



**Universidad
Zaragoza**

Facultad de Ciencias

Depósitos silexíticos en el terciario continental de la Cuenca de Calatayud: Caracterización y génesis

ELISA LAITA FLORIÁN



Director: Juan Mandado Collado

Fecha: 26/06/2015

ÍNDICE

1. Abstract	1
2. Planteamiento	2
3. Objetivos	2
4. Metodología.....	3
5.Contexto geológico: la Cuenca de Calatayud.....	4
5.1.Contexto geográfico y geológico	4
5.2. Marco estructural.....	5
5.2.1. Rasgos tectónicos de la Cuenca de Calatayud	5
5.3. Cuencas de Calatayud y Montalbán	6
5.4. Unidades litoestratigráficas de la Cuenca de Calatayud	7
6. Presentación y discusión de los principales resultados obtenidos.....	9
6.1. Estudio de los materiales	9
6.2. La sílice en el ambiente sedimentario.....	11
6.2.1. Físico-química de la sílice: solubilidad y pH	12
6.3. Origen de los depósitos silíceos.....	12
6.4. Descripción del sílex.....	16
6.5. Modelo genético	19
7. Conclusions	22
8. Bibliografía.....	24

1. ABSTRACT

The tertiary Calatayud Basin is a NW-SE elongated depression, extending from Calatayud (Zaragoza) to Montalbán (Teruel) and whose dimensions are approximately 130 km long and 20 km wide. This basin consists of two distinct sub-basins separated by the Daroca High (Calatayud Basin in the northern sector and Montalbán Basin in the southern sector). These Basins present a quite similar sedimentary evolution of the Neogene evaporitic and carbonatic lacustrine systems, that generally occupy central locations in both basins. Three main sedimentary units (Lower, Intermediate and Upper units) divided by two main sedimentary breaks are traditionally described in the Calatayud Basin. The lower and the Intermediate units have evaporitic sedimentation, whilst the Upper Unit is typically freshwater fluvio-lacustrine sedimentation.

This work focuses on the study of carbonatic materials placed in the *Cristo de Ribota* hermitage area, which is localized in the Intermediate Unit of Calatayud Basin, to the Northern of Sierra de Armantes. The interest of this area lies in the presence of siliceous levels, whose thickness can be metric, exceptional in the geologic record and that it raises interesting troubles at the time of establishing a hypothesis on the possible origin of the silica that generates these sílex deposits, as well as in the establishment of a genetic model.

The sílex levels in the *Cristo de Ribota* series appear mainly in carbonate rocks. Petrographic studies of the samples taken in this area show a replacement of silica by carbonate, as well as a silica cementation in karstic cavities generated by epidiagenetic karst processes. These cavities acted as conduits for fluids saturated in silica which resulted in sílex deposits. The fluids should necessarily have an episodic character and the fact that karstic cavities can be filled with silica or carbonate is an evidence of it.

For the silica precipitation, not only the low temperature and a less than 9 pH are necessary, but also there must exist a lot of silica-supersaturated water, as well as a high permeability. The source of silica deposits in this area is probably diagenetic, but also it would be necessary to consider a thermal origin corresponding to the contribution of silica by hydrothermal fluids.

2. PLANTEAMIENTO

La Cuenca de Calatayud se sitúa entre las ramas castellana y aragonesa de la Cordillera Ibérica. Se trata de una cuenca continental endorreica con una amplia secuencia de materiales de relleno, desde los más detríticos de borde (brechas y conglomerados) a sedimentos progresivamente más finos, conforme se penetra en la cuenca, para llegar a facies evaporíticas y lacustres en el centro de la misma; es en los materiales carbonatados lacustres donde se reconoce un proceso de silicificación masiva, objetivo de este estudio.

Los episodios silíceos que se producen en medios continentales presentan unas pautas comunes en cuanto a las posibles fuentes de sílice, momento del emplazamiento y mecanismos que favorecen el proceso. Sin embargo, no existe ningún modelo genético concreto válido para todos ellos.

3. OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo es el estudio de los procesos de silicificación que se dan en los sedimentos carbonatados de la Cuenca de Calatayud. La precipitación y acumulación de sílice es un proceso que se produce de forma habitual en las cuencas marinas y los mecanismos que la generan son bien conocidos. Sin embargo, no está tan claro el porqué de la presencia de los nódulos de sílex en la Cuenca de Calatayud, siendo ésta de carácter continental. Por tanto, con el estudio de los procesos de silicificación y de los materiales presentes en esta cuenca lo que se pretende es ampliar el conocimiento de estos singulares depósitos y, en la medida de lo posible, poder plantear una hipótesis sobre su origen.

4. METODOLOGÍA

La metodología empleada para la realización de este trabajo es la habitual en los trabajos geológicos.

- 1.- Recopilación bibliográfica, tanto de la geología de la zona de estudio como de los materiales y procesos que se estudian en ella.
- 2.- Trabajo de campo: en el que se procede al reconocimiento de los materiales presentes en la zona, prestando especial atención a las zonas silicificadas, estudiando sus características *de visu*, recogiendo las muestras necesarias para el trabajo (completando los muestreos previos realizados en la zona) y verificando la columna estratigráfica representativa donde se recoge toda esta información.
- 3.- Trabajo de laboratorio: gran parte del mismo estaba ya realizado previamente, limitándonos a recabar la información del análisis químico de las muestras y al estudio petrográfico de las láminas delgadas disponibles.
- 4.- Trabajo de gabinete, con la interpretación de todos los datos recogidos: datos de campo, análisis químicos y estudio petrográfico de láminas delgadas. El resultado final se expresa en las conclusiones del trabajo.

5. CONTEXTO GEOLÓGICO: LA CUENCA DE CALATAYUD

5.1. CONTEXTO GEOGRÁFICO Y GEOLÓGICO

Ubicada en el NE de la Península Ibérica, entre las cuencas de Amazán y del Ebro, la cuenca terciaria de Calatayud representa el sector septentrional de la fosa tectónica de dirección NO-SE, que se extiende desde el NO de la localidad de Calatayud (Zaragoza) hasta las proximidades de Montalbán (Teruel), con una longitud superior a los 120km y una anchura variable entre 10 y 26km. La Cuenca de Calatayud se encuentra flanqueada por relieves paleozoicos y mesozoicos que constituyen la Rama Castellana (occidental) y Aragonesa (oriental) de la Cordillera Ibérica (Figura 1).

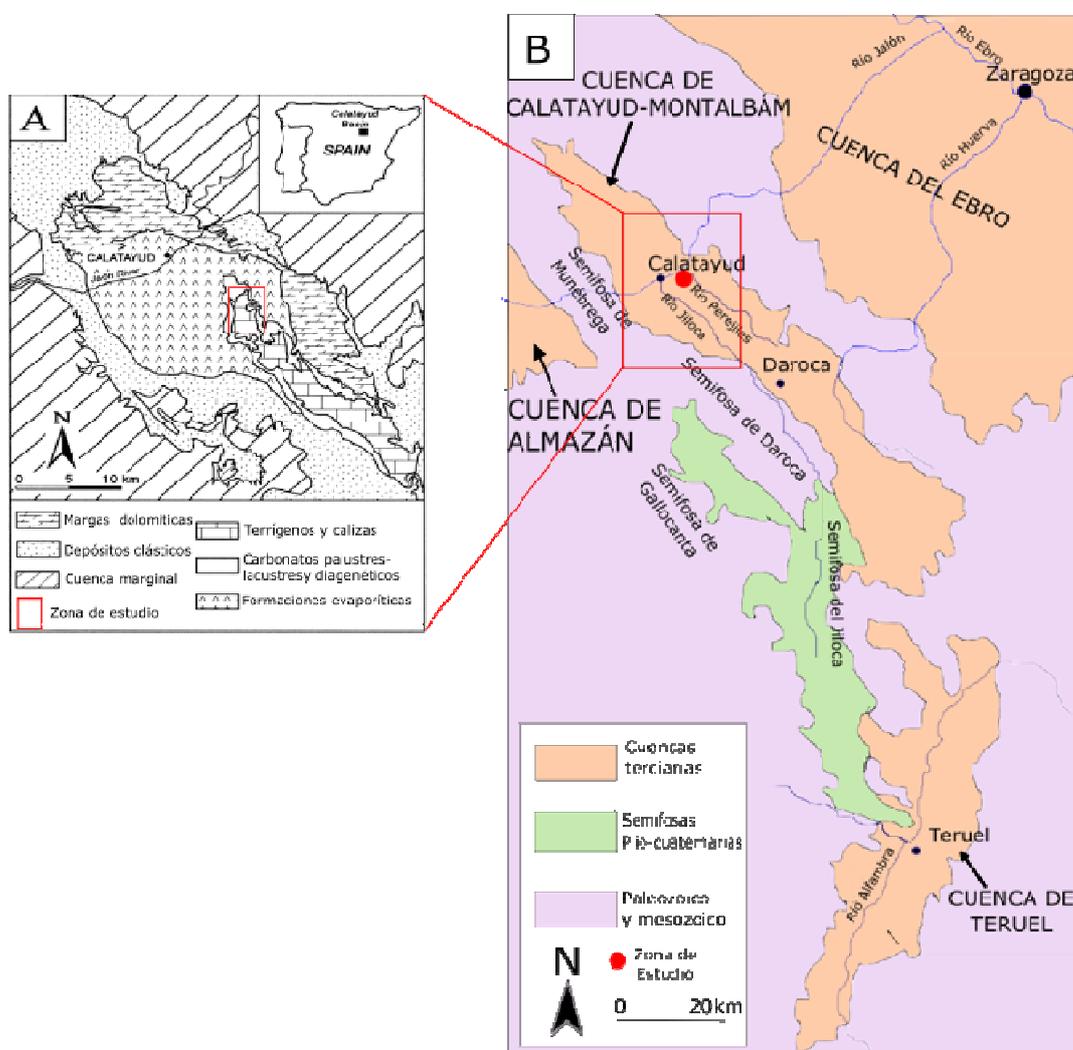


Figura 1: (A) Mapa geológico esquemático de la Cuenca de Calatayud. (B) Mapa esquemático de localización de la Cuenca de Calatayud-Montalbán (Modificado de Sanz-Rubio *et al.*, 2003 y de Cañaveras, J.C., *et al.*, 1998).

Las sierras laterales que bordean la Cuenca de Calatayud son las sierras de la Virgen, de Vicort y Modorra en el sector oriental, y las de Pardos y Atea en el occidental, cuyos relieves máximos oscilan entre los 1000-1300 m de altitud; la topografía interna de la cuenca, correspondiente a los materiales terciarios de relleno, se caracteriza por un importante rasgo morfológico como es la existencia de un relieve interno arrasado por una superficie de erosión poligénica; su expresión morfológica es un páramo central que se extiende según la directriz longitudinal de la cuenca desde el límite Sur del área de estudio hasta pocos km al NO de Calatayud (Sierra de Armantes), alcanzando altitudes máximas que rondan los 960 m (Sanz Rubio, 1999).

5.2. MARCO ESTRUCTURAL

La Cuenca de Calatayud se incluye dentro del sistema de fosas y subfosas tectónicas de carácter intramontañoso enclavadas en la Cordillera Ibérica.

Su origen se atribuye a dos fases de compresión: una intrapaleógena y otra de principios del Mioceno, seguidas de una fase de distensión, antes de la sedimentación yesífera. Los relieves marginales, sometidos a intensa denudación, la proveen de materiales de relleno.

En varios puntos del borde SO de la Depresión, el Paleozoico cabalga a los depósitos miocenos que aparecen basculados hacia el NE. En general, el Mioceno se encuentra subhorizontal con una ligera inclinación regional hacia el SE, como puede observarse en los distintos depósitos que forman la Sierra de Armantes. Sin embargo, en el borde Sur, el Mioceno limitado por los ríos Jalón y Perejiles presenta diversas estructuras anticlinales y sinclinales visibles en los distintos barrancos de la margen izquierda del Perejiles. Estas deformaciones no pueden explicarse por causas atectónicas, más probable es que se deban al basculamiento en el mismo sentido de las formaciones calcáreas, favorecido por el comportamiento plástico de los yesos subyacentes (Hernández Samaniego *et al.*, 1978).

5.2.1. RASGOS TECTÓNICOS DE LA CUENCA DE CALATAYUD

La actual configuración geomorfológica de los materiales neógenos de la Cuenca de Calatayud obedece en gran parte a un control tectónico. De esta forma puede observarse que las relaciones entre los materiales neógenos y los bordes paleozoicos actuales de la cuenca, implican a menudo la existencia de contactos por falla.

La Cuenca de Calatayud aparece compartimentada en cuatro bloques fundamentales (figura 2) en función de tres grandes lineaciones tectónicas en materiales neógenos, que actualmente coinciden con el curso de los ríos Perejiles, Jiloca y Jalón, y de las fracturas que delimitan el relleno neógeno y los bordes de cuenca actuales (Sanz-Rubio, 1999).

- **Bloque Norte-Armantes:** integrado por el sector que queda al Norte del Río Jalón. Comprende todo el macizo de la Sierra de Armantes, incluyendo tanto materiales evaporíticos de la Unidad Inferior como materiales carbonatados de la Unidad Intermedia. Este bloque queda ligeramente basculado hacia el Este.
- **Bloque Sur-Occidental:** queda al sur del Río Jalón, desde el cauce del Río Jiloca hasta el margen occidental de la cuenca. Comprende materiales de la Unidad Inferior e Intermedia. Este bloque se encuentra basculado hacia el Este. Los materiales adyacentes al borde paleozoico presentan un buzamiento pronunciado que se acentúa hacia el valle del Jiloca.
- **Bloque Sur-Páramo:** situado al sur del Río Jalón, forma el interfluvio entre los ríos Jalón, Perejiles, donde se encuentran los mejores afloramientos de la cuenca, siendo el área de mejor representación de la Unidad Superior. Los materiales se caracterizan por estar horizontales, excepto en los sectores colindantes de los cursos fluviales del Jiloca y Perejiles.
- **Bloque Sur-Oriental:** se sitúa al Sur del Río Jalón, desde el Río Perejiles hasta el margen oriental de la cuenca. Presenta un basculamiento generalizado hacia el Este, donde los materiales terciarios y paleozoicos se presentan en relación de contacto mecánico-falla normal en gran parte de este margen, a menudo solapados por unidades detríticas pliocenas o postpliocenas.

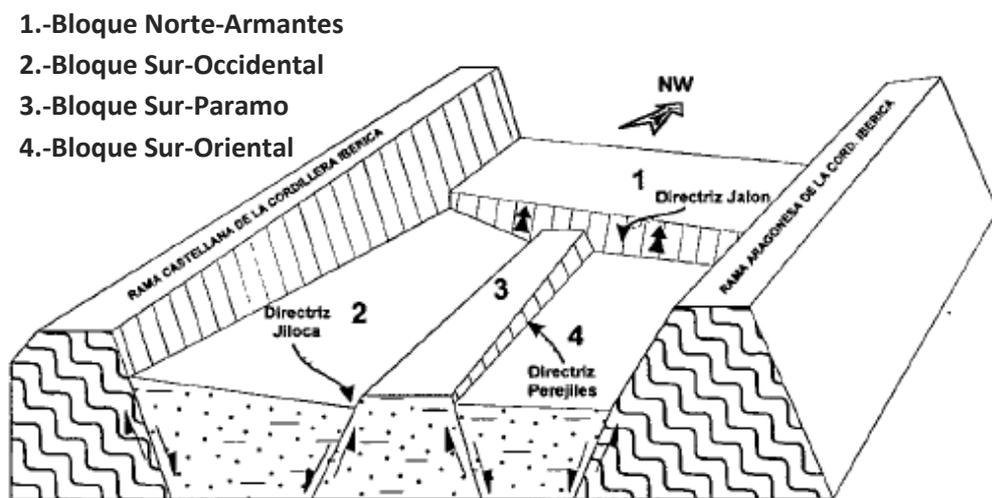


Figura 1: Distribución de los cuatro grandes bloques tectónicos de la Cuenca delimitados por las directrices tectónicas de los ríos Jalón, Jiloca y Perejiles. (Modificada de Sanz-Rubio *et al.*, 2003).

5.3. CUENCAS DE CALATAYUD Y MONTALBÁN

La Cuenca terciaria de Calatayud-Montalbán consta de dos subcuencas diferentes (Sanz-Rubio *et al.*, 2003) separadas por el umbral de Daroca (Cuenca de Calatayud en el sector septentrional y Cuenca de Montalbán en el sector meridional). Estas cuencas presentan una evolución sedimentaria muy similar de los sistemas

lacustres neógenos evaporíticos y carbonatados, que generalmente ocupan los sectores centrales de ambas depresiones. El relleno sedimentario terciario de la cuenca de Calatayud comprende sedimentos detríticos de carácter aluvial (conglomerados, areniscas, limos y arcillas) en los sectores de margen de cuenca que pasan a sedimentos lacustres (evaporitas y carbonatos) en los sectores centrales de la cuenca, donde se acumulan potencias de hasta 1.200 m. No se conocen en esta cuenca afloramientos datados de materiales previos al Ramblense. Así, el Neógeno consta de tres unidades litoestratigráficas mayores separadas entre sí por rupturas sedimentarias a escala de cuenca (Sanz-Rubio, 1999). La Cuenca de Montalbán es una depresión originada en régimen compresivo que ha sido rellenada por sedimentos sintectónicos desde el Eoceno hasta el Mioceno inferior y que comprende sedimentos lacustres y aluviales que alcanzan una potencia máxima de unos 2.000 m.

5.4. UNIDADES LITOESTRATIGRÁFICAS DE LA CUENCA DE CALATAYUD

Las tres unidades litoestratigráficas que se reconocen en la Cuenca de Calatayud son (Ortí y Rosell, 1998): Unidad inferior, de marcado carácter evaporítico, Unidad intermedia, de carácter margoso-carbonatado y Unidad Superior, de carácter detrítico-carbonatado.

Centrándonos sólo en la parte central de la Cuenca sin incluir los márgenes detríticos, se puede definir una Unidad Inferior (Oligoceno superior?-Aragoniense inferior), que está formada por más de 500 m de materiales evaporíticos. En las zonas más profundas se cita la existencia de depósitos de halita y en el techo predominan los sulfatos cálcicos, con glauberita como mineral subordinado. Las litofacies laminado-nodulares y nodulares de yeso secundario con magnesita como carbonato asociado predominan en toda la depresión, excepto en el sector meridional, donde aparecen alternancias rítmicas de yeso laminado primario y margas magnesíticas/dolomíticas (Sanz-Rubio *et.al.* 2003). En el extremo SE de esta unidad van apareciendo capas de yesos con litofacies nodulares y bioturbadas entre capas de lutitas rojas, con algunos nódulos de sílex (Ortí y Rosell, 1998). Los términos superiores de esta unidad responden a un modelo de sedimentación evaporítica en cuenca continental endorreica donde extensas llanuras lutíticas pasan a litofacies anhidríticas y gauberíticas. El techo de la unidad, en sectores meridionales de la cuenca, presenta litofacies yesíferas en alternancia de niveles con magnesita y margas magnesíticas, que se corresponde con un cambio progresivo de la hidroquímica de las salmueras hacia una menor aridez de las mismas.

Entre las unidades inferior e intermedia, existe una ruptura sedimentaria que queda representada por una superficie paleokárstica en los sectores centrales de la cuenca, generada por la exposición subaérea de las facies evaporíticas de la Unidad Inferior. El tránsito entre ambas unidades constituye uno de los momentos más importantes en la evolución de la sedimentación de la cuenca. En relación con un cambio climático en el Mioceno medio hacia un clima más frío y húmedo, se produce un endulzamiento progresivo de las aguas de la cuenca, que queda reflejado en el régimen sedimentario de la Unidad Intermedia. El tránsito en la vertical entre la

Unidad Inferior y la Unidad Intermedia se refleja en un progresivo cambio litológico en aparente continuidad sedimentaria en los sectores noroccidental y suroriental de la cuenca, mientras que, en gran parte de los sectores centrales y de los márgenes oriental y occidental, la Unidad Intermedia se deposita sobre el paleorrelieve desarrollado a techo de los yesos de la Unidad Inferior (Hoyos *et al.*, 1998; Sanz-Rubio, 1999).

La Unidad Intermedia (Aragoniense medio-Vallesiense) tiene 120 m de sedimento en la parte central de la cuenca, principalmente yeso laminado primario y depósitos dolomíticos. En las áreas centrales existen cuerpos carbonatados diagenéticos originados por la calcitización de carbonatos magnésico-cálcicos y sulfatos cálcicos primarios, mientras que en las áreas marginales aparecen sistemas lacustres aislados y *mudflats* dolomíticos. Las primeras etapas de sedimentación de esta unidad tienen lugar en el NO y SE de la cuenca, gracias a la formación de nuevos depósitos sedimentarios, a la vez que se produce la karstificación de las últimas facies evaporíticas de la Unidad Inferior. Las zonas donde se produjo la karstificación inicial, comienzan a funcionar como zonas subsidentes con una sedimentación de carbonatos magnésicos/yeso primario que se hace extensiva hacia los márgenes de la cuenca y fosiliza la superficie paleokárstica. Los términos superiores de la unidad reflejan una sedimentación típica de un ambiente palustre-lacustre, que se refleja en las calizas bioclásticas, con gasterópodos, bioturbadas y nodulosas (Sanz-Rubio *et al.*, 2003).

El límite entre las unidades intermedia y superior, constituye también una discontinuidad sedimentaria que presenta rasgos paleokársticos y diagenéticos en los carbonatos de techo de la Unidad Intermedia y está caracterizada por una progradación de depósitos aluviales-fluviales sobre sedimentos lacustres (Sanz-Rubio *et al.*, 2003).

La Unidad Superior tiene una potencia que varía entre los 25 y los 80 m y está formada por depósitos terrígenos aluviales-fluviales y carbonatos depositados en medios fluviolacustres. Los términos basales de esta unidad reflejan una progradación muy neta de los abanicos aluviales y entrada de canales fluviales hacia áreas centrales de la cuenca. La entrada de material siliciclástico en el centro de la cuenca representa un cambio muy importante en la paleogeografía, ya que implica el paso desde unas condiciones de drenaje endorreicas (Unidad Inferior e Intermedia) a exorreicas (Unidad Superior) (Sanz-Rubio *et al.*, 2003).

6. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE LOS PRINCIPALES RESULTADOS OBTENIDOS

6.1. ESTUDIO DE LOS MATERIALES

La zona de estudio se ubica en la Unidad Intermedia de la Cuenca de Calatayud, al NE de la Sierra de Armantes, cuadrante II de la hoja 409 (Calatayud) del M.T.N. a escala 1:50000 y sus características litológicas generales se recogen en Joven *et al.* (1997).

El muro de la serie se sitúa a la altura de la Ermita del Cristo de Ribota, con coordenadas (U.T.M.):

- Long: 6.12.05.
- Lat: 45.83.80.
- Alt: 573 m

El techo se sitúa en las ruinas de la Ermita de la Santa Cruz, de coordenadas:

- Long: 6.11.24.
- Lat: 45.83.67.
- Alt: 742 m.

La columna tipo de la zona muestra cuatro tramos (figura 3):

1) Detrítico inferior: tramo basal lutítico con intercalaciones margosas y areníticas.

2) Margoso y calcáreo margoso intermedio con calco-dolomías margosas en el que aparecen los primeros episodios silíceos en forma de nódulos aislados.

3) Tramo de caliza recristalizada y sílex: es un tramo carbonatado intermedio, con algunas intercalaciones más margosas, muy karstificadas y con silicificaciones importantes en sus niveles superiores.

4) Tramo superior margo-calcáreo: es el tramo final carbonatado-arenoso, con intercalaciones de materiales más detríticos.

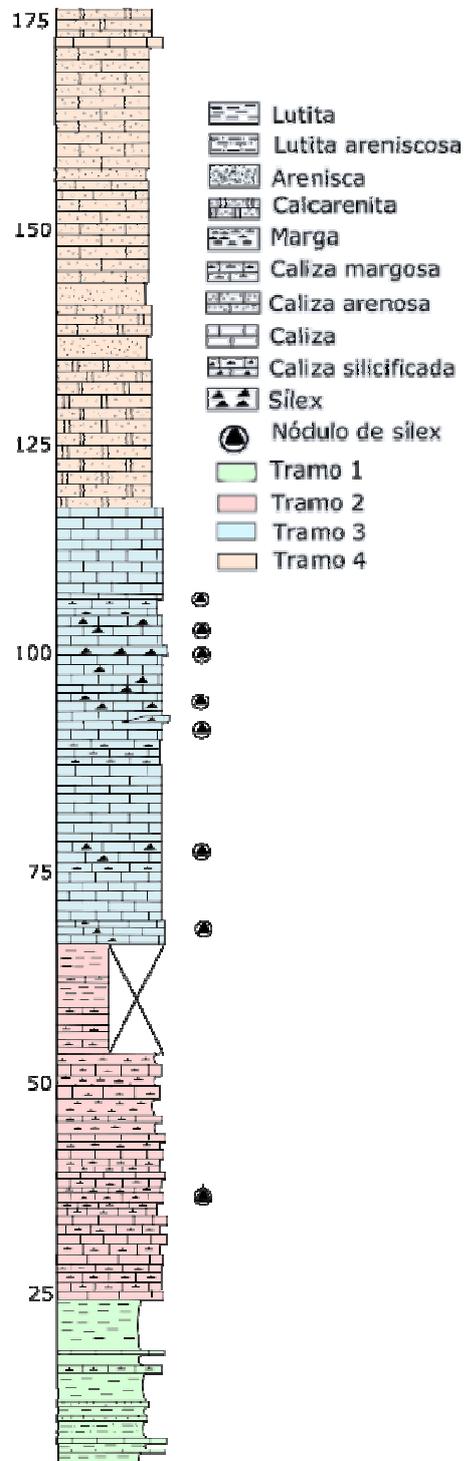


Figura 3: Serie estratigráfica de la zona de estudio, modificada de Joven *et al.* (1997).

El tramo detrítico inferior tiene una potencia visible de 28 m y está constituido por lutitas y arenitas calcáreas pardo rojizas, lutitas rojas y blancas con nódulos yesíferos verdes, términos calcáreos pardo-rojizos, nodulosos y algunas capas de calizas blanco-grisáceas con fauna ocasiona de gasterópodos. Los términos detríticos predominan sobre los de precipitación química. Entre las rocas detríticas predominan las areníticas calcáreas de grano fino con clastos subangulosos a subredondeados, principalmente de cuarzo, con carbonatos y óxidos de hierro subordinados, y feldespato potásico, turmalina y micas como accesorios. El cemento es micrítico a microesparítico con proporciones muy variables de matriz arcillosa.

Los carbonatos intercalados varían de caliza propiamente dicha (el nivel calcáreo del muro de la serie), a dolomías poco calcáreas (los niveles intercalados).

El tramo margoso y calcáreo margoso intermedio tiene una potencia de 40 m y está constituido por una alternancia de calizas margosas blancas y grises con margas nodulosas blancas y rojas. Todos estos niveles aparecen muy oquerosos, kastificados y con eflorescencias de epsomita en la base. Los carbonatos presentes son dolomías poco calcáreas. Las calizas de este tramo se van digitando lateralmente con yesos y en ambos depósitos, tanto en las calizas como en los yesos, se pueden encontrar niveles de sílex.

Petrográficamente los términos calcáreos son muy similares a las anteriores, caracterizándose por una textura micrítica muy porosa, con recristalizaciones ocasionales a microesparita en las grietas y algunos fragmentos dispersos de clastos de cuarzo detrítico.

El tercer tramo, de 52 m de potencia, se caracteriza por una alternancia de calizas oscuras y altamente recristalizadas con bancos de sílex muy potentes (hasta 2 m de potencia) apareciendo intercaladas algunas margas calcáreas y calcarenitas. Geoquímicamente, es similar al tramo anterior, con calizas y dolomías poco calcáreas. Petrográficamente son microesparitas fuertemente recristalizadas y micritas muy fisuradas, con alta porosidad y continua presencia de proporciones variables de sílex.

El cuarto tramo, de 53 m, es una alternancia de calizas, calizas margosas y margas, de colores pardo-amarillentos a blancas, con alguna capa de sílex intercalada y que presentan intercalaciones de materiales más detríticos. Geoquímicamente, los materiales carbonatados varían de calizas dolomíticas a calizas, con bajos contenidos de hierro y texturalmente son micritas y microesparitas con algunos óxidos de hierro dispersos.

Las muestras tomadas en campo se recogieron en los tres primeros tramos, por ser los que contienen los niveles de sílex. Con los valores de calcio, magnesio y residuo insoluble, obtenidos de los análisis químicos, se ha realizado el diagrama ternario que se representa en la figura 4. Como puede verse, los materiales carbonatados del tramo 1 y del tramo 2 son dolomíticos, mientras que los del tramo 3 tienen composiciones dolomíticas y calcíticas.

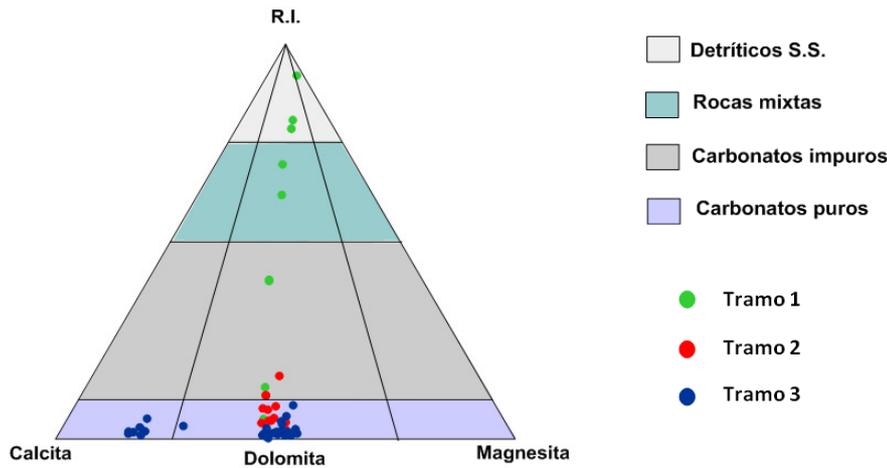


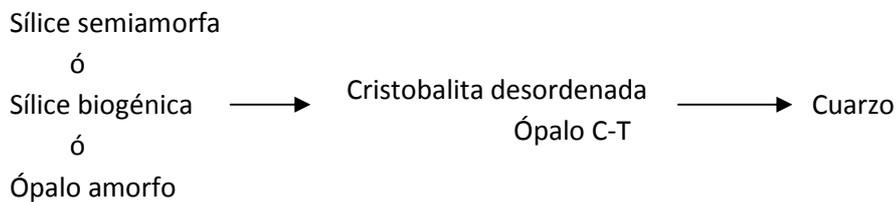
Figura 4: Diagrama triangular donde se representa la composición de las muestras tomadas en los tramos 1, 2 y 3.

6.2. LA SÍLICE EN EL AMBIENTE SEDIMENTARIO

En los ambientes sedimentarios, como es el caso de la zona de estudio, la sílice forma parte de soluciones acuosas, donde puede estar en forma de ácido ortosilícico (H_4SiO_4) o en forma iónica ($H_3SiO_4^-$, $H_2SiO_4^{2-}$).

En cuanto a las formas mineralógicas en que se presenta la sílice, se encuentran en la naturaleza toda una serie de pasos transicionales entre la sílice amorfa y el cuarzo. Esta transición es el resultado del “envejecimiento” de los geles primarios de sílice que expulsan el agua y reordenan su estructura, fenómeno favorecido tanto por el paso del tiempo como por el aumento de la temperatura con la evolución diagenética; influyendo en menor grado la presencia de materiales interpuestos, sobre todo carbonatos, arcillas y materia orgánica.

La primera ordenación del gel da como resultado ópalo, que posteriormente se transforma. La secuencia se ajusta al siguiente esquema (aunque realmente el proceso es más complejo):



El ópalo amorfo es sílice con presencia de agua entre un 4% y un 9%, pudiendo llegar hasta el 20%. Se produce principalmente por el depósito de aguas termales y en la mayoría de los mecanismos de precipitación rápida a partir de soluciones encontrándose en nódulos concrecionales en algunas rocas sedimentarias. El ópalo C-T está formado por cristobalita y tridimita. La cristobalita alterna al azar con capas de tridimita desordenadas según una dirección. Por último, el cuarzo es la variedad de sílice más estable y se presenta como cristales de tamaños variados (desde megacuarzos a mosaicos mega, meso y criptocristalinos)

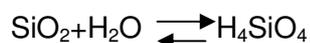
Los megacuarzos bien cristalizados (cristal de roca) no son excesivamente frecuentes en el medio exógeno, pudiendo citar como caso particular los característicos cristales prismáticos bipiramidados, con frecuentes inclusiones de arcilla y anhidrita, denominados jacintos de Compostela. Más frecuente es que los cristales de cuarzo, de tamaño variable y morfologías alotriomorfas, aparezcan agrupados, formando anillos o rosetas. Otras variedades del cuarzo son las formas fibrosorradiadas de calcedonia (calcedonita, cuarcina y lutcita).

6.2.1. FÍSICO-QUÍMICA DE LA SÍLICE: SOLUBILIDAD y pH

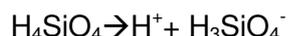
La causa de la baja movilidad de la sílice es su escasa solubilidad. El cuarzo es soluble muy lentamente a temperatura ambiente, alcanzándose en los medios naturales normales proporciones de sólo 6 a 14 ppm; la sílice amorfa, o gel, se disuelve hasta las 100 a 140 ppm a temperatura ambiente.

La solubilidad de la sílice muestra una neta diferencia en función del pH del medio y de la temperatura, observándose que las distintas formas de la sílice (sílice amorfa, cuarzo, etc) son poco solubles a pH inferiores a 9; produciéndose preferentemente procesos de precipitación; mientras que por encima de pH 9 la solubilidad de las diferentes formas de sílice aumenta mucho. Por lo que en el momento del depósito de los nódulos de sílex en la cuenca, el pH debió de ser necesariamente inferior a 9.

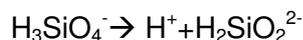
La sílice disuelta se encuentra en solución verdadera en la forma de ácido silícico, H_4SiO_4 , de acuerdo con la reacción:



A partir de pH=8, el ácido silícico se disocia para dar $H_3SiO_4^-$



Si el pH aumenta hasta sobrepasar el valor 10, se produce una nueva disociación:



Son estas disociaciones las que justifican el incremento de solubilidad de la sílice con el aumento del pH.

6.3. ORIGEN DE LOS DEPÓSITOS SILEXÍTICOS

Existen diversos mecanismos mediante los cuales la sílice puede precipitar en un ambiente sedimentario. Que se produzca uno u otro depende principalmente de la procedencia de la sílice y de las condiciones ambientales.

La existencia de sílice superficial puede ocasionar su precipitación directamente desde un fluido saturado: aunque hay pocos ambientes actuales en los que la sílice que precipite de esta forma llegue a formar depósitos apreciables.

La baja solubilidad de la sílice dificulta su acumulación frente a otros materiales más abundantes, precipitando generalmente como un componente minoritario. Excepcionalmente, en medios de pH muy alcalinos, que favorecen la disolución de los materiales siliciclásticos, y con ausencia de terrígenos y otros materiales disueltos, pueden llegar a la cuenca cantidades significativas de sílice que, bien por evaporación o por modificación de las condiciones de pH que la mantienen en solución, dan lugar a precipitación de la fase silícea.

Eugster (1967, 1969) y otros muchos autores han estudiado los procesos de formación de minerales silicatados y geles de sílice en salmueras de lagos, comprobando la precipitación directa de formas opalinas o bien la formación de minerales silicatados y su rápida sustitución por sílice. Un ejemplo sería el del lago Magadii, en el Rift Valley (Kenia), en el que la temperatura de las aguas varía entre la ambiental y los 45 °C (y hasta 86 °C en las fuentes termales que desembocan en el lago), con un pH que se sitúa entre 9 y 11 en todo el sistema acuífero y con valores siempre superiores a 10 en la salmuera del lago, donde se alcanzan concentraciones totales de sales disueltas de hasta 35g/kg de solución. El contenido en SiO₂ permanece prácticamente constante (50ppm) entre las fuentes y el lago, en el que, por tener pH>9 se mantiene en solución variando la concentración en la misma proporción que el resto de aniones y cationes: llegando a precipitar como magadiita (silicato sódico hidratado) que actúa como precursora ya que durante la diagénesis temprana se deshidrata y pierde el Na⁺, transformándose en sílice (Eugster, 1980).

Peterson y Van der Bosch (1965) han señalado procesos de precipitación directa en algunos lagos efímeros de Australia. A causa de una intensa fotosíntesis de algas, el pH se sitúa ocasionalmente en valores superiores a 10, lo que hace posible la disolución de minerales de arcilla y granos detríticos, llegándose a alcanzar la saturación en sílice amorfa de las aguas del lago. Como la actividad de las algas es estacional, con las consiguientes variaciones de pH, y como por otra parte las lagunas se secan durante parte del año, llega a precipitar un gel de sílice amorfo que contiene pequeños cristallitos de cristobalita. También Colinvaux y Goodman (1971) han señalado la existencia de gel de sílice del Holoceno en un lago salado de las islas Galápagos, en una capa de hasta 10 cm de espesor, que se supone formados en aguas marinas, conteniendo microcristales de sales de Na y Mg y restos de diatomeas y de otros organismos silíceos.

Algunos seres vivos, especialmente diatomeas, radiolarios y esponjas, tienen la facultad de extraer la sílice en disolución de las aguas para integrarla en sus estructuras orgánicas, esqueletos o espículas e, incluso, sustraer sílice de minerales silicatados, como la caolinita. La sílice que sintetizan estos organismos forma complejos organosilíceos que impiden su redisolución, ya que el medio está generalmente subsaturado en sílice, pero a la muerte del organismo se descompone la materia orgánica y la sílice queda liberada. Las formaciones de rocas silíceas con origen orgánico están cementadas por sílice que puede proceder de la disolución sin o postdepósito de las mismas partículas orgánicas, o de la precipitación inorgánica

directa. Esta cementación puede desarrollarse tanto en el momento de la formación del sedimento, como durante los procesos diagenéticos, por metasomatismo de un primitivo cemento calcáreo. Sin embargo, aunque este mecanismo de precipitación de sílice es común en muchos ambientes marinos y no marinos, las condiciones continentales del medio y las características áridas del mismo lo invalidan como posible proceso generador de los nódulos observados en Calatayud.

Los nódulos de sílex que se presentan en la cuenca de Calatayud (figura 5) aparecen sobre todo en rocas carbonatadas pero también los podemos encontrar en algunos de los niveles que alternan con evaporitas y que se disponen en transición lateral. A veces se concentran en algunos estratos concretos, pudiendo coalescer y formar capas más o menos continuas. La sílice de precipitación primaria, que en este caso sólo podemos interpretar como de origen inorgánico, debe evolucionar con el enterramiento de forma análoga a como lo hace el resto de minerales del sedimento.



Figura 5: Nódulos de sílex en carbonatos (izda) y en la zona de transición con yesos (dcha).

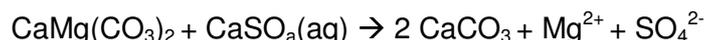
Las transformaciones que puede sufrir la sílice después de la precipitación son:

Sílice no ordenada → *crystalita* y/o *tridimita* → *cuarzo (calcedonia)* → *cuarzo granular*

Tras el enterramiento, las formas opalinas reaccionarán ante las nuevas condiciones del medio expulsando el agua integrada o adsorbida en su estructura transformándose en cristobalita y posteriormente en cuarzo. La cantidad de cuarzo presente aumenta progresivamente en función del paso del tiempo y sobre todo de la temperatura. Las evidencias texturales sugieren que estos nódulos se formaron por procesos de reemplazamiento y/o procesos de cementación de la sílice en las cavidades de las rocas, por lo que estos depósitos de sílex son de origen diagenético.

En las rocas carbonatadas de la zona de estudio, los procesos de reemplazamiento más evidentes son la desdolomitización y la silicificación. El reemplazamiento de dolomita por calcita es muy común en secuencias evaporíticas de medios marinos y continentales.

La mayoría de los procesos de desdolomitización que se dan en la Cuenca de Calatayud son epidiagenéticos y se producen por la reacción de dolomita con fluidos enriquecidos en calcio probablemente derivados de la disolución de yesos dando como productos: carbonato cálcico, sulfato y magnesio (Sanz-Rubio *et al.*, 1999). La disolución del yeso contribuye al proceso de dedolomitización dando un importante suministro de calcio, que mantiene una baja relación Mg/Ca en la solución. Bajo estas condiciones la dolomita es inestable y precipita calcita por el efecto del ión común manteniendo el equilibrio. La reacción química de la disolución de la dolomita ha sido propuesta por muchos autores y está relacionada directamente con la formación de epsomita.



Estos procesos de desdolomitización acompañados de la formación de epsomita ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) en las secuencias evaporíticas de la Cuenca de Calatayud han sido contrastados por análisis petrográficos y geoquímicos (Sánchez-Moral *et al.*, 1993).

Sin embargo, en la zona del Cristo de Ribota, aunque las calizas pertenecientes al segundo tramo pasan lateralmente a formaciones yesíferas, los procesos de desdolomitización no involucran fases sulfatadas existentes *in situ*, sino que se producen por la alteración de los cristales de dolomita. La calcita puede reemplazar total o parcialmente a la dolomita, ya sea en forma de cristales individuales o como agregados. A veces la dolomita no se calcifica, sino que se lixivia dejando una porosidad en la que posteriormente se cementa la calcita o la sílice. El desarrollo de esa porosidad indica unas condiciones químicas desfavorables para la estabilización de la dolomita y favorables para la precipitación de calcita (Nockolds, *et al.*, 1978).

La silicificación de las rocas carbonatadas se observa perfectamente en las láminas delgadas de las muestras de estudio (figura 6). Se produce por la sustitución de los principales minerales de carbonato por minerales de la sílice. Cuando este proceso es volumétricamente significativo se generan rocas silíceas formando nódulos, capas o capas lenticulares y otras acumulaciones irregulares. Generalmente implica un reemplazamiento pseudomórfico ya que la tasa volumétrica de precipitación de la sílice es igual a la velocidad de disolución de la calcita (Bustillo, 2010).



Figura 6: Frente de reemplazamiento de la sílice por carbonato. Imagen de microscopio de luz transmitida en nicoles cruzados.

Las cavidades presentes en las rocas estudiadas, evidencian una importante actividad kárstica y han servido de conducto para el fluido saturado en sílice,

depositándose parte de ella por procesos de cementación (cuando las condiciones de pH fuesen favorables). El tipo de karstificación observable en la zona se atribuye a un karts claramente epigenético, generado por la descarga de aguas subterráneas cuando se produce su desconfinamiento, dando lugar a un sistema de flujos locales. La morfología de las cavidades kársticas corresponde al modelo *spongework*, según Palmer (2011), figura 7, que se caracteriza por un predominio de disolución a favor de la porosidad intergranular.

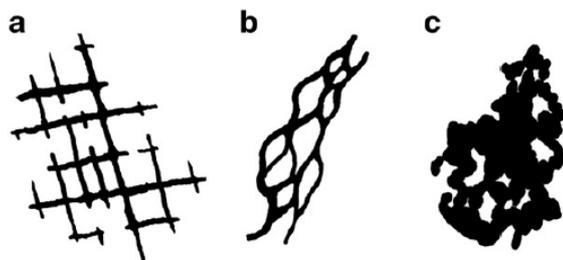


Figura 7: Patrones de las cavidades según Palmer (2011): (a) network; (b) anastomotic; (c) spongework.

6.4. DESCRIPCIÓN DEL SÍLEX

El trabajo de campo permite diferenciar dos tipologías en los niveles de sílex



(figura 8) con características morfológicas muy diferentes; mientras que el nivel inferior (sílex del nivel 2) presenta nódulos dispersos de tamaño centimétrico a decimétrico, los depósitos de sílex del nivel 3 aparecen como grandes nódulos anastomosados, hasta llegar a constituir grandes lentejones e, incluso bancos continuos de sílex



Figura 8: a) nivel de sílex del tramo superior y b) nivel de sílex del tramo inferior.

El primer nivel silicificado se localiza en el tramo dos. Tanto en la zona intermedia del tramo representado en la columna, entre las capas de caliza margosa, como en los niveles intercalados con yesos hacia los que cambia lateralmente. Se presenta en forma de nódulos de sílex de tamaño centimétrico a decimétrico, con morfología plana, aunque muchos de ellos poseen además digitaciones con el encajante y engloban parte del mismo, lo que implica un mecanismo de crecimiento hacia el

exterior. La tonalidad del sílex varía desde colores blanquecinos hasta tonalidades marrones e incluso azuladas y poseen brillo vítreo algo resinoso.

Petrográficamente, los sílex del tramo dos están constituidos principalmente por calcedonia, distinguiéndose las variedades de calcedonita, cuarcina e, incluso, lutecita. En menor proporción, se reconocen contenidos variables de cuarzo criptocristalino y cuarzo microcristalino. Además, se pueden identificar relictos de la existencia de ópalo, que ha sido reemplazado por las variedades de calcedonia y cuarzo.

Los depósitos de sílex del segundo tipo se emplazan hacia la parte superior del tramo tres, llegando a constituir niveles pseudoestratiformes de potencia métrica y con una extensión de varios cientos de metros. Además de este episodio silíceo, a lo largo del tramo se observan otros procesos de silicificación, situados en la zona media, consistentes en pequeños nódulos de sílice de tamaño centimétrico junto con carbonatos parcialmente silicificados. Los nódulos tienen estructura lenticular y son de color marronáceo, mientras que los carbonatos silicificados sólo se identifican en campo por una mayor resistencia a la fractura de la que normalmente suele tener una roca calcárea.

En este tramo se dan las mismas variedades de cuarzo que en el tramo anterior, modificando exclusivamente las proporciones relativas de unos y otros componentes.

La sílice existente se presenta reemplazando a carbonatos, además de rellenando y/o cementando poros (figura 9).

La calcedonita se encuentra tanto como material de reemplazamiento de calcita y/o dolomita como cementando poros. Sin embargo, tanto la cuarcina como la lutecita, sólo las encontramos en situaciones de reemplazamiento.

La estructura interna de los nódulos sílexíticos mantiene pautas comunes (Folk y Pittman, 1971, Milliken, 1979), con secuencias de texturas recurrentes que, ordenadas de borde a centro del nódulo, evoluciona desde variedades fibrosas del cuarzo, en forma de esferulitos de calcedonita, cuarcina o lutecita, hacia un mosaico de cuarzo en forma de megacuarzo en la zona central de los nódulos.

En las zonas con cementación de sílice de los niveles silicificados es frecuente que sólo existan esferulitos de calcedonia, estando ausente el mosaico de megacuarzo.

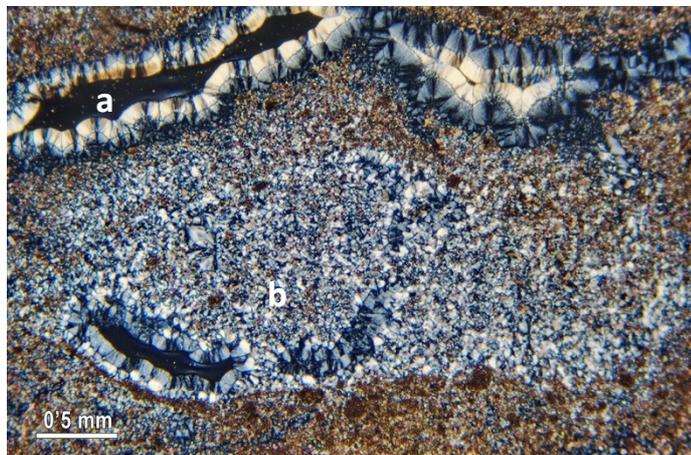


Figura 9: Imagen de microscopio de luz transmitida en nicols cruzados.

- a) cementación de sílice en las cavidades kársticas.
- b) reemplazando carbonatos.

La presencia de las variedades de cuarcina y lutcita, presenta una problemática esencial, debida a su clara relación genética con ambientes sulfatados que se atribuye a estas variedades de la sílice (Milliken, 1979,).

Teniendo en cuenta que el ambiente sedimentológico de los materiales en los que se encuentran los episodios síliceos es el de un lago carbonatado, sin presencia o evidencias de la existencia de sulfatos, se establece una clara contradicción entre la presencia de estos materiales y el entorno genético. Según Folk y Pittman (1971), la presencia de estas variedades de cuarzo no es privativa de la presencia de un entorno sulfatado, sino que se podría justificar según la tasa de concentración de sílice y el pH presente en el medio. Así, con unas condiciones muy altas de concentración de sílice, se genera el ópalo A, variedad común en todo tipo de medios, desde básicos hasta ácidos, independientemente del pH; en cambio, las variedades fibrosas se generan a unas tasas de sobresaturación menores. En ellas se aprecia una influencia muy grande del pH. Con concentraciones elevadas de sílice y a pH altos, se produce una alta tasa de formación de fibras de calcedonia, la sílice precipita en forma de tetraedros aislados, que se depositan sobre la superficie del cristal con su eje c paralelo a la elongación de las fibras del cristal. Así se formarían las variedades largo-lento de la calcedonia, cuarcina y lutcita.

Sin embargo, con una misma concentración de sílice a unos valores de pH bajos, la sílice se insolubiliza más rápidamente y tiende a polimerizar y, como consecuencia, a depositarse rápidamente sobre la superficie del cristal: en este caso, lo hace con su eje c perpendicular a la dirección de las fibras del mismo, dando así una menor densidad de nodos de la red en la dirección del eje c, formándose la variedad largo-rápido de la calcedonia, la calcedonita.

La influencia del pH en la formación de las cadenas de sílice, los siloxanos, o de los tetraedros aislados, viene determinada por la tasa de disociación de la sílice. A partir de un pH superior a 9, el ácido silícico, H_4SiO_4 , se disocia y pasa a la forma $H_3SiO_4^-$ y para pH mayor que 12 obtendríamos $HSiO_4^{3-}$. El anión $HSiO_4^{3-}$ tiene una mayor facilidad para formar cadenas de polímeros debido a sus radicales libres. En cambio los aniones $H_2SiO_4^{2-}$ y $H_3SiO_4^-$, tienen una mayor tendencia a permanecer en solución o precipitar a modo de tetraedros aislados.

Esto podría explicar la formación de cuarcina, lutcita y calcedonita en función del pH existente en el medio. Así, se justificaría la presencia de calcedonita en los medios más alcalinos mientras que lutcita y cuarcina lo harían en medios relativamente más neutros.

Con estos datos, una de las hipótesis para la existencia de estas variedades de calcedonia en nuestra zona de estudio se debería simplemente a un cambio en el pH en el medio.

Por el contrario, la calcedonita es la textura típica fibrosa que se origina en las sustituciones en ambiente calcáreo, lo que nos indica que para su formación influyen otros factores además del bajo pH o de la presencia de CO_3^{2-} (Folk y Pitman 1971), cuando las concentraciones de sílice son tan altas que precipita la forma fibrosa más rápida; aunque también podría producirse por un proceso de envejecimiento de la

sílice opalina de reemplazamiento que recristaliza a calcedonia, en un proceso en ausencia de sulfatos con una morfología de elongación negativo de tipo calcedonita.

Según Folk y Pittman (1971), la cuarcina exige menor concentración silíceas y menor velocidad de precipitación que la calcedonita por lo que es normal que se produzca en los primeros momentos del ataque durante la recristalización, donde hay una menor velocidad de crecimiento. Sin embargo para Milliken, (1979) la presencia de cuarcina no depende de la concentración silícea y solo indica la presencia de sulfato en el medio.

La lutecita es una variedad de sílice muy poco frecuente, se asocia exclusivamente a la presencia de sulfatos, interpretándose como una textura de sustitución.

En nuestro caso, en el nivel inferior tenemos tanto cuarcina como calcedonita, que implica procesos de reemplazamiento y de cementación. El proceso de cementación es exclusivo de la calcedonita, mientras que el de reemplazamiento genera texturas más variadas, tanto de calcedonita como de cuarcina y lutecita.

En cambio, en el nivel superior además de la presencia de las variedades de la calcedonia, reemplazando y rellenando poros, también tenemos cuarzo equidimensional de textura cripto y microcristalina, que nos indican estadios más avanzados en el proceso de evolución de las facies silíceas.

6.5. MODELO GENÉTICO

Las evidencias texturales que se muestran en los niveles silíceos de la Cuenca de Calatayud sugieren que se formaron por procesos de reemplazamiento y/o procesos de cementación de la sílice en las cavidades de las rocas, lo que evidencia un origen diagenético. Además, la potencia de estos niveles y las características propias de la cuenca, descartan cualquiera de los posibles modelos sedimentológicos explicados en el apartado de origen de los depósitos silíceos, que solo serían capaces de generar diseminaciones dispersas de sílice dentro de los materiales.

En cualquier ambiente sedimentario, la sílice diseminada en los sedimentos puede disolverse y ser reprecipitada de nuevo (proceso controlado por la temperatura y el pH), proceder de la meteorización de minerales previos y de las transformaciones diagenéticas de minerales de la arcilla e incluso, ser aportada por aguas subterráneas o superficiales.

Para que se produzca la precipitación de la sílice, además de una temperatura baja y un pH inferior a 9, debe existir gran cantidad de agua sobresaturada en ella, así como una alta permeabilidad. En la zona de estudio, como ya se ha explicado a lo largo del trabajo, los procesos kársticos forman unos conductos favorables para la circulación de fluidos sobresaturados en sílice. El problema surge a la hora de explicar la procedencia de esos fluidos.

El hecho de que en la Cuenca de Calatayud, tanto las calizas que se corresponden con zonas periféricas del lago formadas en épocas de menor tasa de evaporación, como los asociados a yesos de las zonas centrales del lago precipitados en épocas más evaporíticas y restringidas, presenten capas y nódulos de sílex se debe a que, o bien el origen de la sílice es diagenético y es debido a flujos episódicos de aguas cargadas en sílice procedente de la meteorización de otros materiales, o tiene un origen termal y se corresponde a episodios de importantes aportes de sílice de origen hidrotermal.

Considerando la única posibilidad de un origen diagenético, hay que plantear si la sílice precipita durante la diagénesis temprana o durante la epidiagénesis. Seguramente se trate de la segunda opción ya que el sílex aparece tanto disperso en los sedimentos, como concentrado en niveles locales. Si bien es verdad que la materia orgánica puede influir en los procesos de silicificación mediante su descomposición (que causa una disminución del pH y subsiguientemente, la insolubilización de la sílice disuelta), para considerar la opción de una diagénesis temprana, debería existir gran cantidad de materia orgánica que generase espacios por contracción diferencial donde precipitaría la sílice, proceso que no se observa en la zona ni es compatible con el esquema sedimentológico que se le atribuye.

Si, por otro lado, se considera un origen termal correspondiente a episodios de aportes excepcionales por termalismo, actualmente existen indicios significativos que validarían esta opción, como es el caso de Paracuellos del Jiloca, donde hay una fuente de aguas termales (situada a 2km de Calatayud); este ambiente termal, permite suponer que en el Mioceno existiese unas condiciones similares que podrían dar lugar a los fluidos que circularían por las cavidades kársticas, generando los depósitos sílexíticos. El agua termal rica en carbonato cálcico pudo circular dentro de la cuenca por zonas con pH superior a 9, donde precipitaría la calcita y disolvería materiales silíceos, saturándose en sílice. En la zona del Cristo de Ribota, como ya se ha explicado, ocasionales descensos del pH a valores inferiores a 9, junto a un posible descenso de la temperatura del agua en su ascenso, permitiría precipitar a la sílice en solución.

En las cavidades kársticas aparecen tanto cristales de carbonato cálcico (calcita o aragonito) como de distintas variedades de la sílice. Cuando no hay episodios de aportes silíceos, el agua se sobresatura en carbonato cálcico y precipita en las cavidades kársticas la calcita o el aragonito. Sin embargo, cuando sí que se producen los episodios, es el sílex el que precipita en las cavidades. Esto indica que el origen de la sílice no puede ser sedimentológico, porque el karst se produce durante la diagénesis y la sílice precipita después.

Todo lo anteriormente expuesto permite deducir que los flujos de sílice que circularon por la cuenca, debieron ser episódicos y dieron lugar a procesos repetitivos de silicificación epidiagenética tardía. Los niveles de sílex del tramo superior tienen potencias métricas y se pueden seguir longitudinalmente cientos de metros. A la hora de explicar la cantidad de fluido que debió circular necesariamente por esa zona para depositar dichos niveles, se puede plantear un sencillo cálculo matemático suponiendo que el nivel de sílex se asemeja a la forma geométrica de un cilindro de 200 m de diámetro y un metro de altura.

El volumen de sílice que contendría el cilindro vendría dado por la fórmula $\pi \cdot r^2 \cdot h$ (volumen de un cilindro) obteniéndose un resultado de aproximadamente $3 \times 10^{10} \text{ cm}^3$ de sílice. Si multiplicamos ese volumen por la densidad del cuarzo ($2,65 \text{ g/cm}^3$) obtenemos una masa de sílice de aproximadamente $7,95 \times 10^{10} \text{ g}$. Partiendo de la base de que un fluido diagenético, puede precipitar en torno a 150 ppm de sílice en condiciones ideales, bien sea por descenso de la temperatura o del pH, serían necesaria la circulación a través del sedimento de 5×10^{11} litros de fluido para generar los depósitos de sílex del tramo superior, volúmenes que son 5 órdenes de magnitud superiores a los involucrados normalmente en los flujos diagenéticos compactacionales Bjørlykke (1992).

Como los fluidos diagenéticos no pueden, por sí solos, generar ese tamaño de depósitos de sílice, es probable que los nódulos de sílex de la Cuenca de Calatayud tuviesen un origen epidiagénico asociado también a los procesos termales cercanos, que afectarían a las zonas más porosas y que aportarían la cantidad de fluido enriquecido en sílice necesario para generar los depósitos característicos de esta cuenca.

7. CONCLUSIONS

The study of silex levels in Calatayud Basin allow to infer the origin of the silica that generated them and establish a hypothesis about their genetic model.

The silex nodules of the Calatayud Basin appear predominantly in carbonate rocks and sometimes they are concentrated along the strata and can coalesce forming more or less continuous layers.

The silex levels fit in micritics and microsparitics limestone-dolostone, in lacustrine facies, which have suffered several diagenetic processes, being the most extensive of them: bacterial bioturbation, dedolomitization and karstification. To these processes, it is necessary to add up the most late of the processes, silicification, objet of this study.

Dedolomitization and silicification are replacement processes. In sequences of evaporate marine and continental environments dolomite replacement by calcite is a very common process, however, in *Cristo de Ribota* area, dedolomitization processes don't involucre sulfates phases, nevertheless they are produced by imbalance in the dolomite crystals when they are in contact witch meteoric solutions.

The carbonate rocks silicification is observed in petrographic study. When this process is volumetrically significant, it generates siliceous rocks giving rise to the silex nodules and layers.

The textural evidences suggest that these nodules were formed by silica cementation and replacement processes in the rocks cavities, which indicates a diagenetic origin.

The cavities present in rocks, show an epidiagenetic karstic activity, which led the circulation of silica-saturated fluids, depositing part of the silica in those cavities by cementing processes. Not all the karts cavities contain silica, but it is located in pseudostratiform bands, which indicates that the silica flows that circulated in the basin, must have been episodic.

The two silex levels found in the area, present very different morphological characteristics. The lower level consists of dispersed nodules with a centimeter to decimeter size, while the silex of the upper level appear like large nodules and it can get to build continuous silica banks. Petrographically both levels are composed by chalcedony, quartz and microcrystalline quartz. The only difference between them is the relative proportions of each components.

For the silica precipitation, not only the low temperature and a less than 9 pH are necessary, but also there must exist a lot of silica-supersaturated water, as well as a high permeability. In one hand, considering a diagenetic origin, the silex appears dispersed in the sediments and concentrated at local levels, so it would be better to talk of a late diagenesis (epidiagenesis). On the other hand, also it is possible to consider a thermal origin, corresponding with exceptional episodes of thermal fluids.

The silex levels of the upper stretch, have metric thickness and they can continue hundreds of meters longitudinally. As the diagenetic fluids cannot, by

themselves, produce this size of silica deposits, it is probable that silex nodules of the Calatayud Basin would have an epidiagenetic origin also associated with the nearby thermal processes, which would affect to the most porous areas and they would provide the amount of enriched silica fluid required to generate the characteristic deposits of this basin.

8. BIBLIOGRAFÍA

- Bjørlykke, K. (1992): Pore-water flow and mass transfer of solids in solution in sedimentary basins. In: Parker, A. And Sellwood, B.W. (Eds): *Quantitative Diagenesis: Recent Developments and Applications to Reservoir Geology*. NATO ASI Series, Serie C, Vol. 453: 189-221.
- Bustillo, M.A. (2010): Ch. 3: Silicification of continental carbonates. In: *Carbonates in Continental Settings: Geochemistry, Diagenesis and Applications* (Alonso-Zarza, A. M. and Tanner, L.H., Eds.) Developments in Sedimentology, volume 62. Elsevier. Oxford: 153-174.
- Colinvaux, P.A. and Goodman, D. (1971): Recent Silica Gel from Saline Lake in Galapagos Islands: ABSTRACT. *AAPG Bulletin*, 55-2, 333-334
- Eugster, H.P. (1967): Hydrous sodium silicates from lake Magadi, Kenya. Precursors of bedded chert. *Science*, 157: 1177-1180.
- Eugster, HP. (1969): Inorganic bedded cherts from the Magadii área, Kenia. *Contr. Min. Petrol.*, 22: 1-31.
- Eugster, H.P. (1980): Lake Magadii, Kenia and its precursors. In: A, Nissembaum (edit.) *Hypersaline brines and evaporitic environments*. Elsevier, Dev, in Sed. 2B: 195-232.
- Folk, L. y Pittman, S. (1971): Length-slow Chalcedony: A New Testament for Vanished Evaporites. *Journal of Sedimentary Petrology*, Vol 41: 1045-1058.
- Hernández Samaniego, A., Aragonés, E., Ramirez del Pozo, J. y Aguilar, M.J. (1978): *Mapa Geológico de España E. 1:50000. Serie MAGNA, Hoja 409, Calatayud*. I.G.M.E. Servicio de Publicaciones, Ministerio de Industria y Energía, Madrid, 44 pp y 1 mapa.
- Joven, R.B. (1997): Rasgos edáficos en la periferia del lago terciario central de la Cuenca de Calatayud. *Rev. Academia de Ciencias*. Zaragoza, 52: 175-177.
- Milliken, K. (1979): The silicified evaporite síndrome-two aspects of silicification history of former evaporite nodules from southern Kentucky and northern Tennessee. *Journal of Sedimentary Petrology*, Vol. 49: 245-256.
- Nockolds, S.R., O'B Knox, R.W., Chinner, G.A.(1978): *Petrology for students*. Cambridge University, London: 289 pp.
- Ortí, F. y Rosell, L. (1998): Unidades evaporíticas de la Cuenca de Calatayud (Mioceno Inferior-Medio, Zaragoza). *Geogaceta*, 23: 111-113.
- Palmer A.N. (2011): Distinction between epigenic and hypogenic maze caves. *Geomorphology*, 134: 9-22.

Peterson, M.M.A. y Von der Broch, C.C. (1965): Chert modern inorganic deposition un carbonate-precipitating locality. *Science*, 149: 1501-1503.

Sánchez-Moral, S., Hoyos, M., Ordóñez, S., García del Cura, M. A., & Cañaveras, J. C. (1993). Génesis de epsomita infiltracional por dedolomitización en ambiente sulfatado árido: eflorescencias en la Unidad Inferior evaporítica de la Cuenca de Calatayud. In *V Congreso de Geoquímica de España, Soria*, 24-29.

Sanz-Rubio, E. (1999): *Análisis de los sistemas deposicionales carbonáticos y evaporíticos del Neógeno de la Cuenca de Calatayud*. Madrid, Tesis doctoral: inédita, 580 pp.

Sanz-Rubio, E., Sánchez-Moral, S., Cañaveras, J.C., Abdul-Aziz, H., Calvo, J.P., Cuezva, S., Mazo, A.V., Rouchy, J.M., Sesé, C., y Van Dam, J. (2003): Síntesis de la cronoestratigrafía y evolución sedimentaria de los sistemas lacustres evaporíticos y carbonatados neógenos de la cuenca de Calatayud-Moltanbán. *Estudios Geol.*, 59: 83-105.