

Características diferenciales e interpretación genética de ópalos constituidos en sedimentos biosilíceos y ópalos inorgánicos (Esquivias, Cuenca de Madrid)

Por M.^a A. BUSTILLO (1) y M. BUSTILLO (2)

RESUMEN

En los últimos años, diversos autores han citado la existencia de rocas silíceas de origen orgánico (diatomitas, s.l.) en las proximidades de Esquivias (Toledo, Cuenca de Madrid). En esta zona, dichos materiales se encuentran acompañados también por otros niveles de rocas silíceas de origen inorgánico. Los objetivos del presente trabajo se centran en el estudio comparativo, desde un punto de vista petrológico y geoquímico, de ambos tipos de rocas silíceas, con el fin de establecer su caracterización, así como las posibles diferencias en función de su génesis, origen de la sílice y ambiente de constitución.

La columna estratigráfica estudiada presenta tres tipos de niveles opalinos, cada uno de ellos con una génesis diferente de acuerdo con sus características petrológicas y geoquímicas. El nivel inferior se forma por silicificación de una calcreta, siendo la fuente de la sílice externa al ámbito de constitución. La génesis del nivel intermedio es problemática, dada la compleja mineralogía del ámbito de constitución, estando la fuente de la sílice probablemente relacionada con la neoformación y/o desestabilización de minerales de la arcilla. El nivel opalino superior, incluido en sedimentos biosilíceos, se produce por envejecimiento de los organismos silíceos y cementación por sílice. En los sedimentos biosilíceos, los elementos traza se concentran, en general, en las fracciones carbonáticas y/o arcillosas, no estando presentes en los microfósiles silíceos.

Por último, la evolución de los elementos traza en el proceso de silicificación es semejante en los tres tipos de ópalos estudiados, observándose una disminución de los contenidos en Sr, Zr, Rb y Zn al aumentar el índice de sílice libre definido en este trabajo (I_{sl}). A su vez, el estudio de las relaciones CaO/MgO y CaO/Al₂O₃ pone de manifiesto una posible selectividad en dicho proceso, sustituyéndose preferentemente las fases carbonáticas y posteriormente las arcillas.

ABSTRACT

In the past few years, different authors have mentioned the existence of organic siliceous rock (diatomite s.l.) near Esquivias (Toledo, Madrid Basin) in the Upper Miocene. These materials are also joined by other siliceous rocks of inorganic origin. The aim of the present work is to compare from a petrological and geochemical point of view both types of siliceous rocks, in order to establish its genesis, the silica source and environments of formation.

The opals crops out in three stratigraphy levels. The lower level is formed by silicification of a calcrete, being the silica source outward the environment of formation. The origin of the intermediate level is problematic because the complex mineralogy of its environment of formation. The source of silica is probably related to neoformation and/or transformation of clay minerals. The upper level, included in biosiliceous sediments, is formed by ageing of siliceous organisms and silica cementation. In biosiliceous sediments, the trace elements are concentrated, in general, in carbonate and/or clay fractions and they are not present in siliceous tests.

Finally, the trace element trend in silicification process is similar in the three types of opals. Sr, Zr, Rb and Zn contents decrease as the silica index (I_{sl}), defined in this work, increase. In his turn, CaO/MgO and CaO/Al₂O₃ rations indicate a probable selectivity in silicification process. So, silicification replaces firstly the carbonate minerals and later the clay ones.

(1) Dpto. de Geología. Museo Nacional de Ciencias Naturales. José Gutiérrez Abascal, 2. 28006 Madrid.

(2) Dpto. de Petrología y Geoquímica. Facultad de Geológicas. Universidad Complutense. 28040 Madrid.

INTRODUCCION Y ENCUADRE GEOLOGICO

En los sedimentos miocenos continentales de la Cuenca del Tajo aparecen diferentes tipos de rocas silíceas de origen inorgánico (BUSTILLO, 1976). En los últimos años (BUSTILLO, 1984; POZO et al., 1985; BUSTILLO y BUSTILLO, 1987) ha sido citada también la presencia de sedimentos biosilíceos (diatomitas s.l.), principalmente en las proximidades de Esquivias (Toledo). Es en esta zona donde se localiza el presente trabajo, en el que se realiza un estudio petrológico y geoquímico de diferentes niveles opalinos y sus rocas encajantes. En los materiales estudiados se incluyen tanto rocas silíceas orgánicas como inorgánicas, siendo los objetivos el establecimiento de las posibles diferencias entre los niveles opalinos en función de su génesis (silicificación y/o envejecimiento), fuente de la sílice (disolución de microfósiles o inorgánica) y ambiente de constitución.

Estos materiales se encuentran incluidos en las denominadas facies de transición (RIBA, 1957) (Unidad Intermedia, según ORDÓÑEZ et al., 1981). Esta Unidad, junto con la Inferior y la Superior, constituyen las tres grandes megasecuencias sedimentarias en que se divide el Mioceno de la Cuenca del Tajo. La edad de la Unidad Intermedia en esta zona se atribuye al Mioceno Medio (Aragoniense) (CALVO et al., 1984).

Estos autores sugieren que la Unidad se apoya en disconformidad sobre los materiales de la Unidad infrayacente, discontinuidad que se manifiesta por la existencia de un paleorrelieve con desarrollo de formas exokársticas (HOYOS et al., 1985), mientras que el límite superior de la Unidad no se encuentra representado en la zona estudiada, si admitimos como tal la discordancia erosiva correspondiente a la red fluvial intramiocena (CAPOTE y CARRO, 1986).

CALVO et al. (1984) reconocen dos conjuntos sedimentarios y las series estudiadas se encontrarían en el conjunto superior caracterizado por secuencias lutíticas-carbonáticas, siendo rasgos diferenciadores la presencia de silicificación y arcillas de neoformación. De acuerdo con GALÁN y CASTILLO (1984) estas arcillas de neoformación, se formaron en zonas distales de abanicos aluviales o en zonas lacustres perennes.

En relación a los aspectos paleogeográficos, CALVO et al. (1984) afirman que el depósito de la Unidad Intermedia en este área se inicia con el relleno de depresiones dentro de un paleorrelieve, conduciendo la colmatación paulatina a la instalación de amplias zonas llanas en que se disponen lagunas y charcas muy someras, con desecación parcial o total en condiciones áridas. Por último, una tendencia a clima más húmedo produciría un aumento de la extensión de las zonas encharcadas, con una mayor profundidad de la lámina de agua y un endulzamiento de ésta.

COLUMNA LITOLOGICA

La secuencia completa se sitúa al norte de Esquivias, considerada para el estudio de los niveles opalinos (40° 7' 6", 3° 44' 10") tiene una potencia de 6.80 m. (fig. 1). Descansa dicha secuencia sobre un sustrato de arcillas masivas verdes-grisáceas, con nódulos pequeños de arcillas blancas, presentando una pequeña proporción de terrígenos de cuarzo de tamaño arena fina y aleurita. Los tra-

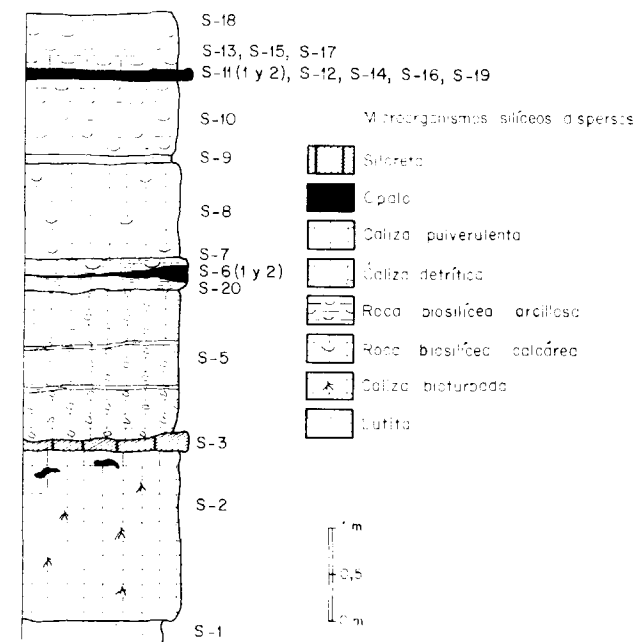


Figura 1.—Columna litológica.

mos diferenciados y sobre los que se ha realizado el estudio petrológico y geoquímico son los siguientes:

Tramo I: 1-1.80 m. de caliza masiva ligera con porosidad de raíces y nódulos milimétricos de arcillas verdes. A techo presenta facies brechoide y comienzan a existir nódulos opalinos.

Tramo II: 2-20 cm. de silcreta opalina. Presenta estructura brechoide, observándose en los «clastos» microestructura globular. A veces se diferencian relictos calcáreos de la roca caja.

Tramo III: 1.50-1.80 m. Nivel calcáreo complejo de aspecto conglomerático formado por cantos calcáreos, silíceos, arcillosos y terrígenos finos de cuarzo. Se diferencian niveles arcillosos de hasta 4 cm. de potencia, que localmente se enriquecen en ópalo. La parte inferior es muy caótica y tiene una estructura parecida a la de la silcreta. A techo se observan fragmentos de vertebrados.

Tramo IV: 30 cm. de lutitas grises, finalmente laminadas, localmente con zonas opalinas que también presentan estructura laminada. El tránsito ópalo-lutita es gradual y el espesor del ópalo varía entre 1 y 20 cm.

Dentro de este conjunto hay láminas de tonalidades blancas que corresponden a pequeñas intercalaciones de sedimentos biosilíceos. En el plano de las láminas se hace evidente la presencia de ostrácodos, opérculos de gasterópodos e impresiones vegetales. Lateralmente pasan a tramos más calcáreos de granulometría más gruesa (aleurita), y en el que se observan pequeños ripples.

Tramo V: 1 m. de caliza blanca masiva pulverulenta.

Tramo VI: 10 cm. de arcillas grises laminadas con restos de microvertebrados, y en el que se diferencian nódulos milimétricos blancos de naturaleza también arcillosa.

Tramo VII: 90 cm. de sedimentos biosilíceos arcillosos masivos.

Tramo VIII: 2-10 cm. de ópalo marrón o negro con bandas blancas. Se observa estructura laminada y frecuentes restos de gasterópodos y ostrácodos.

Tramo IX: 60 cm. visibles de sedimentos biosilíceos calcáreos laminados.

Además de esta secuencia, cuyas muestras han sido situadas en la columna, el estudio se ha completado en puntos cercanos, con muestras del nivel opalino superior (serie CNS), y con muestras del nivel inferior o silcreta (serie ES) (3° 45' 00", 40° 6' 45").

TIPOS DE NIVELES OPALINOS

El estudio de las características petrológicas y mineralógicas ha determinado la existencia de tres tipos de niveles opalinos en función de su génesis y ámbito de constitución, que vamos a definir y caracterizar planteando a la vez su problemática.

1) Silcreta opalina

Corresponde al nivel opalino inferior que se localiza sobre una caliza micrítica con textura grumelar («pelmicritas») e intraclastos. La ausencia de laminación, la microfacies mencionada, las huellas de raíces y la brechificación a techo, indica que se trata de una caliza muy somera con brechificación palustre (FREYDET y PLAZIAT, 1982).

El nivel opalino se produce por reemplazamiento de la caliza. Presenta «F fabric» (SUMMERFIELD, 1983a), porque se advierten granos de cuarzo y minoritariamente feldespato, flotando entre la matriz opalina. Localmente puede observarse «intraclastos» de silcretas anteriores («C Fabric», SUMMERFIELD, 1983a). Tiene la matriz textura globular (fig. 2).

En DRX se detecta ópalo C-T y paligorskita existiendo proporciones pequeñas y variables de calcita y cuarzo. La calcita proviene de las zonas de caliza sin reemplazar, y el cuarzo mayormente es terrígeno, pues no existen casi cementaciones de cuarzo, ni cuarzo de envejecimiento. Por el tipo de sedimentos asociados y su posición en la columna litológica habría que definirla como silcreta de clima árido (SUMMERFIELD, 1983b), lo que plantea el problema de explicar su estructura globular, ya que según el autor anteriormente citado ésta sólo se da en perfiles de alteración de clima

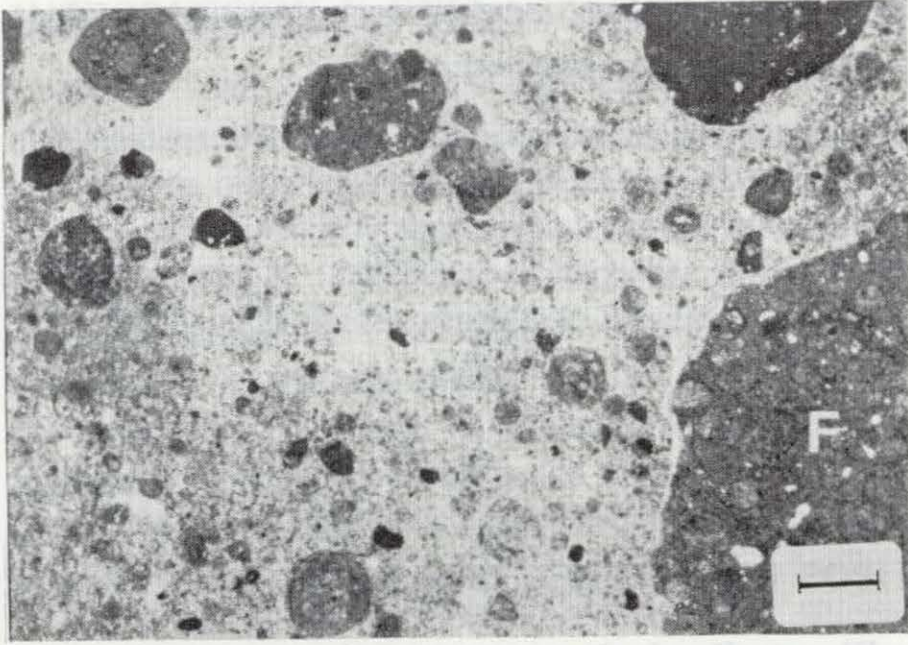


Figura 2.—Silcreta. Textura globular, incluyendo fragmentos de silcretas anteriores (F). N // . La escala equivale a 500 μ .

húmedo. Esta estructura, sin embargo, puede explicarse como heredada por silicificación de la textura pisolítica de una calcreta. En este sentido, POZO et al. (1985) determinan en columnas próximas a ésta y correlacionables, la existencia de un nivel duro con textura pisolítica que podría considerarse como la calcreta precursora. SMALE (1983) afirma que la asociación calcreta-silcreta es frecuente en áreas de poco drenaje.

BUSTILLO y BUSTILLO (1987) consideran que en los casos en que la textura globular es heredada de una calcreta, es difícil determinar si el proceso de silicificación fue vadoso o freático.

El mineral silíceo predominante es el ópalo C-T no detectándose ni sílice amorfa, ni cuarzo de neoformación. La ausencia de cuarzo implica que no hay transformaciones de las fases opalinas, lo que indica una baja percolación (THIRY y MILLOT, 1987). Las relaciones entre la paligorskita y el ópalo C-T son difíciles de establecer. Según MEYER y PENA DOS REIS (1985) las silcretas donde se da la asociación sílice-paligorskita son la expresión de procesos repetitivos que actúan en ambientes locales pantanosos donde las condiciones químicas cambian rápidamente debido a las fluctuaciones de la tabla de agua. La paligorskita se produciría durante la estación seca cuando las soluciones se concentran. La sílice puesta en solución durante los períodos de alto PH, precipita cuando el agua se diluye.

2) Nivel nodular opalino en lutitas

La roca caja varía lateralmente, por lo que los sucesivos muestreos dan características litológicas muy diferentes. Los carbonatos son aportados bien por los caparazones de fósiles (gasterópodos y ostrácodos) o bien por componentes terrígenos finos. Los minerales de la arcilla mayoritarios son paligorskita, esmectita y sepiolita. Como componentes siliciclásticos se detectan pequeñas proporciones de cuarzo y muy minoritariamente teldespato. Un dato interesante a analizar es la presencia de ópalo C-T disperso, en cantidades a veces significativas (hasta un 30%). Ello indica que en el ámbito de constitución ya existe ópalo C-T, por lo que los nódulos suponen zonas dentro del sedimento lutítico donde éste se concentra. Los componentes biosilíceos son espículas silíceas y diatomeas.

Los nódulos opalinos presentan textura gelatinosa y es interesante señalar que la relación carbonatos/arcilla en ellos es menor que en la zona más lutítica.

La asociación de las diferentes fases arcillosas mencionadas y el ópalo puede ser explicada en tres contextos:

- 1) Liberación de sílice y formación de ópalo por transformación de la paligorskita a esmectita (UPCHURCH et al., 1982).
- 2) Transformación directa de arcillas fibrosas o esmectitas en sílice (MEYER y PENA DOS REIS, 1985; ROULIN, 1985).
- 3) Neoformación de arcillas fibrosas y esmectitas a partir de núcleos opalinos a veces biogénicos (KASTNER, 1981; BADAUT y RISACHER, 1983). En este sentido, POZO et al. (1985) consideran que en estos niveles laminados los minerales fibrosos de la arcilla se desarrollan preferentemente sobre partículas globulares de sílice.

3) Nivel opalino en sedimentos biosilíceos

El ser un nivel opalino con techo y muro bien diferenciado hace pensar en la acumulación preferente de ópalo en una capa sedimentaria, cuyas características actuales sólo pueden ser definidas por los relictos existentes. En función de éstos se puede decir que el nivel estaba constituido fundamentalmente por microfósiles silíceos (diatomeas y espículas) y fragmentos de fósiles calcáreos

(gasterópodos y ostrácodos). La comparación con los sedimentos biosilíceos superiores que poseen también carbonatos determina que esta capa en la que se localizó el ópalo poseía mayor proporción de fragmentos de gasterópodos y ostrácodos.

Petrográficamente es un ópalo gelatinoide (ópalo C-T) con estructura heterogénea, en el que se diferencian zonas claras y oscuras (fig. 3). Las zonas claras formadas por ópalo C-T criptocristalino, debieron estar constituidas fundamentalmente por microfósiles silíceos, ya que los fósiles calcáreos son escasos. En ellas es frecuente observar una gran porosidad. En las zonas oscuras hay gran proporción de gasterópodos y ostrácodos que en ocasiones están reemplazados por cuarzo y puntualmente por lussatita. Aparece también micrita y quizás una pequeña proporción de minerales de la arcilla. Localmente se reflejan dentro del ópalo los abundantes fenómenos de deformación plástica de los sedimentos laminados iniciales. Por fenómenos de «boudinage» de las capas claras se producen formas nodulares que quedan encerradas dentro del ópalo más oscuro.

La determinación de ópalo A es difícil por DRX, debido a las interferencias de las diferentes fases opalinas. Esta fase debe ser muy escasa, ya que en los difractogramas prácticamente el fondo no se desplaza.



Figura 3.—Nivel opalino constituido en los sedimentos biosilíceos. La parte superior engloba fragmentos de caparzones de ostrácodos. La parte inferior está constituida sólo por organismos biosilíceos transformados en ópalo C-T. N // . La escala equivale a 500 μ .

La casi inexistente deformación por compactación de algunos ostrácodos (fig. 3) pone en evidencia que el proceso de formación de ópalo C-T fue temprano y originó un nivel denso y compacto que evitó la deformación de los componentes esqueléticos calcáreos.

Hay cementos silíceos con formación de lussatita, calcedonita y cuarzo micro mesocristalino. Localmente la lussatita adquiere morfologías de estalactitas, lo que indicaría su formación en ambiente vadoso (BUSTILLO y SORIANO, 1980).

El proceso de envejecimiento o transformación de ópalo A a ópalo C-T siempre ha sido citado para explicar la aparición de niveles o nódulos opalinos dentro de sedimentos biosilíceos. La existencia de tramos silíceos con evoluciones diagenéticas diferentes lleva implícito que ni la profundidad de enterramiento ni el tiempo son las factores primordiales en estas evoluciones diagenéticas, donde entonces influyen la permeabilidad, la química del fluido intersticial y la composición mineralógica y química del sedimento biosilíceo.

Hay dos cuestiones que habría que plantear en nuestro estudio:

- 1) Su localización preferente. ¿Por qué los sedimentos biosilíceos superiores e inferiores al nivel opalino no han sufrido el proceso de envejecimiento? ¿Por qué sólo en un nivel es donde tiene lugar la rápida disolución de los esqueletos silíceos (ópalo A) y la reprecipitación del ópalo C-T, constituyéndose un nivel denso y compacto?
- 2) El mecanismo. ¿Hay introducción de sílice al sistema, o es simplemente la reorganización interna de los esqueletos biosilíceos la causa de formación del nivel opalino?

Referente al primer punto, los sedimentos biosilíceos en los que se ha localizado el nivel opalino son los más apropiados dentro de la columna por: a) Presentar mayor permeabilidad, los abundantes fragmentos de gasterópodos y ostrácodos aumentan la permeabilidad del nivel. Los sedimentos biosilíceos en general, aunque presentan gran porosidad, tienen permeabilidades muy bajas, por el tamaño pequeño de sus poros (STOSUR y DAVID, 1976). b) Ausencia de componentes terrígenos y arcillas que retardan la transformación del ópalo A al ópalo C-T (ISAACS, 1982).

En relación al segundo punto, pensamos que hay aporte de sílice y que parte del ópalo C-T se habría formado por cementación. La formación de ópalo C-T o tridimita en medios superficiales, por simples procesos de cementación, ha sido comentada por otros autores (IJIMA y TADA, 1981; TADA e IJIMA, 1983).

Resumiendo, diremos que en el proceso de formación de estos niveles hay que hablar de procesos de envejecimiento de ópalo A a ópalo C-T de los microfósiles silíceos, procesos de reemplazamiento sobre los carbonatos (componentes esqueléticos fosilíferos y posiblemente micrita) y procesos de cementación silíceos. Prácticamente no existe transformación del ópalo C-T a cuarzo.

ESTUDIO GEOQUIMICO

El estudio geoquímico se ha llevado a cabo sobre un total de 30 muestras seleccionadas, que representan los niveles y nódulos opalinos, sus rocas encajantes y los sedimentos biosilíceos muestreados en las diversas columnas litológicas. Tanto para el estudio de los elementos mayores como para los elementos traza se utilizaron absorción atómica y fluorescencia de rayos X como técnicas analíticas. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla I.

La sílice presenta unos valores muy variables, en función del carácter de la roca. Los contenidos máximos se presentan en los ópalos (88.80%), a excepción de la silcreta, y los mínimos en las calizas (7.80%). Los sedimentos biosilíceos no poseen contenidos semejantes a los de los ópalos, debido a la existencia de impurezas, básicamente de tipo carbonatado, en la roca. Sus valores oscilan en el rango 61.90%-83.20%. En cuanto al Al₂O₃, al ser éste un óxido condicionado por la presencia de arcillas, alcanza sus máximos valores (13.04%) en este tipo de materiales, mientras que los ópalos y sedimentos biosilíceos no exceden del 3 por 100, si bien algunas muestras alcanzan contenidos superiores debido a la existencia de impurezas arcillosas.

Es interesante señalar el bajo contenido en sílice de la silcreta, hecho éste debido no sólo a la abundante presencia de relictos de caliza existentes, sino también a los altos contenidos en Al₂O₃

y MgO, derivados de la presencia de paligorskita junto con el ópalo.

Otros óxidos que presentan interés, por la variabilidad de sus contenidos, son el MgO y el CaO. El primero de ellos se puede considerar ligado a las arcillas, ya que no se detectó por DRX dolomita ni magnesita en las muestras. Así, sus contenidos máximos (2.54%) se obtienen en este tipo de sedimentos, mientras que los ópalos y sedimentos biosilíceos no superan el 1.5 por 100. Por su parte, el CaO viene definido, como es lógico, por la presencia de calcita, mineral éste relativamente frecuente en forma de impurezas en los sedimentos biosilíceos, por lo que éstos llegan a alcanzar contenidos en CaO del 13.75 por 100.

El resto de óxidos (Fe₂O₃, MnO, Na₂O, TiO₂ y P₂O₅) presentan valores inferiores al 0.5 por 100, salvo el Fe₂O₃, que puede llegar al 4 por 100 en algunas muestras de carácter arcilloso.

Con el conjunto de elementos mayores más significativos, se ha elaborado un índice que hemos denominado «índice de sílice libre» (I_{sl}) y que viene definido por:

$$I_{sl} = \frac{Si}{Si + Al + Fe + Mg + Ca}$$

Dado que en las muestras estudiadas sólo existen variaciones en la proporción de los diferentes minerales presentes y que el ópalo C-T aunque posea Al, Ca, Mg es en cantidades muy pequeñas (FRONDEL, 1962), dicho índice dentro de los ópalos mide el mayor o menor grado de silicificación de la roca, obteniéndose valores comprendidos entre 0.88 y 0.99. Por el contrario, en los sedimentos biosilíceos el I_{sl} es una medida de la contribución biogénica silíceas y por tanto mide, en general, la mayor o menor contaminación de componentes terrígenos y fragmentos fosilíferos calcáreos y/o cemento carbonático. Sus valores, en dichos sedimentos, oscilan entre 0.77 y 0.92.

Los factores de correlación en los ópalos entre el I_{sl} y cada uno de los elementos que constituyen el denominador, exceptuando lógicamente el Si, son altos (Fe = -0.90; Al = -0.86; Mg = -0.92 y Ca = -0.98), pues estos elementos se encuentran constituyendo fases mineralógicas que van desapareciendo homogéneamente según progresa la silicificación.

TABLA 1
Resultados químicos de las muestras estudiadas

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
	S-2	S-5	S-8	S-18	CNS-3	CNS-4	CNS-6	S-10	S-13	S-15	S-17	S-1	S-4	S-9	CNS-2	CNS-5
SiO ₂ (%)	7.80	16.10	36.00	40.00	66.10	83.20	79.00	70.50	62.50	68.00	61.90	62.50	54.50	65.20	87.00	77.40
Al ₂ O ₃ (%)	1.20	2.99	3.24	4.97	2.44	2.15	2.16	8.01	3.02	1.85	2.63	13.04	7.87	7.26	0.85	1.56
Fe ₂ O ₃ (%) (total)	0.39	0.95	1.08	1.42	0.57	0.58	0.54	2.51	1.06	0.58	0.90	4.02	2.45	2.58	0.15	0.46
MnO (%)	0.00	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.03	0.01	0.02	0.01	0.00
MgO (%)	1.16	2.00	1.22	0.96	1.55	0.99	1.31	2.04	0.94	1.19	1.46	2.50	2.45	2.54	0.00	0.62
CaO (%)	49.26	42.17	33.60	29.01	11.63	3.49	4.92	2.46	13.45	11.28	13.75	1.16	8.97	3.65	2.89	7.49
Na ₂ O (%)	0.10	0.14	0.18	0.28	0.27	0.25	0.12	0.45	0.18	0.16	0.12	0.25	0.31	0.33	0.06	0.12
K ₂ O (%)	0.03	0.09	0.08	0.29	0.17	0.12	0.10	0.37	0.10	0.08	0.09	1.61	1.32	0.47	0.00	0.09
TiO ₂ (%)	0.06	0.06	0.21	0.13	0.15	0.00	0.08	0.10	0.13	0.09	0.01	0.32	0.32	0.23	0.00	0.14
P ₂ O ₅ (%)	0.03	0.08	0.08	0.21	0.08	0.58	0.12	0.18	0.08	0.08	0.03	0.05	0.21	0.26	0.07	0.24
p.i. (%)	40.86	34.67	23.73	22.54	16.78	9.34	11.55	13.11	18.18	16.13	18.67	14.48	21.20	16.86	8.64	12.05
I _{sl}	0.13	0.25	0.48	0.52	0.80	0.92	0.90	0.82	0.77	0.82	0.77	0.75	0.71	0.80	0.96	0.88
Rb (ppm)	41	<25	<25	56	33	28	39	75	43	36	<25	131	86	92	<25	29
Ba (ppm)	70	120	61	387	9	<5	45	115	100	44	43	145	65	<5	<5	10
Pb (ppm)	<10	<10	<10	<10	21	23	<10	19	24	17	31	24	17	47	12	<10
Sr (ppm)	570	622	385	180	329	342	365	212	225	267	339	138	484	168	381	381
Y (ppm)	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	12	5	9	<5	<5
Zn (ppm)	<10	<10	<10	35	<10	<10	<10	47	<10	<10	10	89	37	47	<10	<10
Cu (ppm)	<5	<5	<5	<5	7	25	22	28	<5	8	<5	36	20	43	18	20
Ni (ppm)	<5	<5	<5	<5	<5	8	8	14	<5	<5	<5	19	9	16	<5	<5
Ga (ppm)	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	13	13	<5	8	12	18	<5	<5	8
Zr (ppm)	37	28	22	67	51	48	49	61	40	47	49	79	129	91	44	48

p.i.: Pérdida por ignición a 900° C.

I_{sl}: Índice de sílice libre.

Muestras: De 1 a 5, Calizas; de 5 a 11, Sedimentos biosilíceos; de 12 a 14, Lutitas; 15 y 16, Opalos.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
	S-11-1	S-11/2	S-12	S-14	S-16	S-6/1	S-6/2	S-7	S-19	S-20	S-3	ES-1	ES-2	ES-3	ES-5
SiO ₂ (%)	86.35	85.70	85.50	88.45	87.10	66.50	81.80	76.70	88.70	60.70	70.90	81.92	77.92	78.00	79.00
Al ₂ O ₃ (%)	0.94	0.48	0.51	0.68	0.67	6.85	2.06	5.57	0.78	7.49	1.73	1.73	3.44	3.24	2.13
Fe ₂ O ₃ (%) (total)	0.12	0.06	0.07	0.10	0.07	2.16	0.63	1.62	0.08	2.11	0.63	0.68	1.24	1.39	0.73
MnO (%)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00
MgO (%)	0.25	0.11	0.12	0.17	0.14	2.25	1.54	1.89	0.23	2.33	1.85	2.51	5.55	4.90	3.78
CaO (%)	3.10	3.87	3.85	2.02	2.89	5.06	3.33	2.08	1.74	7.33	10.10	3.24	0.20	0.37	3.29
Na ₂ O (%)	0.11	0.33	0.49	0.34	0.13	0.27	0.51	0.34	0.24	0.55	0.08	0.05	0.04	0.15	0.07
K ₂ O (%)	0.04	0.01	0.04	0.04	0.02	0.36	0.09	0.20	0.02	0.41	0.06	0.17	0.32	0.26	0.22
TiO ₂ (%)	0.11	0.00	0.11	0.00	0.00	0.13	0.00	0.10	0.01	0.14	0.00	0.13	0.09	0.00	0.05
P ₂ O ₅ (%)	0.14	0.02	0.04	0.01	0.00	0.17	0.04	0.11	0.15	0.26	0.04	0.04	0.03	0.01	0.04
p.i. (%)	8.38	9.15	8.90	7.90	8.78	16.08	8.94	11.35	7.60	18.47	15.11	9.34	10.68	11.42	10.25
I _{sl}	0.95	0.95	0.95	0.97	0.96	0.80	0.92	0.87	0.97	0.76	0.83	0.91	0.88	0.89	0.89
Rb (ppm)	<25	<25	<25	<25	<25	88	28	74	<25	72	31	<25	40	51	<25
Ba (ppm)	26	<5	<5	5	<5	61	<5	96	<5	44	<5	41	91	51	54
Pb (ppm)	36	<10	12	<10	12	29	12	<10	16	31	24	15	53	71	79
Sr (ppm)	196	198	192	119	172	206	114	180	107	223	386	39	30	33	19
Y (ppm)	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	11	12	10	11
Zn (ppm)	<10	<10	<10	<10	<10	46	<10	29	<10	36	<10	<10	26	24	<10
Cu (ppm)	20	19	19	22	20	26	20	33	21	22	10	20	17	18	20
Ni (ppm)	5	5	<5	6	5	11	8	12	7	10	<5	9	9	8	8
Ga (ppm)	<5	<5	<5	<5	<5	8	10	<5	7	12	13	16	19	20	12
Zr (ppm)	35	24	26	25	30	80	35	80	27	83	59	55	49	44	44

p.i.: Pérdida por ignición a 900° C.

I_{sl}: Índice de sílice libre.

Muestras 1 a 15, Opalos.

Elementos traza

Para el estudio de elementos traza se analizaron los contenidos en Rb, Ba, Pb, Sr, Y, Zn, Cu, Ni, Ga y Zr. Hay que hacer constar que sólo el Rb, Ba, Sr y Zr y, en menor medida, el Pb, Zn y Cu dieron lugar a resultados de interés, mientras que el resto de los elementos, bien por sus bajos contenidos o por sus proximidades a los límites de detección considerados, no ofrecen resultados significativos.

Los contenidos en Rb están claramente condicionados por la presencia de arcillas, siendo la muestra S-1 (la única de carácter exclusivamente arcilloso) la que presenta, con gran diferencia, el contenido más alto en este elemento (131 ppm.). El resto de muestras poseen valores inferiores, en función de la proporción de arcillas en la muestra. Tanto en los ópalos como en los sedimentos biosilíceos o calizas, este elemento se puede considerar ausente, pues aquellas muestras que presentan contenidos ligeramente superiores al límite de detección para este elemento (25 ppm.), poseen cantidades variables de impurezas de tipo arcilloso.

El comportamiento del zirconio es bastante similar al del rubidio, aunque no de forma tan concluyente. Si bien las muestras básicamente arcillosas presentan altos contenidos relativos (70-90 ppm.), también los carbonatos poseen contenidos superiores al límite de detección y sus valores oscilan entre 30 y 40 ppm. Por ello, la geoquímica del zirconio es el resultado de la influencia, en diferente proporción, de estos dos tipos de minerales. En cuanto a las rocas biosilíceas y ópalos, sus contenidos varían en función de las impurezas existentes, en un rango que oscila entre los valores antes citados.

El estroncio presenta sus máximos contenidos en los carbonatos. En este tipo de materiales los valores están comprendidos entre 300 y 600 ppm., excepto la S-18, que presenta un contenido muy inferior (180 ppm.). Las arcillas (100-150 ppm.) y los ópalos y sedimentos biosilíceos (100-300 ppm.) presentan contenidos en estroncio inferiores a los existentes en carbonatos.

Por último, el comportamiento del bario es bastante irregular, pues los valores máximos aparecen tanto en muestras de tipo arcilloso (S-1=145 ppm.) como carbonáticas (S-18=387 ppm.). Si bien parece que existe una cierta tendencia en

este elemento a concentrarse en la fracción carbonática (muestra S-18=387 ppm.), en otros casos no sucede así (muestras S-2 y S-8=79 y 61 ppm., respectivamente). Dado este complejo comportamiento, los ópalos y sedimentos biosilíceos con impurezas variables de arcillas y carbonatos poseen contenidos en bario muy diversos (desde 5 ppm. hasta 115 ppm.).

El último grupo de elementos traza (Pb, Zn y Cu) presenta una cierta variación en función del tipo de muestra, aunque con contenidos no muy superiores a los límites de detección. En general, se puede afirmar que hay una relativa tendencia a acumularse en la fracción arcillosa, especialmente el Zn y Cu, pues sus máximos valores (89 y 43 ppm., respectivamente) se presentan en este tipo de materiales.

Relaciones interelementales

Para el estudio comparativo, tanto en elementos mayores y elementos traza como entre ambos, se han realizado una serie de diagramas ternarios y binarios que permiten establecer diversas consideraciones de cierto interés.

SiO₂ — Al₂O₃ + MgO — CaO

En este diagrama (fig. 4) se establece la influencia relativa de los principales componentes mineralógicos: ópalo A y ópalo C-T (SiO₂), arcillas

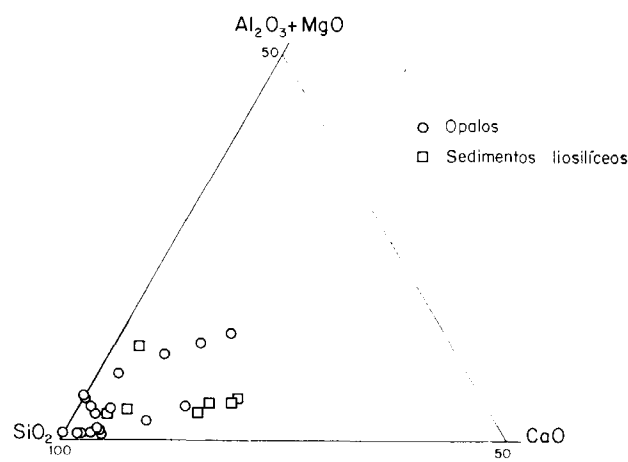


Figura 4.—Representación de ópalos y sedimentos biosilíceos en un diagrama SiO₂ — Al₂O₃ + MgO — CaO.

(Al₂O₃ + MgO) y/o carbonatos (CaO) en las muestras de los niveles opalinos y sedimentos biosilíceos. Aunque ambos tipos de materiales se sitúan en el vértice correspondiente a la sílice, se observa que los sedimentos biosilíceos presentan, en general, una menor riqueza en sílice. Ello implica un aporte o entrada de sílice al sistema en la constitución de los ópalos de ambiente biosilíceo.

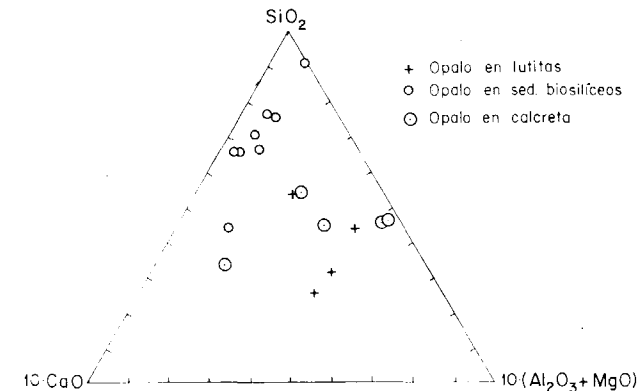


Figura 5.—Representación de ópalos de diferentes ambientes de constitución en un diagrama SiO₂ — 10 (Al₂O₃ + MgO) — 10 · CaO.

Si consideramos un diagrama SiO₂ — (Al₂O₃ + MgO) × 10 — CaO × 10 (fig. 5) en el cual la influencia de las impurezas mineralógicas queda resaltada y representamos los ópalos en función de su ambiente de constitución, se observa que los ópalos más ricos en sílice son los que se constituyen en ámbitos biosilíceos. Esto puede ser debido a diversos factores: a) en el ámbito biosilíceo hay una mayor disponibilidad de sílice en el medio; b) parte de los relictos de roca caja englobados en los niveles opalinos que se constituyen son también de sílice (ópalo A), y c) en estos niveles sólo se silifican fragmentos fosilíferos y/o cementos carbonáticos que, frecuentemente, presentan una mayor susceptibilidad a silificarse que cualquiera de las diversas fases mineralógicas encontradas en los otros niveles opalinos.

%CaO/%MgO y %CaO/%Al₂O₃

Estos índices son interesantes, pues miden la relación entre la fracción arcillosa y la fracción carbonatada presentes en las muestras, siempre

que se comparen, lógicamente, materiales con mineralogía semejante. Si consideramos las muestras S-20, S-6/1 y S-7, tomadas lateralmente en un mismo nivel para asegurar una homogeneidad en el sedimento inicial, se observa (tabla II) que a medida que aumenta la proporción de sílice, disminuyen las relaciones CaO/MgO y CaO/Al₂O₃. Esto mismo sucede en los niveles opalinos del ámbito de constitución biosilíceo-calcreto (muestras S-14, S-16, S-12 y S-11/2). Esta tendencia implica, bien una sustitución preferente de los carbonatos frente a las arcillas durante la silicificación, bien neoforración de minerales de la arcilla junto con los minerales de la sílice, o la coexistencia de ambos procesos. Sin embargo, en el nivel de silcreta (muestras ES-1 a ES-5, con la excepción de la S-3) (tabla II) esta tendencia es contraria, observándose un aumento de las relaciones consideradas a medida que aumenta el I_{sl}. Este hecho indica una disminución relativa de la proporción de paligorskita según progresa el proceso de silicificación.

TABLA II

Valores del I_{sl}, %CaO/%MgO y %CaO/%Al₂O₃ en muestras mineralógicamente comparables (ver texto)

	I _{sl}	%CaO/%MgO	%CaO/%Al ₂ O ₃
S-20	0.76	3.14	0.97
S-6/1	0.80	2.24	0.73
S-7	0.87	1.10	0.37
S-11/2	0.95	35.18	8.06
S-12	0.95	32.08	7.54
S-16	0.96	20.64	4.31
S-14	0.97	11.88	2.97
S-3	0.83	5.46	5.83
ES-3	0.88	0.77	0.11
ES-2	0.88	0.04	0.06
ES-5	0.89	0.87	1.54
ES-1	0.90	1.29	1.87

I_{sl} — elementos traza

En la tabla III se muestran los valores del I_{sl} y elementos traza (Rb, Ba, Sr, Zr y Pb) para los sedimentos biosilíceos. Se observa que, salvo la muestra S-17, todas las restantes presentan contenidos bastante semejantes en rubidio, sea cual sea el valor del I_{sl}, por lo que ninguno de los com-

ponentes principales de estos sedimentos (organismos biosilíceos y carbonatos) controla la distribución de este elemento. Por otra parte, el bario y el zirconio poseen un comportamiento variable, no pudiéndose establecer su asociación con ninguna de las fases minerales existentes.

TABLA III
Valores del I_{sl} y contenidos en Rb, Ba, Sr, Zr y Pb en sedimentos biosilíceos

Sedimentos biosilíceos	I_{sl}	Rb	Ba	Sr	Zr	Pb
S-17	0,77	—	43	339	49	31
S-13	0,77	43	100	255	40	24
CNS-3	0,80	33	9	329	51	21
S-15	0,82	36	44	267	47	17
S-10	0,82	75	115	212	61	19
CNS-6	0,90	39	45	365	49	—
CNS-4	0,92	28	—	342	48	23

Sin embargo, los valores de estroncio presentan una cierta relación con el I_{sl} , observándose que sus contenidos aumentan al progresar dicho índice. Esto indica que si bien este elemento va asociado a las fases carbonatadas, los sedimentos biosilíceos también pueden influir sobre los contenidos en estroncio, llegando a amortiguar la influencia de los carbonatos e, incluso, cambiar el signo de la pendiente que sería de esperar si este elemento exclusivamente estuviese controlado por la fracción carbonatada (fig. 6). Este hecho contrasta con los datos químicos de HURD y THEYER (1977), en los que no aparece Sr en las frustulas de dia-

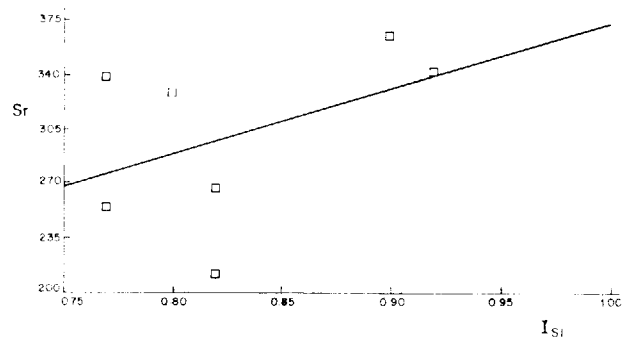


Figura 6.—Relación I_{sl} —Sr en los sedimentos biosilíceos.

tomeas. En general, se puede afirmar que, dados los bajos valores de los coeficientes de correlación entre los elementos traza y el I_{sl} , las comparaciones de los organismos no condicionan la presencia de los elementos estudiados, salvo en el caso del estroncio ya comentado anteriormente. Esta afirmación concuerda con los datos de COLLIER y EDMOND (1984), quienes afirman, en un estudio del plankton, que la mayor parte de los elementos traza están asociados con las fases orgánicas, mientras que el ópalo A no es portador significativo de aquéllos. Este hecho dificulta el posible establecimiento de una diferenciación en función de la fuente de sílice. La única diferencia proviene de las impurezas que encierra la roca silícea, y éstas están muy controladas por la naturaleza de la roca encajante.

La evolución de los elementos traza en los ópalos (tabla IV) debe enfocarse de acuerdo con los tres casos localizados en los materiales estudiados: silicificación en lutitas, calcretas y sedimentos biosilíceos. En los dos primeros casos, dada la escasez o ausencia de organismos silíceos, el cálculo del índice I_{sl} es una medida aproximada de la intensidad de la silicificación. De esta forma, en las lutitas las muestras S-20, S-6/1, S-7, S-6/2 y S-19, cuyos valores del I_{sl} son, respectivamente, 0,76, 0,80, 0,87, 0,92 y 0,97, constituyen una buena secuencia para estudiar el comportamiento de los elementos traza en función del grado de aparición de ópalo C-T.

Por el contrario, en los ópalos en sedimentos biosilíceos, la sílice puede formar parte tanto del ópalo en sí (silicificación) como de los microfósiles silíceos. Por ello, tan sólo es posible realizar un estudio comparando los productos iniciales (muestras S-13, S-15 y S-17) con los finales (S-11, S-12, S-14 y S-16), que son bien diferenciables de campo.

En la tabla IV se observa la evolución del Ba, Pb, Rb, Sr, Zn y Zr en las silicificaciones en lutitas, sedimentos biosilíceos y calcretas de acuerdo con los parámetros establecidos anteriormente. En los ópalos en lutitas se pueden establecer tres tipos de evoluciones:

- El estroncio y el zirconio, sistemáticamente disminuyen sus contenidos al avanzar el proceso de silicificación, aunque en este último las primeras muestras poseen contenidos semejantes.

TABLA IV
Valores del I_{sl} y contenidos en Rb, Ba, Sr, Zr y Pb en ópalos de diferentes ambientes de constitución

	I_{sl}	Rb	Ba	Sr	Zr	Pb
Opalos en lutitas						
S-20	0,76	72	44	223	83	31
S-6/1	0,80	88	61	206	80	29
S-7	0,87	74	96	180	80	<10
S-6/2	0,92	28	<5	114	35	12
S-19	0,97	<25	<5	107	27	16
Opalos en sedimentos biosilíceos						
CNS-5	0,88	29	10	381	48	<10
S-11/1	0,95	<25	26	196	35	36
S-11/2	0,95	<25	<5	198	24	<10
S-12	0,95	<25	<5	192	26	12
S-16	0,96	<25	<5	172	30	12
S-14	0,97	<25	5	119	25	<10
Opalos en calcretas						
S-3	0,83	31	<5	386	59	24
ES-2	0,88	40	91	53	49	30
ES-3	0,89	51	51	71	44	33
ES-5	0,89	20	54	79	44	19
ES-1	0,91	20	41	39	55	15

- Los contenidos en rubidio y zinc siguen una pauta más o menos semejante a la anterior, aunque en ambos casos existe una muestra (S-20) que disturba la tendencia general. No obstante, su comportamiento global es característico.
- El bario y el plomo poseen evoluciones erráticas. Para el primero de ellos, las tres primeras muestras aumentan sus contenidos al progresar el I_{sl} , mientras que las dos últimas se encuentran por debajo del límite de detección. En el plomo existe una primera tendencia de disminución progresiva y una posterior de aumento también progresivo, aunque la proximidad de los valores al límite de detección quita significado a este comportamiento.

En relación a los ópalos existentes en los sedimentos biosilíceos, se observa que éstos poseen menores contenidos medios en elementos traza que la roca encajante que los incluye. La tendencia global en las silicificaciones en sedimentos biosilíceos es una disminución en los contenidos en elementos traza a medida que aumenta el I_{sl} (tabla IV).

Según BRUECKNER et al. (1985), durante la diagénesis, la pérdida de porosidad en sedimentos biosilíceos se produciría por introducción de sílice o compactación. El primer proceso, que conlleva un aumento del I_{sl} , ocasiona una disminución relativa de los componentes mineralógicos de la roca inicial (detríticos, carbonatos..., etc.) y, por lo tanto, de los elementos traza asociados a éstos.

En nuestro estudio la disminución resulta muy significativa en el bario y el estroncio. Puesto que este último elemento, como se comentó anteriormente, está controlado en parte por los caparzones de los organismos calcáreos, la similitud de comportamiento induce a pensar que el bario, de asociación compleja, también puede estar controlado, al menos parcialmente, por los carbonatos. En los ópalos en calcretas, el I_{sl} no es una medida rigurosa de la silicificación, dado que se están neofормando minerales de la arcilla (paligorskita). Por ello, el comportamiento de los elementos traza con la silicificación es complejo y difícil de establecer.

CONCLUSIONES

- A pesar de que los niveles opalinos considerados se sitúan próximamente en la columna, las características petrológicas de ellos y de las rocas circundantes definen génesis distintas.
 - El nivel opalino inferior que presenta numerosas impurezas de paligorskita, se forma por silicificación de una calcreta. No presenta fenómenos de envejecimiento y su génesis en ambiente vadoso se produce en áreas de poco drenaje. La fuente de sílice es externa al ámbito de constitución y este episodio se puede relacionar con otros procesos de silicificación de áreas próximas (Villaluenga, BUSTILLO, 1984), donde también además de sílice se producen arcillas magnesianas.
 - La génesis del nivel intermedio es difícil de explicar debido a la mineralogía compleja del ámbito de constitución. Neoformación de ciertas arcillas y/o desestabilización de otras es la fuente de la sílice, junto con una pequeña aportación de componentes biosilíceos. El ópalo está dise-

minado en el sedimento lutítico y se concentra en nódulos o capas, teniendo lugar en estos puntos además la silicificación de los componentes calcáreos de las lutitas. Todos son procesos diagenéticos posiblemente tempranos que no tienen por qué estar relacionados con procesos de subaerismo. El sedimento lutítico en que se constituye este episodio puede considerarse el comienzo de un régimen lacustre que se instaurará claramente con la aparición de una sedimentación biosilíceica ya predominante.

- c) El nivel superior opalino se produce por envejecimiento de organismos silíceos, por cementaciones opalinas de las porosidades y por silicificación de los componentes calcáreos fosilíferos. Se sitúa en aquellos tramos biosilíceos de la columna que presentan mayor permeabilidad y aunque su ambiente de constitución sea diagenético temprano, puede que las últimas etapas de cementación se desarrollen en ambiente vadoso. La fuente de la sílice es únicamente orgánica.
- 2) El estudio de la relación entre el I_{sl} y los contenidos en elementos traza en los sedimentos biosilíceos, pone de manifiesto que los elementos traza, exceptuando el estroncio, se concentran en las fases arcillosas y/o carbonáticas. En el caso del estroncio, la correlación positiva que presenta con el I_{sl} indica una posible asociación con los microfósiles silíceos.
- 3) La ausencia de elementos traza característicos de microfósiles silíceos o silcretas dificulta el estudio del origen de la sílice. No obstante, el hecho de que los ópalos generados en los sedimentos biosilíceos posean un mayor contenido en estroncio que los ópalos de las arcillas, junto con la posible asociación, antes citada, de este elemento con los organismos silíceos hace pensar que la sílice proviene de la disolución de dichos organismos. Por otra parte, las relaciones $SiO_2-Al_2O_3+MgO-CaO$ ponen de manifiesto una entrada de sílice al sistema en la constitución de los ópalos de ambiente biosilíceo, reafirmando el hecho de que al proceso de envejecimiento se le suma un proceso de cementación.

- 4) La evolución de los elementos traza durante la silicificación es similar en los diferentes tipos de ópalos. En todos ellos se observa una disminución de los contenidos en Sr, Zr, Rb y Zn al aumentar el I_{sl} . Por el contrario, el Ba y el Pb presentan evoluciones erráticas. El estudio de las relaciones $\%CaO/\%MgO$ y $\%CaO/\%Al_2O_3$ revela que o bien la silicificación, como proceso de reemplazamiento, actúa de forma selectiva, sustituyendo preferentemente las fases carbonáticas y posteriormente las arcillas y/o hay una neoformación de minerales de la arcilla junto con las fases silíceas. No obstante, estas tendencias generales no son totalmente controlables en los ópalos provenientes de calcretas, dado que su I_{sl} no es una medida exacta de la silicificación al existir neoformación importante de paligorskita que no se distribuye homogéneamente.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento a J. L. Casaseca, J. Arroyo, A. Vitoria, M. Castillejo y A. Rodríguez por su asistencia técnica. R. García, M. Vallejo y M. I. Ruiz Pineda realizaron los análisis químicos. Este trabajo fue financiado a través de los proyectos PR84/65 CAICYT y ID200 C. S. I. C.

BIBLIOGRAFIA

- BADAUT, D., y RISACHER, F. (1983): *Authigenic smectite on diatom frustules in Bolivian saline lakes*. Geochimica et Cosmochimica. Acta., vol. 47, 363-375.
- BRUECKNER, H. K., and SNYDER, W. (1985): *Chemical and Sr. Isotopic variations during Diagenesis of Miocene Siliceous Sediments of the Monterey Formation*. California. J. of Sediment. Petrol., 55, 4, 553-570.
- BUSTILLO, M. A. (1976): *Estudio petrológico de las rocas silíceas miocenas de la Cuenca del Tajo*. Estudios Geol., 32, 451-497.
- BUSTILLO, M. A. (1984): *Sedimentación lacustre-palustre, formación de ópalos y otras silicificaciones en el Mioceno Medio al sur de Villaluenga (Toledo)*. Estudios Geol., 40, 137-151.
- BUSTILLO, M. A., y SORIANO, J. (1980): *Texturas «primarias» y diagenéticas en los ópalos miocenos de la Cuenca del Tajo*. Estudios Geol., 36, 349-360.

- BUSTILLO, M. A., y BUSTILLO, M. (1987): *Estudio geoquímico de sedimentos biosilíceos continentales y niveles de ópalo asociados (Esquivias. Cuenca de Madrid)*. II. Congreso de Geoquímica de España, Abstracts, 182-185.
- CALVO, J. P.; ORDÓÑEZ, S.; HOYOS, M., y GARCÍA DEL CURA, M. A. (1984): *Caracterización sedimentológica de la unidad intermedia del Mioceno de la zona sur de Madrid*. Rev. Mat. Proc. Geol., II:145-176.
- CAPOTE, R., y CARRO, S. (1968): *Existencia de una red fluvial intramioceno en la depresión del Tajo*. Estudios Geol., 24, 91-97.
- COLLIER, R., y EDMOND, J. (1984): *The trace element geochemistry of marine biogenic particulate matter*. Prog. Oceanog., 15, 113-199.
- FREYET, P., y PLAZIAT, J. C. (1982): *Continental carbonate sedimentation and pedogenesis*. Contributions to Sedimentology, 12, 213 pp.
- FRONDEL, C. (1962): *The Systems of Mineralogy VII. Silica Minerals*. New York. John Wiley & Sons. Inc., 334 pp.
- GALÁN, E., y CASTILLO, A. (1984): *Sepiolite-paligorskite in Spanish Tertiary Basins: genetical patterns in continental environments*. Developments in Sedimentology, 37: 87-124.
- HOYOS, M.; JUNCO, F.; PLAZA, J. M.; RAMÍREZ, A., y RUIZ, J. (1985): *El Mioceno de Madrid*. En: *Geología y paleontología del Terciario continental de la provincia de Madrid*. Museo Nacional de Ciencias Naturales, t. VIII, 9-16.
- HURD, D. C., y THEYER, F. (1977): *Changes in the physical and chemical properties of biogenic silica from the Central Equatorial Pacific: Part II: Refractive index, density and water content of acid-cleaned samples*. American Journal of Science, 277, 1168-1202.
- IJIMA, A., y TADA, R. (1981): *Silica diagenesis of Neogene diatomaceous and volcanoclastic sediments in Northern Japan*. Sedimentology, 28, 185-200.
- ISAACS, C. M. (1982): *Influence of rock composition on kinetics of silica phase changes in the Monterey formation, Santa Barbara area, California*. Geology, 10, 6, 304-308.
- MEYER, R., and R. B. PENA DOS RETS (1985): *Paleosol and alunite silcretas in continental cenozoic of western Portugal*. J. of Sediment. Petrol., 55, 1, 76-86.
- KASTNER, M. (1981): *Authigenic silicates in deep-sea sediments: formation and diagenesis*. The Sea, 7, 915-980.
- ORDÓÑEZ, S.; MEGÍAS, A. G.; GARCÍA DEL CURA, M. A., y CALVO, J. (1981): *Posibilidades de la Cuenca Terciaria de Madrid como almacén subterráneo*. Simp. sobre uso industrial del subsuelo, Madrid, 1, 3-4, 8.
- POZO, M.; MEDINA, J. A., y LEGUEY, S. (1985): *Mineralogénesis de paligorskitas en la zona Central de la Cuenca de Madrid*. Bol. Soc. Esp. de Mineralogía, 8:271-283.
- RIBA, O. (1957): *Terrasses du Manzanares et du Jarama aux environs de Madrid*. Inqua, V Congr. Int. Livre-guide, Exc. 5-55.
- ROULIN, F. (1985): *L'eocene continental du synclinal D'api (Vaucluse, Sud-Est de la France)*. Tesis 3.^{er} ciclo (no publicada), 242 pp.
- SMALE, D. (1973): *Silcretas and associated silica diagenesis in Southern Africa and Australia*. J. of Sediment. Petrol., 43, 1077-1089.
- STOSUR, J. J., y DAVID, A. (1976): *Petrophysical evaluation of the diatomite formation of the Lost Hills Field, California*. J. Petroleum tech. 28:1138-1144.
- SUMMERFIELD, M. A. (1983a): *Petrography and diagenesis of silcrete from the Kalahari Basin and cape coastal zone Southern Africa*. J. Sediment. Petrol., 53, 3, 895-909.
- SUMMERFIELD, M. A. (1983b): *Silcrete as a palaeoclimatic indicator: Evidence from southern Africa*. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 41, 65-81.
- TADA, R., e IJIMA, A. (1983): *Identification of mixtures of Opaline Silica phases and its implication*. Developments in Sedimentology, 36, 229-247.
- THIRY, M., y MILLOT, G. (1987): *Mineralogical forms of Silica and their sequence of formation in silcretas*. J. Sediment. Petrol., 57, 343-353.
- UPCHURCH, S. B.; STROM, R. N., y NUCKELS, M. G. (1982): *Silicification of Miocene Rocks from Central Florida*. En T. M. SCOTT y S. B. UPCHURCH (eds.): *Miocene of the Southeastern United States*. Florida Bur. Geol. Sp. Pub., 25, 251-248.

Recibido: Enero 1988