

Paragénesis de yeso-sílex en el Sector Aragonés de la Cuenca Terciaria del Ebro



Autor: **Carmen Benedicto Parrilla**

Coordinador: **Juan Mandado Collado**

Índice

Abstract	3
1.Introducción	4
1.1 Planteamiento y objetivos.....	4
1.2 Metodología	5
1.3 Situación geográfica	6
1.4 Evolución geológica de la Cuenca Terciaria del Ebro	6
1.5 Formaciones evaporíticas de la Cuenca Terciaria del Ebro.....	7
2. Geoquímica de la sílice. Relación sílice-sulfatos	10
3. Distribución y tipología del sílex en el Sector Aragonés	12
3.1 Silicificaciones en los yesos de la Formación Zaragoza	14
- Génesis de la silicificaciones	16
3.2 Silicificaciones en los yesos de Borja, Ablitas y Monteagudo	17
- Génesis de la silicificaciones	20
4. Discusión	22
4.1 Área fuente y transporte de la sílice	22
4.2 Momento de emplazamiento de la sílice	24
5. Conclusions	25
6. Bibliografía	26

Abstract

This essay has been carried out by a study of the lithology association between the gypsum and chert in the zones of the Aragonian Sector of the Tertiary Ebro Basin where there are proven evidence.

The chert exists almost exclusively in the northwestern quadrant of the Aragonian Sector, with considerable variety in its abundance from certain zones compared to others, and it is extensively associated with the gypsum lithologies of the Lower Miocene.

The Borja-Ablitas-Monteaudo Gypsum, located near the Iberian Range, in the northwestern corner, have silicification present in massive forms, forming chert nodules and thick and continuous strata, with abrupt contacts with gypsum levels to which they are associated with. However, in extensive gypsum areas in the Zaragoza formation, situated in the center of the basin, the silicification is microscopic and dispersed amongst the subunits; there is only evidence of macroscopic silicification in the Farlete zone.

The texture of the silicification is mainly spherulitic, formed by an opal nucleus and wrapped of quartzine-lutecite; in less quantities, the microcristaline and macrocristaline quartz are also present. The texture of these gypsums is secondary in the Zaragoza formation gypsum, and lenticular primary in the Borja-Ablitas-Monteaudo gypsum.

By means of the field work and the thin plate, it is verified that the chert is found to be replacing the gypsum and the process of remobilization, transport and precipitation had to be produced during the diagenesis. The fluids contain dissolved silica that originate from the source reach the evaporitic basin favored with a basic pH level. Here, silica is precipitate because of an abrupt decline of the pH level influenced by organic matter.

Due to the interpretation of the results, and based on the geological context of the evaporitic Tertiary Ebro Basin, the possible source of silica and the moment of its location in the gypsum Miocene formations, has been discussed.

1. Introducción

1.1. Planteamiento y objetivos

La presencia de sílex no ha merecido un especial interés por los autores que se han dedicado al estudio de las formaciones evaporíticas de la Cuenca Terciaria del Ebro, ya que es un hecho esporádico y, por tanto, únicamente se cuenta con los datos de indicios de sílex que presentan las muestras de evaporitas recogidas, además de algunos datos puntuales de trabajos de petroarqueología, en los que se citan algunos emplazamientos con nódulos de sílex en evaporitas terciarias, lo cual no quiere decir que no esté presente en otras zonas de la cuenca.

Nuestro objetivo es llegar a alcanzar un modelo sedimentario-evaporítico de esta cuenca continental endorreica que sea compatible con la paragénesis de yeso-sílex presente.

En primer lugar, se ha realizado un breve resumen del modelo tectónico-sedimentario de la Cuenca Terciaria del Ebro en su conjunto, en el que además se delimitan las zonas más periféricas y las zonas más centrales durante la evolución de la cuenca. A partir de ese punto nos centramos en la evolución espacial y temporal de las distintas formaciones evaporíticas terciarias, diferenciando los subambientes de sedimentación evaporítica dentro del Sector Aragonés, para posteriormente intentar establecer una correlación entre estos y la presencia de sílex.

En segundo lugar, se procede a la ubicación de las zonas objeto de estudio que presentan silicificaciones en función de la magnitud e importancia de las mismas. Los mayores indicios de la presencia de sílex los encontramos en el área de Borja, Ablitas y Monteagudo, siendo mucho más esporádicas las ocurrencias de sílice hacia el interior de la cuenca (área de Zaragoza y alrededores), careciendo totalmente de datos en el borde oriental. Como la sílice no está presente en toda la cuenca, esta distribución areal nos da indicios de una posible fuente de la sílice proveniente predominantemente del suroeste.

En tercer lugar, procedemos al planteamiento del modelo genético de la paragénesis del sílex en los materiales yesíferos: determinación e interpretación de los procesos que han intervenido en su génesis, procedencia de la sílice, edad del reemplazamiento y modo de fijación en la unidad yesífera.

1.2. Metodología

La metodología seguida en este trabajo ha sido la siguiente:

- **Recopilación bibliográfica:** Búsqueda y consulta de bibliografía relacionada con el tema de estudio. En primer lugar de carácter más general, abarcando toda la Cuenca Terciaria del Ebro, posteriormente limitándonos al Sector Aragonés, y finalmente centrándonos en las áreas de mayor abundancia y documentación de los indicios de sílex. También se ha consultado bibliografía sobre otros depósitos silíceos asociados a formaciones evaporíticas, así como de los aspectos petrológicos y geoquímicos del yeso y del sílex.
- **Trabajos de campo:** El trabajo de campo se ha realizado fundamentalmente en la zona evaporítica de Ablitas y Monteagudo (Navarra), localidades situadas en la frontera oriental con Aragón. Ha sido de interés esta zona ya que es donde se presentan las mayores silicificaciones, y ambas localidades tienen buenos afloramientos para su estudio.

Se realizó el mayor número de observaciones posibles, tanto de carácter litológico como sedimentológico. Se recogieron muestras y se tomaron diversas fotografías del afloramiento en su conjunto, así como fotografías más detalladas de interés para el trabajo: nódulos aislados e interestratos de sílex en los yesos, contactos entre los dos materiales, la presencia de meganódulos de yeso secundario y de yesos fibrosos entre las capas de yeso primario, etc.

- **Trabajos de laboratorio:** En el laboratorio se ha realizado el estudio petrográfico de láminas delgadas de las muestras con yeso y sílex, al igual que de láminas tipo de las facies evaporíticas del Terciario del Valle del Ebro a partir de muestras recopiladas por el profesor J. Mandado, ya que la falta de presupuesto ha impedido realizar muestreos posteriores para ampliar la información disponible. Nos hemos centrado en dos áreas principalmente: Los yesos de Borja-Ablitas-Monteagudo y los yesos de la Fm. Zaragoza. Se han diferenciado las distintas texturas de los yesos y el sílex, los contactos entre ambos, el grado de reemplazamiento, su relación con otros minerales, etc.

El trabajo petrográfico se ha completado con la realización de microfotografías de los procesos petrogenéticos observados en las láminas con paragénesis de yeso-

sílex, que evidencian o nos aportan información sobre el modelo genético de la asociación mineral.

- **Trabajos de gabinete:** En este apartado se agrupa el trabajo de tratamiento e interpretación de la información obtenida en campo y laboratorio, que culmina con la elaboración de la memoria y las conclusiones.

Se ha realizado una columna estratigráfica representativa de los yesos de Ablitas, que corresponde con el tramo basal yesífero de la Columna de Ablitas contenida en la hoja del IGME de Tarazona (nº 320). También se ha confeccionado un mapa con la distribución de las facies sílexíticas en las formaciones yesíferas a partir del estudio de láminas delgadas de diferentes localidades, además de con el apoyo de documentación bibliográfica.

1.3. Situación geográfica

La Cuenca Terciaria del Ebro abarca la extensa región triangular de la Península Ibérica que se encuentra limitada por los Pirineos al norte, por la Cordillera Ibérica al suroeste y por la Cordillera Costero-Catalana al sureste. Nuestra área de estudio se sitúa en el Sector Aragonés de la Cuenca Terciaria del Ebro, delimitada arealmente sobre la Figura 1.

1.4. Evolución geológica de la Cuenca Terciaria del Ebro

La Cuenca Terciaria del Ebro constituye la cuenca de antepaís de los Pirineos, resultado de una continua subsidencia producida desde finales del Mesozoico, generada por la flexión de la litosfera continental, inducida por la carga vertical de la cuña orogénica pirenaica (Gutiérrez Elorza y Gutiérrez Santolalla, 1998). Fue rellenada por sedimentos terciarios depositados sobre el basamento hercínico-mesozoico en un régimen continental de carácter endorreico. La preexistencia de una serie de fallas hercínicas que dividen la península ibérica en bloques tectónicamente uniformes fue el gran condicionante de la formación del bloque hundido de la Cuenca Terciaria del Ebro (Sáenz de Santamaría, 1976), debido a la reactivación durante la compresión alpina de la zona de falla asturiana, el sistema cántabro-pirenaico y el sistema catalán.

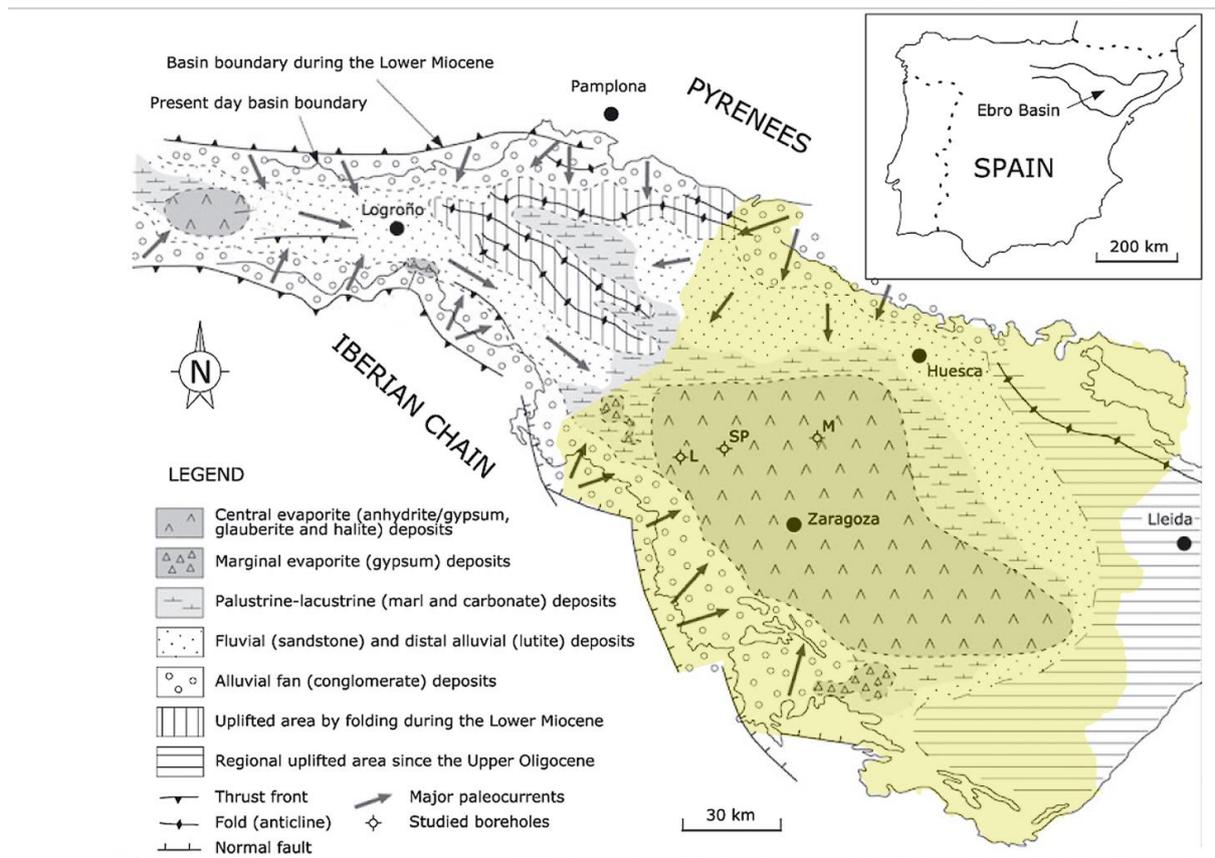


Figura 1: Mapa paleogeográfico de la Cuenca Terciaria del Ebro durante el Mioceno Inferior que muestra la distribución de las distintas unidades litoestratigráficas. La zona en amarillo delimita el Sector Aragonés, con los yesos terciarios objeto de estudio situados en el centro de la cuenca. Modificado de Salvany, et al. (2007).

La potencia de los depósitos terciarios presenta una asimetría geométrica dentro de la cuenca, de forma que se incrementa de sur a norte, llegando a incorporar una parte significativa de sedimentos paleógenos a la estructura Surpirenaica (Ortí, 1990a). Esta visible asimetría está relacionada con la mayor influencia de aporte sedimentario pirenaico, debido a su mayor levantamiento con respecto a las otras dos cadenas montañosas. De esta forma, la serie sedimentaria norte está bien desarrollada, desde secuencias marinas hasta secuencias continentales del Eoceno superior, Oligoceno y Mioceno, mientras que la serie sur no presenta sedimentos marinos ni apenas facies detríticas (Mandado, 1987).

1.5. Formaciones evaporíticas de la Cuenca Terciaria del Ebro

En relación al modelo de evolución de la cuenca explicado anteriormente, las formaciones evaporíticas presentan un desplazamiento de su distribución superficial hacia el sur,

generado desde el Eoceno medio hasta el Oligoceno superior, sin la existencia de grandes modificaciones posteriores. Este desplazamiento es debido a la migración progresiva de norte a sur de los depocentros de la cuenca (Ortí, 1990a) conducidos por la convergencia continua y la traslación de la zona de levantamiento flexural.

Podemos diferenciar tres subambientes dentro de la formación evaporítica del Terciario continental de la cuenca del Ebro (Ortí *et al.*, 1989):

- Los sistemas lacustres marginales, de baja concentración, con yesos de extensión y espesor limitados, y asociados a los márgenes de la Cordillera Ibérica y a las Catalánides.
- Los sistemas lacustres centrales, de alta concentración, con formaciones yesíferas de gran extensión y espesor con intercalaciones de halita, y localizados en el centro de las grandes cubetas.
- Los sistemas de sabkha, que generan yesos meganodulares.

En relación a la historia litoestratigráfica de las formaciones evaporíticas de la cuenca del Ebro (Fig. 2), se especifica a continuación al subambiente al que pertenece cada formación yesífera (Gutiérrez Elorza y Gutiérrez Santolalla, 1998):

Durante la etapa sedimentaria inicial se produjeron unidades de sedimentación continental y marina de edad Paleoceno-Eoceno (Yesos de Tremp, de subambiente lacustre marginal) incorporadas la mayoría posteriormente al cinturón orogénico pirenaico. Fueron seguidas del depósito de las evaporitas potásicas surpirenaicas en las subcuencas de Navarra y Cataluña (Eocenos superior-Oligoceno), como consecuencia de la progresiva desecación de un brazo de aguas marinas que quedó aislado del océano abierto, representando el último episodio de sedimentación marino en la cuenca (Rosell, 1990).

La etapa posterior fue netamente endorreica, con la generación de abanicos aluviales al pie de las cadenas montañosas que pasaban distalmente a ambientes lacustres someros con sedimentación evaporítica y carbonatada. Se generaron los Yesos de Barbastro (sector central y oriental) y los Yesos de Puente la Reina (sector occidental), ambos de subambiente lacustre central, de edad Eoceno superior-Oligoceno Inferior.

En la subcuenca occidental se generó un potente cuerpo evaporítico de edad Oligoceno-Mioceno inferior (Yesos de Falces y Yesos de Lerín, de subambiente lacustre central) de forma que fue migrando hacia el centro durante el Oligoceno medio y al comienzo del Mioceno se colocó en el sector aragonés, desarrollándose un extenso complejo playa-lago y

precipitando la potente serie de los Yesos de Zaragoza, de subambiente lacustre central (Oligoceno Superior– Mioceno inferior). Varias unidades evaporíticas de ambiente lacustre marginal y edad Mioceno Inferior se encuentran alrededor del margen sur de la Cuenca del Ebro: Yesos de Ribaflecha, Yesos de Ablitas-Monteagudo, Yesos de Borja, Yesos de Vinaceite y Yesos de Calanda.

La sedimentación evaporítica más reciente de la cuenca del Ebro corresponde con el Yeso Cerezo (Mioceno Superior), de subambiente lacustre central y depositado en el extremo oeste de la cuenca.

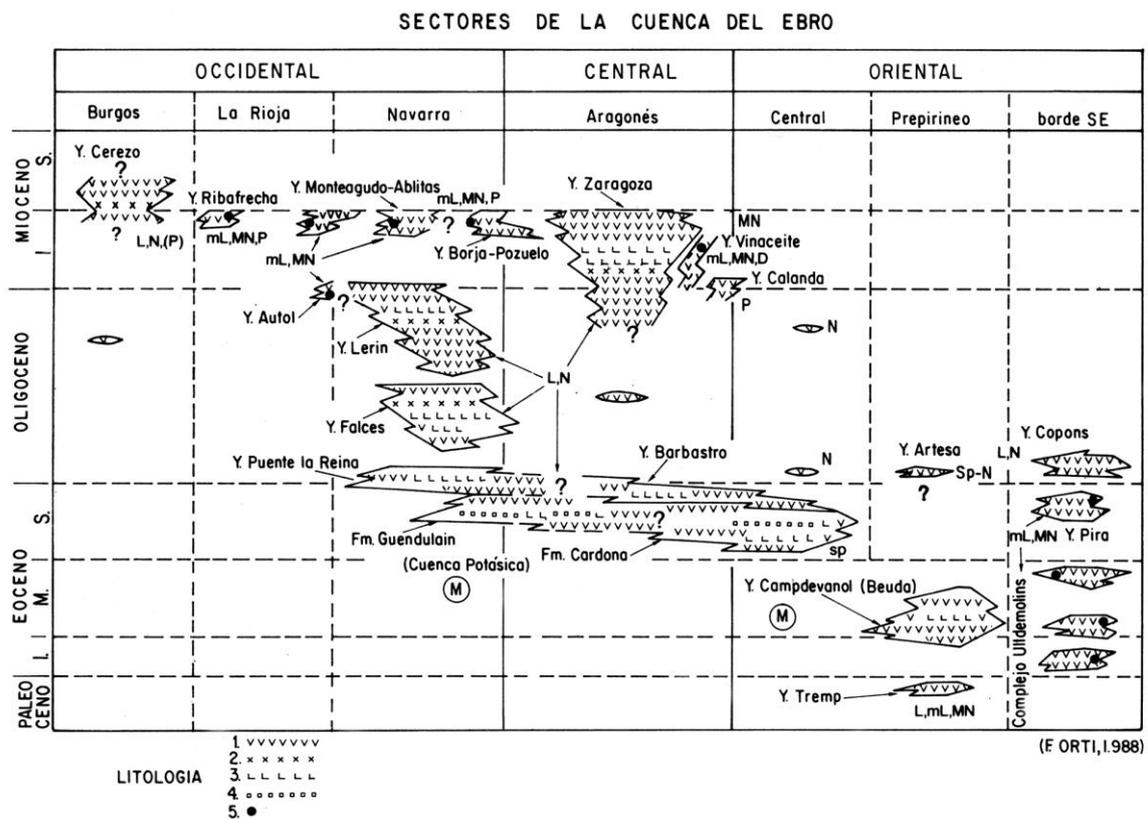


Figura 2: Esquema litoestratigráfico de las formaciones evaporíticas de la Cuenca del Ebro en un corte transversal de la misma. 1: Yeso-anhidrita, 2: glauberita, 3: halita, 4: potasa, 5: sílex (Ortí, 1990a).

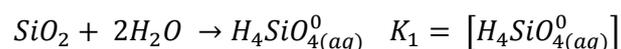
Podemos dividir la Cuenca del Ebro en tres dominios atendiendo a su estructura y litología (Mandado, 1987):

- El Sector Central, que corresponde aproximadamente con la parte aragonesa de la cuenca, no presenta estructuras energicas, los niveles estratigraficos son subhorizontales, con potencias menores y de edad generalmente Mioceno.
- El Sector Occidental o Navarro-Riojano presenta estructuras poco energicas, con mayores potencias y de edad Oligoceno.
- El Sector Oriental o Catalán presenta fuertes pliegues y cabalgamientos de orientaci3n pirenaica generados por niveles evaporiticos eocenos que han actuado como niveles de despegue.

Nuestro trabajo se limita al Sector Aragones, por lo que es de interés un estudio más en profundidad de sus formaciones evaporiticas que contienen sílex.

2. Geoquímica de la sílice. Relaci3n sílice-sulfatos

Las relaciones de especiación-solubilidad de las distintas formas polimórficas de la sílice (cuarzo, calcedonia, ópalo) quedan definidas por la siguiente reacci3n:



Las actividades de la sílice sólida y del agua, por convenio, son igual a 1, por lo que la expresi3n de su constante de equilibrio queda reducida a la concentraci3n del ácido ortosilícico: $H_4SiO_4^0(aq)$. Esta especie es, por tanto, la forma de la sílice en soluci3n, cuya constante de equilibrio dependerá de la temperatura y de la cristalinidad del material silíceo; Los iones de $H_4SiO_4^0(aq)$ tienden a agruparse y formar coloides que quedarán en suspensi3n dentro de la soluci3n; normalmente es su forma de acumulaci3n cuando se sobrepasa la concentraci3n de equilibrio de la sílice amorfa (Tena, 1982).

Sin embargo, esto es cierto únicamente para soluciones con $pH < 9$, ya que a valores de pH superiores, el ácido ortosilícico se disocia en $H_3SiO_4^-$ y $H_2SiO_4^{2-}$, aumentando la concentraci3n de las especies disociadas y creciendo bruscamente la solubilidad de la sílice;

Esto se debe a que la disminución de la actividad de H^+ con el descenso del pH, genera que las reacciones de disociación de $H_4SiO_4^0(aq)$ y $H_3SiO_4^-$ se desplacen hacia la derecha, aumentando la concentración de sílice en la solución.

La solubilidad de la sílice depende también, como se ha nombrado anteriormente, de la cristalinidad del material silíceo; la sílice amorfa (gel de sílice seco), es la forma más soluble, con una solubilidad de 100-140 ppm a 25°C; la solubilidad de los ópalos es siempre menor, variando en función de que presenten o no cierta organización cristalina; la calcedonia y el cuarzo son las formas menos solubles, con una solubilidad de 17 ppm y de 6-14 ppm respectivamente, a 25°C (Arbey, 1980).

Todo esto es cierto a naturaleza de ión constante, ya que, en presencia de determinados iones, la solubilidad de la sílice también se ve modificada; de esta forma, el ión Fe^{3+} en soluciones ácidas produce una disolución considerablemente mayor de sílice que en el caso de que los iones presentes fueran Ca^{2+} o NH_4^+ (Wanneson, 1963). Otros iones que influyen son Al^{3+} y Mg^{2+} , que darían lugar a una fina capa protectora de silicato de aluminio o magnesio en la superficie de las partículas y geles silíceos, reduciendo la solubilidad (Tena, 1982).

Casi toda la sílice movilizada en el ciclo exógeno proviene de la alteración de rocas preexistentes. Debido a su escasa solubilidad, su concentración en las aguas naturales (excepto casos muy concretos), se encuentra muy por debajo de los valores de saturación de la sílice amorfa.

La sílice debiera precipitar cuando se sobrepase el producto de solubilidad; sin embargo, el hecho constatado es que el ácido ortosilícico polimeriza gradualmente a lo largo de un proceso lento que genera una suspensión coloidal que termina por precipitar en forma gelatinosa (Arbey, 1980), únicamente en circunstancias determinadas tras haber coagulado irreversiblemente como gel. Es indispensable, además, que se produzca la deshidratación parcial de estos geles para la generación de ópalo.

Teóricamente no es posible la formación de cuarzo como depósito directo, sino únicamente como maduración de la forma de precipitación directa que es el ópalo, por lo que la facies primaria precipitada debería ser opalina. Las formas opalinas serán sometidas a nuevas condiciones de temperatura y presión durante su enterramiento, expulsando el agua integrada o adsorbida en su estructura y comenzando así su proceso de maduración (Tena, 1982). No obstante, Knauth (1994) sugiere que el cuarzo puede aparecer de forma directa en el proceso de reemplazamiento, sin necesidad de que previamente se hayan formado

fases opalinas, siempre y cuando haya un germen viable que favorezca la nucleación homogénea.

Es de interés en nuestro trabajo citar algunos de los muchos autores que han relacionado positivamente la presencia las formas fibrosas de la sílice de elongación positiva (cuarcina, lutcita) en los reemplazamientos de sulfatos por sílice: Folk y Pittman (1971), Milliken (1979), Arbey (1980) y Tena (1982). Las conclusiones de todos estos autores confirman que en presencia de yeso, anhidrita o baritina, la sílice precipita preferentemente en forma de cuarcina o lutcita; la calcedonita normal no aparece nunca en presencia del ión sulfato, mientras que la calcedonita con fibras de doble elongación puede formarse en medios donde el sulfato no está totalmente ausente. Las formas de megacuarzo con elongación positiva (petaloide e idiomorfo) proceden de la maduración de la cuarcina o lutcita en un medio con escasa sílice.

Folk y Pittman (1971) plantearon la hipótesis de que el pH elevado favorece la cristalización de la calcedonia con elongación positiva, mientras que el pH bajo favorece la calcedonia con elongación negativa; sin embargo, esto no se ha podido demostrar ya que influyen muchos otros parámetros que todavía no se controlan experimentalmente (Arbey, 1980). En todo caso, parece que el ión sulfato juega un papel decisivo en la precipitación de las variedades fibrosas con elongación positiva (demostrado experimentalmente por Kastner, 1980), hecho que puede utilizarse para evaluar la existencia previa de sulfatos en formaciones que contengan sílice de estas características, aun cuando los sulfatos hayan desaparecido en procesos diagenéticos posteriores.

3. Distribución y tipología del sílex en el Sector Aragonés

Dentro del Sector Aragonés de la Cuenca Terciaria del Ebro podemos distinguir distintas formaciones evaporíticas claramente diferenciables: La Formación Yesos de Zaragoza, de edad Mioceno inferior, que lateralmente hacia el NO pasa a los Yesos de Borja-Ablitas-

Monteagudo, y hacia el S pasa a los Yesos de Vinaceite (Ortí, 1990b), además de los Yesos de Barbastro que son de edad Eoceno superior-Oligoceno inferior.

Geográficamente, la distribución del sílex se localiza casi exclusivamente en la zona noroccidental del Sector Aragonés, es decir, en los materiales miocenos: los Yesos de Borja, Ablitas-Monteagudo y la Formación Zaragoza. Su abundancia varía considerablemente de unas zonas a otras, de forma que el extremo noroccidental es la zona de mayor incidencia, disminuyendo hacia la zona central, hasta el punto de que no hay referencias de la existencia de sílex en el este ni en sureste del Sector Aragonés (Fig. 3).

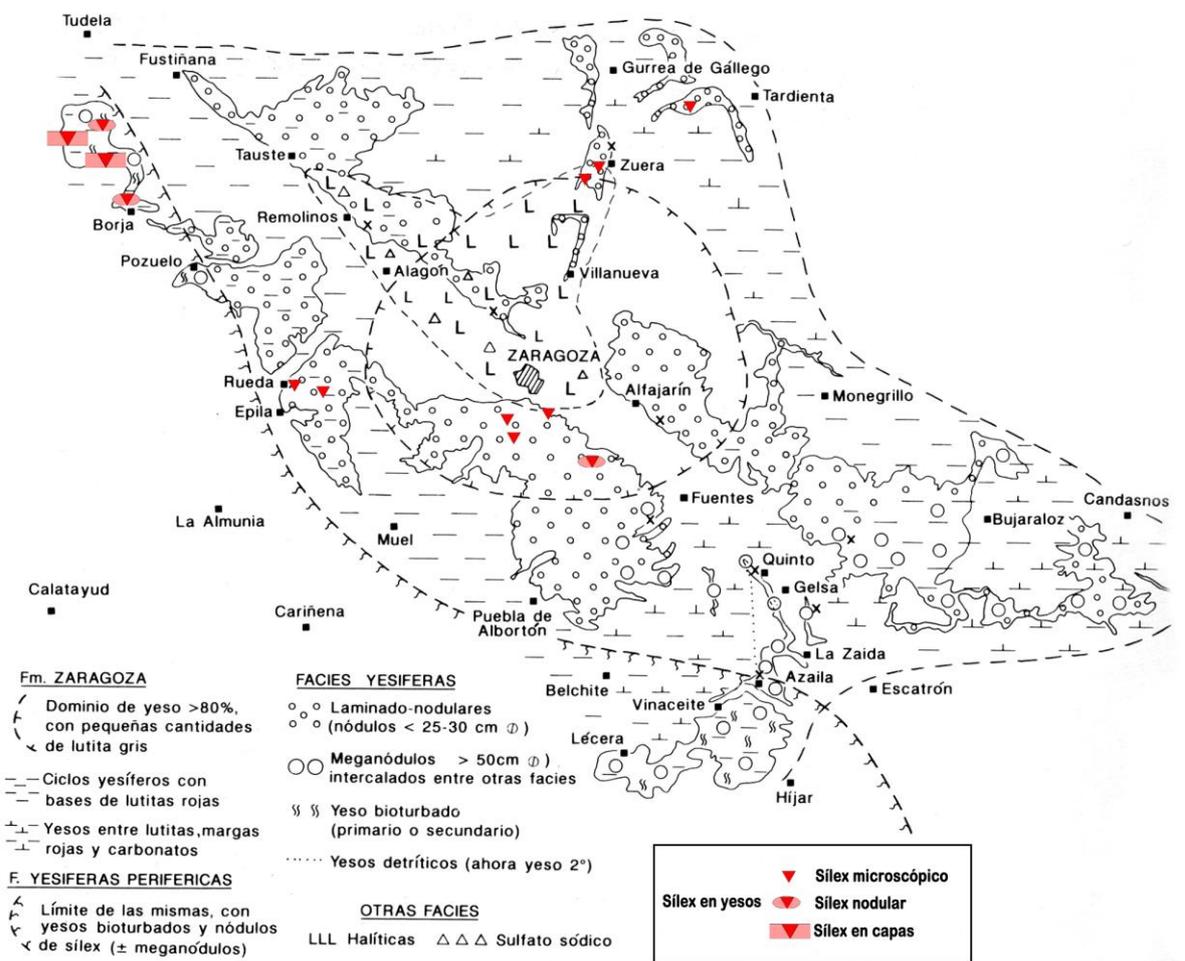


Figura 3: Mapa de las distintas unidades de la Cuenca Terciaria del Ebro, sobre el que se ha indicado la distribución de las silicificaciones en los yesos de que se tiene evidencia. Modificado de Ortí, 1990b.

3.1 Silicificaciones en los yesos de la Formación Zaragoza

Los yesos de la Fm. Zaragoza, de edad Mioceno Inferior (Aragoniense), ocupan una extensa área del sector más central de la actual depresión del Ebro. Los yesos se presentan en capas laminado-nodulares, con muy poco carbonato disperso, y con intercalaciones de estratos lutítico-margosos cada vez más potentes conforme nos alejamos del núcleo central de la cuenca (Ortí, 1990b) (Fig.4A). El yeso es siempre alabastrino, sin ninguna facies primaria; únicamente se han encontrado algunos moldes de yeso lenticular, así como moldes prismáticos de anhidrita primaria (Mandado, 1987).

Las silicificaciones son generalmente microscópicas y se encuentran dispersas en la unidad yesífera (Fig. 3). Predominan las formas fibrosas de la calcedonia con las fibras alargadas según la dirección del índice de refracción mayor (cuarcina, lutecita), con otras formas de cuarzo asociadas: cuarzo macrocristalino alotriomorfo de tipo sacaroideo y cuarzo petaloide.

La morfología de estas silicificaciones es predominantemente esferulítica, con abundantes zonaciones de crecimiento y sucesiones mineralógico-texturales. Estos esferulitos se componen de un pequeño núcleo microcristalino u opalino, rodeado por una envuelta fibroso-radiada de calcedonia (generalmente de la variedad lutecita, aunque también puede ser de cuarcina), con numerosas zonaciones de crecimiento evidenciadas por finas líneas oscuras de impurezas. Pueden contener una envuelta externa formada por cuarzo microcristalino alotriomorfo, o por cristales de megacuarzo que crecen a partir de los haces de fibras, con textura denominada de cuarzo petaloide (debido a su semejanza en lámina delgada con los pétalos de una flor) (Fig.4B y C).

La distribución esferulítica en los yesos presenta una tendencia a su acumulación predominante en bandas, con una relación neta entre estas bandas y las inclusiones de carbonatos que presente la roca. También presentan correlación con las inclusiones de celestina y la presencia de moldes de anhidrita (Mandado, 1987).

Los esferulitos reemplazan de forma preferente al c.e.n.u. y al yeso megacristalino (Fig. 4D), y muy raramente al yeso alabastrino microcristalino, o al más temprano yeso porfidoblástico. Este reemplazamiento sobre unidades más macrocristalinas, las cuales son de formación más tardía y periférica en los nódulos de yeso alabastrino, nos lleva a sugerir un reemplazamiento epidiagenético de la sílice en estas zonas.

En algunos casos se han localizado concentraciones de sílice mayores, en forma de nódulos aislados dispersos entre los yesos, como los descritos a techo de los niveles de evaporitas

en la zona de Farlete y Perdiguera, que muestran en su interior moldes y pseudomorfos de yeso lenticular (García y Mandado, 2014).

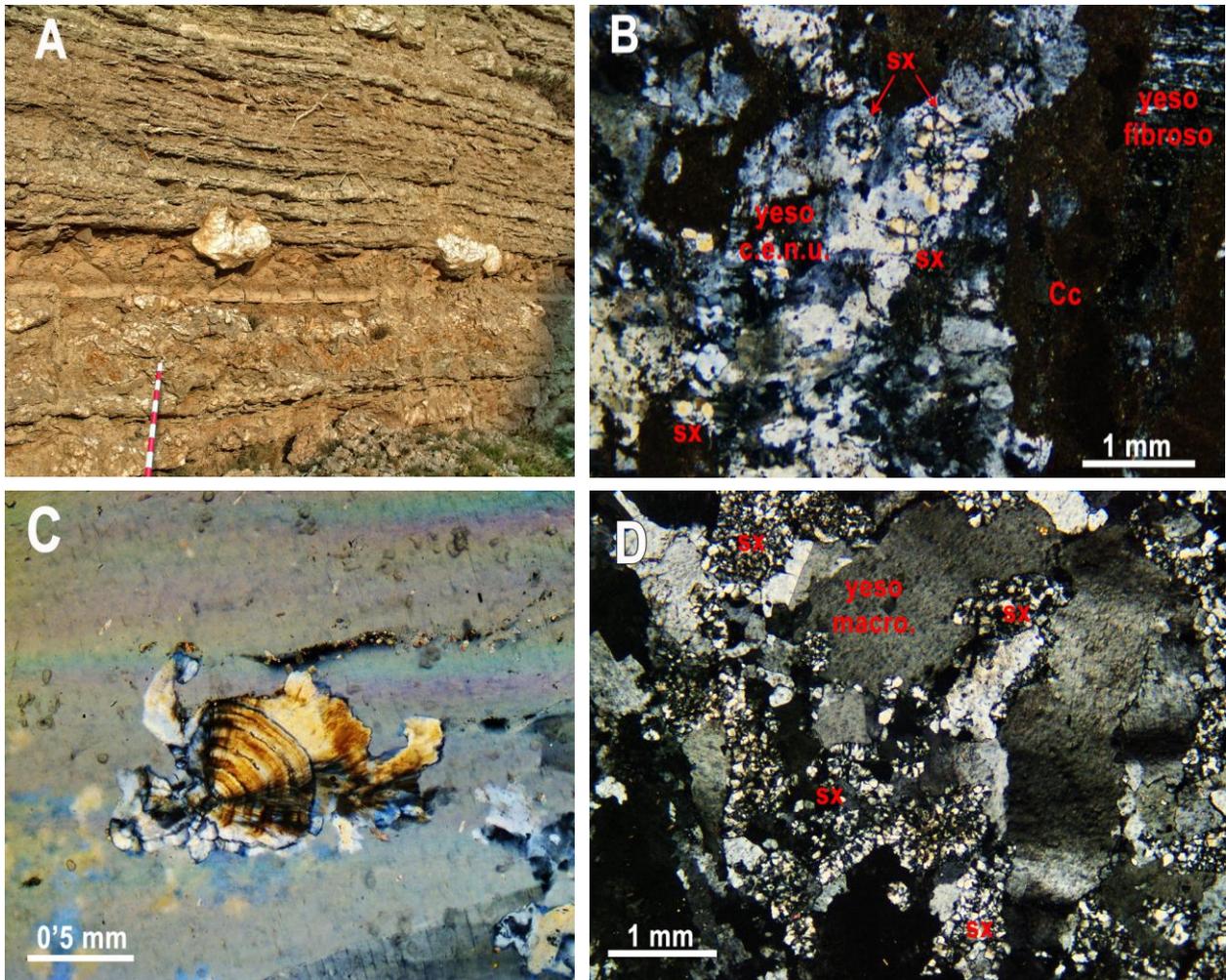


Figura 4: A) Afloramiento de la Fm. Zaragoza localizado en Fuentes de Ebro; B) Esferulitos de cuarzo (sx) incluidos en yeso c.e.n.u., en los que se aprecia la sucesión de las formas morfológico-texturales de la sílice: núcleo opalino con una envuelta fibroso-radiada y una corona externa de cuarzo microcristalino. Presencia de barro micrítico disperso (Cc); C) Esferulito con zonaciones de crecimiento concéntricas perfectamente desarrolladas, incluido en un cristal de yeso macrocristalino. Es llamado esferulito mariposa por su claro crecimiento preferencial en una dirección; D) Masas esferulíticas de sílex (sx) dispersas en yeso macrocristalino.

- GÉNESIS DE LAS SILICIFICACIONES

La evidencia textural que se produce en todos los casos es un proceso de reemplazamiento del yeso por el sílex, más que de coprecipitación sílex-yeso, por lo que el modelo de emplazamiento es claramente diagenético.

Como se ha explicado anteriormente, la facies primaria precipitada debería ser opalina; de hecho, se observa la presencia de impurezas y coloraciones pardo-marronáceas, que evidencian la presencia de materia orgánica, habitual en el ópalo, e igualmente se ha citado la presencia de texturas coliformes relictas en algunas zonas silicificadas (Mandado, 1987); sin embargo, este hecho no hemos podido constatarlo en las muestras estudiadas.

Las silicificaciones pudieron haberse formado a partir de la recristalización de geles de sílice necesariamente tempranos (ya sean provenientes de la etapa sedimentológica o diagenética temprana), o por la cristalización a partir de la sílice disuelta en fluidos diagenéticos.

Para la precipitación de la sílice es necesario un medio de condiciones ácidas, que dé lugar a la insolubilización de la sílice; El pH es el factor que influye en mayor proporción en su solubilidad (Ver apartado 2: Geoquímica de la sílice. Relación sílice-sulfatos). También es necesario un entorno de moderada a alta permeabilidad, ya que se requiere que haya importantes flujos de agua que circulen por los materiales para que puedan aportar contenidos significativos de sílice, dada su baja solubilidad; esto sugiere que el proceso debe realizarse o bien en condiciones sinsedimentarias a diagnéticas tempranas, o bien en condiciones epidiagenéticas.

En el medio sedimentológico-evaporítico el pH es elevado, lo que propiciaría las condiciones ideales para un transporte de altos porcentajes de sílice, bien en disolución verdadera o en suspensión coloidal. Para su precipitación sería necesario un entorno de pH más bajo, como el que se puede producir en condiciones diagenéticas en que desciende bruscamente el pH debido a la influencia de materia orgánica y/o bacterias reductoras en el entorno, insolubilizando y generando puntos de nucleación que servirán de precursores para la precipitación de sílice. Este proceso se puede generar durante condiciones diagenéticas tempranas o muy tardías, y queda avalado por la existencia de esferulitos con núcleos celulares o materia orgánica (Mandado, 1987); sin embargo, tampoco se ha podido constatar este hecho.

Los estudios texturales evidencian que pudo haber varias etapas de silicificación a lo largo de la historia geológica de los yesos de la Formación Zaragoza, siendo la etapa principal durante su diagénesis temprana. Se cita la presencia de esferulitos y cuarzos fracturados y

desplazados por yeso secundario, entre otras evidencias de su emplazamiento durante una diagénesis temprana (Mandado, 1987). Sin embargo, como se ha nombrado anteriormente, también existen evidencias de emplazamiento epidiagenético.

3.2 Silicificaciones en los yesos de Borja, Ablitas y Monteagudo

Estas formaciones evaporíticas se desarrollaron en el margen suroeste de la cuenca. Se componen principalmente por yeso primario microlenticular con carbonatos dispersos, yeso secundario masivo-micronodular, que contiene grandes nódulos de yeso alabastrino, nódulos de sílex y arcillas del tipo illita-clorita-esmectita (Salvanyb, 1989). El yeso primario tiene una textura de arenita-yesífera, con un tamaño de grano medio, aspecto masivo y color característico marrón, por lo que se les denomina “yesos caramelo”. Los grandes nódulos de alabastro, también llamados meganódulos, son de un color blanco y están compuestos de un yeso alabastrino muy puro, que ocasionalmente llega a ser yeso macrocristalino.

La conexión por el sureste entre los Yesos de Ablitas-Monteagudo con los Yesos de Borja queda avalada por Perez *et al.* (1988); sin embargo, otros estudios exponen que los Yesos de Borja corresponden a niveles de edad algo mayor ya que ocupan una posición más alta en la serie estratigráfica (Castiella *et al.*, 1977). En lo que sí se está de acuerdo es que ambas unidades presentan muy similares características petrológicas (González y Galán, 1984; Mandado, 1987), y un significado sedimentológico idéntico.

La distribución del sílex en toda esta zona es bastante irregular. En la unidad de Magallón los nódulos son escasos y apenas llegan a ser centimétricos, mientras que en la unidad de Ablitas-Monteagudo comienzan a ser más abundantes llegando a formar capas más o menos continuas en algunos casos (Fig. 5), y, finalmente, en la unidad de Borja constituyen capas de espesores métricos hacia la mitad de la columna y nódulos dispersos a base y a techo (Mandado, 1987).

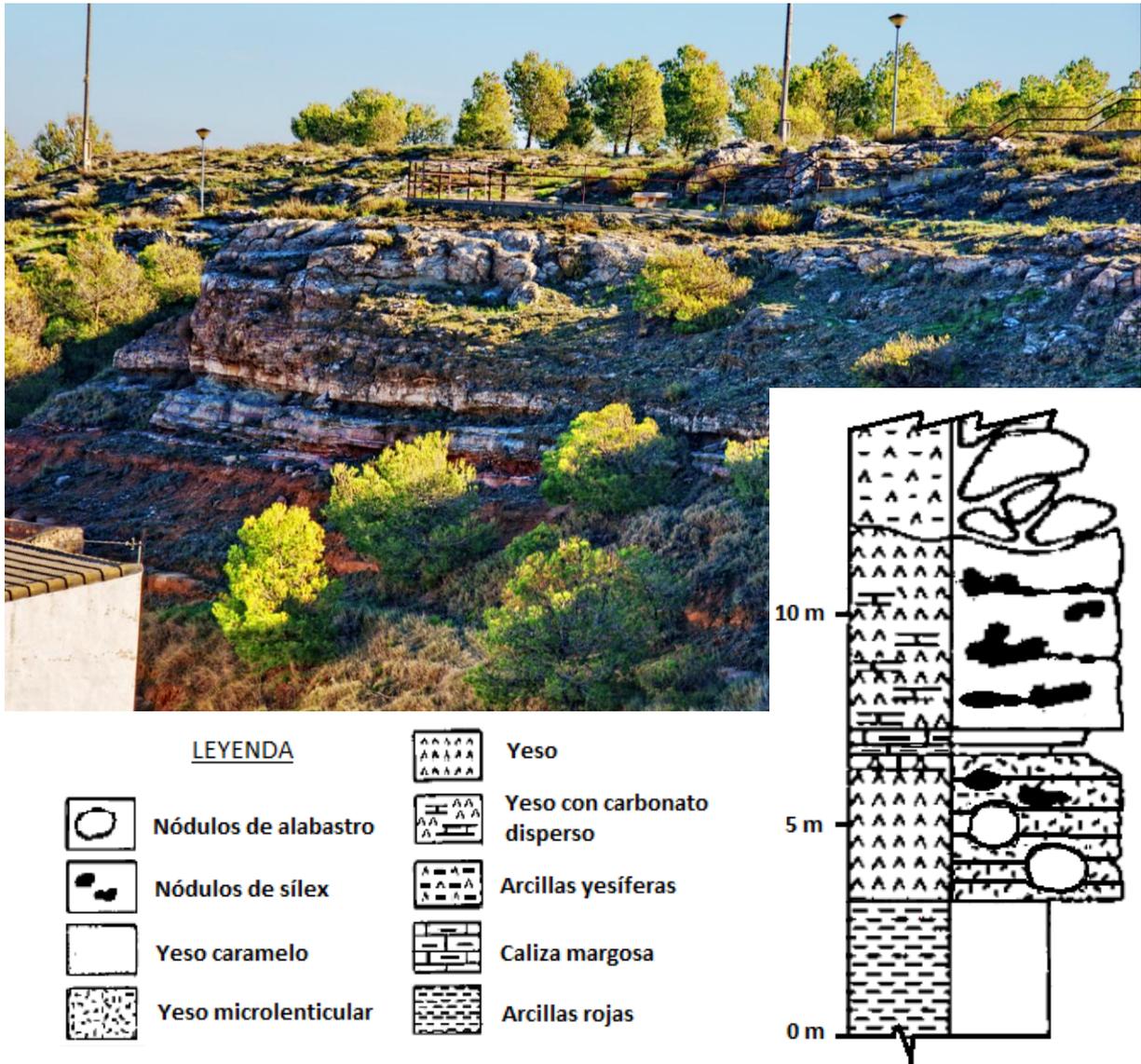


Figura 5: Afloramiento de los yesos de Ablitas-Monteagudo con su correspondiente columna estratigráfica. Tomada de Salvany (1989b) y modificada durante el trabajo de campo.

Las silicificaciones que presentan son masivas. Las encontramos en forma de nódulos de sílex dispersos y en capas continuas formadas por la coalescencia de nódulos de sílex anastomosados (Fig. 6A y B). Las capas continuas pueden alcanzar hasta los dos metros de espesor y cien metros de continuidad lateral.

El porcentaje principal de las silicificaciones masivas está compuesto por cuarzo microcristalino alotriomorfo y esferulitos fibrosos de cuarcina-lutecita de reducidas dimensiones y contactos poligonales entre ellos. Ambos están siempre relacionados, encontrándose en proporciones diversas, y presentan sus contactos bruscos y bien

definidos con los niveles yesíferos a los que se asocian. El cuarzo macrocristalino alotriomorfo es accesorio (Fig. 7 A, B y C)

Además de las morfologías silíceas anteriores, en la zona de Borja encontramos esferulitos de mayores dimensiones dispersos entre los yesos lenticulares (Mandado, 1987).

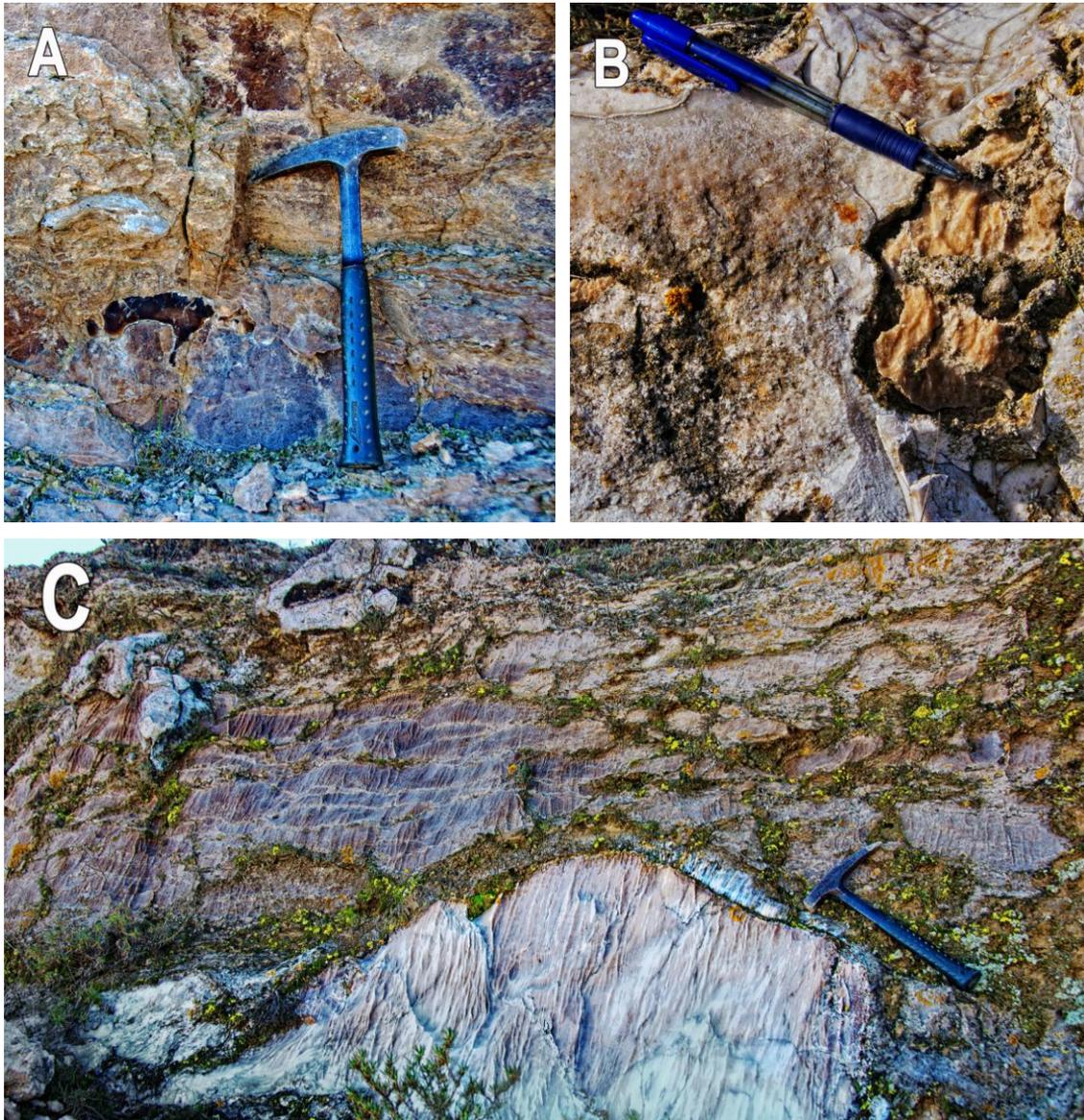


Figura 6: A) Nódulo de sílex negro y nódulo de sílex blanco emplazados en las arenitas yesíferas. B) Sílex masivo formando una capa de espesor decimétrico, con relictos de yeso caramelo al que ha reemplazado. Se aprecian contactos netos entre ambos minerales. C) Distintas texturas de la Formación Ablitas-Monteagudo. Es frecuente observar una envoltura de yeso secundario fibroso rodeando los meganódulos de yeso alabastrino emplazados en el yeso primario. El yeso fibroso precipita a favor de las fracturas que se generan por el aumento de volumen de la anhidrita en su transformación a yeso durante la epidiagénesis.

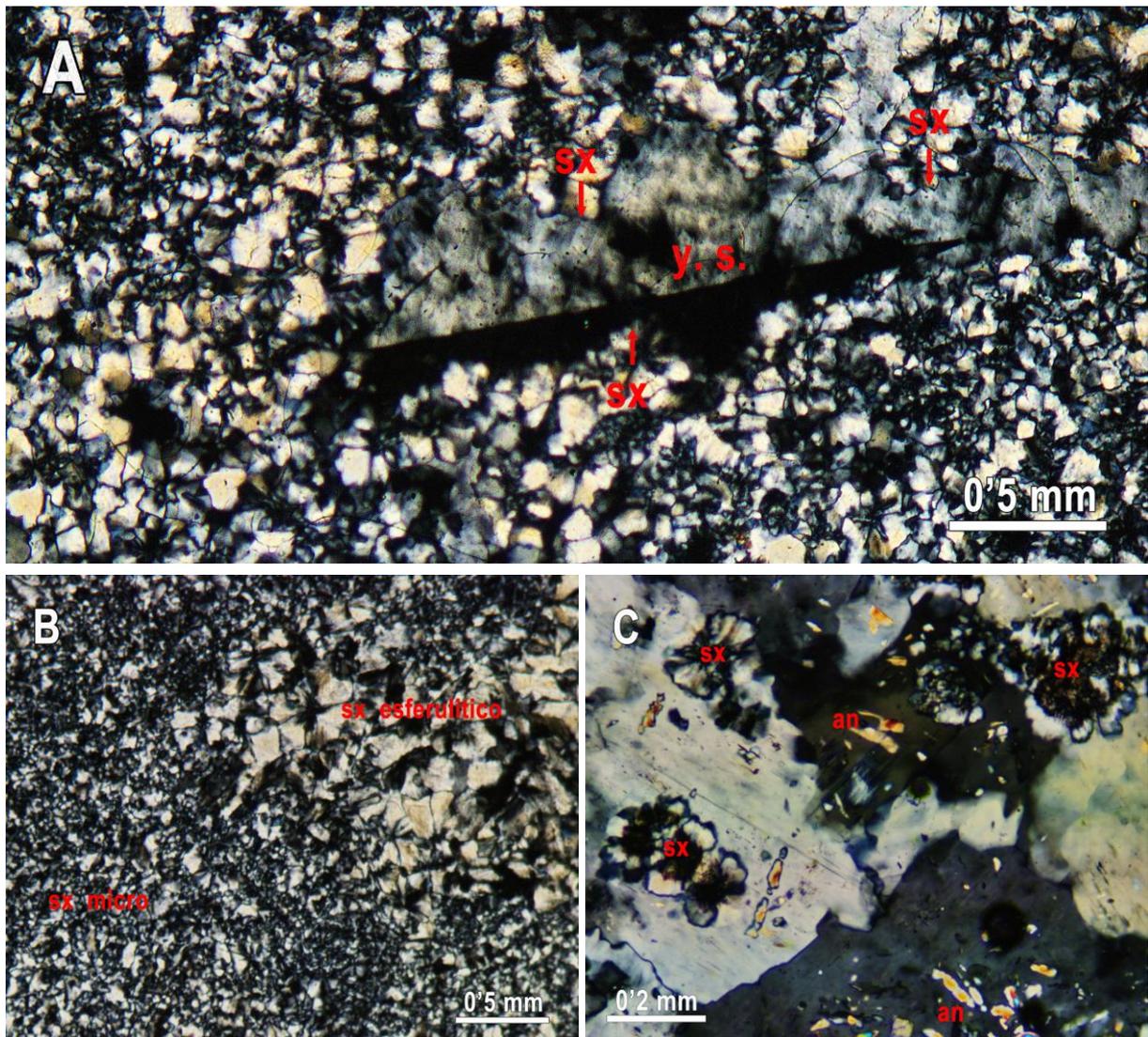


Figura 7: A) Silicificación masiva de esferulitos (sx), reemplazando casi por completo a un cristal de yeso selenítico (y.s.). Se aprecian contactos bruscos y secantes entre los dos minerales. B) Silicificación masiva en la que se distinguen claramente las dos texturas: cuarzo microcristalino alotriomorfo (sx micro) y esferulitos fibrosos con contactos poligonales (sx esferulítico). C) Crecimientos coroníticos de cuarzo (sx) en yeso macrocristalino. Los yesos presentan pequeños cristales relictos de anhidrita (an).

- GÉNESIS DE LAS SILICIFICACIONES

Los niveles silexíticos de potencias métricas no se pueden explicar mediante una génesis sedimentológica, ya que si el medio hubiese estado saturado en sílice y subsaturado en sales, debido a la baja solubilidad de la sílice, tendría que haber disuelto volúmenes de yeso mucho mayores que los de sílice precipitada. Se considera por tanto que su removilización, transporte y precipitación se tuvieron que producir en condiciones diagenéticas (Mandado, 1987).

Del mismo modo que las silificaciones del área de Zaragoza, la oxidación de la materia orgánica por acción bacteriana, generando un descenso brusco del pH, sería el mecanismo de precipitación de la sílice. Este mecanismo se produciría en la zona capilar del medio de playa-lago en condiciones diagenéticas tempranas, en un entorno rico en materia orgánica, como lo evidencia las frecuentes bioturbaciones que distorsionan los estratos. También podría deberse a cambios en la salinidad del medio (Salvany, 1989b); si bien este mecanismo no puede justificar los enormes volúmenes de sílice precipitada.

Según Salvany (1989b), el sílex tiene un origen anterior o sincrónico a la anhidritización de los yesos primarios; sin embargo, los datos de campo nos permiten suponer que esta formación no ha llegado a sufrir un proceso de anhidritización por enterramiento. Los meganódulos de yeso alabastrino aparecen inmersos en niveles de yeso primario lenticular (Fig. 6C); si su mecanismo de formación hubiese sido por un proceso de anhidritización por enterramiento, el proceso debería haber afectado a la totalidad de la capa y no sólo a unos nódulos dispersos; por el contrario, el proceso no afectó al yeso primario lenticular, de modo que el modelo de formación de esta anhidrita sería muy diferente al propuesto por Salvany (1989b): durante el proceso de precipitación de yeso lenticular en la zona vadosa de un complejo de playa-lago, según un mecanismo de bombeo evaporítico, en las zonas más distales y más áridas se habría llegado a condiciones en las que la anhidrita es la fase mineralógica estable, pero debido a la dificultad de desolvatar los átomos disueltos de Ca^{+2} , generalmente seguiría precipitando yeso metaestable; sin embargo, si en algún punto hubiese llegado a precipitar anhidrita, ésta actuaría como germen de nucleación, favoreciendo una precipitación continua de anhidrita a su alrededor, y generando los meganódulos que vemos dispersos entre las capas de yeso lenticular. Cuando cambiaran las condiciones de aridez del medio, los meganódulos, en contacto con aguas mucho menos saturadas se transformarían en yeso secundario alabastrino, dando así la coexistencia de yeso primario en capas y nódulos intercalados de yeso secundario.

4. Discusión

El modelo genético de la paragénesis de yeso-sílex en el Sector Aragonés de la Cuenca Terciaria del Ebro exige determinar cuál podría ser la probable área fuente de la sílice, proponiendo los mecanismos necesarios para su transporte hasta la cuenca, y el momento de emplazamiento del sílex en las formaciones yesíferas terciarias.

4.1 Área fuente y transporte de la sílice

La silicificación principal se localiza en el área de Borja-Ablitas-Monteagudo, reduciendo su contenido en sílice hasta llegar a las áreas de Remolinos y Zaragoza (Fig. 3). Esto nos indica que tuvo que existir un drenaje conteniendo sílice que se desplazó hasta la subcuenca de Borja, y fluyó en dirección SE conectando con el sistema evaporítico de la Fm. Zaragoza, disminuyendo su concentración progresivamente (Muñoz y Salvany, 1990).

El área evaporítica de Borja-Ablitas-Monteagudo se trata de subcuencas de pequeñas dimensiones dentro de la Cuenca Terciaria evaporítica del Ebro. Está formada por yesos primarios lenticulares crecidos entre lutitas y margas, y algunos pocos depósitos de yesos primarios seleníticos con estructura pegmatítica. Se localiza inmediatamente en el borde norte del Sector paleozoico-mesozoico del Moncayo de la Cordillera Ibérica, de forma que a partir de los mapas paleogeográficos-sedimentológicos del medio, deducimos que las silicificaciones que contiene tuvieron que provenir principalmente de allí, aunque pudo haber aportes menores desde cualquier otra zona (Mandado, 1987) (Fig. 8).

Esta extensa y próxima área fuente, aportó grandes concentraciones de sílice que llegaron hasta los depósitos primarios de yeso del área de Ablitas-Monteagudo-Borja; su retención y concentración se vio favorecida por las reducidas dimensiones de la cuenca y la elevada alcalinidad del medio evaporítico, que permite unas solubilidades altas de sílice en los fluidos diagenéticos. Además, la sílice disuelta en los flujos tanto superficiales como freáticos, tiene muchas más oportunidades para fijarse en las partículas detríticas de las formaciones marginales, que actuarían como centros de nucleación favoreciendo su precipitación y reduciendo la cantidad de sílice disuelta que llega al centro de la cuenca.

Por otro lado, en las grandes cuencas del área de Zaragoza la sílice llegó en menor concentración, y está presente de forma mucho más dispersa, tanto porque la cuenca es mucho más grande, como porque el área fuente está mucho más alejada.

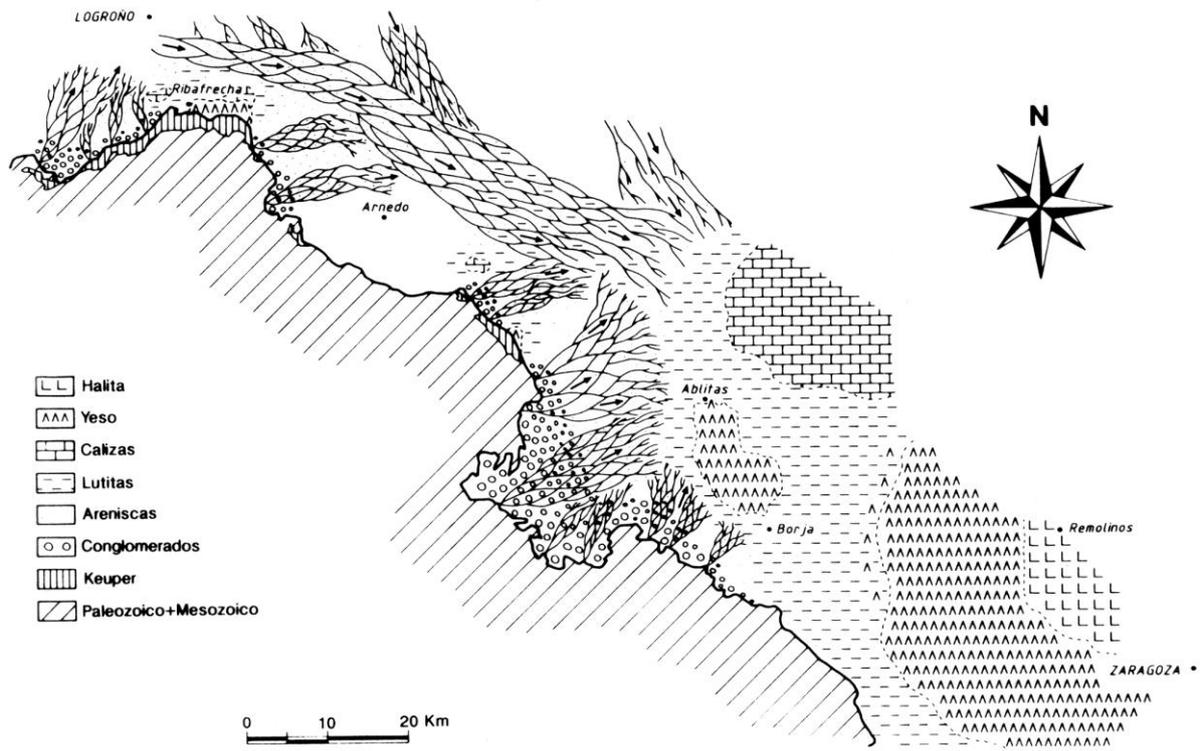


Figura 8: Mapa paleogeográfico del sector meridional de la cuenca del Ebro en la Rioja, Navarra y la región aragonesa occidental durante el Mioceno inferior. Señala la posición de las formaciones evaporíticas de Ribafrecha, Ablitas-Monteagudo-Borja y Zaragoza (Muñoz y Salvany, 1990).

Con respecto a la proveniencia y transporte de la sílice, se proponen dos modelos: En el primer modelo, el principal aporte de sílice podría provenir de los flujos acuosos de áreas naturales superficiales procedentes del Sector del Moncayo, que al estar muy próximas a los sistemas marginales de la Cuenca del Ebro, y favorecido por las condiciones de pH muy básico, se habrían llegado a concentrar volúmenes de sílice importantes. Sin embargo, este modelo no es muy factible debido a la baja solubilidad del cuarzo en condiciones superficiales; únicamente sería posible con un aporte suplementario de sílice relacionado con su proximidad a la Cordillera Ibérica.

En el segundo modelo, el aporte de sílice provendría de un flujo hidrotermal, y por tanto con mayor posibilidad de transportar sílice desde algún acuífero profundo. Este modelo podría corresponderse con estudios similares realizados por Sánchez *et al.* (1990). Estos autores explican que a través del contacto entre la Cordillera Ibérica y la Cuenca Terciaria del Ebro, existen zonas principales de descarga de aguas subterráneas, las cuales tienen características hidroquímicas comunes, como una alta salinidad asociada al sulfato cálcico, o una temperatura de surgencia anormalmente alta.

4.2 Momento de emplazamiento de la sílice

La escasez de clastos detríticos en el medio de transición entre la Cordillera Ibérica y la cuenca evaporítica, que podrían haber actuado como centros de nucleación, así como el elevado pH, permitieron que la sílice llegara a través de un medio acuoso hasta las zonas evaporíticas, donde comenzó su proceso de concentración (Mandado, 1987).

Mediante los estudios en lámina delgada se reconocen frecuentes pseudomorfos de yeso microlenticular reemplazados por sílex (Fig. 9). Esto nos permite pensar que el sílex se emplazó antes de la anhidritización del yeso primario, ya que hay pseudomorfos tanto en el yeso primario como en el secundario, de forma que si la sílice fuera posterior a la anhidritización nunca podría haber pseudomorfizado la textura microlenticular porque ésta habría quedado totalmente destruida al deshidratarse el yeso.

De esta forma, y como se ha nombrado anteriormente, la silicificación se produjo durante etapas diagenéticas tempranas, antes de que se redujera la porosidad de los yesos durante su compactación, recristalización y anhidritización; no obstante, es probable que existieran distintas etapas de silicificaciones, ya que hay evidencias petrográficas de alguna silicificación tardía, como es el reemplazamiento de yesos secundarios.

El momento de emplazamiento de las silicificaciones principales tuvo que ser, por lo tanto, entre el Burdigaliense superior y el Langhiense (Mioceno inferior).

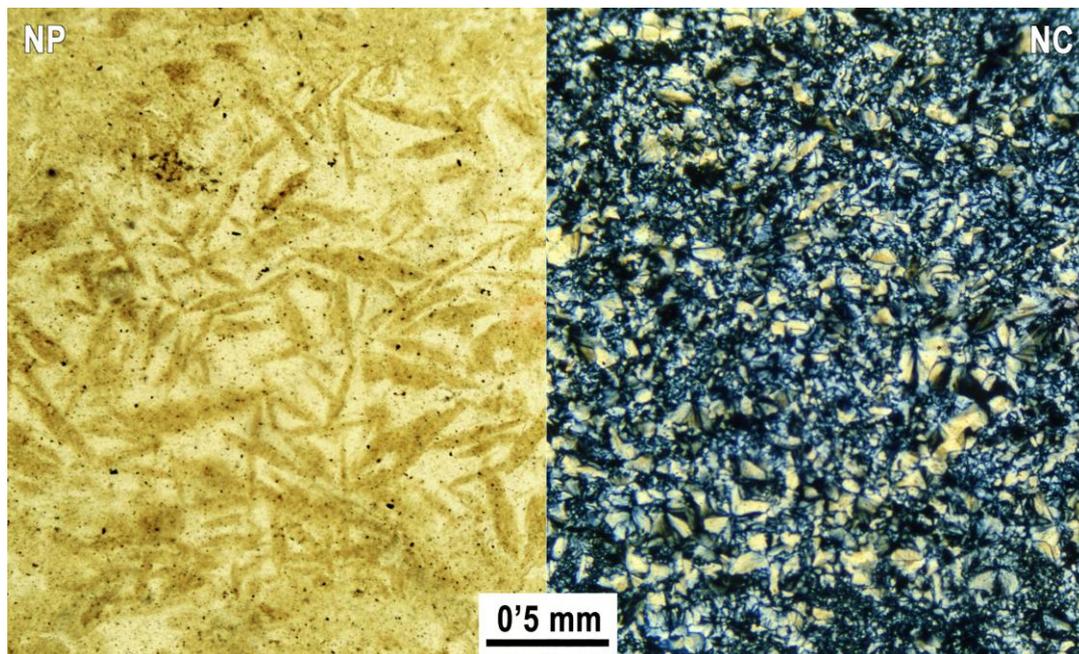


Figura 9: Lámina delgada vista en nícoles paralelos (izq.), donde se aprecian los pseudomorfos de yeso microlenticular, y en nícoles cruzados (dxa.) donde se aprecia su total silicificación.

5. Conclusions

The paragenesis of silica-gypsum is present in the Aragonian Sector of Tertiary Ebro Basin with two distinct tipologies: dispersed silica in the secondary gypsum of the Zaragoza formation and silica forming nodules and thick strata in the primary gypsums of the Borja-Ablitas-Monteagudo sector.

Regarding petrographics, all of the varieties of silica that are present in our essay are characteristic varieties of the silica precipitation in an environment with sulfate ion; This means, the silica precipitant is the chalcedony fiber form with positive elongation (length-slow). These facts match the numerous studies mentioned previously, that relate to the replacement of sulfate by silica in the form of chalcedony with positive elongation.

According to the location of chert, the chert deposits present an abrupt relationship with primary or secondary textures and structures of gypsum. This indicates that the moment of location is not synsedimentary, but diagenetic. The textural evidence indicates that the process is fundamentally early diagenetic; however, in some cases, the replacement takes longer, becoming epidiagenetic, and it is caused by the remobilization of dispersed silica in rocks or occasional contributions of silica fluids.

The location mechanism and precipitation of silica is conditioned by the presence of organic matter in the environment, which favors the decline of pH levels and the insolubilization of dissolved silica.

In all cases, the gypsum-chert associations are located in the proximal playa-lake zones of the evaporitic complex and never in the basin center facies nor in the very distal facies.

The main principal model of the silica origin corresponds with the input of dissolved silica that originates from the source, and it is transported by the superficial fluids as well as an hypothetical freatic fluid. This process is favored by elevated pH levels of the evaporitic environment, which permits the transport and accumulation of silica. The abundance of silica in the Borja-Ablitas-Monteagudo sector can only be explained by an exceptional input of silica originated from the Iberian Range, influenced by its proximity to the basin.

6. Bibliografía

- Arbey, F., 1990: Les formes de la sílice et l'identification des évaporites dans les formations silicifiées. Bull. Centr. Rech. Explor.-Prod. Elf-Aquitaine, 4, 309-365.
- Castiella, J.; Sole, J.; Del Valle, J. y Ramirez Del Pozo, J. (1977): *Memoria explicativa de la hoja núm. 320 TARAZONA del Mapa Geológico de España*, esc. 1:50000, publ. IGME.
- Folk, R.L. & Pittman, J.S., 1971: Length-slow chalcedony: a new testament for vanished evaporites. *J. Sediment. Petrol.*, (4) 41, 1045-1058.
- García, L.M. y Mandado, J. (2014): Rocas silíceas de la margen izquierda del Valle Medio del Ebro. *Lucas Mallada*, 16, en prensa.
- Gonzalez, I. y Galan, E. (1984): Mineralogía de los materiales terciarios del área de Tarazona-Borja-Ablitas (Depresión del Ebro). *Estudios Geológicos*, 40: 115-128.
- Gutiérrez Elorza, M. y Gutiérrez Santolalla, F. (1998): Geomorphology of the Tertiary gypsum formations in the Ebro Depression. *Geoderma*, 87, 1-29.
- Kastner, M. (1980): Length-slow chalcedony: The end of the new testament. *EOS*, 61, 399.
- Knauth, L.P. (1994): Petrogenesis of chert. In: P.J. Heaney, C.T. Prewitt and G. V. Gibbs (Eds.), *Silica: physical behavior, geochemistry and materials applications*. Reviews in Mineralogy, 29, chapter 7, 233-258.
- Mandado, J. (1987): *Litofacies yesíferas del Sector Aragonés de la Cuenca Terciaria del Ebro. Petrogénesis y geoquímica*. Tesis Doctoral, Univ. De Zaragoza, 443 p.
- Milliken, K.L. (1979): The silicified evaporite syndrome. Two aspects of silicification history of former evaporite nodules from southern Kentucky and northern Tennessee. *J. sediment. Petrol.*, (1) 41, 245-256.
- Muñoz, A. y Salvany, J.M. (1990). El sistema lacustre evaporítico del margen ibérico de la Cuenca del Ebro (Mioceno Inferior). In: Ortí, F., Salvany, J.M. (Eds.), *Formaciones evaporíticas de la Cuenca del Ebro y cadenas periféricas, y de la zona de Levante*. ENRESA-GPPG, Barcelona, pp. 123–126.

- Ortí, F. (1990a). Introducción a las evaporitas de la Cuenca Terciaria del Ebro. *In: Ortí, F., Salvany, J.M. (Eds.), Formaciones evaporíticas de la Cuenca del Ebro y cadenas periféricas, y de la zona de Levante.* ENRESA-GPPG, Barcelona, pp. 62–66.
- Ortí, F. (1990b). Observaciones sobre la Formación Zaragoza y unidades evaporíticas adyacentes (Mioceno continental). *In: Ortí, F., Salvany, J.M. (Eds.), Formaciones evaporíticas de la Cuenca del Ebro y cadenas periféricas, y de la zona de Levante.* ENRESA-GPPG, Barcelona, pp. 117–119.
- Ortí, F., Salvany, J.M., Rosell, L. y Ingles, M. (1989): Sistemas lacustres evaporíticos del Terciario de la Cuenca del Ebro. *Geogaceta*, 6, 103-104.
- Pérez, A.; Muñoz, A.; Pardo, G.; Arenas, C. y Villena, J. (1988): Características de los sistemas lacustres en la transversal Tarazona-Tudela (sector navarro-aragonés de la cuenca Terciaria del Ebro). *II Congreso Geológico de España.* Granada, Vol. Simposiums, 519-528.
- Rosell, L. (1990). La Cuenca Potásica Surpirenaica. *In: Ortí, F., Salvany, J.M. (Eds.), Formaciones evaporíticas de la Cuenca del Ebro y cadenas periféricas, y de la zona de Levante.* ENRESA-GPPG, Barcelona, pp. 89–95.
- Sáenz de Santamaría, F. (1976): Generalized Tertiary tectonics of the Iberian Peninsula. *Bol. Geol. Min.*, 87-5, 456-461.
- Salvany, J.M. (1989a): *Las formaciones evaporíticas del Terciario continental de la Depresión del Ebro en Navarra y La Rioja. Litoestratigrafía, petrología y sedimentología.* Tesis Doctoral, Universidad de Barcelona, 397 p.
- Salvany, J.M. (1989b): Aspectos petrológicos y sedimentológicos de los yesos de Ablitas y Monteagudo (Navarra): Mioceno de la cuenca del Ebro. *Turiaso* 9(1): 121-146. (Rev. Del Centro de Estudios Turiasonenses-CSIC. Tarazona)
- Salvany, J.M.; García-Veigas, J. & Ortí, F. (2007): Glauberite-halite association of the Zaragoza Gypsum Formation (Lower Miocene, Ebro Basin NE Spain). *Sedimentology* 54, 443-467.
- Sánchez, J.A., San Román, J., de Miguel, J.L., y Martínez, F.J. (1990): El drenaje subterráneo de la Cordillera Ibérica en la depresión del Ebro: aspectos geológicos. *Geogaceta*, 8, 115-118.
- Tena, J. (1982): *Rocas exógenas. Petrogénesis y geoquímica.* Capítulo 16. Apuntes de la asignatura de Petrogénesis y Geoquímica. Universidad de Zaragoza, inédito.

- Wanneson, J. (1962): *Essai sur les propriétés géochimiques de la silice. Synthèse bibliographique critique et étude expérimentale*. Thèse de Sédimentologie, Orsay, 60pp.