ESTUDIO DE PERFILES SILICIFICADOS EN EL BORDE SO DE LA CUENCA TERCIARIA DEL DUERO. UNA NUEVA INTERPRETACIÓN GENÉTICA DE LA SILICIFICACIÓN

E. Molina Ballesteros[1], G. García Talegón[2] y M. A. Vicente Hernández[2]

[1] *Dpto. Geología Universidad de Salamanca*
[2] *Insto. de Recursos Naturales y Agrobiología (IRNA) CSIC, Salamanca*

Resumen. En el borde SO de la Cuenca Terciaria del Duero se encuentran restos de silicificaciones sobre el zócalo hercínico profundamente alterado y sobre una cobertera sedimentaria de carácter siderolítico que lo fosiliza. En este trabajo se hace un estudio de la silicificación utilizando criterios y técnicas micromorfológicas, mineralógicas y geoquímicas. La silicificación representa una alteración que llevó consigo la acumulación relativa de sílice en forma de ópalo CT y una pérdida parcial del aluminio y de la casi totalidad de los demás elementos. La presencia de radicales $SO4^{=}$ no saturados dio origen a soluciones muy ácidas y a la precipitación localizada de minerales del grupo de la alunita. La etapa ácida finaliza con la formación de alunita, pero también debieron existir condiciones freáticas más o menos alcalinas con removilizaciones y acumulación absoluta de sílice. Un problema sin aclarar es el origen del azufre de las alunitas. Aquí se presentan los primeros datos isotópicos de este elemento en muestras de alunita y se plantea el problema de confirmar, o rechazar, una posible influencia litoral más o menos lejana y situada hacia el E de la zona estudiada.

Palabras clave: Perfiles silicificados, Cuenca del Duero, ópalo CT

Abstract: Remnants of silicifications appear in the SW border of the Tertiary Duero basin (central western Spain), on both the hercynian basement deeply weathered and/or a sedimentary cover of siderolithic nature. This work deals with the study of the silicification process using micromorphological, mineralogical and geochemical criteria and methodologies. Silicification represents an alteration of the parent minerals which gave rise to a relative concentration of silica as CT opal, a partial release of aluminum, the almost complete leaching of the other components and local concentrations of minerals of the alunite group. The process took place owing to the presence of very acid solutions with unbalanced $SO4^{=}$ radicals. Acid stage finished with alunite precipitations, but also somewhat basic conditions took place with movilizations and accumulations of silica under phreatic environments. The source of sulphur is not answered here; however, preliminary isotopic data from samples of alunite open the question whether there was, or not, a seashore influence located eastward from the zone under study.

Key words: Silicified profiles, Duero Basin, opal CT.

Molina Ballesteros, E., García Talegón, G. y Vicente Hernández, M.A. (1997): Estudio de perfiles silicificados en el borde SO de la Cuenca Terciaria del Duero. Una nueva interpretación genética de la silicificación. *Rev. Soc. Geol. España*, 10 (3-4): 327-338.

Uno de los hechos más destacados que aparecen en el borde SO de la Cuenca terciaria del Duero (Fig. 1) es la presencia de restos de un potente manto de alteración desarrollado sobre el zócalo hercínico. Éstos pueden aparecer protegidos por importantes silicificaciones a techo o bajo sedimentos fluviales también silicificados en sus niveles más superiores (Bustillo y Martín Serrano, 1980; Molina y Blanco,1980; Alonso Gavilán, 1981; Martín Serrano,1988; Molina y Martín Serrano,1991). En este segundo caso, la potencia de la cobertera sedimentaria aumenta hacia el E y NE separándose así verticalmente el manto de alteración del zócalo y la silicificación. La cobertera sedimentaria presenta carácter siderolítico, con fuertes cambios de color, predominio del cuarzo y de la caolinita *s.l.*, y su estudio ha sido llevado a cabo por varios autores en España y en Portugal, donde también aparece (Jiménez, 1972; Bustillo y Martín Serrano, 1980; Blanco y Cantano, 1983; Corrochano y Pena dos Reis,1986; Meyer y Pena dos Reis,1985; Martín Serrano, 1988). Por su parte, la silicificación se presenta como una acumulación de ópalo CT y va unida al desarrollo de una paleosuperficie cuyos restos se encuentran hoy desnivelados por la tectónica de bloques alpina (Molina Ballesteros *et al.*, 1997).

Asociada a esta silicificación aparecen concentra-

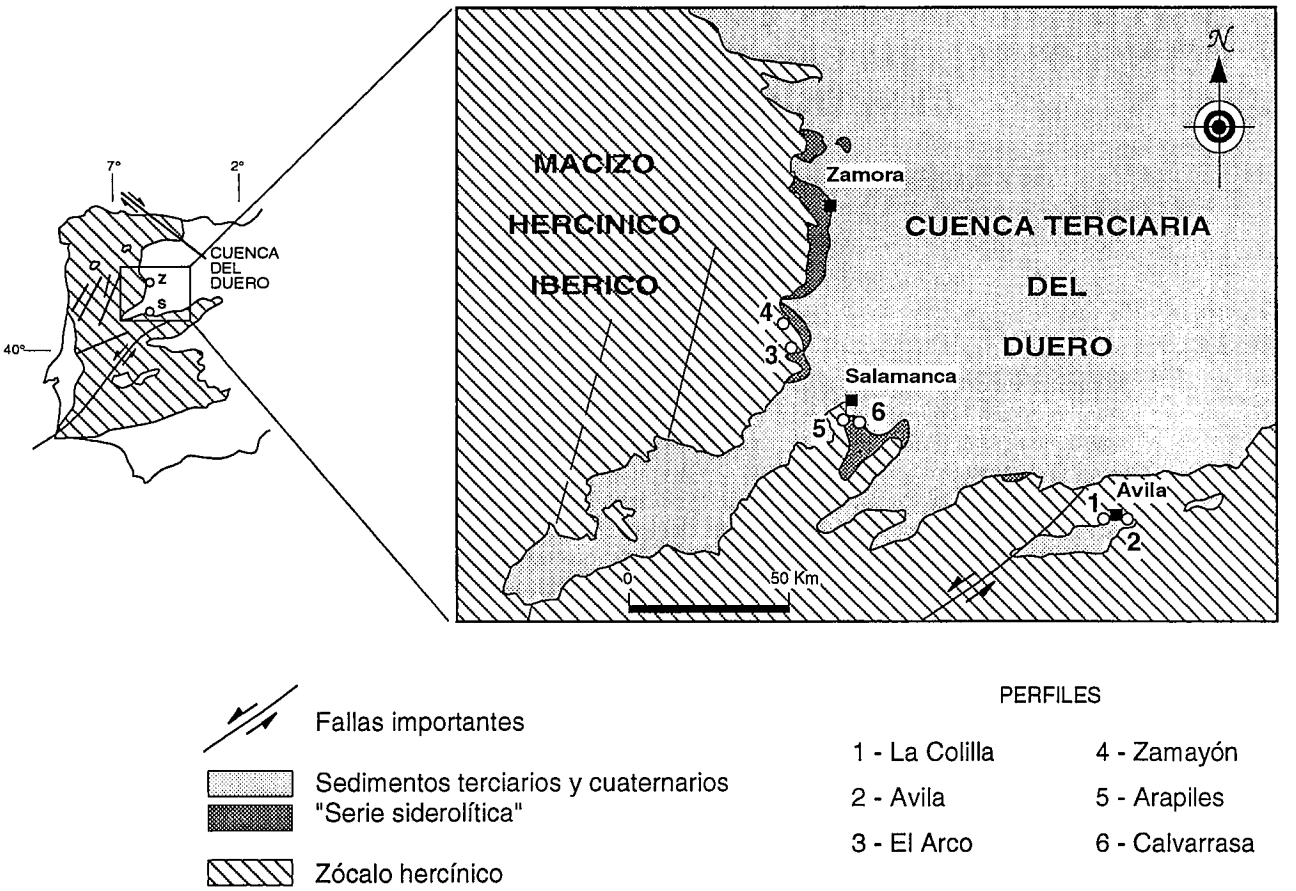

Figura 1.- Situación de los perfiles estudiados.

ciones de alunita [$(SO_4)_2KAl_3(OH)_6$] con edades comprendidas entre los 58,4-67,7 M.a. (Blanco *et al.*, 1982). Dichas concentraciones se encuentran relacionadas con fisuras y zonas de flujo de soluciones que atraviesan el zócalo y la cobertera, lo que nos lleva a suponer una edad más antigua (posiblemente mesozoica *s.l.*) para la alteración del zocalo y la sedimentación de dicha cobertera, como ya había sido señalado por algunos autores (Arenillas y Saavedra, 1982; Molina *et al.*, 1989).

El objetivo fundamental de este trabajo es conocer el mecanismo, o mecanismos, que han generado la acumulación de ópalo CT a gran escala en esta región, para lo cual hemos estudiado seis perfiles en las provincias de Salamanca y Avila (Fig. 1). De todos ellos, se han elegido tres como los más representativos.

Materiales y métodos

Materiales

Teniendo en cuenta que al aumentar la potencia de la cobertera siderolítica la silicificación y la alteración del zócalo se separan en la vertical, podemos encontrar tres tipos fundamentales de perfiles:

Perfiles de tipo 1.- Sin cobertera sedimentaria o con cobertera de escasa potencia (< 1 m) (Fig. 1: perfiles 1, 2 y 3). La silicificación afecta a toda la cobertera y a 2-4 m del zócalo hercínico alterado. En estos casos la separación entre ambos es muy difícil de establecer a simple vista. Se presenta el perfil 2 'Avila' como el característico.

Perfiles de tipo 2.- Con cobertera de potencia media (2-5 m) (Fig. 1: perfil 4). La silicificación se desarrolla preferentemente en la cobertera existiendo una silicificación más selectiva de los materiales del zócalo, en función de fisuras y zonas de circulación de fluidos. Aquí sí es posible identificar la separación entre la cobertera y el zócalo.

Perfiles de tipo 3.- Con cobertera sedimentaria potente (> 10 m) (Fig. 1: perfiles 5 y 6). La silicificación afecta a varios metros del sedimento y puede penetrar a zonas más profundas en función de las fisuras, diaclasas y de la porosidad textural y estructural del sedimento. A veces, incluso en el contacto con el zócalo alterado, pueden aparecer silicificaciones y ferruginizaciones. Presentamos el perfil 6 'Calvarrasa' como tipo.

A continuación vamos a describir esquemáticamente los rasgos más importantes de los tres perfiles elegidos como tipo.

Perfil 2 'Avila' (Fig. 2). Se localiza junto al km 88

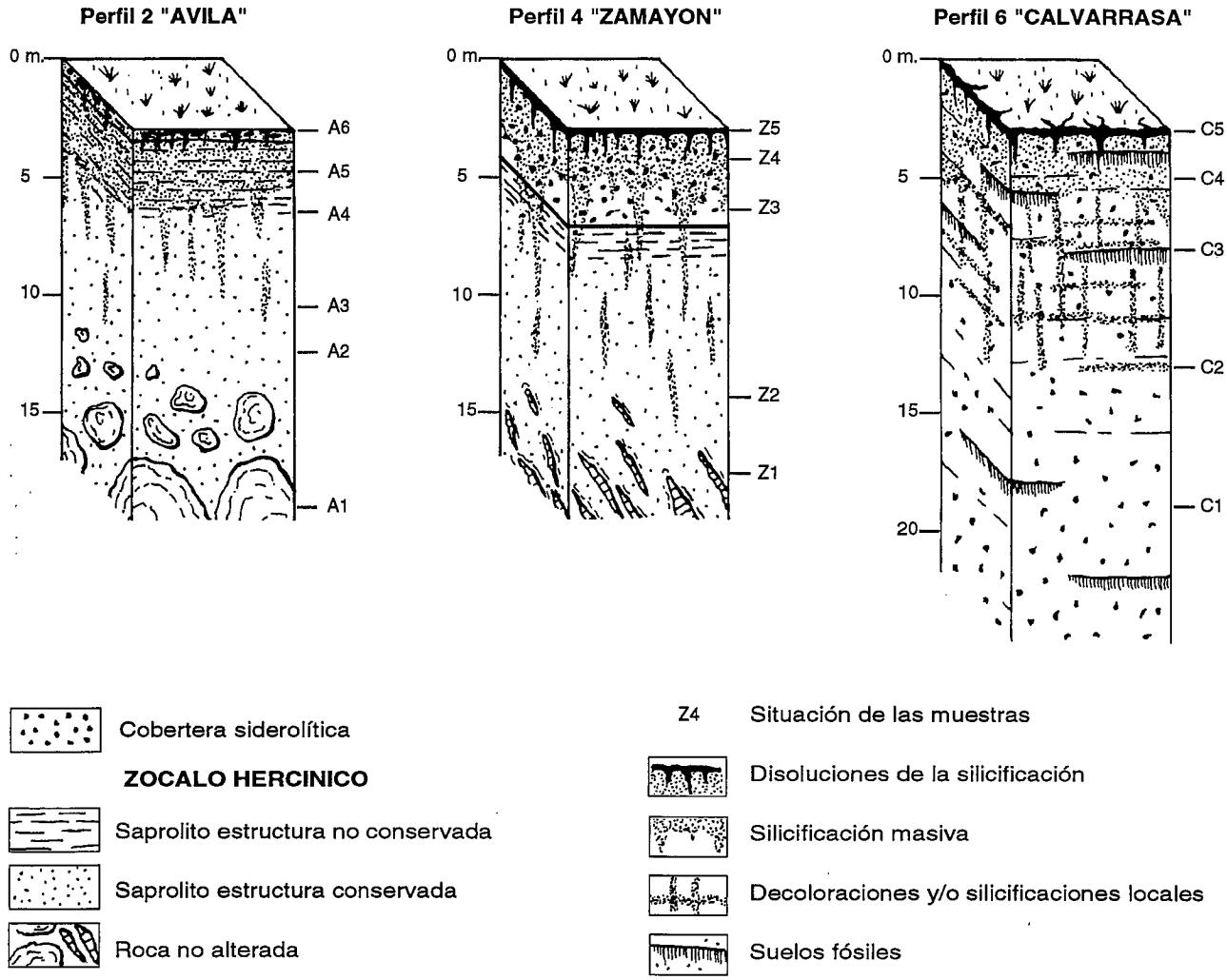

Figura 2.- Esquemas de los perfiles 2 'Avila', 4 'Zamayón' y 6 'Calvarrasa' y situación de las muestras estudiadas en cada uno de ellos.

de la carretera comarcal 505 Avila-El Escorial (Coord.: 40° 39' 00'' N; 4° 40' 05'' O) y aflora a una altitud de 1100-1120 m en una plataforma de zócalo hercínico basculada hacia el S. En el perfil se pueden distinguir las siguientes partes, de base a techo:

a) roca madre formada por granitoide de tonos grises, disyunción en bolos con estructuras laminares concéntricas (piel de cebolla) entre las que aparece la roca alterada.

b) paso progresivo hacia saprolito de estructura conservada de tonos ocres en el que se aprecia una disminución de la densidad aparente de la roca. A techo de este nivel comienza a destruirse la estructura heredada y a desarrollarse una laminación subhorizontal.

c) paso a saprolito de estructura masiva con coloraciones violetas, rojas, ocres y blancas, siendo estas últimas las dominantes hacia techo, donde la silicificación es mayor.

d) la parte más superior del perfil lo forma una delgada capa de sedimento siderolítico de unos 0'3-0'4 m de potencia cuyo límite con el sustrato granítico alterado está borrado por los procesos de removilización y silicificación posteriores a la sedimentación.

Perfil 4 'Zamayón' (Fig. 2). Está situado al N de la provincia de Salamanca, próximo a la localidad de Zamayón y aparece en el escarpe de un relieve en mesa suavemente basculado al SE, entre los 820-840 m de altitud (Coord.: 40° 52'55''N; 5° 49'00''O). En el perfil se distinguen dos partes: a) unos 15-16 m basales de ortogneis alterado que ha generado un saprolito de estructura conservada y, b) una cobertera silicificada de unos 4 m de potencia formada por areniscas y microconglomerados en la que los cuarzos son los clastos dominantes, con alguna presencia de feldespatos alcalinos. Bajo la cobertera, el zócalo alterado suele presentar, a veces, una marcada argilización con un comienzo de destrucción de la estructura heredada . Mientras que a techo la cobertera presenta colores blancos, los tonos ocres y rojos aumentan hacia su base. El límite entre ambas litologías es neto y visible a simple vista.

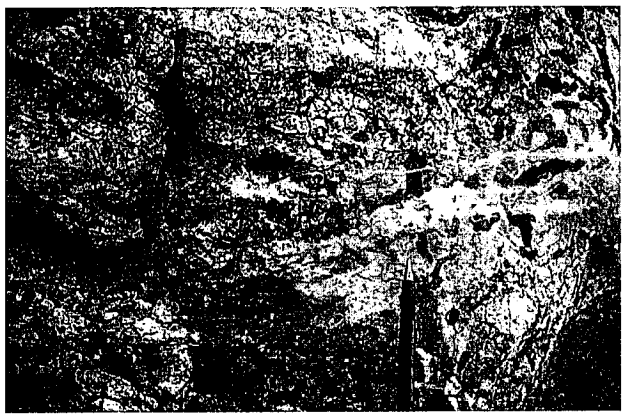

Figura 3.- Perfil 6 'Calvarrasa'. Aspecto que presenta la facies fina de uno de los bancos situados en la zona media del perfil. Las áreas blancas (decoloradas) presentan un alto contenido en alunita y cortan a estructuras y coloraciones anteriores. Longitud aproximada del lápiz usado como escala, 15 cm.

Perfil 6 'Calvarrasa' (Fig. 2). A unos 7 km al S de la ciudad de Salamanca, entre las localidades de Arapiles y Calvarrasa de Arriba, se extiende un relieve en mesa entre los 906 y 860 m de altitud ligeramente basculado hacia el N y cuyos restos más singulares son los cerros de Arapil Grande (906 m) y Arapil Chico (902 m). En su borde S esta plataforma presenta unos escarpes en los que aflora un zócalo de pizarras sobre el que se desarrolla un manto de alteración generalizado que puede sobrepasar los 20 m de profundidad. Fosilizando esa alteración aparece la cobertera siderolítica cuya potencia varía según las zonas. El perfil elegido aflora en uno de esos escarpes (Coord.: 40° 45' 27''N; 5° 36' 05''O) y se encuentra situado a 1 km al O de Calvarrasa, estando su techo hacia los 865 m de altitud. En él la cobertera siderolítica sobrepasa los 25 m de potencia, pero el zócalo alterado no aflora en su base. Sin embargo, lo hemos elegido por su accesibilidad, buen afloramiento y por los procesos que se identifican: gran desarrollo de la cobertera siderolítica, abundancia de suelos fósiles y frecuente presencia de concentraciones de alunita.

La cobertera sedimentaria presenta una repetición de bancos formados por gravas y arenas gruesas en la base y arenas finas y limos de inundación a techo. Todo ello aparece cementado por ópalo hacia las partes altas del perfil. Una vez sedimentado, cada banco ha sufrido un proceso de edafización importante bajo condiciones más o menos hidromorfas, con una redistribución de materia a nivel interno (bioturbaciones) especialmente visibles hacia techo de cada uno de ellos. Los fuertes contrastes de coloración violeta, rojos y ocres son más acusados en las facies finas y los tonos blancos se hacen dominantes a techo del perfil, siendo discordantes y posteriores a los demás y apareciendo asociados a fisuras, texturas de mayor porosidad y, en general, a zonas de preferente flujo de soluciones dentro del sedimento (Fig. 3).

En las zonas blancas es frecuente encontrar concentraciones de ópalo y alunita, siendo especialmente importantes en el contacto entre los bancos debido al fuerte cambio textural que existe entre ellos, alcanzando algunos centímetros de grosor. La alunita aparece formando digitaciones por reemplazamiento de la matriz del sedimento y rellenando grietas y fisuras, lo que indica que las mineralizaciones están condicionadas por la movilidad preferente de las soluciones en el sedimento. El límite entre la mineralización y la roca de caja es tanto más progresivo cuanto más porosa es ésta. En una de estas concentraciones han sido tomadas varias muestras para su estudio isotópico y por medio del microscopio electrónico de barrido.

Método

Los procesos de alteración están controlados por los microambientes o microsistemas (*microsites)* de alteración cuyas condiciones son particulares y cambiantes en tiempo y espacio (Pédro y Delmas, 1980; Robert y Tessier, 1992; Chesworth, 1992). Por ello son fundamentales los estudios por medio del microscopio óptico utilizando los criterios de la Micromorfología (Brewer 1964; Bullock *et al*,, 1985; Nahon, 1991) y por el microscopio electrónico de barrido con microanálisis incorporado.

Los estudios de microscopía óptica y electrónica (microscopio petrográfico Leitz modelo Laborlux 12 Pol S; M.E.B. modelo Zeiss DSM-940 con analizador de energía dispersiva de R X), los análisis químicos (analizador de plasma Perkin-Elmer modelo Plasma ICP-II) y el estudio isotópico de $\delta^{34}S$ en muestras de alunita del perfil 6 'Calvarrasa' (espectrómetro de masas modelo V.G. SIRA 10) se han realizado en la Universidad de Salamanca. La difracción de R X, (difractómetro Philips modelo PW 1730), se ha realizado en el Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología (IRNA) del C.S.I.C. de Salamanca.

Resultados

A continuación se describen los resultados obtenidos en el estudio micromorfológico, mineralógico y geoquímico de las muestras de cada uno de los perfiles. La situación de cada una de ellas aparece representada en la figura 2.

Perfil 2 'Avila'. Es en el único en el que aflora el zócalo fresco. Se trata de un granito adamellítico que presenta cuarzo, plagioclasa zonada, feldespato potásico con alguna alteración a sericita, cristales de biotita e inclusiones de zircón, algún anfíbol y apatito. En el saprolito ocre aparecen cuarzos, feldespatos potásicos, biotitas muy exfoliadas y un 'plasma de alteración' o 'alteroplasma' (Nahon, 1991) de naturaleza arcillosa que, hacia techo, puede presentar un cierto contenido en caolinitas 'en acordeón' como las descritas por Marfil *et al.* (1980). En el saprolito de estructura no conservada, donde la silicificación es máxima, muchos de los cuarzos aparecen corroidos y algún

(A)

	Q	M	F	1:1	Il/Sm	O-ct	Oxy
A-6	xxx			xx		xxx	
A-5	xxx			xxx		xx	
A-4	xxx			xx		xx	x
A-3	xxx			xxx		xx	xx
A-2	xxx	t		xx	t	xx	xx
A-1	xxx	xxx	xxx				

(B)

	Q	M	F	1:1	Il/Sm	O-ct	Oxy
A-6	xx			xx		xxx	
A-5	xx			xxx		xxx	
A-4	xx			xxx		xxx	xx
A-3	xx			xxx		xx	xx
A-2	xx	t	t	xxx	t	xx	xx

Q= cuarzo, M= micas, F= feldespatos, 1:1= filosilicatos grupo caolín s.l.
Il/Sm= interestrat. Ilita-esmectita, O-ct= Opalo CT, Oxy= oxihidróxidos
xxx= muy abundante; xx= frecuente; x= escaso; t= trazas

Tabla I.- Datos mineralógicos del análisis de muestras del perfil 2 'Avila': A, roca total; B, fracción < 2 µm.

	SiO2	Al2O3	TiO2	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	H2O
A-6	79.35	11.69	0.35	0.30	0.00	0.10	0.20	0.05	0.18	0.07	7.21
A-5	72.54	17.94	0.52	0.08	0.01	0.04	0.13	0.03	0.06	0.06	8.46
A-4	62.89	13.69	0.38	11.83	0.02	0.12	0.29	0.04	0.21	0.30	10.58
A-3	65.43	18.22	0.42	6.65	0.01	0.10	0.09	0.04	0.27	0.15	8.43
A-2	71.55	16.34	0.45	2.80	0.00	0.23	0.25	0.06	0.40	0.05	7.36
A-1	68.90	15.21	0.51	2.76	0.05	1.29	2.59	3.41	3.71	0.15	1.11

Tabla II.- Datos geoquímicos del análisis de muestras del perfil 2 'Avila'.

feldespato muy alterado flotando en un plasma formado por filosilicatos 1:1 y ópalo CT en el que las removilizaciones por la actividad biológica son los rasgos dominantes ('pedoplasma' de Nahon, 1991). En él son frecuentes túbulos de origen edáfico (pedotúbulos) que han sido posteriormente rellenos de sílice fibrosa de tipo 'cuarcina'. Hacia las partes más superiores de éste y de otros perfiles estudiados es posible encontrar 'calcedonita'. En tales casos estos rellenos aparecen siempre asociados a procesos de disolución y destrucción de las antiguas estructuras edáficas; es decir, son procesos posteriores. Hacia las zonas más internas de esas cavidades la sílice fibrosa da paso a la aparición de microcuarzo sacaroideo.

Los resultados mineralógicos y geoquímicos de las muestras estudiadas en el perfil 2 aparecen en las Tablas I y II. Desde el punto de vista mineralógico destaca la fuerte disminución del contenido en alterables y la presencia de ópalo y filosilicatos 1:1 en todas las muestras, a excepción de la roca sana. Desde el punto de vista geoquímico los hechos más relevantes son: a) una drástica reducción en el contenido en alcalinos y alcalinotérreos en el paso de la roca sana al saprolito, b) el progresivo aumento de Fe2O3 hacia techo y su brusca disminución en el nivel de tonos blacos, c) el hecho de que, aunque el microscopio revela una fuerte concentración de ópalo en ciertas partes del perfil, sin embargo no se advierte una excesiva variación en el contenido en SiO2, si exceptuamos el techo del mismo.

Perfil 4 'Zamayón'. El estudio micromorfológico de las muestras de este perfil revela que las fisuras del zócalo aparecen rellenas de un material de tonos pardos compuesto de arcillas y ópalo (Fig. 4), pudiendo llegar hasta la base del perfil. La cobertera es una arenisca de grano grueso compuesta de cuarzos mono y policristalinos, feldespatos potásicos y moscovita, muy alterados y engastados en una masa anisótropa de arcillas y ópalo de tonos pardos idéntica a las masas que rellenan las fisuras del zócalo subyacente. Mientras que a techo del perfil se aprecia un lavado de parte de la matriz con un aumento de cavidades, estructuras de tipo granosoportado y de colapso, en su parte basal es posible encontrar aún la matriz no alterada de origen sedimentario.

Las Tablas III y IV, correspondientes a los datos mineralógicos y geoquímicos de este perfil, indican que en él existe un cambio entre las muestras Z 3 y Z 4 (Fig. 2) especialmente puesto de manifiesto por el contenido en SiO2, Al2O3, Fe2O3 y K2O. Sin embargo, el contacto zócalo-cobertera siderolítica se sitúa por debajo de Z 3. Esto nos habla de una alteración posterior a la sedimentación que respeta, en parte, su zona basal. Esa alteración ha afectado a las micas abriendo sus espaciados interlaminares, ha eliminado parte del aluminio y ha movilizado los oxihidróxidos de las zonas más altas del perfil.

Perfil 6 'Calvarrasa'. Las muestras tomadas en zo-

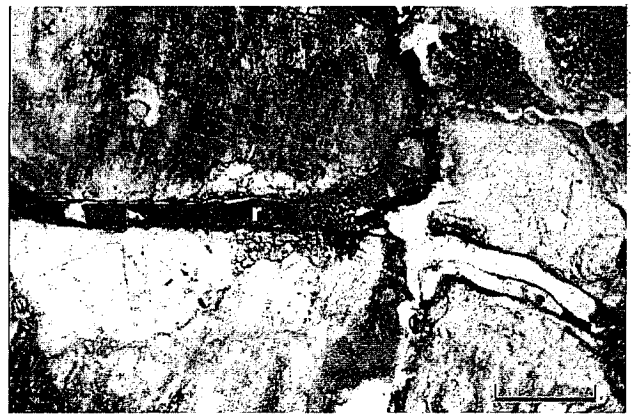

Figura 4.- Perfil 4. 'Zamayón', zona inferior (Z 2). Microfotografía (1 nícol) del material de relleno (r) de una fisura, compuesto por ópalo y arcilla. En nícoles cruzados este material es ópticamente anisótropo. Longitud de la barra usada como escala, 350 µm.

(A)	Q	M	F	1:1	Il/Sm	O-ct	Oxy
Z-5	xxx	t	x	xx	t	xx	
Z-4	xxx	x	x	xxx		xx	x
Z-3	xxx	t	x	xx	t	xx	t
Z-2	xxx	x	x	xxx		xx	
Z-1	xxx	xx	x	xxx	x	x	t

(B)	Q	M	F	1:1	Il/Sm	O-ct	Oxy
Z-5	xx	t	t	xx	t	xx	
Z-4	x	t		xxx		xx	
Z-3	x	x		xxx		xx	t
Z-2	x	x		xx	xx	xx	t
Z-1	x	xx	x	xx	xx	t	t

Q= cuarzo, M= micas, F= feldespatos, 1:1= filosilicatos grupo caolín s.l. Il/Sm= interestrat. Ilita-esmectita, O-ct= Opalo CT, Oxy= oxihidróxidos
xxx= muy abundante; xx= frecuente; x= escaso; t= trazas

Tabla III.- Datos mineralógicos del análisis de muestras del perfil 4 'Zamayón': A, roca total; B, fracción < 2 µm.

	SiO2	Al2O3	TiO2	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	H2O
Z-5	90.48	5.28	0.13	0.76	0.00	0.09	0.04	0.03	0.43	0.05	2.69
Z-4	85.65	7.78	0.19	1.00	0.00	0.15	0.07	0.05	0.50	0.03	4.62
Z-3	67.19	19.01	0.25	2.78	0.01	0.49	0.05	0.07	1.34	0.02	8.41
Z-2	71.30	16.47	0.14	1.75	0.01	0.60	0.09	0.06	1.10	0.04	8.14
Z-1	62.64	17.01	0.81	5.47	0,04	1.88	0.16	0.20	4.24	0.08	6.82

Tabla IV.- Datos geoquímicos del análisis de muestras del perfil 4 'Zamayón'.

nas donde existen fuertes diferencias texturales (techo de un banco y base del inmediatamente superior), indican que las condiciones oxidantes se corresponden con las fisuras y poros por donde las soluciones circulaban con mayor facilidad. Siguiendo la terminología de Tardy (1993) aquí pueden aparecer, en diferente grado de desarrollo, los 'cutanes' y 'márgenes de incrustación' ferruginosos que implican aporte de materia de la solución circulante hacia las paredes de la cavidad, y 'márgenes' y 'cortezas de secreción' también de naturaleza ferruginosa que implican, por el contrario, migración de materia dentro del fondo matricial hacia las paredes de la cavidad

A medida que ascendemos en el perfil pueden aparecer «franjas y márgenes de excreción» (Tardy, 1993) también asociados a cavidades; es decir, procesos de lavado de los oxihidróxidos por la presencia de soluciones capaces de evacuarlos (Fig 5). Estos procesos de decoloración son especialmene importantes en niveles de concentración de alunita la cual se sobreimpone tanto a las estructuras edáficas como a los sedimentológicas.

Al microscopio óptico, la alunita aparece formando microcristales esparcidos en el seno de las arcillas, entre los granos del esqueleto o concentrados en fisuras y zonas de circulación de soluciones y siempre aparece como un proceso sobreimpuesto a todo lo anterior.

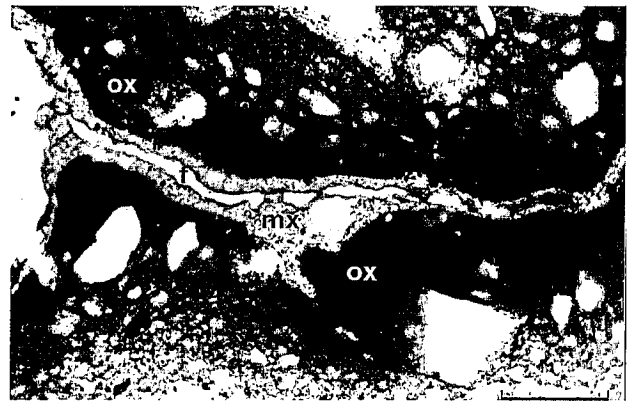

Figura 5.- Perfil 6 'Calvarrasa', zona media (C 3). Microfotografía (1 nícol) de la zona asociada a una fisura (f). Las zonas de concentración de oxihidróxidos (ox) están separadas de las paredes de la fisura por una estrecha fenja (mx) donde éstos han sido removilizados. Longitud de la barra usada como escala, 150 µm.

Los datos micromorfológicos muestran que la presencia de alunita va asociada con una progresiva pérdida de la birrefringencia del plasma arcilloso donde este mineral aparece. En esas zonas ópticamente isótropas la alunita puede ser identificada a grandes aumentos formando pequeños cristalitos de sección cuadrada y/o rómbica de 3-5 µm de eje mayor. Se ha cuantificado el contenido en azufre (ppm) de las muestras del perfil 6 'Calvarrasa' y en todas ellas su valor es inferior a 200 ppm, a excepción de la muestra C 2 cuyo contenido es de 7916 ppm. Por ello, para conocer el efecto que las soluciones que llevan este elemento tienen en la matriz arcillosa, se ha llevado a cabo una serie de microanálisis puntuales (*microprobes*) sobre láminas delgadas pulidas de la muestra C 2. En ella aparecen pequeñas laminaciones subhorizontales de 1-3 mm de grosor con distintas concentraciones de alunita y fracción arcilla. Tanto la zona a estudiar como los puntos seleccionados (Fig. 6) fueron elegidos en áreas de dominio arcilloso, según su comportamiento en el microscopio óptico. Los datos de los puntos analizados aparecen representados en la figura 7. Los puntos en los que el microanálisis nos da mayor contenido en azufre (puntos 1 y 3) presentan un comportamiento isótropo mientras que los puntos con mayor birrefringencia, especialmente el punto 2, tienen un bajo contenido en ese elemento.

A partir de la muestra C 2 se ha obtenido la microfotografía de la figura 8. En ella aparecen varios cristales de alunita engastados en una 'matriz' intergranular en la que destacan las cavidades dejadas por dichos cristales al ser desprendidos. El cristal de alunita analizado (punto 1) presenta un alto contenido en SO3 (42.5 %), en Al2O3 (24.0 %) y K2O (11.8 %) como era de esperar, pero también en SiO2 (19.1 %). Por el contrario, la 'matriz' (punto 2) es fundamental-

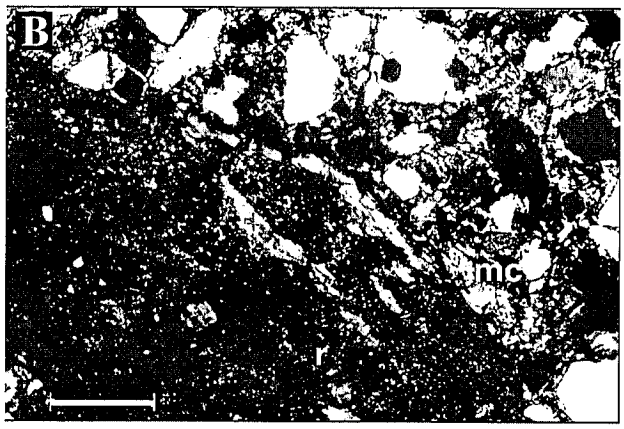

Figura 6 A y B.- Perfil 6 'Calvarrasa', zona media (C 2). Microfotografías A (1 nícol) y B (2 nícoles) de una fisura rellena por arcillas y alunita . En la roca de caja (mc) aparecen los granos de cuarzos engastados en una masa birrefringente. El relleno (r) de la fisura es arcillas y microcristalitos de alunita de 3-5 µm. Las zonas más birrefringentes (puntos 2 y 4) presentan menor contenido en alunita que las zonas más isótropas (puntos 1 y 3). Longitud de la barra usada como escala, 150 µm.

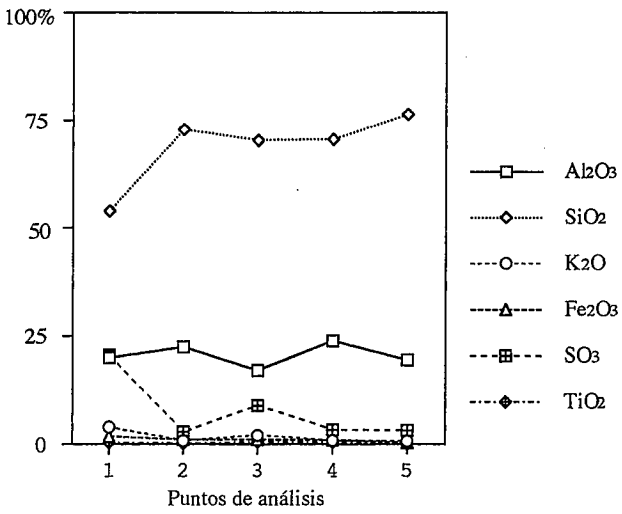

Figura 7.- Representación gráfica de los microanálisis de los puntos 1 al 5 de la Fig. 6 A. Se comprueba el alto contenido en SiO_2 de todos ellos y el efecto alternativo del contenido en SO_3 y Al_2O_3. El punto 1 corresponde a una zona de mayor concentración de microcristales de alunita, por lo que la zona presenta un aspecto sucio y un comportamiento isótropo a la luz polarizada

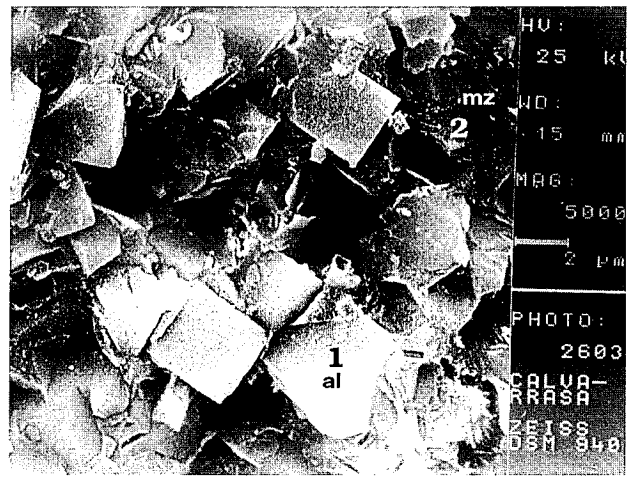

Figura 8.- Perfil 6 'Calvarrasa', zona media (C 2) - Microfotografía al M.E.B. de cristales de alunita engastados en una matriz rica en sílice. Los puntos 1 y 2 coresponden a las zonas donde han sido realizados los microanálisis.

mente SiO2 (89.7 %) con algo de Al2O3 (8.3 %); se trata de una variedad de ópalo de aspecto masivo al microscopio electrónico y que es el más abundante en estos perfiles. El resto son oxihidróxidos de Fe, en ambos casos.

En los difractogramas de las muestras de este perfil (Fig. 9) se comprueba la existencia de una repetición del espaciado a 4,45-4,46 Å junto a los 4,28, 4,11 y 3,88 Å característicos del ópalo CT. Según Rayot *et al.* (1992), este hecho indica la presencia de redes cristalográficas de tridimita deformadas, procedentes de antiguas arcillas. Así mismo, en el correspondiente a la muestra C 5 aparece bien definido el pico a 12'6 Å y una disminución del espaciado a 10 Å, hechos que indican la presencia de interestratificados illita/esmectita. No obstante, otros autores (Blanco 1991; Añorbe, 1994) hacen referencia a la existencia en otras zonas de la Cuenca del Duero de esmectitas más o menos alumínicas en la serie siderolítica.

De los datos geoquímicos (Tablas V y VI) se deducen los siguientes hechos: a) en todos los casos hay un alto contenido en SiO_2 (> 70 %) como corresponde a un material rico en cuarzo y en filosilicatos 1:1; b) las zonas medias del perfil (C 2) presentan aumento en el contenido en Al2O3 y K2O y reducción en Fe2O3, lo que se corresponde con la presencia de la alunita; c) hacia techo del perfil se observa una disminución en el contenido de oxihidróxidos y de algunos elementos móviles, especialmente el CaO y K2O.

Otro problema que se nos plantea es conocer el origen de las soluciones acidificantes o, lo que es lo mismo, saber cúal es el origen de los radicales $SO4^{=}$ de las alunitas, para lo que se ha llevado a cabo un primer estudio isotópico del azufre contenido en ellas. Se han elegido 7 muestras de este mineral tomadas en un frente de unos 150 m de longitud por aproximadamente 0,60 m de grosor en este perfil (Fig. 2, 'Calvarrasa' C 2). Los datos obtenidos aparecen en la tabla VII.

(A)	Q	M	F	1:1	Il/Sm	O-ct	Oxy.	Alun.
C-5	xxx	t		x	x	x		
C-4	xxx	t	x	x	t	xx	x	
C-3	xxx	x	x	x		xx	x	
C-2	xxx	t		x		xx		xx
C-1	xxx	x	x	x		xx	t	

(B)	Q	M	F	1:1	Il/Sm	O-ct	Oxy.	Alun.
C-5	x	t		xx	x	xx	t	
C-4	x	x	x	x	x	xx	x	
C-3	x	x	t	x		xx	x	
C-2	x	t		xx		xx		xx
C-1	x	x	t	xx	t	xx	x	

Q= cuarzo, M= micas, F= feldespatos, 1:1= filosilicatos grupo caolín s.l.
Il/Sm= interestrat. Ilita-esmectita, O-ct= Opalo CT, Oxy= oxihidróxidos
xxx= muy abundante; xx= frecuente; x= escaso; t= trazas

Tabla V.- Datos mineralógicos del análisis de muestras del perfil 6 'Calvarrasa': A, roca total; B, fracción < 2 µm.

	SiO2	Al2O3	TiO2	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	H2O
C-5	88.36	6.76	0.10	0.59	0.01	0.18	0.01	0,03	0.17	0.05	4.33
C-4	81.25	9.04	0.35	3.11	0.00	0.28	0.08	0.07	1.57	0.05	4.78
C-3	75.10	9.20	0.41	8.09	0.01	0.26	0.13	0.08	1.49	0.14	5.26
C-2	71.25	13.56	0.28	0.82	0.01	0.10	0.06	0.12	2.52	0.21	11.47
C-1	84.99	7.19	0.37	2.29	0.00	0.18	0.10	0.12	1.39	0.09	3.94

Tabla VI.- Datos geoquímicos del análisis de muestras del perfil 6 'Calvarrasa'.

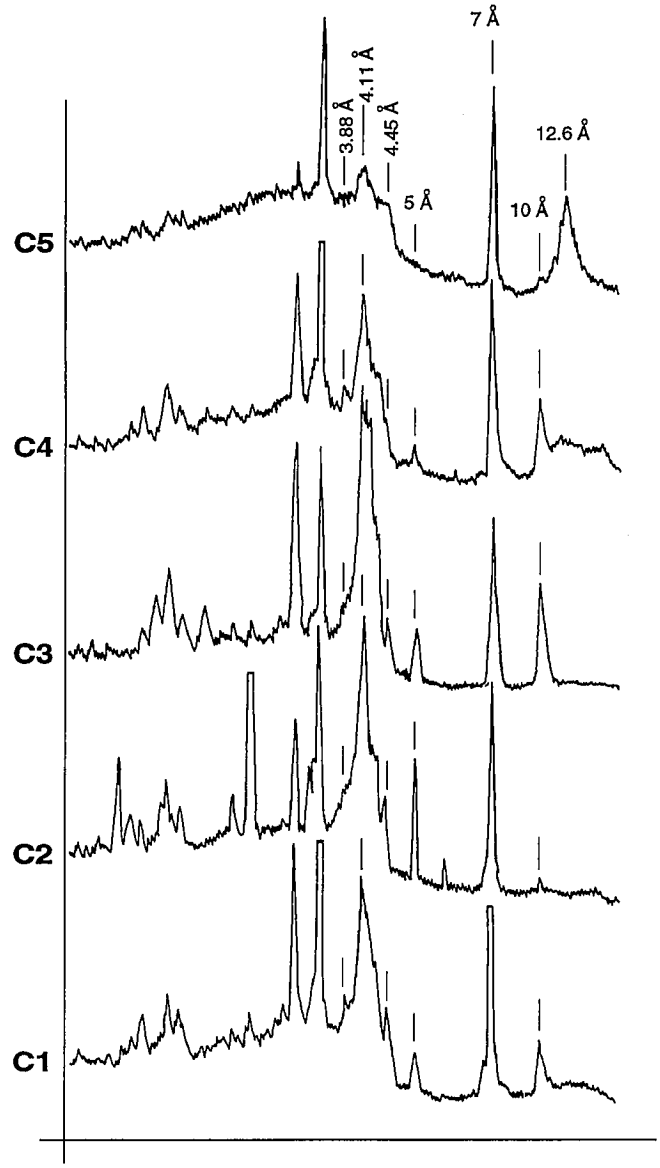

Figura 9.- Difractogramas de R X de la fracción < 2µm (agregado orientado) de las muestras del perfil 6 'Calvarrasa'. Ver situación de las muestras en la Figura 2.

Discusión e interpretación

De los diferentes polimorfos de la sílice de origen exógeno, el cuarzo representa las condiciones de menor concentración de las soluciones y la sílice amorfa las de mayor concentración (Folk y Pittman, 1971; Iler, 1979; Thiry y Millot, 1987; Thiry y Milnes, 1991; Rayot, 1994; Graetsch, 1994). Entre estos dos extremos están la sílice fibrosa con sus variedades más características: 'cuarcina' (*length slow*) y 'calcedonita' (*length fast*), y los distintos tipos de ópalos: C, CT y A. En nuestro caso, la sílice fibrosa aparece rellenando cavidades tanto a techo como en el interior de los perfiles pero, mientras que a techo se pueden encontrar las dos variedades, la que aparece en las cavidades interiores es 'cuarcina'. Este tipo se origina en suelos semiáridos alcalinos o en condiciones más o menos sulfatadas (Folk y Pittman, 1971) y aquí aparece sobreimpuesta a las acumulaciones ferruginosas que cubren las paredes de las cavidades de los niveles inferiores y medios de los perfiles.

El ópalo CT es el característico de nuestras silicificaciones y aparece en forma masiva, o formando lepisferas rellenando cavidades (Fig. 10). En todos los casos presenta un cierto contenido en impurezas, fundamentalmente de Al y Fe que puede ser superior al 10 % cuando aparece formando parte del alteroplasma (García Talegón, 1995).

Aunque en algún trabajo se atribuye un origen hidrotermal para el ópalo CT existente en esta región (Ubanell *et al.*, 1978), otros lo consideran de origen superficial y producido por precipitación a partir de soluciones más o menos ricas en sílice (Saavedra y Sánchez Camazano, 1981; Martín Patino y Saavadra,1981; Saavadra *et al.*, 1985; Santillán *et al.*, 1989; Madruga 1991). Esta problemática llevó a Antona *et al.* (1993) a hacer un estudio isotópico en muestras de caolinita y ópalo de uno de los perfiles del zócalo alterado y silicificado a techo, situado en las proximidades de Avila (Fig. 2, perfil 1 «La Colilla»). Para la caolinita los valores isotópicos obtenidos fueron: δD= -59 ‰ y $\delta^{18}O$= 24.3 ‰; los del ópalo fueron: δD= -60 ‰ y $\delta^{18}O$= 23.9 ‰. Estos valores confirman

Tipo de afloramiento	$d^{34}S_{CDT}$
relleno fisura	16.92 %0
" "	16.78 %0
" "	16.95 %0
reemplaz. matriz	15.12 %0
" "	16.21 %0
" "	16.39 %0
" "	17.26 %0

Tabla VII.- Valores isotópicos del δ^{34}SCDT en alunitas analizadas del perfil 6 'Calvarrasa'.

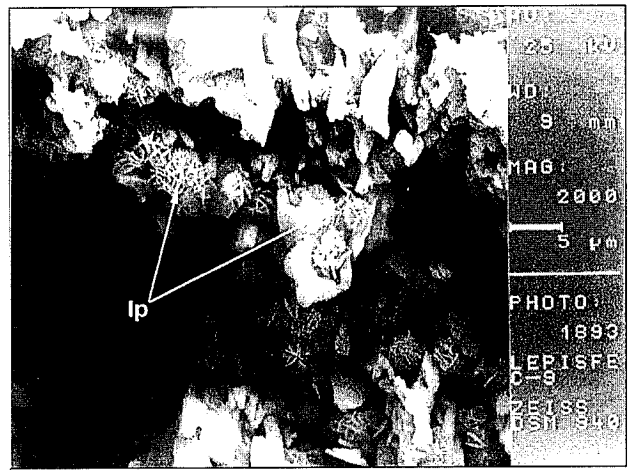

Figura 10.- Perfil 6 'Calvarrasa', zona superior (C 4). Microfotografía al M.E.B. de una cavidad cuyas paredes aparecen parcialmente tapizadas por lepisferas de sílice (lp) con distinto grado de impurezas, principalmente de Al y algo de Fe.

que las muestras de caolinita y ópalo analizadas son de origen exógeno y se generaron bajo condiciones independientes.

En los estudios llevados a cabo por García Talegón *et al.* (1994) y García Talegón (1995) sobre perfiles de zócalo alterado y silicificado de esta misma zona de estudio, se observa que en los niveles inferiores (no silicificados) el contenido en filosilicatos 1:1 de la fracción < 2µm es alto (≈ 70 %), siendo aproximadamente la mitad de caolinitas bien cristalizadas y el resto de caolinitas de baja cristalinidad y de halloysitas. Por el contrario, en los niveles silicificados el contenido en filosilicatos 1:1 de la fracción arcilla es menor (≈ 40 %) y el de caolinita bien cristalizada se reduce drásticamente (~ 10 %), aumentado la proporción de filosilicatos de baja cristalinidad. La conclusión más importante de estos trabajos es que la silicificación por ópalo CT representa una alteración desarrollada sobre un zócalo previamente alterado y sobre la cobertera siderolítica la cual ha originado una disminución en el contenido general de filosilicatos 1:1 heredados y en el grado de cristalinidad de los nuevos.

Por nuestra parte, en este trabajo hemos encontrado los siguientes hechos:

1- En los perfiles estudiados hay una superposición de procesos geoquímicos que, en principio, son contrarios entre sí, como es el caso de la presencia de cuarzos corroidos y precipitación de sílice, los fuertes cambios en el lavado y concentración de oxihidróxidos, etc. Todos ellos implican importantes variaciones en las condiciones físicas y químicas del medio.

2- En los perfiles de tipo 1, sin cobertera sedimentaria o de escasa potencia, los datos geoquímicos (Tabla II) no señalan un aumento excesivo de SiO2 en los niveles superiores; sin embargo, la observación de campo, el estudio micromorfológico y los datos mineralógicos (Tabla I) indican que la silicificación es importante.

3- El estudio detallado de los difractogramas de R X parece confirmar la presencia de estructuras tipo tridimita deformada procedentes de la alteración de antiguos filosilicatos.

4- La presencia de cristales de alunita va asociada con la pérdida de birrefringencia tanto de la matriz arcillosa del sedimento siderolítico como de los rellenos arcillosos de las fisuras.

La hipótesis de partida para explicar estos hechos en la zona estudiada ha sido expuesta previamente por Molina Ballesteros *et al.* (1997). Dicha hipótesis está basada en los trabajos de Rayot *et al.* (1992), Rayot (1994), Thiry *et al.* (1995) y Thiry y Simon-Coiçon (1996) y supone que son las soluciones ácidas, más o menos ricas en azufre, las que han sido capaces de movilizar parte del aluminio de la fracción arcillosa del sedimento y del manto de alteración. Basándonos en nuestros datos, interpretamos que estas soluciones eran tanto más ácidas cuanto más superficiales y atacaban a las arcillas heredadas, dominantemente filosilicatos 1:1, originando la destrucción de sus estructuras cristalinas por la liberación de parte de los Al^{+++}, mientras que la mayor parte de la sílice permanecía *in situ* dando origen a un ópalo más o menos rico en impurezas, en función de la facilidad o dificultad de la evacuación de éstas por el drenaje.

A medida que progresaba la evaporación de las soluciones y/o el descenso del manto freático regional, se producían concentraciones de sulfatos de los iones Al^{+++} y K^{+} procedentes de algunos de los minerales más resistentes (p. ej., micas dioctaédricas) dando origen a la alunita. En el perfil, las mayores concentraciones de alunita suelen aparecer rellenando fisuras y cavidades, más o menos conectadas con las condiciones superficiales. Este mineral hace, por tanto, el papel de las evaporitas en un medio desprovisto de otros cationes y representa el estadio final del proceso de silicificación generalizada, el cual puede haber sido bastante prolongado en el tiempo.

La génesis del ópalo a partir de las arcillas indica

condiciones menos ácidas que las de precipitación de alunita. Al infiltrarse las soluciones superficiales, más ácidas, se enriquecían progresivamente en los escasos iones disponibles en el medio; en los niveles freáticos, menos ácidos, la sílice en disolución precipitaba por la mayor concentración de iones (Marshal y Warrakomsky, 1980), lo que puede explicar el origen de las lepisferas que rellenan cavidades y de filosilicatos 1:1 de baja cristalinidad (García Talegón *et al.* 1994). Por tanto, esta interpretación lleva implícita la idea de que el ópalo y la alunita van asociados, aunque indican distintas situaciones dentro de los perfiles y distintos grados de acidez y evolución de las soluciones en el tiempo. También implica que la silicificación por ópalo es una alteración que se sobreimpone a otra enterior que afectó al zócalo hercínico.

En este trabajo hemos podido distinguir dos formas de ópalo CT al microscopio electrónico de barrido: a) uno de aspecto masivo (Fig. 8) que es el más abundante y que suponemos procedente directo de la alteración del plasma y matriz arcillosa del zócalo alterado y de la cobertera, respectivamente, y b) otro que forma lepisferas, es posterior y rellena cavidades (Fig. 10). En ambos casos siempre aparece un mayor o menor contenido en aluminio (García Talegón, 1995).

El contenido en volátiles (H2O) de los tres perfiles estudiados disminuye en sus niveles más superiores, que se corresponden precisamente con los de mayor contenido en SiO2 (Tablas II, IV y VI). Esto parece indicar que la silicificación lleva consigo una cierta disminución de la porosidad original del material afectado (García Talegón, 1995; Iñigo, 1995). Los procesos posteriores han originado, y están originando, una nueva porosidad de disolución dando formas micro y mesocársticas, especialmente bien representadas en las partes más superiores de la serie siderolítica.

En cuanto al origen del azufre causante de la acidificación, hay cuatro posibles fuentes principales: a) los sulfuros que aparecen en ciertas zonas del zócalo hercínico aflorante hacia el O; b) posibles evaporitas que hubieran existido previamente en la cuenca; c) mezcla de aguas continentales hacia el O, y marinas hacia el E; y d) aerosoles marinos los cuales pueden transportar importantes cantidades de sales a grandes distancias (Bird *et al.* 1989). A falta de un estudio isotópico detallado de $\delta^{18}O$ y δD en las alunitas, con los datos disponibles no podemos aclarar esta cuestión. De acuerdo con la edad de 58-67 M.a. de Blanco *et al.* (1982) para este tipo de concentraciones mineralógicas en la zona, los valores isotópicos del azufre contenido en las alunitas analizadas (Tabla VII) se aproximan, por defecto, al $\delta^{34}S_{CDT}$ ~18-20‰ correspondiente al valor isotópico medio del azufre en los mares de aquellas épocas (Holser, 1977; Claypool *et al.*, 1980). Pero además, en las proximidades de Aranda de Duero, al N del Sistema Central, Armenteros y Recio (1995) han obtenido valores de $\delta^{34}S$= 18'20‰ a partir de yesos del Cretácico Superior. Según Armenteros (comunicación personal, 1997) representan depósitos originados en antiguas *sebkhas* de tipo litoral, lo que podría encajar con los datos presentados por Domínguez y Arquer (1971) sobre la existencia de facies marinas del Cretácico Superior - Eoceno *s.l.* en el occidente de la Cuenca del Duero bajo las series terciarias. Así mismo, y a partir de los datos sedimentológicos de la serie siderolítica, Alonso Gavilán (1989) interpreta que su sedimentación «*...estuvo controlada por un descenso relativo del nivel del mar hacia el NE...*». Este problema se plantea aquí como uno de los puntos principales a aclarar en futuras investigaciones.

Conclusiones

En la zona estudiada existe una superposición de dos mantos de alteración, lo que no implica necesariamente una desconexión entre ellos en la evolución geológica. Podemos suponer un largo periodo de profunda meteorización de edad mesozoica no bien precisada durante el cual se altera el zócalo hercínico con la pérdida de la mayor parte de los elementos móviles y se deposita la serie siderolítica. Al final de ese periodo, las condiciones ambientales debieron cambiar hacia una mayor aridez, y/o a un acusado descenso de los niveles freáticos con el desarrollo generalizado del ópalo CT

La génesis masiva de ópalo CT representa una alteración de la fracción arcilla (principalmente filosilicatos 1:1 heredados) del zócalo alterado y de la serie siderolítica por soluciones fuertemente ácidas, que llevó consigo la pérdida de los escasos elementos que aún quedaban en el medio. Dichas soluciones circulaban a través del zócalo alterado y de la cobertera sedimentaria y su acidez era más acusada hacia el techo de los perfiles, por encima de los mantos freáticos. La alunita juega el papel de las evaporitas en un proceso de desecación progresivo de esas soluciones ácidas con falta de cationes disponibles distintos a los de aluminio y potasio.

Esa acidez fue producida por la presencia de radicales $SO4^{=}$, en un medio pobre en iones amortiguadores del pH. La suponemos producida por un descenso paulatino de los niveles freáticos regionales, lo que originaba la acidificación del techo de los perfiles. No obstante, en las zonas inferiores de éstos hay acumulaciones absolutas de ópalo con un cierto contenido en arcillas rellenando fisuras y presentando un aspecto masivo. Estas acumulaciones las interpretamos como registros de soluciones freáticas en las que una mayor concentración de iones debió jugar un papel principal en la precipitación del ópalo. Los datos micromorfológicos dicen que, previamente a esa etapa de silicificación, o coincidiendo con ella pero en niveles internos de los perfiles, debieron de existir ciertas condiciones alcalinas más o menos estacionales en un medio que permitió la movilidad de la sílice.

4- En cuanto al origen del azufre para dar los radicales $SO4^{=}$ es un punto sin aclarar en este trabajo.

Aquí planteamos únicamente el confirmar o rechazar la hipótesis de una progresiva y más o menos lenta retirada de un borde marino situado hacia el E de la zona de estudio cuya influencia se pudiera haber dejado sentir en la zona emergida. En cualquier caso, el proceso de silicificación y la génesis de la alunita representan los últimos estadios en la evolución de un paleopaisaje de finales del Mesozoico cuyos restos se encuentran hoy desnivelados por la tectónica alpina y fosilizados por las series terciarias que rellenan la Cuenca del Duero.

Los autores agradecen las sugerencias de los Drs. G. Alonso Gavilán e I. Armenteros durante la realización del trabajo. Así mismo agradecen a los Drs. C. Recio y M.A. Bustillo así como a dos correctores anónimos la revisión crítica del manuscrito. El trabajo ha sido subvencionado por las siguientes Instituciones: 1) UE, Proyecto STEP CT 90-0101 (1991-94); 2) Junta de Castilla y León, Proyecto «Materiales graníticos y monumentos históricos de Avila» (1990-93); 3) MEC, Beca de Formación de Personal Investigador concedida a Dña. J. García Talegón (1990-94).

Bibliografía

Alonso Gavilán, G. (1981): *Estratigrafía y Sedimentología del Paleógeno del borde suroccidental de la Cuenca del Duero (Provincia de Salamanca).* Tesis Doctoral, Universidad de Salamanca, 438 pp. (Inédita).

Alonso Gavilán, G. (1989): Paleogeografía del Paleoceno del borde suroccidental de la Cuenca del Duero. *Comunicaciones XII Congr. Español de Sedimentología,* Leioa-Bilbao, 7-10.

Antona, J.F., Fallick, A.E., García Sánchez, A. y García Talegón, J. (1993): $\delta^{18}O$ and δD in opal and kaolinite from La Colilla, Avila. En: *Alteraciones de granitos y rocas afines.* Actas del Workshop «Alteraciones de granitos y rocas afines empleados como materiales de construcción» (M. A. Vicente Hernández, E. Molina Ballesteros y V. Rives Arnau Eds.) C.S.I.C., Madrid, 133-138.

Añorbe, M. (1994):*Caracterización y diagnosis de la piedra monumental de la ciudad de Zamora.* Tesis Doctoral, Universidad de Salamanca, 337 pp. (Inédita)

Arenillas, M. y Saavedra, J., (1982): Sobre la génesis y evolución de materiales silicificados prelutecienses del centro-oeste de España (provincias de Avila, Salamanca y Zamora). *Bol. Serv. Geol. de Obras Públicas*, 42: 69-85.

Armenteros, I. y Recio, C. (1995): Composición isotópica de los yesos terciarios de la Cuenca del Duero: Resultados preliminares. En: *Comun. XIII Congreso Español de Sedimentología,* Teruel , 139-140.

Bird, M.I., Andrew, A.S., Chivas, A.R. y Lock, D.E. (1989): An isotopic study of surfizal alunite in Australia: 1. Hidrogen and Sulfur isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53: 3223-3237.

Blanco, J.A. (1991): Primera parada. Los procesos de silicificación asociados al Paleógeno basal del borde SW de la Cuenca del Duero: I, Sobre alteritas preterciarias del zócalo hercínico. En: *Alteraciones y paleoalteraciones en la morfología del oeste peninsular*, (J.A. Blanco, E. Molina y A. Martín Serrano Eds.), ITGE-SEG, monografía n° 6, 199-210.

Blanco, J.A. y Cantano, M.(1983): Silicification contemporaine à la sedimentation dans l'unité basale du Palaéogène du Bassin du Duero (Espagne). *Sci. Géol. Mémoire*, 72, Strasbourg, 7-18.

Blanco, J.A., Corrochano, A., Montigny, R. y Thuizat R. (1982): Sur l'âge du début de la sédimentation dans le bassin tertiaire du Duero (Espagne). Attribution au Palaéogène par datation isotopique des alunites de l'Unité Inferieure. *C. R. Acad. Sci.,* Paris, 295: 259-262.

Brewer, R. (1964): *Fabric and Mineral analysis of Soils.* John Wiley and Sons. New York, 470 pp.

Bullock, P., Fedoroff, N., Jongerius, A., Stoops, G., Tursina T. y Babel U. (1985): *Handbook for Soil thin section description.* Wain Research Publications, London, 152 pp.

Bustillo, M.A. y Martín Serrano, A. (1980): Caracterización y significado de las rocas silíceas y ferruginosas del Paleoceno de Zamora. *Tecniterrae*, 36: 1-6.

Chesworth, W. (1992): Weathering systems. En: *Weathering, Soils and Paleosols*, Chapter 2, (I.P. Martini y W. Chesworth, Eds.) Elsevier, Amsterdam, 19-40.

Claypool, G.E., Holser, W.T., Kaplan, I.R., Sakai, H. y Zak, I. (1980): The age curves of sulfur and oxigen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chem. Geol.* 28: 199-260.

Corrochano, A. y Pena dos Reis, R. (1986): Analogías y diferencias en la evolución sedimentaria de las Cuencas del Duero, Occidental portuguesa y Lousa (Península Ibérica). *Stud. Geol. Salmant.* Univ. Salamanca, 22: 309-326.

Domínguez, A. y Arquer, F. (1971): Comunicación sobre el hallazgo de una posible facies marina bajo los sedimentos terciarios continentales del occidente de la Cuenca del Duero. *Comunicaciones I Congreso Hispano-Luso-Americano-Filipino de Geología Económica,* tomo I, sec. 1: Geología, 157-160.

Folk, R.L. y Pittman, S. (1971): Length-slow chalcedony: A new testament for vanished evaporites. *Jour. Sed. Petrol.,* 41: 1045-1058.

García Talegón, J. (1995): *Paleoalteraciones y alteraciones actuales de rocas silíceas: Implicaciones en el paisaje y su comportamiento como materiales de construcción.* Tesis Doctoral, Universidad de Salamanca, 379 pp. (Inédita)

García Talegón, J., Molina, E., y Vicente M.A. (1994): Nature and characteristics of 1:1 phyllosilicates from weathered granite, Central Spain. *Clay Miner.,* 29: 727-734.

Graetsch, H. (1994): Structural characteristics of opaline and microcrystalline silica minerals. En: *Reviews in Mineralogy,* 29 «Silica. Physical behavior, Geochemistry and Materials Applications». (P.J. Heaney, C.T. Prewitt y G.V. Gibbs Eds.), 209-232.

Holser, W.T. (1977): Catastrophic chemical events in the history of the ocean. *Nature*, 267: 403-408.

Iler, R.K. (1979): *The Chemistry of Silica: Solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry.* John Wiley & Sons, New York, 866 pp.

Iñigo, A. (1995): *Respuesta de rocas graníticas a procesos de envejecimiento acelerado y al tratamiento con productos básicos de conservación.* Tesis Doctoral, Universidad de Salamanca, 2 tomos, 726 pp. (Inédita).

Jiménez, E. (1972): El Paleógeno del borde SO de la Cuenca del Duero. Los escarpes del Tormes. *Stud. Geol. Salmant.* Univ. Salamanca, 3: 67-111.

Madruga, F. (1991): *Rocas opalinas del Oeste de España. Aplicaciones como materiales de construcción y evaluación de su puzolanicidad por técnicas conductimétricas.* Junta de Castilla y León, Ambito Ediciones S.A., 94 pp.

Marfil, R., Bustillo, M.A. y García Palacios, M.C. (1980):

Morfología y génesis de caolinitas en rocas silicificadas de la provincia de Avila (España). *Clay Miner.*, 15: 249-262.

Marshall, W.L. y Warakomsky, J.J. (1980): Amorphous silica solubilities II. Effects of aqueous salt solutions at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44: 915-924.

Martín Patino, M.T. y Saavedra, J. (1981): Mineralogical study of silica from opaline levels (Salamanca, Spain) by scanning electron microscope with energy dispersive X-ray attachement. *Cuadernos Lab. Xeol. Laxe*, 2: 253-262.

Martín Serrano, A. (1988): *El relieve de la región occidental zamorana. La evolución geomorfológica de un borde del Macizo Hespérico*. Insto. de Estudios Zamoranos «Florián de Ocampo», Diputación de Zamora, 311 pp.

Meyer, R. y Pena dos Reis, R. (1985): Paleosols and alunite silcretes in continental Cenozoic of western Portugal. *Jour. Sed. Petrol.*, 55: 76-85.

Molina, E. y Blanco, J.A. (1980): Quelques précisions sur l'alteration du Massif Hercynien espagnol. *C. R. Acad. Sci.* Paris, 290: 1293-1296.

Molina, E., Vicente, M.A., Cantano, M. y Martín Serrano, A. (1989): Importancia e implicaciones de las paleoalteraciones y de los sedimentos asociados del paso Mesozoico-Terciario del borde SO de la Cuenca del Duero y Macizo Hercínico Ibérico. *Stud. Geol. Salmant.* Univ. Salamanca, Vol. especial 5: 177-186.

Molina, E. Y Martín Serrano, A. (1991): Paradas 5 y 6. Dos perfiles de alteración sobre el complejo esquisto grauváquico. Salamanca. En *Alteraciones y paleoalteraciones en la morfología del Oeste Peninsular*. (J. A. Blanco, E. Molina y A. Martín Serrano, Eds.), ITGE-SEG, monografía nº 6: 251-262.

Molina Ballesteros, E., García Talegón, J. y Vicente Hernández, M.A. (1997): Palaeoweathering profiles developed on the Iberian hercynian basement and their relationship to the oldest Tertiary surface in central and western Spain. En: *Palaeosurfaces: Recognition, reconstruction and palaeoenvironmental interpretation.*, (M. Widdowson Ed.), Geological Society Special Publication, London, 120: 175-185.

Nahon, D. (1991): *Introduction to the petrology of soils and chemical weathering*. John Wiley and Sons, New York, 313 pp.

Pédro, G, y Delmas, A.B. (1980): Regards actuels sur les phénomènes d'alteration hydrolitique. *Cahiers ORSTOM, série Pédol.*, 18, 3-4: 217-234.

Rayot V. (1994): Alterations du centre de l'Australie: Role des solutions salines dans la génese des silcretes et des profiles blanchis. *Ecole Nat. Sup. des Mines de Paris (ENSPM), Mém. Sci. de la Terre*, 22, 142 pp.

Rayot, V., Self, P. y Thiry, M. (1992): Transition of clay minerals to opal CT during groundwater silicification. En: «Mineralogical and Geochemical records of paleoweathering». (J.M. Schmitt y Q. Gall Eds.) *Ecole Nat. Sup. de Mines de Paris (ENSPM), Mém. Sci. de la Terre*, 18: 47-59.

Robert, M. y Tessier, D. (1992): Incipient weathering: Some new concepts on weathering, clays formation and organization. En: *Weathering, Soils and Paleosols*, Chapter 2, (I.P. Martini y W. Chesworth, Eds), Elsevier, Amsterdam, 71-105.

Saavedra, J. y Sánchez Camanano, M. (1981): Origen de niveles continentales silicificados con alunita en el Preluteciense de Salamanca, España. *Clay Miner.*, 16: 163-171.

Saavedra, J., García, A., Romero, J. y Carrión, F. (1985): Las silicificaciones del Valle de Amblés (Inmediaciones de Avila). *Bol. Geol. Minero*, 96: 437-433.

Santillán, J., Saavedra, J. y Madruga, F. (1989): Naturaleza de los ópalos de niveles silicificados del SO de la Cuenca del Duero y su contenido en elementos menores y trazas. En: *Comunicaciones III Congreso de Geoquímica de España*, Soria (no paginado).

Tardy, Y. (1993): *Pétrologie des latérites et sols tropicaux*. Masson, Paris, 459 pp.

Thiry, M. y Millot, G. (1987): Mineralogical forms of silica and their sequence of formation in silcretes. *Jour. Sed. Petrol.*, 57: 343-352.

Thiry, M. y Milnes, A.R. (1991): Pedogenic and groundwater silcretes at Stuart Creek opal field, South Australia. *Jour. Sed. Petrol.*, 61: 111-127.

Thiry, M., Schmitt, J.M., Rayot V. y Milnes, A.R. (1995): Géochimie des altérations des profils blachis du régolithe tertiaire de l'intérieur de l'Australie. *C.R. Acad. Sci.* Paris, 320: 279-285.

Thiry, M. y Simon-Coiçon, R. (1996): Tertiary paleoweathering and silcretes in the southern Paris Basin. Catena, 26: 1-26.

Ubanell, A.G., Garzón, G., de la Peña, J.A., Bustillo, M.A. y Marfil, R. (1978): Estudio del proceso de alteración hidrotermal en rocas graníticas y sedimentarias (provincia de Avila). *Estudios Geol.*, 34: 151-160.

Manuscrito recibido el 28 de Abril de 1997
Aceptado el manuscrito revisado el 22 de Noviembre de 1997