

Modificaciones diagenéticas en nódulos de sílex por influencia de fluidos dolomitizantes: ejemplos en el Cretácico superior de la Región Vasco-Cantábrica

Diagenetic modifications in nodular chert influenced by dolomitic fluids: Examples from the upper Cretaceous of the Basque-Cantabrian Region

M. Erkiaga, F. García-Garmilla y J. Elorza

Dpt. de Mineralogía y Petrología. Universidad del País Vasco; Apartado 644; 48080 Bilbao

ABSTRACT

Special nodular chert detected in carbonates of the Upper Cretaceous in the Basque-Cantabrian Region was partially or completely modified by diagenesis. Rhombohedral dolomite crystals appear both within the carbonate host-rock and the interior of chert nodules. Unlike the common unaltered nodular chert from other sections or stratigraphic horizons, the dolomitized chert shows an enhancement of secondary porosity and suggests the Mg-rich fluids in alkaline environment were responsible for diagenetic modification.

Key words: chert, diagenetic modification, rhombohedral dolomite, secondary porosity, Upper Cretaceous, Basque-Cantabrian Region

Geogaceta, 22 (1997), 63-66
ISSN: 0213683X

Introducción

Diferentes tipos de nódulos y lechos continuos de sílex, asociados a facies carbonatadas del Cretácico superior de la Cuenca Vasco Cantábrica, vienen siendo objeto de investigación. En concreto, han sido estudiadas las silicificaciones tempranas y tardías en ambientes turbidíticos carbonatados de la Formación de Plentzia, de edad Cenomaniense medio-Santonense inferior (Elorza *et al.*, 1985; Elorza y Bustillo, 1989; Elorza y Fallick, 1991), y la silicificación en los ambientes de plataforma carbonatada en la Formación de Cueva, de edad Turoniense superior-Coniacense inferior (Elorza y García-Garmilla, 1993; Erkiaga *et al.*, 1996; García-Garmilla y Elorza, 1996).

Sin embargo, en afloramientos concretos se observan nódulos de sílex anormalmente deleznable que, a simple vista, se diferencian por su fácil disgregación, coloración blanquecina lechosa con fractura friable irregular, brillo mate y alta porosidad secundaria frente al color gris, fractura concoide, y estructura compacta que presentan los nódulos convencionales. Hasta el momento, estos nódulos peculiares no han recibido un tratamiento en detalle.

En este trabajo, caracterizaremos las

modificaciones detectadas en este tipo de nódulos, siempre asociadas con fluidos que aportan cristales de dolomita. En función de la intensidad del aporte llegan a alcanzar una modificación parcial con bandas concéntricas (Formación de Ribera Alta), o completa, que afecta a la totalidad del nódulo de sílex (Formación de Cueva).

Antecedentes

Son escasos los trabajos dedicados a las alteraciones/relaciones del sílex con fluidos dolomitizantes. Dietrich *et al.*, (1963) fueron de los primeros autores que trataron de interpretar, con más o menos acierto, las relaciones entre los pequeños cristales de dolomita incluidos en los nódulos de sílex de las rocas carbonatadas del Grupo Knox (Cambro-Ordovícico, Virginia, USA).

Maliva y Siever (1988a, b) invocan el concepto de «fuerza de cristalización» para justificar las características del remplazamiento de cuarzos detríticos por cristales euhedrales de dolomita y, la silicificación de fósiles calcíticos por variedades fibrosas de la sílice.

Misík (1993) estudia, bajo un punto de vista textural, la formación temprana de pequeños romboedros de carbonato (calcita, dolomita, ankerita) incluidos en los nódulos

de sílex, visibles en calizas y dolomías de diferentes horizontes (Triásico medio a Cretácico inferior) de los Cárpatos occidentales (Eslovaquia). Los romboedros de dolomita muestran una amplia variedad de disposiciones, que le permite a Misík (*op. cit.*) invocar condiciones oscilantes y cambiantes durante el crecimiento de los romboedros, pero sin llegar a producir una modificación parcial o completa del nódulo de sílex.

Mínguez y Elorza (1994) combinan los conceptos de «fuerza de cristalización» con «depresión de disolución» para explicar el remplazamiento volumen por volumen que se produce en fósiles parcialmente silicificados y en nódulos de sílex con cristales euhedrales de dolomita, tanto cuando la presión crece por el enterramiento como cuando disminuye.

Bowers y Reaser (1996) describen el remplazamiento por sílex de la «Alibates dolomite» (Pérmico) del Panhandle de Texas, en una área visible de varios kilómetros cuadrados. La laminación, brechificación y otros rasgos sedimentarios de la dolomita se han preservado en un horizonte masivo de cuarzo microcristalino.

La generación de una importante porosidad secundaria en el sílex puede llegar a deparar un tipo llamado «tripoli», con aplicaciones inmediatas en la industria: como

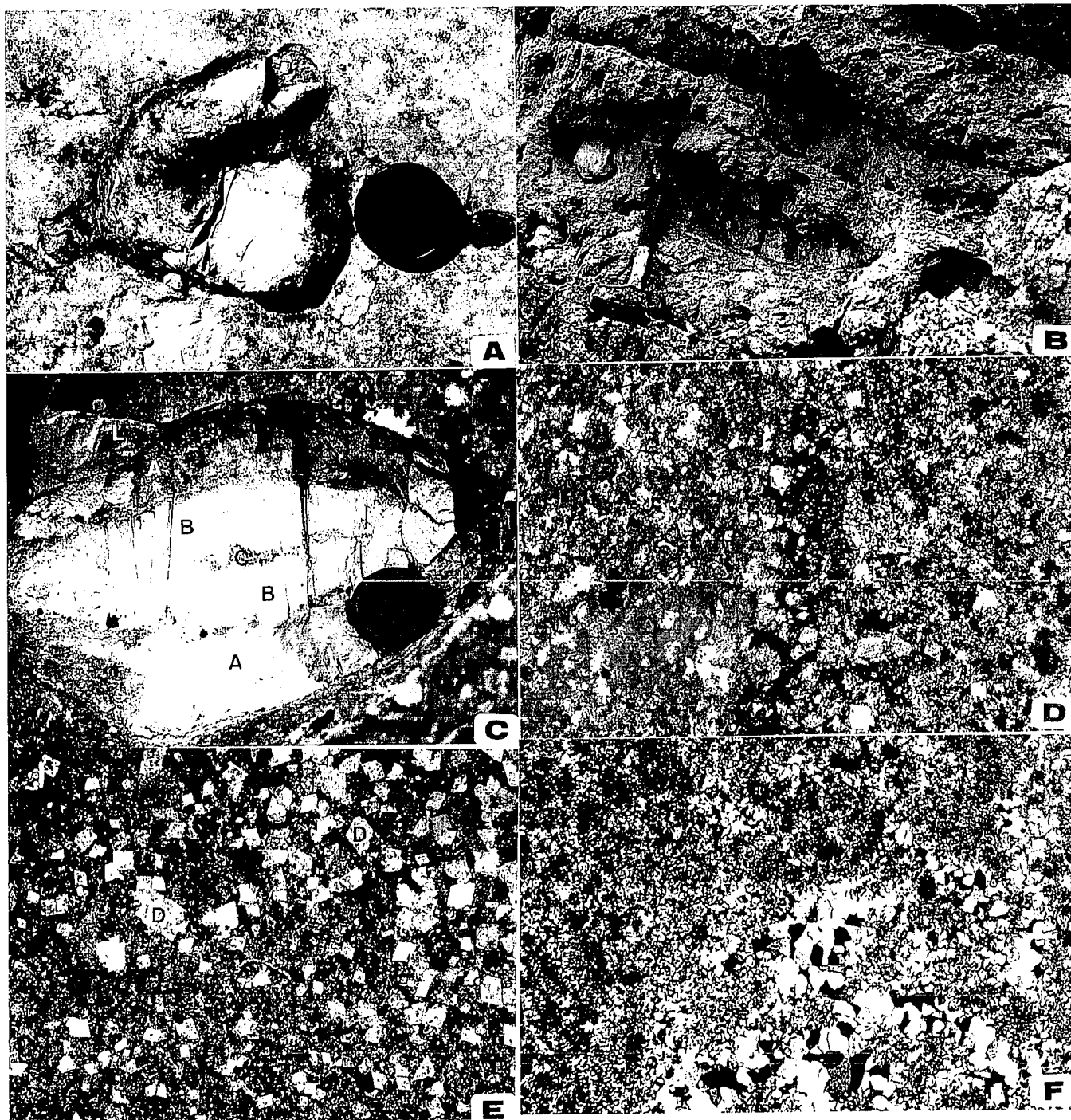


Fig. 1.- (A) Nódulo de sílex sin modificar, resaltante en la caliza de la Formación de Cueva. (diámetro de la tapa del objetivo: 5 cm). (B) Nódulos de sílex completamente modificados, siguiendo el plano de estratificación, incluidos en dolomías de la Formación de Cueva. (C) Detalle de un sílex ovoidal y la roca caja carbonatada (L) de la Formación de Ribera Alta; se aprecia una banda externa de color blanquecino con gran porosidad (A), un núcleo de sílex aporcelanado fino y denso (B), con una parte central formada por megacuarczo gris (C). (diámetro de la tapa del objetivo: 5 cm). (D) Microfotografía del microcuarczo en contacto con la roca caja carbonatada. Los cristales euhedrales de dolomita se encuentran tanto en la masa de sílex microcristalino como en la roca caja. Tinción con Rojo de Alizarina. Nícoles cruzados. Anchura de la foto 2.6 mm. (E) Microfotografía de la masa de microcuarczo con numerosos cristales euhedrales de dolomita pertenecientes a la zona A. Nícoles cruzados. Anchura de la foto 5.2 mm. (F) Microfotografía de cristales de megacuarczo rodeados por sílice fibrosa y microcuarczo, sin cristales de dolomita en la zona B. Nícoles cruzados. Anchura de la foto= 2.6 mm.

Fig. 1.- (A) Unmodified nodular chert, outstanding from the carbonate host-rock of the Cueva Formation (Lens cap is 5 cm in diameter). (B) Completely modified nodular chert that follows the original bedding planes of the Cueva Formation dolomite. (C) A detail of an ovoidal nodular chert and the carbonate host-rock (L) in the Ribera Alta Formation. An external milky-white band with high porosity (A); a band of fine and dense porcelainous chert (B) and a zone with grey megaquartz (C) can be observed. (Lens cap is 5 cm in diameter). (D) Photomicrograph of microquartz in contact with the carbonate host-rock. The euhedral dolomite crystals occur in the chert mass as well as in the carbonate host-rock. Alizarin Red-S stained. XPL. Photo width= 2.6 mm. (E) Photomicrograph of the microquartz mass including numerous euhedral dolomite crystals belonging to the zone A. XPL. Photo width = 5.2mm. (F) Photomicrograph of megaquartz crystals surrounded by microquartz and fibrous varieties of silica, without dolomite crystals in the zone B. XPL. Photo width = 2.6 mm.

componente principal en filtros, pinturas, abrasivos, limpieza en seco, insecticidas, aislantes, catálisis, textiles (Khoury, 1986, 1987). Keller (1978) y Keller *et al.*, (1985), entre otros autores, establecieron diferentes tipos de texturas del tripoli (>95% de cuarzo) determinadas bajo el SEM. También, los estudios sobre tripolización se producen por la importancia que tiene como roca almacén de hidrocarburos (Shanmugan y Higgins, 1988).

Contexto geológico y materiales estudiados

La Formación de Cueva, perteneciente a la Plataforma Norcastellana (Floquet, 1991), tiene 50-80 metros de potencia, y su edad es Turoniense superior-Coniaciense inferior. Está caracterizada por lechos bien estratificados de calcarenitas de grano fino a medio (packstone a grainstone), que, en la parte inferior, se presentan con un aspecto masivo en un solo banco cercano a los 30 metros de potencia. Sin embargo, hacia el techo, la estratificación se hace más patente en niveles de unos pocos metros de espesor, donde se concentran nódulos de sílex sin modificar (Fig. 1A). Localmente, la Formación de Cueva se presenta fuertemente dolomitizada en las proximidades del Diapiro de Salinas de Rosío. Es precisamente en la zona de intensa dolomitización (El Ribero-sector sur), donde se aprecia el fuerte cambio que sufrieron los nódulos de sílex, objeto de nuestro estudio (Fig. 1B). Aquí, aparece un sílex nodular completamente modificado, donde los nódulos nunca están completos, son fácilmente friables, tienen una gran porosidad intercrystalina (>20%), y tonos blanquecinos. Su dimensión máxima supera los 50 cm, y se disponen paralelos a la estratificación original. Las inclusiones de pequeños cristales romboedrales de dolomita, se producen en un número muy inferior a los encontrados en la Formación de Ribera Alta.

La Formación de Ribera Alta se sitúa dentro del llamado surco «Navarro-Cántabro» y corresponde a una plataforma carbonatada abierta que llega a alcanzar una potencia de 120-150 metros. Fue descrita por Amiot (1982) y datada como Coniaciense inferior. Está formada principalmente por lechos masivos bioclásticos de calizas y calcarenitas grises azuladas, que ocasionalmente alternan con lechos margosos en su parte basal. En la sección de Subijana hemos establecido dos secuencias deposicionales separadas por un límite de secuencia de primer orden. Las secuencias muestran rasgos indicativos de progradación, con desarrollo de clinofórmulas

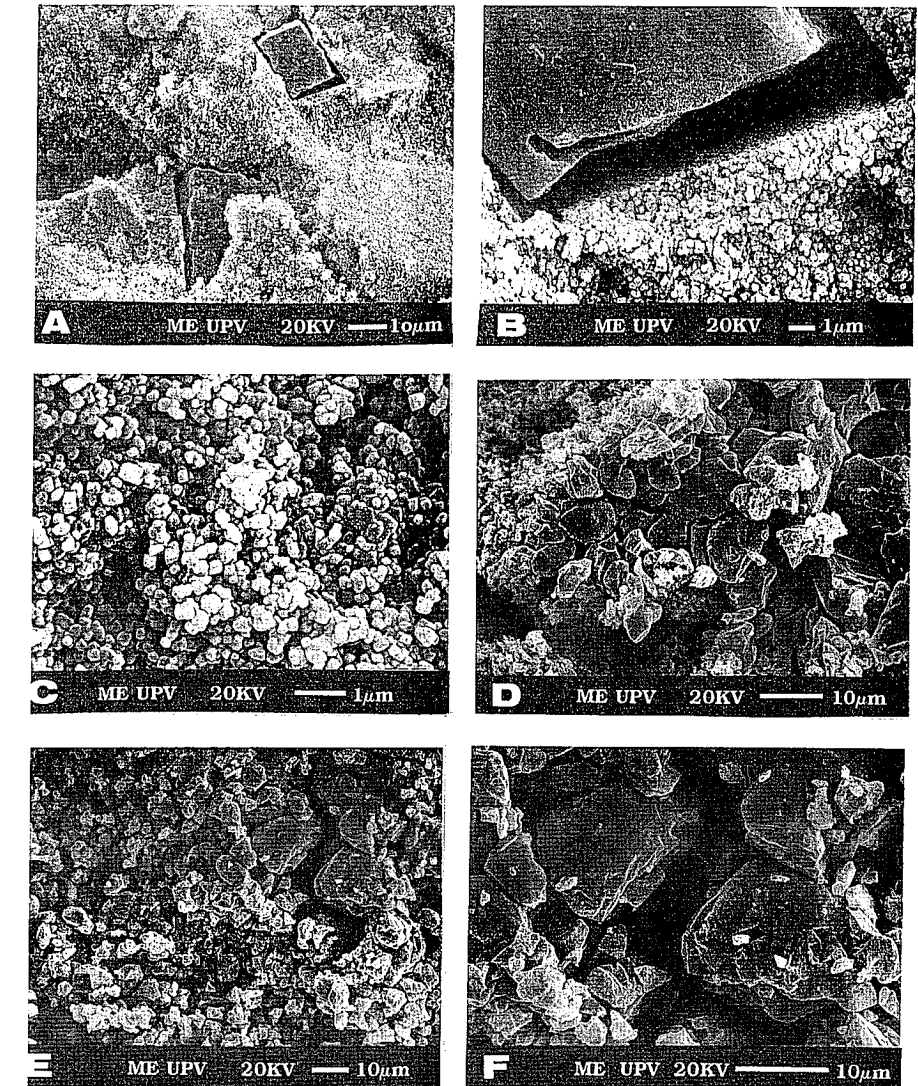


Fig. 2.- Ultrafacies al microscopio electrónico de barrido (SEM) de los nódulos de sílex modificados. (A) Cristales de microcuarzo, como principal constituyente del nódulo, con romboedros de dolomita (Zona A, Formación de Ribera Alta, muestra no atacada con HF). (B) Detalle de la anterior fotografía. Se aprecia una disolución tardía de los bordes de dolomita y un neto contacto planar con los microcuarzos sin disolver. (C) Detalle de los cristales de microcuarzo (<0.3mm), con una porosidad intercrystalina importante. (D) Cristales de megacuarzo rodeados de variedades fibrosas de la sílice (Zona B, Formación de Ribera Alta, muestra atacada con HF). (E) Cristales de megacuarzo y microcuarzo con una alta porosidad en los sílex de la Formación de Cueva (muestras no atacadas con HF). (F) Detalle de la anterior fotografía, con pequeñas secciones de dolomita.

Fig. 2.- SEM ultrafacies of modified nodular chert. (A) Microquartz crystals in the external part of a nodule. They constitute the main component of nodules and include dolomite rhombohedra (Zone A, Ribera Alta Formation, non HF-attacked sample). (B) A detail of the former photo. Dolomite borders show a late-diagenetic dissolution and a plane-sharp contact with the non-dissolved microquartz crystals. (C) Close-view of microquartz crystals (<0.3mm) showing an important intercrystalline porosity. (D) Megaquartz crystals coated by fibrous varieties of silica (zone B, Ribera Alta Formation, HF-attacked sample). (E) Megaquartz and microquartz crystals in highly-porous chert of the Cueva Formation (non HF-attacked sample). (F) A closer view of the previous photo showing small dolomite crystals.

bonatadas que evolucionan lateralmente hacia el E-SE a margas y margocalizas, ya cerca del embalse de Ullibarri-Gamboa.

Las mayores concentraciones nodulares de sílex se han encontrado en las calizas bioclásticas y calcarenitas, que constituyen

la parte superior de la secuencia inferior. Tres tipos de sílex nodular, desde la base hacia el techo, fueron distinguidos: a) Sílex nodular con finos anillos «liesegang»; b) Sílex nodular «sensu-stricto» y c) Sílex nodular ovoidal con modificación parcial

(Fig. 1C) (Elorza *et al.*, 1991). Los dos primeros son nódulos convencionales sin modificación, por lo que no entramos en su descripción.

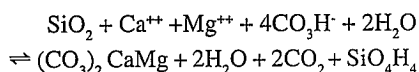
En cuanto al tercer tipo, está presente en la parte alta de la secuencia deposicional de la Formación de Ribera Alta. Los ejes mayores de los nódulos son paralelos a la superficie de estratificación original y netamente mayores que los nódulos inferiores, ya que pueden alcanzar unos 50 cm de longitud y 30 cm de anchura. Es aquí, donde se dan las modificaciones más interesantes, con unas zonaciones concéntricas desde la parte externa hacia el núcleo del nódulo. La «Zona A», corresponde a la parte más externa, tiene un grosor de 5-7 cm, tonos muy blancos y alta porosidad intercrystalina (>20%; com. pers. J. M. Arandes). Esta banda contiene un considerable número de cristales euhedrales de dolomita visibles a simple vista (Fig. 1D,E). La «Zona B» es la parte central del nódulo, tiene un aspecto aporcelanado y compacto, sin apenas porosidad (>4%) y está surcada por fracturas perpendiculares al eje mayor del nódulo que pueden conformar una zona con crecimiento de megacristales de cuarzo (Fig. 1F).

Discusión y Resultados

La formación de los nódulos de sílex en las calizas de las Formaciones de Cueva y de Ribera Alta fue temprana, aunque se pudo dilatar un tiempo, durante del proceso diagenético, tal como hemos reconocido en otros trabajos (Elorza *et al.*, 1991 y Elorza y García-Garmilla, 1993). Estos nódulos de sílex fueron generados por mecanismos de remplazamiento en los materiales carbonatados, debidos a la llamada «fuerza de cristalización», con el aporte de fluidos especialmente ricos en sílice biogénica (Mínguez y Elorza, 1994). Microscópicamente son visibles en su interior los componentes aloquímicos de sedimento original (secciones de foraminíferos, fragmentos de bivalvos, algas, placas de equínidos, pellets, etc.), así como, restos de espículas de esponjas silíceas, consideradas como la fuente principal de la sílice aportada.

Posteriormente, se detecta la influencia de fluidos ricos en Mg que fueron capaces

de generar una dolomitización bien parcial o completa de la roca caliza. También, los nódulos de sílex, ya formados, fueron modificados con la incorporación de cristales euhedrales de dolomita en la llamada «Zona A», lo que debió producirse necesariamente en condiciones alcalinas, que permiten un mayor grado de disolución del cuarzo. La reacción, teóricamente reversible, pudo haber sido la siguiente:



En la Formación de Ribera Alta (sección de Subijana) se dan ejemplos de una modificación parcial de los nódulos previos de sílex. La modificación se realiza de forma concéntrica, generándose una primera capa externa con una gran porosidad (>20%), en un conjunto formado mayoritariamente por microcuarzo muy uniforme (Fig. 2A, B, C), con restos de un núcleo compacto que presenta variedades fibrosas de la sílice, alrededor de los cristales de megacuarzo (Fig. 2C). Las bandas concéntricas son indicativas de un proceso gradual de avance desde el exterior hacia el interior, que se produjo cuando el nódulo de sílex estaba prácticamente formado, pero era aún susceptible de reaccionar frente a fluidos alcalinos ricos en Mg.

Por el contrario, en la Formación de Cueva (sector El Ribero-sur) la roca carbonatada ha sido fuertemente dolomitizada, y, a su vez, los nódulos de sílex han sufrido una modificación completa. Aquí, los pocos nódulos conservados sólo presentan una parte reducida de su volumen original, tiene una fuerte porosidad y no presentan zonaciones tan claras como las anteriores. Al SEM se aprecia un entramado de megacuarzo y microcuarzo, con huellas de cristales de dolomita, con lo que la modificación completa de estos nódulos puede asimilarse a los denominados procesos de «tripolización» a partir del nódulo ya formado (Fig. 2 E,F).

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto de Investigación UPV/EHU

130.310-EB177/96. Agradecemos al Dr. J. M. Arandes (Dpto. Ingeniería Química, UPV/EHU) la determinación de las microporosidades de los nódulos de sílex, por medio del porosímetro de mercurio «Micromeritics Autopore II 9220».

Referencias

- Amiot, M. (1982): In *El Cretácico de España*. Univ. Complutense: 88 -111
- Bowers, R.L. y Reaser, D.F. (1996): *Texas Jour. of Science*, 48: 219-242
- Dietrich, R.V., Hobbs, Jr. y Lowry, W.D. (1963): *Jour. Sedim. Petrol.* 33: 646-663.
- Elorza, J., Arriortua, M.I. y Amigó, J.M. (1985): *Bol. Geol. y Min. T. XCVI-I*: 74-81.
- Elorza, J. y Bustillo, M.A. (1989): In *Siliceous Deposits of the Tethys and Pacific Regions*. Chap.7: 93-105. J. R. Hein and J. Obradovic Editors. Springer-Verlag.
- Elorza, J. y Fallick, A.E. (1991): *Geogaceta*, 10: 79-81
- Elorza, J., García-Garmilla, F., Arriortua, M.I. y Bustillo, M.A. (1991): *VIth International Flint Symposium, Excursion Guidebook*. Madrid: 1-92
- Elorza, J. y García-Garmilla, F. (1993): *Geol. Magazine*, 130: 805-816
- Erkiaga, M., García-Garmilla, F. y Elorza, J. (1996): *Geogaceta*, 19: 117-120
- Floquet, M. (1991): *Mém. Géol. Univ. de Dijon*, 14: 1-925
- García-Garmilla, F. y Elorza, J. (1996): *Geol. Magazine*, 133: 721-737
- Keller, W.D. (1978): *Econ. Geology*, 73: 442-446
- Keller, W.D., Stone, CH.G. y Hoersch, A.L. (1985): *Geol. Soc. Amer. Bulletin*, 96: 1353-1363
- Khoury, H.N. (1986): *Sedim. Geology*, 48: 223-235
- Khoury, H.N. (1987): *Sedim. Geology*, 53: 305-310
- Maliva, R.G. y Siever, R. (1988a): *Geology*, 16: 688-691
- Maliva, R.G. y Siever, R. (1988b): *J. Geol.* 96: 189-94.
- Mínguez, J.M. y Elorza, J. (1994): *Miner. Magazine*, 58: 133-140
- Misík, M. (1993): *Jour. Sedim. Petrol.* 63: 275-281
- Shanmugan, G. y Higgins, J.B. (1988): *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bulletin*, 72: 523-535