

Espectroscopía de infrarrojos de la fracción arcillosa de la sucesión sedimentaria del yacimiento paleontológico de Húmera (Cuenca de Madrid)

Infrared Spectroscopy of the clay fraction of the sedimentary sequence of the Húmera palaeontological site (Madrid basin)

Omid Fesharaki¹, Francisco Coruña Llopis^{1,2} y Javier Salas-Herrera¹

¹ Departamento de Geodinámica, Estratigrafía y Paleontología, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid. C/ José Antonio Nováis 12, 28040 Madrid. omidfesh@ucm.es, jsalas02@ucm.es

² CAI Técnicas Geológicas. Universidad Complutense de Madrid. C/ José Antonio Nováis 12. 28040, Madrid (España). fcornal@ucm.es

RESUMEN

Se describen los resultados de los análisis espectroscópicos, correspondientes al rango espectral infrarrojo medio, de muestras de la fracción arcillosa de los ocho niveles estratigráficos descritos en el yacimiento paleontológico de Húmera (oeste de la ciudad de Madrid). Esta zona muestra un interés especial por las características tafonómicas observadas en estudios previos, que indican procesos de diagénesis temprana y plantean incógnitas sobre los intercambios iónicos entre las fases minerales de los sedimentos y los fósiles que albergan. Por lo tanto, los estudios mineralógicos y geoquímicos son importantes para esclarecer los procesos de transformación entre fases minerales y fósiles. Se observa que los sedimentos están formados por filossilicatos, cuarzo y feldspatos, con menores cantidades de calcita. Se distinguen diferentes minerales de la arcilla, entre los que destacan diversas fases de la serie de las esmectitas dioctaédricas (montmorillonita-beidellita), mostrando diferentes cationes en posiciones octaédricas. También están presentes la caolinita y las micas (dioctaédricas y trioctaédricas). La coexistencia de diferentes tipos de esmectitas podría indicar diversos procesos de transformación a partir de minerales pre-existentes (heredados de áreas fuente) o la presencia de interestratificados. Estos resultados concuerdan con medios de abanicos aluviales y lacustres en un ambiente con estacionalidad hídrica contrastada.

Palabras clave: Espectroscopía de infrarrojos, minerales de la arcilla, sedimentos siliciclásticos, filossilicatos, esmectitas.

ABSTRACT

The results of the spectroscopic analyzes, corresponding to the mid-infrared spectral range, of samples of the clay fraction obtained from the eight stratigraphic levels described in the paleontological site of Húmera (west of Madrid city) are described. This area shows a special interest because of the taphonomic characteristics observed in previous studies, which indicate processes of early diagenesis and pose unknowns about the ionic exchanges between the mineral phases of the sediments and the fossils they house. Therefore, mineralogical and geochemical studies are important to establish and clarify the transformation processes between mineral phases and fossils. It is observed that the sediments are formed by phyllosilicates, quartz and feldspars, as well as minor amounts of calcite. Several clay minerals are distinguished, among which various phases of the dioctahedral smectites series (montmorillonite-beidellite) stand out, showing different cations in octahedral positions. Kaolinite and micas (di and trioctahedral) are also present. The coexistence of different types of smectites could indicate various transformation processes from pre-existing minerals (inherited from the source area) or the presence of mixed-layer minerals. These results are in accordance with sedimentary media of alluvial fans and lakes, in an environment with contrasted hydric seasonality.

Key-words: Infrared spectroscopy, clay minerals, siliciclastic sediments, phyllosilicates, smectites.

Geogaceta, 69 (2021), 79-82
ISSN (versión impresa): 0213-683X
ISSN (Internet): 2173-6545

Fecha de recepción: 28/06/2020
Fecha de revisión: 23/10/2020
Fecha de aceptación: 27/11/2020

Introducción

Antecedentes y situación geográfica

El yacimiento paleontológico de Húmera se ubica en un talud al este de la glorieta de intersección entre la avenida de Húmera y la carretera de Húmera (M-508), situados al oeste de la ciudad de Madrid. Ocupa una extensión superficial de unos 4000 m². Este yacimiento fue descubierto en abril del año 2008 y se realizaron tres campañas de excavación posteriores a esta fecha. Actualmente, a pesar de la protección de la que le deberían haber dotado las leyes de pa-

trimonio paleontológico, se encuentra cubierto por estructuras de contención y ajardinamientos. Debido a su rápido soterramiento solo se realizaron estudios preliminares sobre la sucesión estratigráfica, la asociación faunística registrada, la bioestratigrafía y las características tafonómicas (Menéndez Gamella *et al.*, 2010; Cárdbaba *et al.*, 2013). Posteriormente, a partir de sedimentos recuperados y de los restos fósiles extraídos, se han ampliado los estudios tafonómicos y se han iniciado estudios paleoecológicos (Hernando Alonso *et al.*, 2016, 2017; Villarreal Gómez *et al.*, 2018). Hasta el momento los análisis preliminares de la sedimentología y la

mineralogía sólo están disponibles en la tesis doctoral de Fesharaki (2016).

Situación geológica y estratigráfica

Desde el punto de vista geológico, el yacimiento de Húmera es uno de los más occidentales de la Cuenca de Madrid y se encuentra sobre el corredor NW-SE denominado "Pasillo lutítico de Majadahonda", que separa dos masas arenosas pertenecientes a un sistema de abanicos aluviales progradantes desde el Sistema Central (Torres *et al.*, 1995). Está situado en materiales arcóscicos pertenecientes a la Unidad Intermedia del Mioceno de esta cuen-

ca (Menéndez Gamella *et al.*, 2010). Estos autores describieron de forma preliminar la sucesión estratigráfica y Fesharaki (2016) modificó ligeramente esta descripción.

La sucesión estratigráfica se compone de 5 tramos de composición siliciclástica. De base a techo, los tramos H1 (niveles HN1-1 y HN1-2) y H2 (niveles HN2-1, HN2-2 y HN2-3) están compuestos por arcosas que albergan restos de macrovertebrados, mientras que los tramos H3, H4 y H5, cada uno con un único nivel (HN3, HN4 y HN5, respectivamente), son de lutitas con cantos dispersos, y solo el tramo H3 presenta restos de micromamíferos (Menéndez Gamella *et al.*, 2010). Según estudios magnetoestratigráficos de la Cuenca de Madrid, la Unidad Intermedia en la zona oeste presenta una tasa de sedimentación de unos 4,0 a 4,7 cm/ka (Montes *et al.*, 2006), por lo que la sucesión sedimentaria de Húmera representaría un lapso temporal de unos 77-90 mil años (Fesharaki, 2016). El yacimiento ha sido datado como Mioceno Medio (Aragoniense medio) y asignado a la biozona E (Cárdaba *et al.*, 2013).

Las características estratigráficas y paleontológicas han permitido inferir un ambiente de abanicos aluviales y zonas palustres-lacustres, recorridas por canales efímeros, en un bioma de tipo sabana seca, con estacionalidad hídrica muy marcada. Los dos primeros tramos han sido asignados a procesos de tipo *debris flow*, con interrupciones en la sedimentación detrítica que han facilitado la formación de paleosuelos de carbonatos laminares incipientes (Menéndez Gamella *et al.*, 2010). Los tres tramos superiores han sido asignados a ambientes palustres-lacustres con procesos de decantación de arcillas y entrada periódica de sedimentos lutíticos de las partes más distales de los abanicos aluviales (Menéndez Gamella *et al.*, 2010).

Además, trabajos previos han detectado en este área (Fesharaki *et al.*, 2015) y en general para la Cuenca de Madrid (Domingo *et al.*, 2012), un periodo de enfriamiento y aumento de la aridez que coinciden con los datos globales para el periodo posterior al Óptimo Climático del Mioceno (Böhme, 2003 y citas interiores).

Interés y objetivos del estudio

Los rasgos sedimentológicos y tafonómicos han permitido inferir procesos diagenéticos tempranos de disolución-precipitación, claramente observables en la disolución de la dentina en los molares de los micromamíferos o la precipitación

de carbonatos laminares (Cárdaba *et al.*, 2013). También es un rasgo muy destacable la amplia gama de colores que presentan los huesos fósiles de micromamíferos (Hernando Alonso *et al.*, 2016). Esta característica es poco común en el registro paleontológico y hay debate sobre las causas de estas variaciones cromáticas. Mientras algunos autores las relacionan con altas temperaturas en condiciones pre-diagenéticas (p.ej., fuego ambiental; Rhodes *et al.*, 2016), otros mencionan la acción bacteriana (Jans *et al.*, 2004), procesos de intercambio iónico entre los restos paleontológicos y los fluidos diagenéticos (Nielsen-Marsh y Hedges, 2000) o cambios del pH de los fluidos de los sedimentos que albergan los fósiles (Nielsen-Marsh *et al.*, 2007).

Dado que el origen del color y otras características tafonómicas son objeto de debate, se hacen necesarios estudios mineralógicos y geoquímicos de los sedimentos que albergan los fósiles, para poder contextualizar estas variaciones y establecer los procesos diagenéticos que han actuado, por ejemplo en lo referente a los intercambios iónicos entre las fases minerales y los fósiles. En concreto, el estudio de las asociaciones de minerales de la arcilla en la secuencia estratigráfica, sus composiciones químicas y sus rasgos texturales, son de gran interés en la identificación de las condiciones paleoambientales y diagenéticas de esta área.

En el presente trabajo exponemos los resultados preliminares obtenidos mediante el análisis por espectroscopía de infrarrojos de la fracción arcillosa de los ocho niveles estratigráficos descritos previamente para este yacimiento. La elección de esta técnica para iniciar las investigaciones geoquímicas y mineralógicas se debe principalmente a la poca cantidad de muestra que se necesita, dado que se dispone de poco material tras el soterramiento del yacimiento. Además, esta técnica ha demostrado ser una buena herramienta para la comparación cualitativa entre muestras de la fracción menor de 2 micras aportando información sobre la composición y la cristaloquímica de los minerales de la arcilla. Finalmente, esta técnica proporciona datos globales que permiten valorar el uso de otras técnicas de caracterización y organizar las siguientes fases de la investigación.

Metodología

Los espectros de infrarrojos se han realizado en la Unidad de Técnicas Geológicas, perteneciente al CAI de Ciencias de la Tierra

y Arqueometría de la UCM. Las mediciones se realizaron en un espectrómetro FT-IR *Thermo Scientific Nicolet Nexus 670-870* con acoplamiento para medir pastillas, obteniendo los espectros en modo absorbancia. El rango de trabajo del equipamiento ha sido el infrarrojo medio (MIR), entre 400 y 4000 cm^{-1} . Para la preparación de las pastillas se mezclaron 1 mg de muestra de la fracción menor a 2 micras y 200 mg de KBr, sometido a 10 toneladas durante 10 min en una prensa hidráulica. Las dimensiones de la pastilla resultante son de 1 cm de diámetro y 0,5 mm de espesor. La adquisición y tratamiento de los datos se ha realizado usando el software *Thermo Scientific OMNIC*.

Las regiones fundamentales para la diferenciación de los minerales de la arcilla aparecen entre los 3700-3500 y los 950-600 cm^{-1} (Madejová *et al.*, 2017). Esta diferenciación se realiza principalmente a partir de las bandas de absorción debidas a los modos de vibración. Éstas se han asignado a regiones espectrales según los datos recopilados por Madejová *et al.* (2017).

Resultados y discusión

Los resultados muestran una gran similitud entre los espectros obtenidos para los ocho niveles estudiados, con ciertas diferencias, principalmente observables en el nivel HN3 (Fig. 1).

La fuerte banda de absorción en la región 950 a 1200 cm^{-1} es propia de los modos de tensión de los tectosilicatos (cuarzo y feldespatos). Lo cual también se confirma con las bandas presentes en las regiones 462, 697, 780, 798 para el cuarzo, y en 428-430, 463-468, 533, 625, 668, 742, 772 y 786 para los feldespatos (tanto plagioclasas como feldespatos potásicos).

También queda patente la presencia de carbonatos (calcita) por las bandas agudas que aparecen en torno a 692, 850 y, principalmente, 872 y 1440 (Fig. 1). Esta es una característica destacable del nivel HN3 en relación con el resto de niveles, ya que la intensidad de estas bandas es mucho mayor y prácticamente todas las bandas que aparecen en la región de 1700 a 3000 cm^{-1} son debidas a la presencia de la calcita (1795, 2342, 2513, 2973, etc.).

A pesar de la presencia de restos fósiles en varios tramos (H1, H2 y H3), no se detecta de forma clara la existencia de fosfatos, probablemente debido al tamaño muy fino de las partículas seleccionadas para los análisis.

Las bandas de absorción presentes en el MIR de los minerales de la arcilla se re-

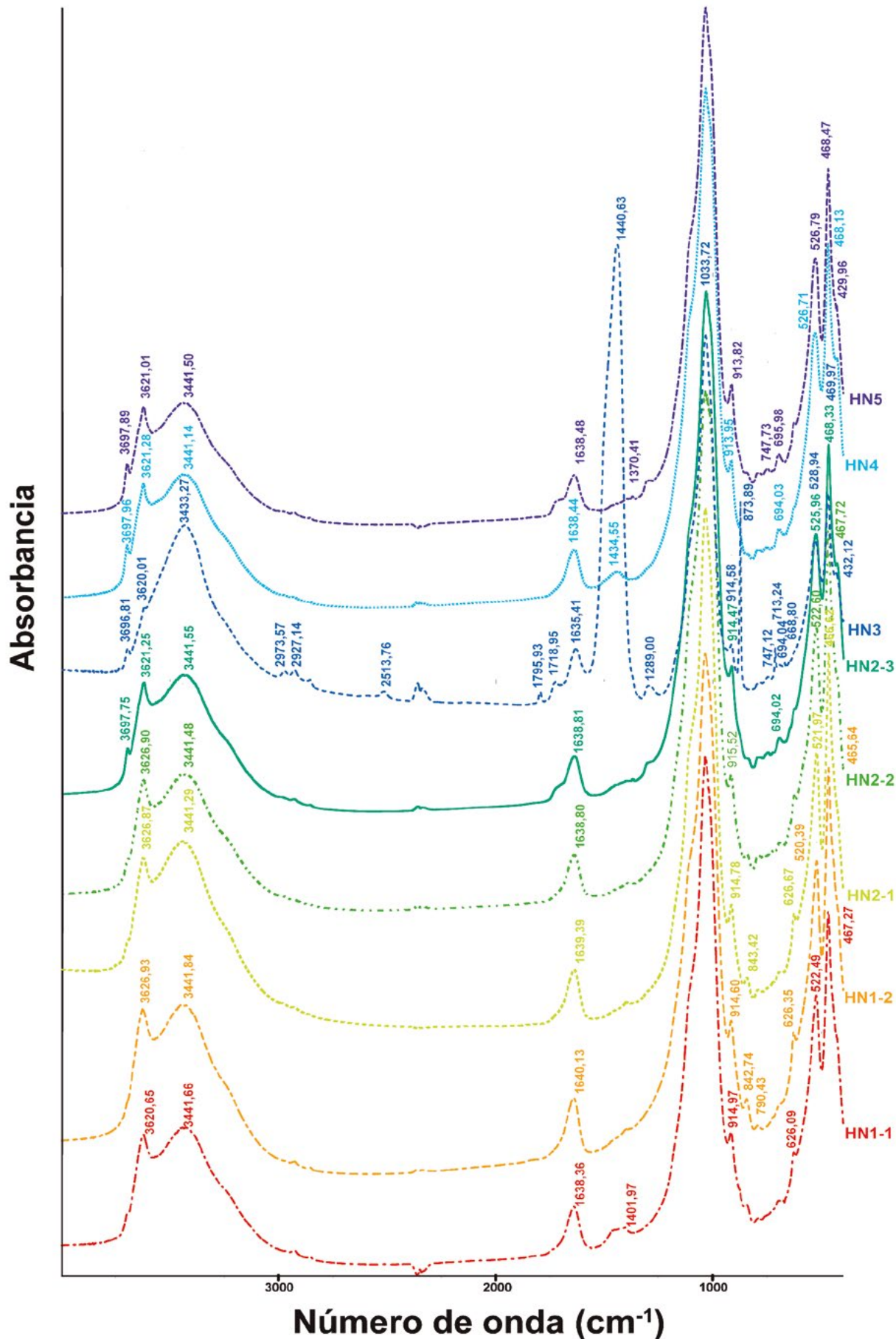


Fig. 1.- Espectros de infrarrojos de las ocho muestras de la fracción arcillosa representativas de los niveles estratigráficos estudiados en el yacimiento de Húmera. Ver figura en color en la web.
 Fig. 1.- Infrared spectra from the eight clay-size samples selected from the stratigraphic levels studied in the Húmera paleontological site. See color figure in the web.

lacionan fundamentalmente con los modos de vibración de tensión y flexión de sus grupos funcionales básicos, es decir, los OH y los grupos Si-O. Las vibraciones debidas a los OH aparecen en las regiones 3700-3500 y 950-600 cm^{-1} , estando afectadas por los átomos en posición octaédrica, la interlámina de las micas y la configuración de la distribución de las cargas en los tetraedros, mientras que la tensión para Si-O se mide en 1200-700 y la flexión en 600-400 cm^{-1} (Madejová *et al.*, 2017).

La caolinita se diferencia por tener una banda característica en el entorno de los 3700 cm^{-1} (Madejová *et al.*, 2002), que se corresponde con la pequeña banda que aparece en los 3697 cm^{-1} de todas las muestras analizadas (Fig. 1). Otras bandas de la caolinita aparecen en 470, 915, 1033, 3620, 3652 y uno amplio o en forma de hombro en los 3668 cm^{-1} .

Las esmectitas están presentes en todas las muestras en sus términos composicionales dioctaédricos (ricos en Al) con la banda de Si-O en las regiones 470 y 1040-1030. La posición de las bandas, sus ligeras variaciones, con desplazamientos a valores más altos o bajos de los esperados para las montmorillonitas, y la presencia de hombros y bandas asimétricas y anchas indicaría que al menos están presentes dos tipos de esmectitas, las beidellitas y las montmorillonitas. La banda en posición 3621-3622 es más característica de la beidellita mientras que hacia valores más altos (3623-3625) hay intervención de carga octaédrica, representativa de las montmorillonitas (Madejová *et al.*, 2017). La banda de los OH en 3420 aparece en forma de ensanchamiento de la banda de 3440 (Fig. 1). La presencia en 914 de una banda es asignable a composiciones más alumínicas, mientras que su desplazamiento hacia valores más cercanos a 916 indicaría sustituciones de Al por Mg en las posiciones octaédricas de las fases más cercanas a las montmorillonitas. Además, es posible que los cationes octaédricos en ambos tengan cantidades variables de sustituciones de Al por Mg y por Fe^{3+} , de forma que haya una serie de composiciones intermedias entre los términos extremos de la serie dioctaédrica. El ensanchamiento cerca de 620 indicaría cierta sustitución por cationes hierro (Madejová *et al.*, 2017). De igual modo las fases ricas en hierro, que aparecerían entre 3565-3572, podrían ser las causantes de la asimetría de la banda de 3433 que se ensancha hacia 3620 cm^{-1} en el espectro de HN3. También es probable que existan interestratificados con láminas alternantes de tipo montmorillonítico y beidellítico en propor-

ciones variables.

La illita y/o moscovita están presentes con bandas en 3623, 3627, 1030 y 915-916, en algunos casos ocultos, en parte, por las bandas de las esmectitas y los tectosilicatos. Finalmente, es probable la presencia de micas trioctaédricas (biotita) al observarse bandas en 3621, 712 y 468.

Conclusiones

De forma preliminar, y como punto de partida de los estudios mineralógicos aplicados a los sedimentos del área de Húmera, se ha realizado la interpretación de los espectros MIR de los ocho niveles muestreados. Aunque de forma general todas son de composiciones similares, con cuarzo, feldspatos, calcita y minerales de la arcilla, hay variaciones en la secuencia estratigráfica en lo relativo al predominio de la calcita (nivel HN3) y en las diferentes tipologías de minerales de la arcilla (caolinita, micas-illitas y diversas fases de la serie dioctaédrica de las esmectitas). Las esmectitas y las micas parecen presentar diferentes cationes en posiciones octaédricas ya que aparecen con bandas en diferentes regiones espectrales (fases cercanas a los términos beidellíticos y otras más montmorilloníticas). Asimismo las micas serían tanto dioctaédricas como trioctaédricas (moscovitas y biotitas). La coexistencia de diferentes fases de esmectitas podría indicar diversos procesos de transformación a partir de minerales preexistentes (heredados de áreas fuente) o fases intermedias de transformaciones con presencia de interestratificados. Estos resultados concuerdan con un ambiente con estacionalidad hídrica contrastada y con los medios sedimentarios, previamente descritos, de abanicos aluviales que transporten minerales heredados del área fuente y zonas palustres-lacustres. Futuros análisis deberán incidir en las transformaciones entre fases y, por lo tanto, la génesis y evolución mineral en la zona, analizando las características texturales y la cristaloquímica de los minerales de la arcilla.

Agradecimientos

A los directores de las campañas de excavaciones (empresa Geosfera C.B.) por permitir la obtención de muestras sedimentológicas, y al Dr. Carlos Pérez Garrido y a otro revisor anónimo por sus comentarios para mejorar la claridad y calidad final del manuscrito.

Referencias

- Böhme, M. (2003). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 195, 389-401.
- Cárdaba, J.A., Presumido, M., Fesharaki, O., Casado, A.I., Perales, R. y Muñiz Pérez, M. (2013). *Spanish Journal of Palaeontology* 28(1), 29-42.
- Domingo, L., Koch, P.L., Grimes, S.T., Morales, J. y López-Martínez, N. (2012). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 339, 98-113.
- Fesharaki, O. (2016). *Análisis Paleambiental y Paleoclimático de los Yacimientos de Somosaguas y Húmera (Mioceno Medio, Madrid)*. Tesis Doctoral, Univ. Complutense de Madrid, 366 p.
- Fesharaki, O., Arribas, J. y López-Martínez, N. (2015). *Journal of Iberian Geology* 41(2), 205-222.
- Hernando Alonso, I., Fesharaki, O., Sánchez-Pastor, N., Casado, A.I., Astilleros, J.M., Lobato, A., Taravillo, M. y Fernández-Díaz, L. (2016). *Macla* 21, 56-58.
- Hernando Alonso, I., Fesharaki, O., Sánchez-Pastor, N., Astilleros, J.M., Cárdba, J.A. y Fernández-Díaz, L. (2017). *Macla* 22, 73-74.
- Jans, M.M.E., Nielsen-Marsh, C.M., Smith, C.I., Collins, M.J. y Kars, H. (2004). *Journal of Archaeological Science* 31(1), 87-95.
- Madejová, J., Keckés, J., Pálková, H. y Komadel, P. (2002). *Clay Minerals* 37, 377-388.
- Madejová, J., Gates, W.P. y Petit, S. (2017). En: *Infrared and Raman spectroscopies of clay minerals* (W.P. Gates, J.T. Kloprogge, J. Madejová y F. Bergaya, Eds.). *Developments in Clay Science* 8, 107-149.
- Menéndez Gamella, A., Serrano, H., Presumido, M., Cárdba, J.A. y Fesharaki, O. (2010). *Cidaris* 30, 187-196.
- Montes, M., Beamud, B., Garcés, M. y Calvo, J.P. (2006). *Revista de la Sociedad Geológica de España* 19 (3-4), 281-298.
- Nielsen-Marsh, C.M. y Hedges, R.E. (2000). *Journal of Archaeological Science* 27(12), 1139-1150.
- Nielsen-Marsh, C.M., Smith, C.I., Jans, M.M.E., Nord, A., Kars, H. y Collins, M.J. (2007). *Journal of Archaeological Science* 34(9), 1523-1531.
- Rhodes, S.E., Walker, M.J., López-Jiménez, A., López-Martínez, M., Haber-Urriarte, M., Fernández-Jalvo, Y. y Chazan, M. (2016). *Journal of Archaeological Science* 9, 427-436.
- Torres, T., Maldonado, A., Querol, R. y Zamora, I. (1995). *Geogaceta* 18, 56-58.
- Villarreal Gómez, A., Álvarez Sierra, M.A., López Guerrero, P. y Fesharaki, O. (2018). *Geogaceta* 64, 87-90.