Calvo, J.P., Morales J. y Peláez-Campomanes, P. (2004). *Revista de la Sociedad Geológica de España* 17, 87-101.
 Pérez-Jiménez J.L. (2010). *Sedimentología, silicificaciones y otros procesos diagenéticos en las unidades Intermedia y Superior del Mioceno de la Cuenca de Madrid (zonas NE, NW y W)*, Tesis Doctoral. Universidad Complutense Madrid, 336 p.
 Plet, C., Bustillo M.A. y Alonso-Zarza A.M. (2012). *Geogaceta* 52, 85-88
 Talma, A.S. y Netterberg, F. (1983). *Geological Society London, Special Publication* 11, 221-233. Blackwell, Oxford.
 Tanner, L.H. (2010). *Developments in Sedimentology* 61, 179- 214.
 Torres-Ruiz, J., López-Galindo, A., González-López, J. M. y Delgado, A. (1994). *Chemical Geology* 112, 221-245.