



PAPEL DE LA POROSIDAD EN EL PROCESO DE SILICIFICACIÓN DEL BORDE OCCIDENTAL DE LA CUENCA TERCIARIA DEL DUERO. NUEVAS APORTACIONES E IMPLICACIONES MORFOLÓGICAS

Eloy Molina Ballesteros ^{1,2}, Jacinta García Talegón ^{1,2} y Gaspar Alonso Gavilán ¹

¹*Departamento de Geología, Universidad de Salamanca, e-mail: emoli@usal.es,*

²*Unidad Asociada IRNASA/CSIC-Universidad de Salamanca «Grupo Química del Estado Sólido».*

Resumen: Se ha estudiado la micromorfología, mineralogía y geoquímica de los sedimentos detríticos y silicificados que cubren al zócalo hercínico en el extremo occidental de la cuenca terciaria del Duero (provincia de Zamora). Para ello se eligieron tres perfiles y se seleccionó uno de ellos (perfil del arroyo Perdígón) como el más completo y representativo. Las técnicas utilizadas han sido análisis químicos, microscopía óptica, DRX, MEB y microanálisis por EDRX.

El estudio ha mostrado que, previamente a su sedimentación, los materiales presentaban una mineralogía de carácter residual, heredada de alteraciones previas. A lo largo de la sedimentación sufrieron importantes procesos de bioturbación y redistribución de materia con segregación de oxihidróxidos, bajo condiciones más o menos hidromorfas. Al final de la sedimentación, tanto sobre ellos como sobre el zócalo alterado, se produce la silicificación por ópalo CT, lo que representa una nueva alteración con destrucción de gran parte de las arcillas y minerales residuales. Este último proceso está asociado a una antigua superficie, anterior a la tectónica alpina de bloques que afectó a la región.

Palabras clave: alteración, porosidad, silicificación, paleosuperficie, Cuenca del Duero, España.

Abstract: Silicified sedimentary deposits covering the hercynian basement in the western border of the Duero Tertiary Basin (Zamora province) are studied by means of micromorphological, mineralogical and geochemical criteria. Three profiles were investigated. One of them (arroyo Perdígón profile) was selected as the most representative and complete. Chemical analysis, optical microscopy, XRD, SEM and EXRDA microprobe were the used techniques.

The samples studied shown that, previously to sedimentation, the materials had a residual and inherited mineralogy from previous weathering processes. During sedimentation, they underwent important bioturbations under more or less hydromorphic conditions leading to the re-arrangement of matter and oxy-hydroxide segregations. At the end of sedimentation, a silicification process affecting both, sediments and weathered basement, took place. It represents a new weathering process leading to dissolution of clays, new residual minerals and CT opal concentration. This last process is related to an old surface whose remnants appear uneven by the alpine tectonic phases affecting to this region during the Tertiary.

Key words: weathering, porosity, silicification, palaeosurface, Duero Basin, Spain.

Molina Ballesteros, E., J. García Talegón, J. y Alonso Gavilán, G. (2009): Papel de la porosidad en el proceso de silificación del borde occidental de la cuenca terciaria del Duero. Nuevas aportaciones e implicaciones morfológicas. *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 22 (3-4): 145-154

Edita: *Sociedad Geológica de España*
ISSN: 0214-2708



En el borde occidental de las cuencas terciarias del Duero y del Tajo, el zócalo hercínico de la Península Ibérica se encuentra profundamente alterado bajo los restos de una cobertera sedimentaria de origen fluvial constituida por la superposición de bancos de conglomerados, areniscas y fangos. Esta cobertera es el inicio de las series sedimentarias que rellenan ambas cuencas en ese borde.

En el caso de la cuenca del Duero, sus afloramientos son bastante continuos habiendo sido objeto de estudio tanto desde el punto de vista estratigráfico, con su definición como «Formación Areniscas de Salamanca» (F.A.S.) por Alonso Gavilán (1981), como desde el punto de vista mineralógico (Bustillo y Martín Serrano, 1980; Saavedra y Sánchez Camazano, 1981; Blanco y Cantano, 1983; Arenillas y Saavedra, 1983; Madruga, 1991; García Talegón *et al.* 1994; García Talegón, 1995; Molina Ballesteros *et al.*, 1997 a y b; Blanco *et al.*, 2008). Como rasgo más característico presenta un progresivo enriquecimiento hacia techo en ópalo CT y concentraciones locales de oxihidróxidos de Fe y sulfatos de Al y K (alunita).

En cuanto a su edad, la F.A.S. se ha atribuido al Paleoceno basal por métodos de datación absoluta a partir de muestras de alunitas tomadas en estos sedimentos (Blanco *et al.*, 1982). Sin embargo, esa edad se ha cuestionado dado que este mineral aparece rellenando algunas de las cavidades y/o reemplazando al material sedimentario original, por lo que éste debe ser anterior. En todo caso, la sedimentación de estos depósitos y su cementación por el ópalo es anterior a las principales fases de la tectónica alpina que afectaron a la región durante el Terciario (Alonso Gavilán y Cantano, 1987; Cantano, 1996; Molina Ballesteros y Cantano, 1999; Delgado Iglesias y Alonso Gavilán, 2008).

El objeto de este trabajo es doble: en primer lugar analizar el papel que la porosidad ha jugado en el proceso de silicificación por ópalo que ha afectado tanto a la cobertera como al techo del basamento alterado y, en segundo lugar, el destacar su utilidad para la interpretación de la evolución morfológica regional. Para ello se han seleccionado tres perfiles situados en la provincia de Zamora: perfiles de Tardobispo, Valorio y Arroyo Perdigón, (Fig. 1) de los cuales es este último el que tomamos como más representativo por ser el más completo y accesible de los tres.

Materiales y métodos.

El perfil «Arroyo Perdigón» (Fig. 2) se encuentra situado al SW de la ciudad de Zamora (coordenadas: 41°27'45"N; 5°47'14"W) y aflora en un escarpe de unos 50m de desnivel. Un primer estudio de este perfil aparece publicado en Molina Ballesteros *et al.* (2007), en el que se destaca el hecho de que, por primera vez, se identifican restos fósiles (espículas de esponjas silíceas) en estos sedimentos. El sustrato está constituido por pizarras silúricas intensamente

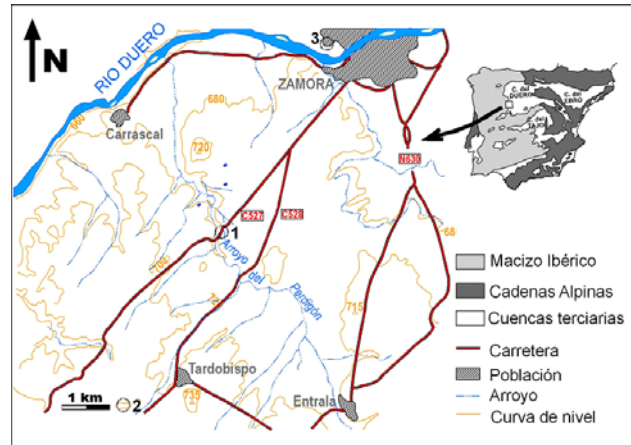


Figura 1.- Situación geográfica de los perfiles estudiados y su localización espacial.

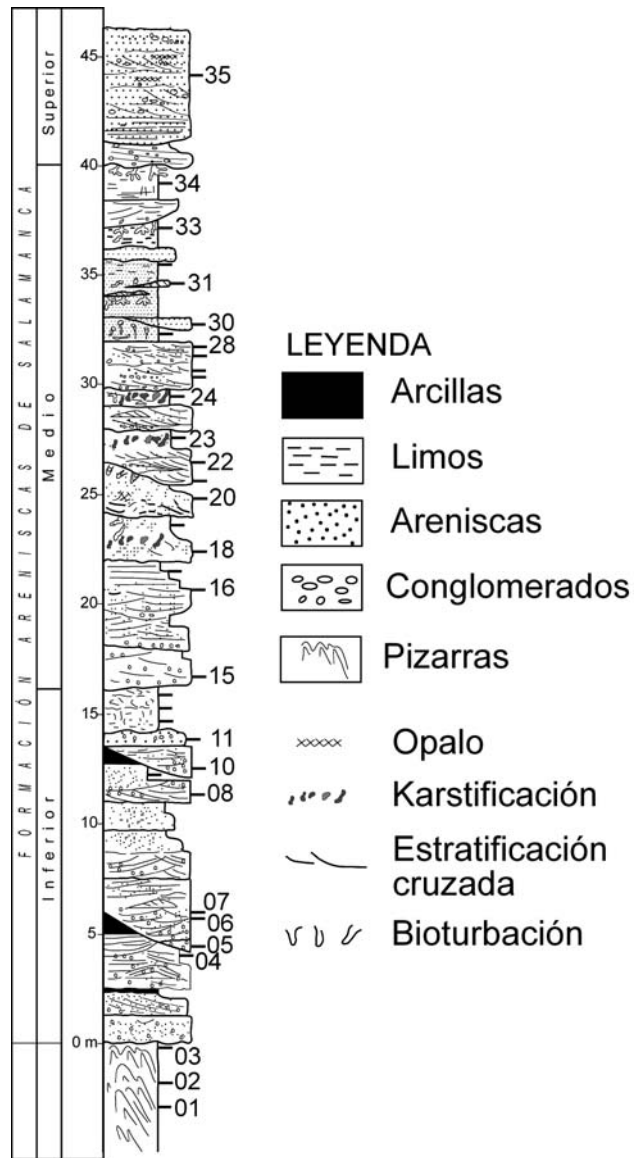


Figura 2.- Columna estratigráfica del perfil Arroyo Perdigón y situación de las muestras tomadas dentro del perfil (modificado de Molina Ballesteros *et al.*, 2007)

deformadas y ferruginizadas a techo, sobre las que se apoya, discordantemente y en posición horizontal, la cobertera sedimentaria. En el perfil, la cobertera tiene una potencia de unos 47 m, presentando una fracción gruesa formada por cuarzos y cuarcitas, algunas micas blancas, escasa presencia de feldespatos alcalinos en distintos grados de conservación y resistentes (turmalina, zircón). La fracción arcilla, que en algunos bancos de la parte inferior del perfil puede ser abundante entre los clastos, va siendo sustituida hacia techo por ópalo con concentraciones locales de oxihidróxidos de Fe y alunita.

En el perfil se tomaron 35 muestras, atendiendo al criterio de su textura (relación fracciones gruesa/fina), estructuras presentes (bioturbaciones, movilización interna de materia, oxihidróxidos, etc.) y grado de endurecimiento y silicificación por ópalo. De ellas, se han estudiado 40 secciones delgadas por medio de microscopio petrográfico modelo Leitz Laborlux 12 Pol S. Así mismo se prepararon 18 secciones pulidas para su estudio por medio del MEB de alta resolución modelo HITACHI S-4800 y por microsonda modelo JEOL JXA820, utilizándose electrones secundarios o retrodispersados, según los casos. Por otra parte se prepararon pequeños bloques de las muestras para la obtención de imágenes. En todos los casos, las muestras fueron previamente recubiertas por carbono o por oro bajo condiciones de vacío.

Se ha utilizado el difractor de RX Philips modelo PW1710 para el estudio de polvo de roca total y se llevó a cabo un análisis semicuantitativo por el método de los poderes reflectantes de los distintos minerales (Shulth, 1964; González y Sánchez Camazano, 1968; García Romero, 1988):

	Poder reflectante	Reflexión (Å)
Cuarzo	2	3,34
Feldespato K	1	3,24
Plagioclasas	1	3,18
Filosilicatos s.l.	0,1	4,46

En el caso de ópalo CT ha sido necesario llevar a cabo una calibración de su poder reflectante a partir de la reflexión a 4,10 Å de mezclas binarias con feldespato K en proporciones de: 100% feldespato, 75-25, 50-50, 25-75 y 100% ópalo, obteniéndose un valor promedio de su poder reflectante de 0,8. Así mismo se ha llevado a cabo un estudio de la fracción <math><2\mu\text{m}</math> de las muestras por difracción de RX siguiendo las técnicas habituales.

Los análisis químicos se han realizado en muestras molidas y disueltas en solución ácida ($\text{HNO}_3 + \text{HF}$) y posteriormente neutralizada con ácido bórico. Los distintos elementos han sido identificados por medio de un analizador de Plasma ICP de Perkin-Elmer.

Estas técnicas han sido utilizadas también para el estudio de las muestras tomadas en otros perfiles por lo que se hará referencia a ellas en algún momento a lo largo del trabajo.

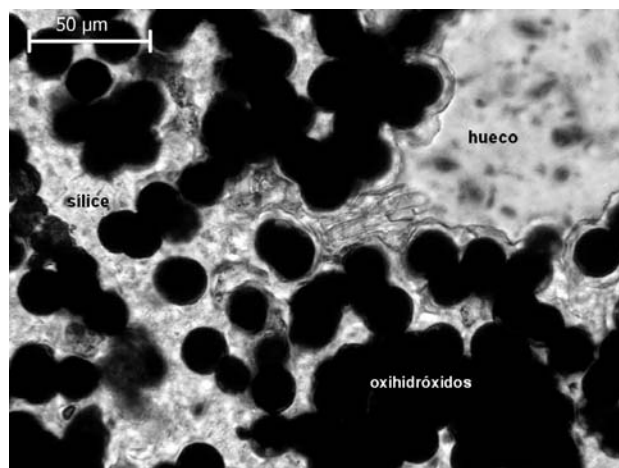


Figura 3.- Microfotografía (1 nícol) de lámina delgada de una zona de concentración de nódulos de oxihidróxidos de Fe en muestra FE 35 del techo del perfil Arroyo Perdigón. Los nódulos aparecen rodeados de sílice que se comporta como birrefringente con nícoles cruzados.

Resultados

Micromorfológicos

Aquí se describen únicamente las muestras procedentes de la cobertera sedimentaria para lo que se ha seguido la metodología micromorfológica de Brewer, (1964; 1976), Bullock *et al.* (1985) y Nahon (1991). En todas las muestras estudiadas el cuarzo es el mineral dominante en el esqueleto, presentando muchos de sus granos golfos de corrosión en sus bordes. Como secundarios pueden aparecer feldespatos K más o menos alterados, moscovitas desflecadas con pérdida de colores de interferencia, opacos (oxihidróxidos de Fe y Ti), turmalinas, minerales del grupo de la epidota, y escasos zircones.

Los oxihidróxidos de Fe pueden aparecer unidos a la fracción arcilla dando zonas de tonos ocres y/o rojizos, o formando micronódulos de hasta *ca.* 25 μm de diámetro. En este segundo caso pueden acumularse en los bordes de las cavidades y/o en zonas de pérdida de materia. A veces, se encuentran embutidos en una masa

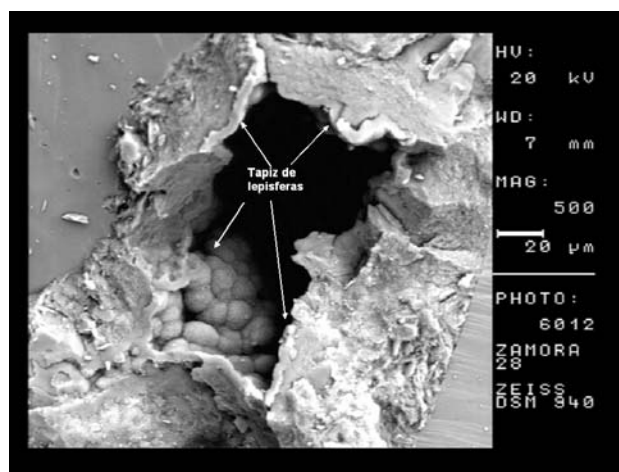


Figura 4.- Fotografía MEB de la muestra FE 28 procedente de la zona media del perfil Arroyo Perdigón. La cavidad central aparece recubierta por un tapiz de lepisferas de ópalo con un grosor más o menos fijo.



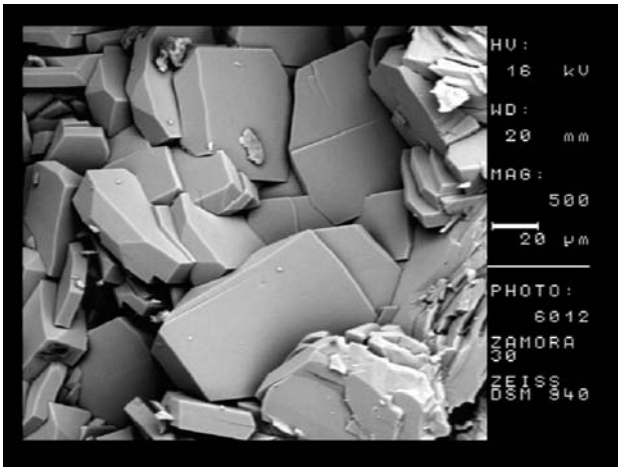


Figura 5.- Fotografía MEB de la muestra FE 30 procedente del perfil Arroyo Perdigón. Los cristales casi perfectos de tridimita rellenan la cavidad.

de sílice limpia y birrefringente (Fig. 3) con claros rasgos de pérdida de materia. La microsonda y el MEB nos han mostrado que muchos de los nódulos de oxihidróxidos presentan un contenido en Fe que, en algún caso, puede superar el 80%, pero siempre con presencia de Si y Al cuya proporción aumenta hacia la periferia. En muestra de mano, la concentración de estos micromódulos da zonas con tonos de rojo intenso a púrpura.

Aunque las lepisferas (Fig. 4) son las formas más abundantes del ópalo en todos los perfiles, existen otros tipos de concentraciones de la sílice: desde pequeños glomérulos con diámetros $<1\mu\text{m}$ hasta formas globulares de entre $10\text{-}20\mu\text{m}$ de diámetro, ópalo de aspecto masivo tapizando paredes de huecos, sílice fibrosa o formando microcristales de aspecto sacaroideo y en mosaico, siendo estos dos últimos casos los menos frecuentes. Además, en algunas muestras se han encontrado cristales tabulares de tridimita relleno de huecos y cavidades (Fig. 5).

En resumen, los datos del microscopio óptico, del MEB de alta resolución y de la microsonda muestran que: i) las paredes de algunas cavidades aparecen recubiertas por sílice fibrosa con sus ejes ópticos en distintas posiciones en relación a la elongación de las fibras y, ii) la mayoría de las lepisferas de sílice se localizan tapizando las paredes de cavidades con un grosor más o menos fijo.

Mineralógicos

En la difracción por RX de roca total hemos diferenciado las muestras procedentes del zócalo hercínico y las procedentes de la cobertera. En las primeras se advierte un aumento de la alteración hacia el contacto con la cobertera: hay reducción del contenido en minerales heredados (p.e. filosilicatos y feldespatos), aumento relativo de resistentes principalmente cuarzo, y una concentración de oxihidróxidos. En las segundas, los datos semicuantitativos (Fig. 6), nos permiten diferenciar tres tramos en la cobertera:

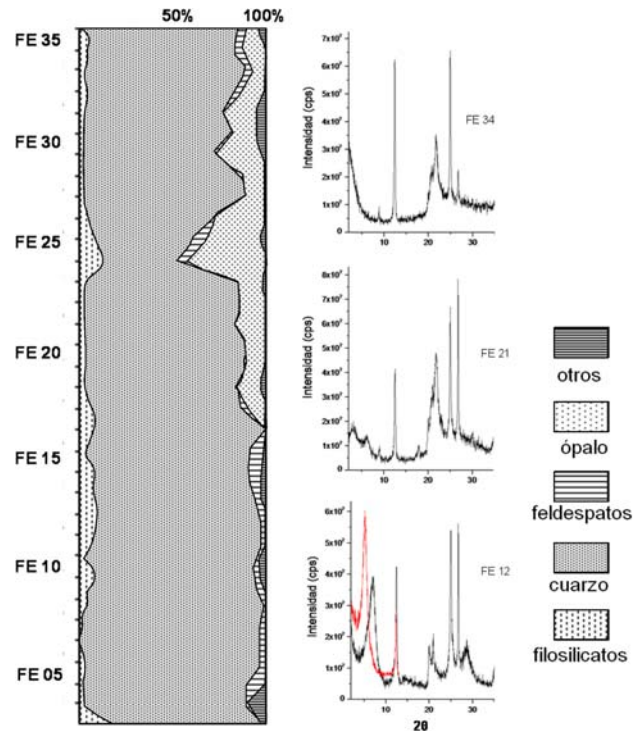


Figura 6.- Distribución mineral a lo largo del perfil Arroyo Perdigón obtenida por difracción de RX en muestras de roca total, y tres ejemplos de la variación mineralógica de la fracción arcilla. En la muestra FE 12 se aprecia el efecto del etilén-glicol sobre los filosilicatos expansibles.

- el inferior, de unos 22m de potencia (muestras FE04-FE16), en el que no hay presencia de ópalo, abundan los clastos de cuarzo y filosilicatos a $7,1\text{\AA}$ y $10,1\text{\AA}$, y son frecuentes los niveles con arcillas expansibles,
- el medio, de unos 18m de potencia (muestras FE17-FE34), donde aparece el ópalo CT y abundan los rasgos de bioturbación y los contrastes de color,
- el superior o techo del perfil, de unos 6-7m de grosor (muestra FE35), donde se dan los mayores contrastes de color y vuelven a dominar

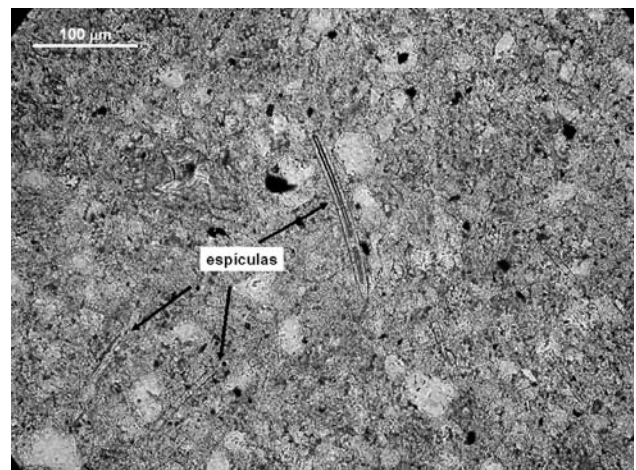


Figura 7.- Microfotografía (1 nícol) de lámina delgada de la muestra FE 28 del perfil Arroyo Perdigón con varias secciones de espículas de esponjas. En alguna de ellas se observa su cavidad interior.

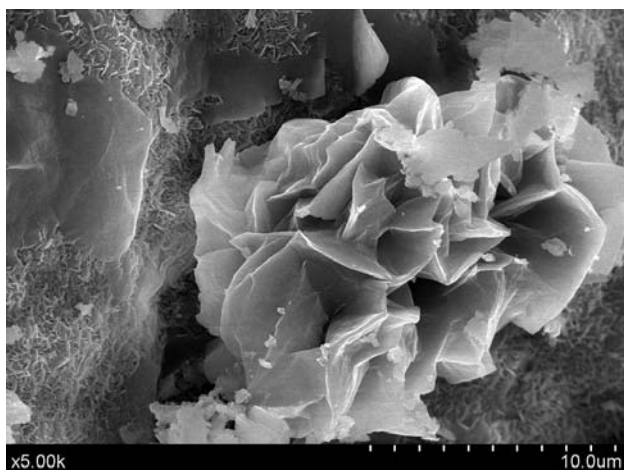


Figura 8.- Fotografía MEB de la muestra FE 29 procedente del perfil Arroyo Perdígón. Se trata de un mineral de neoformación en el que la microsonda detectó la presencia de Si y Al como elementos dominantes y de Ca, Mg, y K como accesorios.

los niveles de gravas y cantos embutidos en ópalo que puede rellenar fisuras y grietas.

En las muestras FE28, FE29 y FE30 del tramo medio aparecen las espículas de esponjas de *ca.* 100-300µm de longitud, con secciones de 10-20µm de diámetro y una cavidad interior a lo largo de la espícula (Fig. 7).

Las muestras de éste y de otros perfiles similares estudiados fuera de la cuenca del Duero (Molina Ballesteros *et al.*, 2002) revelan que en los niveles fuertemente silicificados, es frecuente encontrar minerales como pequeñas kaolinitas en acordeón que los autores consideran de neoformación (Marfil *et al.*, 1980; Bauluz *et al.*, 2008). El MEB, ha mostrado la presencia de otras morfologías de kaolinitas (p.e. en escamas, subhedrales) así como de posibles esmectitas (Fig. 8).

Geoquímicos

Se han diferenciado los elementos mayores (Tabla I) y menores (Tabla II) de muestras del perfil, tanto

del basamento paleozoico como de la cobertera. Teniendo en cuenta la naturaleza mineral de los materiales, hemos considerado oportuno el estudio de la variación de los cocientes $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$ (Tabla III) ya que esas relaciones nos pueden informar del papel del cuarzo, de las micas y de los feldspatos en el perfil.

De las tres muestras del basamento, la FE00 corresponde a una pizarra, aparentemente no alterada, tomada a unos 200m de distancia del perfil; las otras dos se sitúan en su base, existiendo un desnivel entre ambas de unos 4m. No presentan fuertes contrastes en su contenido en SiO_2 y Al_2O_3 , pero sí hay aumento en Fe_2O_3 hacia el techo, siendo máximo en el contacto con la cobertera. Por el contrario, hacia techo hay disminución en K_2O y ligero aumento en volátiles. La relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de las tres muestras oscila entre 3,77-5,30, y la de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$ entre 3,74-9,43.

Los datos de las muestras de la cobertera sedimentaria son más heterogéneos, probablemente debido a que el material de partida puede haber tenido fuentes distintas. Todas ellas presentan alto contenido en SiO_2 procedente tanto de los clastos (dominantemente cuarzós) como del material intergranular (arcillas y ópalo). Sin embargo, existen algunas diferencias entre ellas:

- las muestras pertenecientes a la parte inferior del perfil (de FE04 a FE14) presentan, en general, un mayor contenido en Fe y K que las del resto del perfil,
- dentro de la parte media, las FE 24*, FE25 y FE26, presentan un mayor contenido en Al, K, Mg, Na y volátiles, y una disminución en SiO_2 ,
- localmente (p. ej. muestra FE24*) hay altas concentraciones de oxihidróxidos de Fe que suelen coincidir con niveles de bioturbación.

La relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ es claramente discriminante para las muestras FE24*, FE25 y FE26 con valores

MUESTRA	SiO_2 %	Al_2O_3 %	CaO %	Fe_2O_3 %	K_2O %	MgO %	MnO %	Na_2O %	P_2O_5 %	TiO_2 %	Vol. %
FE 35	89,2	5,35	0,1	1	0,85	0,01	0,01	0,04	0,12	0,55	2,77
FE 33	80,76	9,47	0,27	2,24	1,13	0,31	0,01	0,08	0,07	0,33	5,33
FE 29	81,86	6,53	0,14	4,01	0,72	0,16	0,01	0,11	0,08	0,55	3,62
FE 28	91,42	3,34	0,12	1,11	0,41	0,11	0	0,1	0,05	0,25	1,78
FE 27	93,24	3,19	0,12	0,73	0,34	0,13	0	0,07	0,04	0,22	1,73
FE 26	76	14,88	0,16	1,04	1,12	0,25	0	0,12	0,1	0,6	6,6
FE 25	72,51	16,33	0,23	3,1	1,98	0,39	0,01	0,19	0,07	0,68	6,43
FE24*	58,05	13,29	0,25	14,97	1,78	0,49	0,02	0,15	0,29	0,56	8,25
FE 23	84,6	5,36	0,1	1,89	0,54	0,17	0	0,07	0,07	0,36	3,76
FE 22	86,78	6,52	0,09	0,67	0,45	0,12	0	0,07	0,05	0,34	3,62
FE 21	89,5	5,74	0,11	0,87	0,44	0,16	0	0,08	0,06	0,29	3,29
FE 20	79,79	9,17	0,11	1,33	0,75	0,27	0	0,08	0,1	0,41	6,16
FE 14	84,56	6,53	0,08	2,16	2,05	0,25	0	0,23	0,1	0,4	4,57
FE 13	85,45	5,97	0,09	2,96	1	0,2	0	0,1	0,05	0,35	4,04
FE 12	87,95	4,62	0,12	1,47	0,9	0,22	0	0,11	0,05	0,32	4,14
FE 09	81,37	7,22	0,13	5,34	1,19	0,28	0,01	0,14	0,05	0,54	4,78
FE 07	88,81	5,47	0,02	0,6	0,53	0,05	0	0,07	0,02	0,22	3,08
FE 04	95,72	3,66	0,06	0,77	0,4	0,1	0	0,05	0,02	0,15	1,16
FE 03	64,18	15,83	0,12	10,78	2,26	0,3	0,04	0,26	0,1	1,16	5,23
FE 02	73,09	13,77	0,57	4,7	1,46	0,22	0,01	0,13	0,04	1,02	5,29
FE 00	68,77	18,23	0,11	2,58	4,87	0,77	0,02	0,31	0,09	1,01	3,24

(* zona ferruginizada de la muestra FE 24)

Tabla I.- Contenido en elementos mayores de las muestras analizadas.



MUESTRAS	Li ppm	V ppm	Rb ppm	Zr ppm	Ba ppm	Sr ppm	S ppm
FE 33	28	18	78	120	288	187	313
FE 29	36	72	63	202	399	154	303
FE 28	35	47	46	172	528	94	282
FE 27	28	43	37	156	334	64	259
FE 26	7	18	67	130	451	340	385
FE 25	0	40	93	145	398	111	177
FE 24*	0	29	78	135	380	120	180
FE 23	36	46	44	140	181	112	253
FE 22	33	38	42	170	179	95	223
FE 21	31	37	45	168	221	118	275
FE 20	42	43	54	210	303	138	442
FE 14	31	45	94	182	414	91	207
FE 13	36	52	72	269	265	70	182
FE 12	29	40	66	242	246	81	178
FE 09	32	63	80	210	296	50	115
FE 07	29	36	43	146	89	21	102
FE 04	29	38	49	147	132	41	102
FE 03	38	190	87	242	991	208	212
FE 02	0	37	36	198	790	79	245
FE 00	23	52	174	140	838	293	245

Tabla II.- Contenido en elementos menores de las muestras analizadas

<5,5, en comparación con las del resto que presentan valores >8,5. Por el contrario, en estas tres muestras la relación Al_2O_3/K_2O no las discrimina de las demás, lo que puede ser debido a una mayor presencia de filosilicatos del grupo illita-micas y/o de feldespatos, o bien que hayan sufrido un menor grado de alteración en la silicificación.

Sin embargo, el cociente Al_2O_3/K_2O discrimina las muestras que no presentan silicificación (de FE04 a FE14), de las que sí la presentan (a partir de FE17). En las primeras, los valores del cociente varía entre 39,6-3,2, disminuyendo hacia techo, lo que interpretamos debido a un aumento en K (p.e. presencia de ilitas-micas). La muestra FE04 se supone compuesta principalmente de cuarzos detríticos, filosilicatos del grupo del kaolin y escasas micas. En las silicificadas ese cociente da valores entre 6.3-14.5 y una distribución más aleatoria, lo que puede indicar, más que un aumento en el contenido en Al, una disminución en el contenido en K por alteración de minerales como feldespatos y/o micas.

En cuanto a los elementos menores, las tres muestras del basamento pizarroso presentan alto contenido en Ba y un aumento en Zr y V hacia techo. El contenido en Ba y V está relacionado con la presencia de minerales como las micas y los feldespatos de K. Mientras que el primero es poco móvil en condiciones exógenas, el V es fácil de movilizar (Bowen, 1979; Reimann y Caritat, 1998). El enriquecimiento hacia techo de este último podría ser debido a que se encuentre concentrado en los oxihidróxidos y/o en las micas dioctaédricas que son bastante resistentes a la alteración. Por su parte, el Zr depende principalmente de minerales resistentes (p.e. zircón) por lo que la alteración tiende a concentrar este elemento

En la cobertera sedimentaria hay disminución del contenido en Ba con relación a las muestras del zócalo, lo que confirma una reducción en la presencia de micas

y feldespatos. Por su parte, la presencia de Sr es mayor en las muestras procedentes de los tramos silicificados. Ese elemento es relativamente móvil y se libera también en la alteración ambos silicatos.

Como en el caso de los elementos mayores, las muestras FE24*, FE25 y FE26 ofrecen datos algo anómalos: presentan una disminución en el contenido en Li y V, y un aumento en Rb y Ba. Estos dos últimos elementos están relacionados con el K (p. ej. en micas) y son poco móviles.

En las muestras de pizarra la relación K/Rb oscila entre 200-400 mientras que en las de la cobertera ese cociente oscila entre 80-200. Este hecho apoya la hipótesis de que el material sedimentario presentaba ya de partida un alto grado de alteración.

MUESTRA	SiO_2/Al_2O_3	Al_2O_3/K_2O
FE 35	16,99	6,29
FE 33	8,52	8,38
FE 29	12,57	9,06
FE 28	27,37	8,14
FE 27	29,22	9,38
FE 26	5,1	12,19
FE 25	4,44	8,24
FE 24*	4,36	7,46
FE 23	15,78	9,92
FE 22	13,31	14,48
FE 21	15,59	13,04
FE 20	8,7	12,22
FE 14	12,94	3,18
FE 13	14,31	5,97
EE 12	19,03	5,13
FE 09	11,27	6,06
FE 07	16,23	10,23
FE 04	26,15	39,57
FE 03	4,05	7
FE 02	5,3	9,43
FE 00	3,77	3,74

Tabla III.- Variación de los cocientes SiO_2/Al_2O_3 y Al_2O_3/K_2O en las muestras analizadas.

Discusión

La mayor parte de las aguas superficiales presentan concentraciones de sílice que las hacen sobresaturadas con respecto al cuarzo y no saturadas respecto a sus fases amorfas. Según Thiry (1993; 1999) sobre la superficie terrestre emergida existen principalmente tres tipos de medios en los que se pueden generar acumulaciones importantes sílice: el medio edáfico, el medio freático y el evaporítico. En el primero se crean estructuras nuevas mientras que en el segundo se respetan, en general, las heredadas. En el caso del evaporítico el problema es más complejo dado que las formas de la sílice están muy condicionadas por las variaciones químicas del medio.

Dentro de las acumulaciones edáficas, el citado autor distingue las silcretas *s.s.* (acumulaciones relativas de sílice), y los *hardpans* (acumulaciones absolutas). En el medio freático, la sílice disuelta puede reaccionar con las paredes de los poros y con los solutos presentes originando minerales como esmectitas, palygorskitas, etc., o puede precipitar dando fases que dependen de las condiciones de precipitación: concentración, presencia de arcillas, sales, etc.

Bajo condiciones vadosas, la sílice en solución tiende a concentrarse en meniscos y poros finos debido a que en ellos la actividad de la solución se reduce. Ello hace que se produzca un «efecto de llamada» de la sílice disuelta y demás solutos hacia los poros finos, facilitando su concentración y/o su precipitación (Marshall y Waracomsky, 1980; Tardy y Monnin, 1983). Por el contrario, la sílice precipitada en condiciones freáticas tiende al relleno parcial o total de los poros. En el primer caso el precipitado se adapta a las paredes del poro como un tapiz de grosor más o menos constante. En el segundo caso hay un aumento de la cristalinidad desde las paredes hacia el centro del poro donde los cristales limpios de cuarzo suelen formar un mosaico. De peor a mejor grado de cristalización se establece la secuencia general: ópalo A → ópalo CT → sílice fibrosa (lussatita, calcedonita) → microcuarzo → cuarzo (Thiry y Millot, 1987). Con el tiempo, y por recristalización progresiva, las especies minerales tienden a evolucionar en el sentido de las flechas (mayor cristalinidad). Estos rasgos, entre otros, nos ayudan a diferenciar las condiciones freáticas de las vadosas (Thiry, 1993; Rayot, 1994).

Además de la precipitación, el otro mecanismo de silicificación es el reemplazo o sustitución, tanto aditivo como sustractivo. Cuando un mineral es sustituido por otro en condiciones superficiales o próximas a la superficie, se dice que se ha producido una epigénesis. El proceso es de carácter selectivo y en él la difusión es el mecanismo principal de transferencia de materia, lo que explica que no haya modificaciones importantes de las estructuras heredadas. En estos microespacios, de dimensiones <2-3 μm, la difusión juega su papel facilitando la formación de minerales nuevos cuya naturaleza

depende de la polaridad del proceso: el mineral primario menos alterable es quien controla la composición del nuevo mineral que se genera.

En las muestras estudiadas del perfil del arroyo Perdigón la sílice que recubre las paredes de los poros por donde han podido circular las soluciones, forma un tapiz de grosor más o menos fijo, no presentando el «efecto de menisco». El microscopio óptico y la cuña de yeso muestran que, en muchos casos, las fibras de sílice presentan elongación según su eje óptico, lo que apunta a que esas soluciones eran más o menos ricas en sales, lo que está apoyado por la presencia de minerales del grupo de la alunita.

Desde el punto de vista mineralógico y geoquímico, en el perfil seleccionado hay un enriquecimiento hacia techo en filosilicatos 1:1 y ópalo, como sucede en los perfiles equivalentes situados en otras zonas del borde oeste de las cuencas terciarias del Duero (Ubanell *et al.*, 1978; Bustillo y Martín Serrano, 1980; Saavedra y Sánchez Camazano, 1981; Blanco y Cantano, 1983; Blanco, 1991; Madruga, 1991; García Talegón *et al.*, 1994, 2003; Molina Ballesteros *et al.*, 1997 a y b) y del Tajo (Mas *et al.*, 1989; Rodas *et al.*, 1990; Molina *et al.*, 2002). Previamente a la silicificación, el material de partida presentaba importantes bioturbaciones y rasgos de hidromorfía con fuertes contrastes de color por segregación interna de los oxihidróxidos de Fe.

En los tramos inferiores de todos los perfiles abundan los tonos ocres a rojizos (hues 2.5Y a 5YR). El MEB muestra que esos tonos se deben a que los oxihidróxidos de Fe, más o menos amorfos e hidratados, se encuentran asociados a las arcillas. Hacia techo hay una segregación de éstos por destrucción de las arcillas, por lo que es en las zonas altas de los perfiles donde se dan los mayores contrastes de color, con tonos totalmente blancos (áreas ricas en ópalo y/o alunita) y tonos rojos (hues 2,5YR a 7,5R) y púrpura (áreas ricas en oxihidróxidos).

Según el modelo propuesto por Blanco y Cantano (1983) la fuente principal de la sílice han sido los cuarzos detríticos que sufrieron importantes disoluciones en condiciones de hidrólisis alcalina durante las etapas de estiaje bajo un clima tropical de carácter estacional. Asimismo, Blanco *et al.* (2008) consideran que la silicificación se desarrolló a techo de cada una de las secuencias sedimentarias. Estos mismos autores destacan que el reemplazo es más intenso en las facies finas que en las de granulometría gruesa, lo que demuestra la importancia que la difusión ha tenido en la sustitución mineral. Sin embargo, en ninguno de los perfiles estudiados en este trabajo se han encontrado fragmentos de material silicificado que pudiera haber sido erosionado del nivel subyacente e incorporado al nuevo nivel. Por otra parte, en las zonas de borde de cuenca la silicificación afecta al zócalo hercínico de forma expansiva y en varios metros de profundidad.

La corrosión y disolución de cuarzos puede explicarse como una de las consecuencias de los procesos edáficos que sufrieron estos sedimentos con



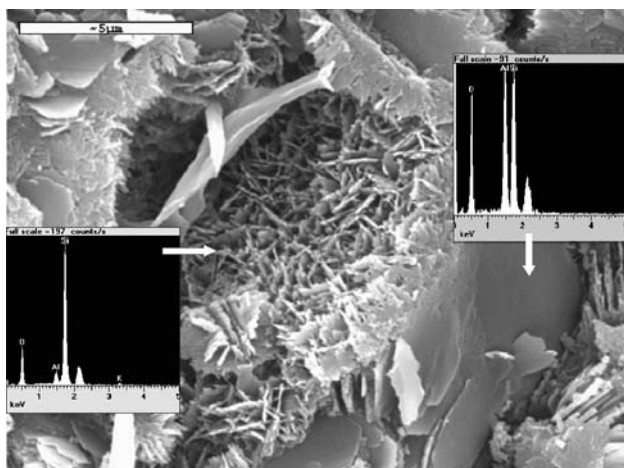


Figura 9.- Fotografía MEB de muestra tomada en la cobertera silicificada de uno de los perfiles estudiados al Sur del Tajo: perfil Zuarraz, proximidades de Gálvez (Toledo). En ella se destaca el paso de cristales de kaolinita a sílice con un cierto contenido en Al.

anterioridad a la etapa de silicificación generalizada. En sistemas más o menos cerrados y desconectados de la atmósfera, se puede alcanzar una alta alcalinidad en el medio en función, entre otros factores, del contenido en CO_2 disuelto y de la presencia de iones como Ca y Mg (Freeze y Cherry, 1979): el consumo de CO_2 en la hidrólisis mineral aumenta la alcalinidad, lo que puede ser frenado con la formación de carbonatos. En nuestro caso la presencia de ambos cationes es muy reducida.

Sin embargo, pensamos que la fuente principal de la sílice no han sido los cuarzos detríticos ni los escasos minerales alterables heredados sino la fracción fina más o menos rica en arcillas que ha sufrido un proceso de reemplazo de tipo sustractivo, como muestra la figura 9. Esta interpretación implica que durante la fase final del relleno de la cuenca, o incluso con posterioridad, existieron condiciones de fuerte acidez para permitir la destrucción de los filosilicatos 1:1 con la liberación del Al, de la sílice y la precipitación local de alunita. La cantidad y movilidad de sílice así liberada es mucho mayor que la que puede proceder de la alteración de los cuarzos (Millot, 1970; Nahon, 1991). Una parte de esa sílice puede movilizarse en solución, puede precipitar directamente o reaccionar con elementos como el Al y generar minerales de neoformación (p.e. esmectitas).

En el estudio micromorfológico no hemos encontrado rasgos que indiquen condiciones vadosas lo que apunta a que debió de existir una antigua superficie bajo la que se desarrollaron los procesos aquí estudiados. El techo de los perfiles se situaría unos metros por debajo de esa hipotética superficie original. Por ello, suponemos que la silicificación ha sido un proceso desarrollado sobre un antiguo paisaje, y sus efectos se dejaron sentir hasta una determinada profundidad en función, entre otros factores, de la porosidad de los materiales y de la evolución del paleodrenaje del antiguo relieve. El descenso topográfico de esa superficie se debe a una progresiva pérdida de materia, tanto a nivel superficial, por

erosión, como a nivel subsuperficial, por lavado e infiltración de gran parte de la sílice que unía al material detrítico. Ambos procesos son activos en la actualidad.

Conclusiones

La fuente principal del ópalo que une los granos de los sedimentos que cubren el zócalo hercínico en la zona de estudio es la fracción fina y los escasos minerales alterables. Todos ellos han sufrido una sustitución mineral de tipo sustractivo, con la liberación de la mayor parte de los elementos, la segregación de los oxihidróxidos y la concentración de la sílice

Esta sílice, con baja cristalinidad y relativamente soluble, sigue tres caminos: a) la que queda conservada en las estructuras cristalinas de los minerales residuales, b) la de precipitación directa como ópalo y, c) la que se combina con algunos de los elementos liberados (principalmente el Al) para generar filosilicatos de neoformación de los grupos 1:1 y 2:1. Así, en el perfil pueden encontrarse minerales de transformación (p. ej. kaolinitas pasando a ópalo), minerales de neoformación (p. ej. esmectitas) y ópalo de precipitación directa (p. ej. cristales de tridimita). Por el contrario, el Fe y demás elementos se concentraron originando oxihidróxidos y otros compuestos (p. ej. baritina, alunita).

En el estudio de la porosidad de las muestras no se aprecia el «efecto de menisco» en el relleno de los poros que pudiera indicar condiciones vadosas. Ese relleno tuvo lugar en condiciones freáticas, en varias etapas y con distintas concentraciones. La presencia de sales en las soluciones debió facilitar la precipitación de la sílice.

Aunque no descartamos que se hayan producido silicificaciones más o menos locales a techo de las secuencias sedimentarias, por los datos obtenidos suponemos que la silicificación ha sido de carácter general, desarrollada principalmente al final de la sedimentación y causada por mantos freáticos relacionados con la evolución general de un paisaje más o menos plano.

Todo ello apunta a que la superficie original del techo de la sedimentación ha sido eliminada por erosión y/o por pérdida de materia en disolución y por infiltración. En la actualidad, lo que domina es una disolución del ópalo y el relleno local de poros y cavidades por formas de sílice más o menos limpias (p. ej. formas fibrosas y/o cuarzos en mosaico).

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Dra. M.C. López de Haro (Insto. de Ciencias de Materiales, CSIC de Sevilla), a D. C. Cantero (Universidad de Huelva) y a la Dra. F. Sanz González (Universidad de Salamanca) las ayudas prestadas en el desarrollo de las técnicas de laboratorio. Así mismo

agradecemos a Dra. M. Bartolomé la delineación de los gráficos y a dos referees sus sugerencias para la mejora del trabajo.

Este trabajo ha sido realizado dentro del Proyecto de Investigación del Ministerio de Educación y Ciencia con referencia CGL2007-62168/BTE (fondos FEDER), y del Proyecto de la Junta de Castilla y León con referencia SA024A07.

Referencias

- Alonso Gavilán, G. (1981): *Estratigrafía y sedimentología del Paleógeno en el borde suroccidental de la Cuenca del Duero (Salamanca)*. Tesis Doctoral, Universidad de Salamanca, 435 pp. (Inédita).
- Alonso Gavilán, G. y Cantano Martín, M. (1987): La formación «Areniscas de Ciudad Rodrigo». Ejemplo de sedimentación controlada por paleorelieves (Eoceno, Fosa de Ciudad Rodrigo). *Studia Geologica Salmantica*, 24: 247-258.
- Arenillas, M. y Saavedra, J. (1983): Sobre la génesis de materiales silicificados prelutecienses del centro-oeste de España: provincias de Avila, Salamanca y Zamora. *Boletín Inf. Estudios*, 42, 69-84. Servicio Geológico del MOPU.
- Bauluz, B., Mayayo, M.J., Yuste, A. y González López, J.M. (2008): Genesis of kaolinite from Albian sedimentary deposits of the Iberian Range (NE Spain): analysis by XRD, SEM and TEM. *Clay Minerals*, 43: 459-475.
- Blanco, J.A. (1991): 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. Curso Monográfico*. Ed.: J.A. Blanco, E. Molina, A. Martín Serrano, Monografía nº 6 IGME y SEG: 199-210.
- Blanco, J.A., Armenteros, I. y Huerta, P. (2008): Silcrete and alunite genesis in alluvial palaeosols (late Cretaceous to early Palaeocene, Duero basin, Spain). *Sedim. Geol.* 211, 1-11.
- Blanco, J.A. y Cantano, M. (1983): Silicification contemporaine á la sedimentation dans l'unité basale du bassin du Duero (Espagne). *Sci. Géol. Mém.*, 72, 7-18, Strasbourg.
- Blanco, J.A., Corrochano, A., Montigny, R. y Thuizat, R. (1982): Sur l'âge du debut de la sédimentation dans le bassin tertiaire du Duero (Espagne). Attribution au Paléogène par datation isotopique des alunites de l'unité inferiure. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 295: 259-262.
- Bowen, H.J.M. (1979): *Geochemistry of the elements*. Academic Press, London, U.K., 333 pp.
- Brewer, R. (1964): *Fabric and mineral analysis of Soils*. John Wiley and Sons. N.Y., 470 pp.
- Brewer, R. (1976): *Fabric and mineral analysis of Soils*. Klieger Publ. Co., Huinton, N. Y., 482 pp.
- Bullock, P., Fedoroff, N., Jongerious, A., Stoops, G., Tursina, T. y Babel, U. (1985). *Handbook for soil thin section descriptions*. Wain Research Publ., 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.
- Cantano Martín, M. (1996). *Evolución morfodinámica del sector suroccidental de la cuenca de Ciudad Rodrigo. Salamanca*. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva, 277 pp.
- Cantano Martín, M. y Molina Ballesteros, E. (1999): La cuenca de Ciudad Rodrigo y sus bordes. En: *La evolución del relieve en zócalos antiguos: procesos, formaciones superficiales y sedimentos asociados*. Ed.: E. Molina Ballesteros, A. Sánchez del Corral, C. Pol Méndez, *Studia Geol. Salmantica*, Volumen especial VII: 121-135.
- Delgado Iglesias, J. y Alonso Gavilán, G. (2008): Aportaciones a la interpretación de los sedimentos del tránsito Cretácico Superior- Paleoceno de la ciudad de Zamora, suroeste de la cuenca del Duero. *Boletín Geol. y Minero*, 119 (2), 181-200.
- Freeze, R.A., Cherry, A.J. (1979): *Groundwater*. Ed. Prentice-Hall Inc. Englewood Cliffs, N.J., 604 pp.
- García Talegón, J. (1995): *Paleoalteraciones y alteraciones actuales en rocas silíceas: implicaciones en el paisaje y su comportamiento como materiales de construcción*. Tesis Doctoral Universidad de Salamanca, 379 pp (inédita).
- García Talegón, J., Iñigo, A.C., Molina Ballesteros, E., Rives, V., Jiménez de Haro, M. C. y Pérez Rodríguez, J.L. (2003): Evolution of phyllosilicates by palaeoweathering processes on crystalline rocks in Central Spain. En: *Proceedings of Euroclay 2003*. Modena, Italia, Libro de Abstracts: 110.
- García Talegón, J., Molina, E. y Vicente, M.A. (1994): Nature and characteristics of 1:1 phyllosilicates from weathered granite. Central Spain. *Clay Minerals*, 29: 727-734.
- García Romero, E. (1988): *Estudio mineralógico y estratigráfico de las arcillas de las facies centrales del Neógeno del borde Sur de la Cuenca del Tajo*. Editorial de la Universidad Complutense de Madrid, 441 pp.
- González, F. y Sánchez Camazano, M. (1968): Differentiation of kaolinite from chlorite by treatment with dimethylsulfoxide. *Clay Minerals*, 7: 447-453
- Madruga Real, F. (1991): *Rocas opalinas del oeste de España. Aplicaciones como materiales de construcción y evaluación de su puzolanidad por técnicas conductívimétricas*. Ambito Ediciones, S. A. Valladolid, Junta de Castilla y León, 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 Ávila (España). *Clay Minerals*, 15: 249-262.
- Marshall, W.L. y Waracomsky, J.M. (1980): Amorphous silica solubilities II. Effects of aqueous salt solutions at 25°C. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 44,(7): 915-924.
- Mas, R., Bernabeu, P., Garzón, M.G. y Rodas, M. (1989): Los relieves de Silcreta del Paleógeno en el borde meridional de la cuenca del Tajo (provincia de Toledo). *XII Congr. Esp. Sedimentología*, vol. 1: 253-256.
- Millot, G. (1970): *Geology of Clays: Weathering, Sedimentology, Geochemistry*. (translated by W.R. Ferrand and H. Paquet); New York, Spinger Verlag, 429 pp.
- Molina Ballesteros, E., García Talegón, J. y Vicente Hernández, M.A., (1997a): Estudios de perfiles silicificados en el borde SO de la cuenca terciaria del Duero. Una nueva interpretación genética de la silicificación. *Rev. Soc. Geol. de España*, 10 (3-4): 327-338.
- Molina Ballesteros, E., García Talegón, J. y Vicente Hernández, M.A. (1997b): 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*. Ed. M. Wilddowson, Geological Society Special Publ., 120: 175-182.
- Molina Ballesteros, E., Jiménez de Haro, M.C., Justo, A. y Pérez Rodríguez, J.L. (2002): Contribución al conocimiento de los caolines del Sur del Tajo (provincia de Toledo). Estudio de un perfil de alteración sobre el zócalo. En: *La investigación de arcillas en Geología, Agricultura, Medio Ambien-*



- te y Ciencia de Materiales. Ed. T. Sanfeliu y M.M. Jordán, (S.E.A.), Elche, 107-110.
- Molina Ballesteros, E., Alonso Gavilán, G. y García Talegón, J. (2007): Nuevas aportaciones al estudio del «siderolítico» (formación Areniscas de Salamanca). Borde Oeste de la Cuenca del Duero (Zamora). *Geogaceta*, 42: 27-30.
- Nahon, D. (1991). *Introduction to the petrology of soils and chemical weathering*. Ed.: John Wiley & Sons Inc., New York, 313 pp.
- Rayot, V. (1994): Altérations du centre de l'Australie : rôle des solutions salines dans la genèse des silcretes et des profils blanchis. *Mém. Sci. de la Terre*, 22, École de Mines de Paris-CRSIRO Australia, 142 pp.
- Reimann, C. y de Caritat, P., (1998): *Chemical elements in the Environment. Factsheets for the geochemists and environmental Scientists*. Springer Verlag, Berlin, 397 pp.
- Rodas, M., Garzón, M.G., Luque, F.J., Mas, R. (1990): Correlation between the Paleogene detritic facies in the margin of Tajo and Duero basins (Central Spain): mineralogical, sedimentological and geomorphological characteristics. Proceed. 9th Intern. Clay Conference, 1989, *Sci. Géol. Mém.*, 88: 43-52. Strasbourg
- Saavedra, J. y Sánchez Camazano, M. (1981): Origen de niveles continentales silicificados con alunita en el Preluteciense de Salamanca, España, *Clay Minerals*, 16: 166-171.
- Schultz, L. G. (1964): *Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale*. U. S. Geol. Survey Prof. Paper 391c, 31 pp.
- Tardy, Y. y Monnin, Ch. (1983) : Recherches sur les mécanismes du concrétionement. Coefficients d'activité des ions, solubilité des sels et de la silice dans les pores de petit taille. *Bull. Minéral.*, 106: 321-328.
- Thiry, M. (1993): Silicification continentales. En: *Sédimentologie et Géochimie de la Surface. Colloque a la mémoire de George Millot*, Ed. H. Paquet y N. Clouer, Publ. Académie des Sciences et du Cadas, Paris, 177-198.
- Thiry, M. (1999): Diversity of continental silicification features: examples from the Cenozoic deposits in the Paris basin and neighbouring basement. En: *Palaoweathering, palaeosurfaces and related continental deposits*, Special Publ. n° 27 of the Intern. Assoc. of Sedimentologists, Ed. M. Thiry and R. Simon-Coignon, Publ. Blackwell Science, Oxford, 87-127.
- Thiry, M. y Millot, G. (1987): Mineralogical forms of silica and their sequence of formation in silcretes. *J. Sedim. Petr.*, 57, 2, 343-352.
- Ubanell, A.G., Garzón, G., De La Peña, J.A., Bustillo, M.A., Marfil, R. (1978): Estudio de procesos de alteración hidrotermal en rocas graníticas y sedimentarias (provincia de Avila). *Estudios Geol.*, 34: 151-160.

Manuscrito recibido el 17 de junio de 2009

Aceptado el manuscrito revisado el 16 de noviembre de 2009

