ESTUDIO DE LAS MANIFESTACIONES SILICEAS DEL NOROESTE DE LA PROVINCIA DE NAVARRA

MIREN KARMELE URTIAGA Maria Isabel Arriortua Javier Elorza

ABSTRACT

The geological study of the Northern of the Aralar Range (N.W. of Navarra) shows the existence of different types of silicification in limestones dated as Callovian-Oxfordian (Jurassic) and in the Valanginian (Lower Cretaceous).

We have carried out four outcrops near Iribas, Madoz, Goldaraz and Leiza villages, with a systematic collection both of the «host-rock» and silicifications in order to establish the existing relations between them. Three general types of silicification have been differenciated: a) selective silicifications in aisolated compact nodules; b) selective silicifications in Thalassinoides burrow system; c) selective silicification in sulphate nodules, forming small quartz geodes filled sometimes with calcite and other times with asphalt.

The source of silica is probably biogenic due to the presente of numerous siliceous sponge spicules, partially or totally calcified.

The crystallographic study of the cherts of the four outcrops has allowed us to confirm the existence of a dependence between the crystallinity Index (C.I.) with two methods and the volumen of the cell unit, indicating that a greater volume of cell unit corresponds with a decrease in the crystallinity index, and an increase in the impurities. Likewise we have made studies of the density in which a direct relation between the density of the samples and the cristallinity has been observed.

Key Words: Basque-Cantabric Basin, Silicifications, Sponge Spicules, Cristallinity Index, Density.

RESUMEN

El estudio geológico de la zona Norte de la Sierra de Aralar (NW de la provincia de Navarra) pone de manifiesto la existencia de diferentes formas de silicificación en las calizas datadas como Calloviense-Kimmeridgiense (Jurásico) y en el Valanginiense (tránsito Jurási-co-Cretácico).

Hemos realizado 4 cortes diferentes, próximos a las localidades de Iribas, Madoz, Goldaraz y Leiza con una recogida sistemática de muestras tanto de la «roca caja» como de las silicificaciones, para poder establecer las relaciones existentes entre las mismas. Se han diferenciado tres tipos generales de silicificación: a) Silicificaciones en nódulos aislados. b) Silicificaciones selectivas, en huellas de Thalassinoides. c) Silicificaciones selectivas en nódulos sulfatados formando pequeñas geodas de cuarzo rellenas, unas veces de calcita y otras de asfalto.

La fuente de la sílice es probablemente biogénica debido a la presencia de numerosas espículas de esponja silíceas, parcial o totalmente calcificadas.

El estudio Cristalográfico de los sílex de las cuatro localidades, nos ha permitido confirmar que existe una dependencia entre los valores de cristalinidad (I.C.) de los sílex y el volumen de celda, en el sentido de que a mayor volumen de celda corresponde una disminución de la cristalinidad y un aumento de las impurezas. Asimismo, se ha procedido a realizar estudios de densidad observándose una relación directa entre la densidad de las muestras y las cristalinidades de las mismas.

Palabras Clave: Cuenca Vasco-Cantábrica, Silicificaciones, Espículas de esponja, Indices de Cristalinidad, Parámetros Cristalográficos, Densidad.

1. MARCO GEOLOGICO

El área estudiada se encuentra en el NW de la provincia de Navarra y se localiza en las hojas del Instituto Geográfico y Catastral, escala 1 : 50.000, números 89 (Tolosa), 114 (Alsasua) y 115 (Gulina). El núcleo de población más importante es Lecumberri, situado en la carretera que enlaza Irurzun con Tolosa, a unos 12 kilómetros del primero. La orografía de la zona es bastante abrupta.

En la zona de estudio afloran predominantemente materiales pertenecientes al Triásico, Jurásico y Cretácico. El Triásico está representado por las facies Keuper, aflorante en el diapiro de Lecumberri. El Jurásico de naturaleza carbonatada está restringido, en bandas tectónicas repetidas, a la Sierra de Aralar. El Cretácico inferior en facies Purbeck y Weald, así como el Aptiense-Albiense en facies Urgonianas y Supraurgoniana ocupan la mitad septentrional de la zona, comprendiendo diversos términos litológicos entre los que destacan las calizas arrecifales, responsables de la morfología abrupta y maciza de la Sierra de Aralar. El Cretácico superior de esta zona presenta dos facies muy diferentes: una potente sedimentación de carácter margoso calcáreo y sedimentos con caracter turbidítico. Los afloramientos donde se perciben procesos de silicificación aparecen en rocas carbonatadas de edad Jurásica y del tránsito Jurásico-Cretácico.

Desde el punto de vista tectónico, en el área estudiada se podrían distinguir dos zonas, separadas por la importante discontinuidad tectónica que es el cabalgamiento de la Sierra de Aralar, donde el Jurásico cabalga al Cretácico inferior margoso y al Cretácico superior de facies flysch. Al Norte de esta linea, se sitúan una serie de «bandas» del Jurásico con una dirección general que tiende a ser Este - Oeste, y que con frecuencia, están afectadas por una tectónica violenta en la que el Keuper ha jugado un importante papel. La más septentrional de estas bandas, la de Leiza, está, además, afectada por un meta-morfismo de desigual intensidad que da lugar a la marmorización de diferentes niveles del Jurásico, constituyendo lo que Lamare (1925) denomina «nappe de marbres» (Figs. 1 y 2).



Fig. 1. Esquema geológico del NW de la provincia de Navarra (Villalobos y Ramírez del Pozo, 1971) con la localización de los cortes realizados (G=Goldaraz, I=Iribas, L=Leiza, M=Madoz).

ESTUDIO DE LAS MANIFESTACIONES SILICEAS DEL NOROESTE DE NAVARRA



Fig. 2. Correlaciones esquemáticas del Jurásico en la Sierra de Aralar y Leiza (Villalobos y Ramírez del Pozo, 1971).

2. PETROLOGIA Y MINERALOGIA

2.1. Silicificaciones en el Calloviense-Oxfordiense

2.1.1. Descripción de la roca caja

Las silicificaciones se presentan en unas calizas oscuras, concentrándose los nódulos de sílex en la parte inferior de las mismas. Microscópicamente se pueden clasificar de mudstones a grainstones. Algunos bancos que contienen también nódulos de sílex, aparecen dolomitizados. Los macrofósiles más abundantemente encontrados son braquiópodos, tallos de crinoideos y gasterópodos. Los aloquímicos que representan menos del 10% del total de la roca, pueden ser de dos tipos: a) Pelets; b) Bioclastos: placas y espinas de equino-dermos, espículas de esponja, ostrácodos, bivalvos, gasterópodos, foraminíferos (biseriados, triseriados, etc.) y algas. El medio de sedimentación en que se conformaron estos materiales calizos ha sido un medio de plataforma interna submareal (I.G.M.E., Memoria de la hoja de Alsasua, n.º 114).

2.1.2. Descripción de las silicificaciones

Morfológicamente, estas manifestaciones silíceas, a nivel de afloramiento, presentan diferentes formas, todas ellas al parecer dentro de un mismo proceso de silicificación:

1. Nódulos compactos aislados de varios cm. de diámetro. En ocasiones, presentan una envuelta exterior algo más blanquecina, que mediante observaciones petrográficas, parece ser debida a una disminución de la concentración en sílice desde el núcleo hacia el exterior.

2. Silicificaciones selectivas en zonas de fuerte bioturbación (dominadas por huellas de Thalassinoides). Dentro de estas silicificaciones y en determinadas secciones de roca fresca, aparecen espectaculares anillos de Liesegang.

3. Pequeñas geodas de cuarzo tipo coliflor (Chowns & Elkins, 1974) no mayores de dos cm. de diámetro que se encuentran encajadas en las calizas y próximas a las silicificaciones descritas anteriormente.

Aunque morfológicamente hayamos diferenciado tres tipos de silicificaciones, éstas se pueden agrupar en dos conjuntos debido a la similitud microscópica encontrada entre las dos primeras:

2.1.2 a) Nódulos aislados y silicificaciones selectivas en los conductos de Thalassinoides siendo más abundantes y espectaculares las segundas.

En relación a la mineralogía podemos decir que las silicificaciones están compuestas fundamentalmente por:

- Microcuarzo (< 20 μ). Muy homogéneo. Es el componente más abundante. Si está rellenando huecos se observa una gradación del tamaño desde los bordes hacia el centro.

- Formas fibrosas, formando en ocasiones esferulitos de elongación positiva (cuarcina-lutecita) de aproximadamente 0.5 mm de diámetro (Fig. 3a).

- Cristales de calcita, a veces individualizados que pueden llegar a tener hasta 3 mm de longitud. Mediante el examen microscópico se observa que a veces sus bordes están corroidos por el microcuarzo.

El frente de avance de la sílice se produce con límites netos, siendo en otros casos a través de «islas de avance».

Los anillos de Liesegang, presentan macroscópicamente, una serie alternante de bandas claras y oscuras perfectamente diferenciables con tamaños de 1-3 mm. Estas bandas no son circulares sino que poseen, en nuestro caso, una cierta estructura gravitacional o «pendant» (Fig. 3b). Por el contrario, microscópicamente las bandas no son identificables observándose sólo una silicificación generalizada y bastante homogénea compuesta principalmente por microcuarzo con abundantes inclusiones de anhidrita idiomorfas de tamaño de unas 5 μ y sin aparente orientación. 2.1.2.b) Geodas de cuarzo.

Presentan una morfología exterior conocida como tipo coliflor (Chowns & Elkins, 1974) y en ellas podemos distinguir microscópicamente unas bandas más o menos concéntricas, que del exterior al interior están dispuestas de la siguiente manera:

- Banda de cuarzo fibroso, formando esferulitos de cuarcina y lutecita. Estas fibras de cuarzo crecen perpendicularmente a la superficie externa de la geoda , con tamaños de unos 0.3 mm de longitud.

- Banda de megacuarzos en continuación con la anterior banda con terminaciones cúbicas en los que hay inclusiones frecuentes de anhidrita y de calcita no orientadas de 50 μ de tamaño medio, aunque pueden llegar a tener hasta 250 μ de longitud. La existencia de la calcita se interpreta como una calcificación posterior de las anhidritas ya que mantiene el hábito de éstas.

En el centro de la geoda se observan cristales de cuarzo aislados, perfectamente idiomorfos en los que hay gran cantidad de inclusiones de anhidrita y calcita de las mismas características que las anteriormente explicadas (Fig. 3c). Por último, hay un relleno de la parte central por cristales de calcita y de materia orgánica que analizada resulta ser asfalto. En conjunto, las geodas están muy fracturadas.

Aunque no corresponde propiamente a la geoda de cuarzo diagenético se aprecia alrededor de ella una banda de cuarzos detríticos, a veces cementada por calcita espática y por minerales opacos de tamaño medio y de formas irregulares. La formación de esta capa puede interpretarse como producto de la desplazamiento y concentración de los cuarzos detríticos existentes en el sedimento al producirse el crecimiento expansivo del nódulo, precursor de la geoda.

2.2. Silicificaciones en el Valanginiense

2.2.1 Descripción de la roca caja.

Los materiales de la zona de Leiza son calizas detríticas de color gris con una potencia de unos 120 m., cuya parte media, además del sílex, contiene abundantes cristales dispersos de pirita de tamaño muy pequeño. Las microfacies están compuestas generalmente por biomicritas ocasionalmente arcillosas y/o arenosas y bioesparitas, apareciendo a veces cristales de dolomita. A menudo, están recristalizadas e incluso sometidas a un metamorfismo incipiente con un aplastamiento y una reorientación de los restos fósiles, hecho visible en alguna de las láminas delgadas estudiadas. Los aloquímicos son muy abundantes. Entre ellos, podemos citar la presencia de algas, tallos de crinoides, placas de equínidos, corales y braquiópodos. El ambiente de depósito de estas rocas carbonatadas es atribuido a ambientes marinos transicionales de tipo lagoon. (I.G.M.E., Memoria de la hoja de Tolosa, n.º 89).

2.2.2. Descripción de las silicificaciones

Las manifestaciones silíceas que aparecen en los materiales datados como Valanginiense inferior (I.G.M.E., Memoria hoja n.º 89 (Tolosa)), se presentan exclusivamente en forma de nódulos aislados de diferentes tamaños y con formas muy irregulares.

Los nódulos de unos 7 cm. de diámetro, están compuestos casi exclusivamente por microcuarzo, en el que, a diferencia de las manifestaciones silíceas incluidas en materiales jurásicos de Madoz, Goldaraz e Iribas, no se aprecian inclusiones de anhidrita. También hay megacuarzos y algún cristal individualizado de cuarzo detrítico. Se produce una notable diferencia con las silicificaciones anteriormente descritas como es la ausencia de formas fibrosas de cuarzo, formas ampliamente desarrolladas en las muestras anteriormente estudiadas.

Existen numerosos restos de organismos y estructuras ahora silicificadas, como serían los conductos de gusanos que aparecen parcial y selectivamente silicificados por microcuarzo y algo deformados. El frente de avance de la sílice es neto.

En las zonas silicificadas se han observado además de microcuarzo y calcita, presencia de dolomita que debido a observaciones petrográficas está en aparente desequilibrio y de unos pequeños cristales, incoloros, de morfología tabular, muy idiomorfos, en estrecha relación con la calcita. Debido a esta paragénesis y a las propiedades ópticas de esos pequeños cristales, se puede suponer que puede tratarse de talco. De este modo, tendríamos la paragénesis: dolomita+cuarzo+calcita+talco que corresponde al metamorfismo de más bajo grado de las calizas dolomíticas silíceas generado a través de la reacción:

3 Dolomita + 4 Cuarzo + H_20 = Talco + 3 Calcita + 3 CO₂ (Metz y Trommsdorff, 1968)

2.3. Aspectos diagenéticos

La existencia de sílex de microcuarzo está condicionada por una sustitución de la roca caja carbonatada por sílice. Como huellas de esta sustitución encontramos dentro de los nódulos de sílex, algunos restos de organismos como espículas, placas de equinodermos, etc.

El origen de la sílice parece claramente biogénico ya que se perciben numerosas espículas de esponja de naturaleza silícea (Opalo A) típica de sedimentos de ambientes someros (Bustillo y Ruíz-Ortíz, 1981) parcial o totalmente calcificadas, con lo que el aporte de sílice está asegurado dentro del mismo sedimento sin necesidad de invocar fuentes externas (Fig. 3d). El reborde carbonatado encontrado se genera durante la silicificación de los sedimentos, ya que los carbonatos liberados a causa de la silicificación vuelven a precipitar en el exterior del nódulo (Bustillo y La Iglesia, 1978). Sin embargo, podría pensarse que este reborde es consecuencia de un proceso reversible de carbonatación posterior del borde del sílex en su zona de contacto con la caliza. Esta carbonatación se daría durante una cementación de la roca posterior a su silicificación (Bustillo y Ruíz-Ortíz, 1981). En nuestro caso, la primera hipótesis sería la más adecuada ya que se observa como este reborde carbonatado es a veces corroido por el microcuarzo.

La paragénesis dolomita-sílex ha sido frecuentemente discutida. Hay autores (Dapples, 1979) que piensan que la dolomitización es previa a la silicificación. Otros (Jacka, 1974) señalan que ésta pudiera ser contemporánea. Por otro lado, otros autores (Von Rad et al., 1977; Bustillo y La Iglesia, 1978) consideran que la dolomita es un mineral diagenético posterior al sílex. En nuestro caso, parece que la primera y segunda hipótesis pueden ser las más adecuadas, en función de las evidencias microscópicas recogidas. En las muestras del presente estudio esta dolomita junto con los nódulos de anhidrita parece que se han formado anteriormente a la silicificación debido a la percolación de aguas ricas en magnesio y sulfatos (Maliva, 1987).

Debido a la existencia de geodas de cuarzo con numerosas inclusiones de anhidrita, podemos suponer la existencia de un reemplazamiento de unos nódulos previos sulfatados por cuarzo. Las inclusiones de anhidrita serían los vestigios del nódulo reemplazado, existiendo por tanto, evidencias de evaporitas con una complicada secuencia de alto interés paleogeográfico en el límite Oxfordiense-Kimmeridgiense, ya señaladas por Elorza et al. (1988).

Una tentativa esquemática de la secuencia diagenética general sufrida por los sedimentos que conforman las rocas estudiadas, en el presente trabajo, es la siguiente:

1. Estadio en zonas marinas freáticas. Se deposita el sedimento y se produce una micritización y una fuerte bioturbación (huellas de Thalassinoides) del mismo.

2. Regresión local con precipitación, en la parte más alta de la serie sedimentaria, de anhidrita/yeso debido a unas condiciones evaporíticas apropiadas.

3. Emersión y disolución por aguas continentales de las evaporitas formadas. Se produce una percolación de aguas ricas en magnesio y sulfatos formándose nódulos de anhidrita y produciéndose la dolomitización de los sedimentos marinos carbonatados, en una zona de mezcla de aguas (marina y continental) a poca profundidad.

4. Silicificación selectiva en los nódulos de anhidrita y las huellas de Thalassinoides, también en una zona de mezcla de agua marina y continental según el modelo de Knauth (1979). 5. Compactación y fracturación con una disolución de los relictos de anhidrita y una calcificación con relleno de los huecos.

6. Etapa transgresiva en las que se forman las calizas arrecifales de edad Kimmeridgiense.

En cuanto al metamorfismo de la zona de Leiza, se ha apuntado la posible presencia de una parágenesis compuesta por calcita, cuarzo, dolomita y talco. Esta paragésis es típica de un metamorfismo de bajo grado en calizas dolomíticas silíceas.



Fig. 3. a) Esferulito de cuarcina-lutecita (x10). b) Vista macroscópica de los Anillos de Liesegang. c) Cristal idiomorfo de cuarzo con numerosas inclusiones de anhidrita (x.5). d) Espículas de esponjas silíceas (x10).

3. CRISTALOGRAFIA

3.1. Antecedentes

Este trabajo continúa en la linea iniciada por Bustillo y La Iglesia (1979) y seguida por Arriortua et al. (1984). A través de la obtención de la cristalinidad de los sílex (por dos métodos diferentes), se realiza un estudio comparativo de ésta con los valores de los parámetros de la celda unidad obtenidos para cada una de las muestras estudiadas.

Nos apoyamos fundamentalmente en dos trabajos que establecen la cristalinidad del cuarzo a partir de diferentes métodos. En el primero de ellos, Murata y Norman (1976) establecen un Indice de Cristalinidad (I.C.M.) para las diferentes variedades del cuarzo basándose en el grado de resolución de la reflexión d (212) a un ángulo 28 de 67.74°. Estos autores deducen que el índice de cristalinidad está fuertemente influenciado por el tamaño de cristal y también por la distorsión producida en la red debido a los efectos de tensión, de tal manera que los valores máximos obtenidos en este índice de cristalinidad son de 8 a 10 para el cuarzo bien cristalizado, disminuyendo gradualmente hasta valores de 1-3 e incluso menores de 1 para el cuarzo pobremente cristalizado.

El segundo método de cálculo de la cristalinidad (I.C.G.) fue realizado por Gregg et al. (1977) quienes lo aplicaron a diferentes muestras de cuarzo. Estas muestras varían desde especies de diatomeas cultivadas en el laboratorio y sometidas posteriormente a condiciones variables de temperatura y tiempo, hasta diatomeas fósiles de Monterrey (California), cuarzo, sílex, xilópalo, pertenecientes a las colecciones de la Bowling Green State University. Los autores establecen unos valores mínimos del Indice de Cristalinidad para el ópalo (0.001) y máximos para el cuarzo (1.1); correspondiendo valores de (0.012-0.11) para las diatomeas.

Bustillo y La Iglesia (1979) han seguido la metodología de Gregg et al. (1977) obteniendo la cristalinidad del sílex contenido en rocas de ambiente continental (dolomías, calizas y yesos de diferentes edades y texturas) con el fin de relacionar la cristalinidad, con la naturaleza de la roca-ambiente de sustitución. De este modo, cuando la «roca caja» es calcárea los índices de cristalinidad son superiores a 2, e inferiores a 1.5 cuando es yesífera, mientras que en las dolomías los valores son intermedios. Para estos autores, ello es explicable porque en los cuarzos originados en ambientes yesíferos el porcentaje de impurezas puede ser mayor, rebajando inmediatamente la cristalinidad, sin que influya ni la edad ni la textura de los cuarzos.

Elorza y Arriortua (1985) y Elorza et al. (1985) han trabajado en la línea iniciada por Bustillo y La Iglesia (1979) estudiando troncos silicificados y sílex incluidos en turbiditas. Tarriño et al. (1989) continúan en esta linea de investigación realizando estudios comparativos entre los Indices de Cristalinidad y los valores del Volumen de la Celda unidad, habiéndo llegado a la conclusión de que la cristalinidad disminuye con el aumento del volumen de celda y la presencia de impurezas, afirmación ésta, coincidente con la dada por Gregg et al. (1977).

3.2. Metodología

Hemos seleccionado un total de 61 muestras (29 muestras de Iribas, 12 de Madoz, 10 de Goldaraz y 10 de Leiza). Las silicificaciones presentes en las tres

primeras localidades pertenecen al Jurásico y la última (Leiza) al tránsito Jurásico-Cretácico.

Para la obtención de los Indices de Cristalinidad se han seguido las indicaciones dadas por Murata y Norman (1976) y Gregg et al. (1977) habiendo previamente eliminado los carbonatos por el ataque con ClH (al 10% en caliente) a cada una de las muestras molidas (< 60 μ) y homogeneizadas.

Utilizando silicio como standard interno y mediante el programa GUINIER (Carpentier, 1973) se han corregido las posiciones angulares de los diagramas de difracción de las diferentes muestras. Los valores de los parámetros y el volumen de la celda unidad han sido refinados por mínimos cuadrados utilizando el programa LSUCRE (Appleman y Evans, 1973). También se ha calculado tanto la densidad de estos materiales según el método descrito por Román y Gutierrez Zorrilla (1985) como el contenido de impurezas.

Las condiciones de trabajo utilizadas para la realización de los distintos difractogramas en muestra policristalina, así como la manera de calcular las impurezas fueron especificadas en el trabajo de Elorza et al. (1985). Todos los valores obtenidos de: Indices de Cristalinidad (I.C.M., I.C.G.), Impurezas (1), Parámetros y Volumen de Celda y Densidad (6) quedan reflejados en la Tabla 1.

3.3. Resultados y discusión

Hemos optado por realizar, no un análisis comparativo de los diferentes parámetros cristalográficos por zonas, sino el estudio de los mismos tomando las 61 muestras en su conjunto.

El análisis de los resultados obtenidos nos permite, en general, apreciar valores relativamente próximos entre los volúmenes de celda unidad, Indices de Cristalinidad, densidad e impurezas de los sílex (Tabla 1).

Se observa que las muestras de Leiza (A) presentan respecto al resto, un comportamiento peculiar (Tabla 1). Así, mientras los valores del volumen de celda se mantienen relativamente próximos (V=113.13(7) Å³) a los del resto (V= 113.10(10) Å³), los índices de cristalinidad y la densidad aumentan y el porcentaje de impurezas decrece.

Establecidos los diagramas de los índices de cristalinidad frente al volumen de celda de las diferentes muestras, hemos apreciado que existe una relación inversa entre los valores de la cristalinidad y los volúmenes de celda. Esta relación inversa que guarda el volumen de celda y los índices de cristalinidad (I.C.M., I.C.G.) quedó reflejado en el trabajo de Gregg et al. (1977) donde estos autores apreciaban que a un menor volumen de celda correspondía un mayor índice de cristalinidad y una menor cantidad de impurezas (Figs. 4 y 5).

Al relacionar los Indices de Cristalinidad (I.C.M., I.C.G.) con la densidad, existe, como era de esperar, una relación directa entre ambos parámetros (Figs. 6 y 7) es decir, a medida que aumenta la cristalinidad de las muestras, es mayor la densidad de las mismas.

TABLA 1. Parámetros cristalográficos y valores de densidad de las diferentes muestras estudiadas

Muestra	a,b(Å)	c(Å)	V(Å ³)	I.C.M.	I.C.G.	$\delta\left(g/cc\right)$	I
IR I-1	4.9165(5)	5.4030(9)	113.10(3)	2.75	0.84(1)	2.610(5)	1.47
IR I-2	4.9208(6)	5.402(1)	113.29(3)	1.39	0.80(1)	2.169(3)	0.84
IR I-3	4.9194(6)	5.409(2)	113.34(3)	0.85	0.85(1)	2.623(1)	0.64
IR I-4	4.9186(7)	5.403(1)	113.20(4)	1.02	0.831(9)	2.607(4)	1.31
IR I-5	4.9177(7)	5.404(1)	113.18(4)	1.89	0.81(1)	2.620(1)	0.91
IR I-6	4.9164(5)	5.4066(9)	113.17(3)	2.51	0.82(1)	2.620(1)	1.01
IR I-7	4.9165(7)	5.403(7)	113.11(4)	5.3	0.83(2)	2.629(3)	0.62
IR I-8	4.9143(6)	5.403(1)	112.99(3)	4.39	0.88(1)	2.628(1)	0.76
IR I-9	4.9160(7)	5.407(1)	113.16(3)	5.39	0.85(1)	2.632(3)	0.46
IR I-10	4.9157(6)	5.405(1)	113.10(3)	2.75	0.824(8)	2.618(3)	1.04
IR I-11	4.9143(6)	5.408(1)	113.10(3)	1.94	0.82(2)	2.615(3)	1.16
IR I-12	4.9161(5)	5.4025(9)	113.07(2)	3.91	0.83(1)	2.618(1)	1.07
IR I-13	4.9151(6)	5.4068(9)	113.12(3)	1.44	0.871(8)	2.611(6)	1.31
IR I-14	4.9169(5)	5.404X(X)	113.16(2)	3.22	0.850(9)	2.615(7)	1.14
IR II-1	4.9160(6)	5.405(1)	113.12(3)	2.61	0.83(2)	2.613(3)	1.23
IR II-2	4.9182(7)	5.405(1)	113.22(3)	2.87	0.83(1)	2.616(1)	1.03
IR II-3	4.9170(5)	5.4090(9)	113.25(2)	2.41	0.82(1)	2.613(1)	1.12
IR II-4	4.9189(8)	5.406(1)	113.27(4)	2.82	0.78(1)	2.615(1)	1.02
IR III-1	4.9170(6)	5.406(1)	113.19(3)	2.28	0.861(6)	2.587(3)	2.15
IR III-2	4.9161(5)	5.4074(9)	113.18(2)	1.19	0.830(8)	2.59X(2)	1.75
IR III-3	4.9167(5)	5.4055(9)	113.16(2)	1.77	0.84(1)	2.596(1)	1.83
IR III-4	4.9173(7)	5.405(1)	113.18(4)	0.94	0.86(1)	2.580(3)	2.43
IR III-5	4.9147(5)	5.4071(8)	113.11(2)	1.93	0.82(1)	2.593(1)	2.00
IR III-6	4.9213(5)	5.408(1)	113.43(3)	0.88	0.788(9)	2.591(2)	1.80
IR III-7	4.9141(6)	5.406(1)	113.06(3)	1.23	0.901(8)	2.594(1)	2.00
IR III-8	4.9184(6)	5.405(1)	113.22(3)	1.99	0.85(1)	2.590(1)	2.01
IR III-9	4.9153(6)	5.406(1)	113.11(3)	1.80	0.825(8)	2.593(1)	1.96
IR III-10	4.9182(6)	5.407(1)	113.26(3)	1.08	0.83(1)	2.581(3)	2.31
IR III-11	4.9167(5)	5.406(9)	113.18(2)	1.43	0.810(8)	2.598(2)	1.93
X	4.917(2)	5.406(2)	113.17(9)	2.3(12)	0.83(3)	2.61(1)	1.4(6)

SILICIFICACIONES EN IRIBAS

SILICIFICACIONES EN MADOZ

Muestra	a,b(Å)	c(Å)	V(Å')	I.C.M.	I.C.G.	δ (g/cc)	Ι
MA-1	4.9132(6)	5.4068(8)	113.03(2)	2.04	0.81(1)	2.588(4)	2.13
M A - 2	4.9194(7)	5.408(1)	113.33(3)	1.48	0.81(2)	2.599(1)	1.58
M A - 3	4.9208(5)	5.405(1)	113.34(3)	1.28	0.817(9)	2.592(2)	1.83
MA-4	4.9185(7)	5.409(1)	113.31(3)	1.32	0.77(1)	2.596(1)	1.70
M A - 5	4.9165(5)	5.4078(9)	113.20(2)	2.10	0.79(1)	2.582(3)	2.30
M A - 6	4.9171(7)	5.399(1)	113.05(3)	0.94	0.83(1)	2.604(2)	1.63
M A - 7	4.9157(7)	5.405(1)	113.10(3)	1.55	0.805(9)	2.597(7)	1.96
MA-8	4.9210(7)	5.405(1)	113.36(3)	0.95	0.81(1)	2.599(1)	1.80
MA-9	4.9157(8)	5.410(1)	113.21(3)	1.04	0.834(5)	2.597(2)	1.75
MA-10	4.9169(4)	5.4036(7)	113.13(2)	1.24	0.83(1)	2.597(1)	1.81
MA-11	4.9179(9)	5.403(1)	113.17(4)	1.21	0.79(1)	2.598(1)	1.75
MA-12	4.9193(9)	5.403(1)	113.23(4)	1.34	0.79(2)	2.594(2)	1.85
X	4.918(2)	5.405(3)	113.2(1)	1.4(4)	0.81(2)	2.595(6)	1.8(2)

Muestra	a,b(Å)	c(Å)	V (Å ³)	I.C.M.	LC.G.	δ (g/cc)		
GO-1	4.9169(7)	5.409(1)	113.24(3)	2.7	0.82(1)	2.600(8)	1.63	
G O - 2	4.9178(6)	5.408(1)	113.27(3)	1.63	0.82(1)	2.600(7)	1.63	
GO-3	4.9199(7)	5.406(1)	113.32(3)	1.93	0.80(1)	2.601(5)	1.46	
GO-4	4.9166(6)	5.408(1)	113.21(3)	2.60	0.83(1)	2.610(4)	1.30	
G o - 5	4.9143(7)	5.409(1)	113.13(3)	2.41	0.78(1)	2.612(2)	1.25	
GO-6	4.9178(7)	5.408(1)	113.28(3)	4.48	0.839(9)	2.617(3)	0.92	
G O - 7	4.9187(7)	5.408(1)	113.31(3)	3.25	0.852(5)	2.620(3)	0.78	
G O - 8	4.9181(6)	5.406(1)	113.24(3)	1.38	0.86(2)	2.596(1)	1.75	
G O - 9	4.9154(5)	5.404(1)	113.07(2)	2.08	0.771(8)	2.624(1)	0.77	
GO-10	4.9171(6)	5.404(1)	113.16(3)	4.35	0.831(7)	2.624(1)	0.77	
X	4.917(2)	5.407(2)	113.22(8)	2.7(11)	0.82(3)	2.61(1)	1.2(4)	

SILICIFICACIONES EN GOLDARAZ

SILICIFICACIONES EN LEIZA

		c(Å)	$V(Å^3)$	I.C.M.	I.C.F.	$\delta ~(g/cc)$	Ι
LEI-I	4.9137(5)	5.4075(9)	113.07(3)	7.15	0.895(6)	2.654(2)	0.28
LEI-2	4.9136(5)	5.4092(9)	113.10(2)	7.95	0.88(1)	2.650(4)	0.20
LEI-3	4.9163(4)	5.4056(7)	113.15(2)	8.73	0.92(1)	2.655(3)	0.40
LEI-4	4.9157(6)	5.407(1)	113.15(1)	7.82	0.89(1)	2.656(2)	0.45
LEI-5	4.9149(4)	5.4068(8)	113.11(2)	6.01	0.89(1)	2.651(3)	0.22
LEI-6	4.9139(5)	5.4119(8)	113.17(2)	7.69	0.84(1)	2.653(5)	0.37
LEI-7	4.9135(5)	5.4038(9)	112.98(3)	7.00	0.88(1)	2.657(3)	0.35
LEI-8	4.9158(5)	5.4057(9)	113.13(2)	6.44	0.89(2)	2.658(6)	0.53
LEI-9	4.9155(4)	5.4087(7)	113.18(2)	5.85	0.86(1)	2.655(4)	0.37
LEI-10	4.9155(5)	5.4114(9)	113.23(2)	7.27	0.80(1)	2.648(4)	0.20
X	4.915(1)	5.408(3)	113.13(7)	7.2(9)	0.87(3)	2.654(3)	0.3(1)

 α - SiO_(Mineral Powder Diffraction File (1983). JCPDS. Ficha 5-490) $a~=~4.913~~\AA;~b~=~5.405~~\AA;~V~=~112.98~~\AA;~\delta~=~2.647~~g/cc$

274



Fig. 4. Relación entre el volumen de la celda unidad [VOL Å³] y el Indice de Cristalinidad según Murata y Norman (1976) [I.C.M.] de las muestras del presente estudio.







Fig. 6. Relación entre el Indice de Cristalinidad según Murata y Norman (1976) [I.C.M.] y la densidad. [δ (g/cc.)] de las muestras del presente estudio.





Finalmente, hemos realizado un estudio global, de los parámetros cristalográficos, en las diferentes silicificaciones estudiadas hasta la fecha (10 Basconcillas del Tozo, 20 Tubilla del Agua, 13 Peñacerrada, 10 Valle de Losa, 20 Barrika, 14 Montoria, 5 Loza, 29 Iribas, 12 Madoz, 10 Goldaraz y 10 Leiza) en la Cuenca Vasco Cantábrica. Este análisis se ha efectuado con el fin de observar el comportamiento de las 61 muestras analizadas en este trabajo, dentro de un contexto más amplio. Debido al carácter innovador de la medida de las densidades en este tipo de estudio, únicamente se utilizarán los volúmenes de celda e índices de cristalinidad.

Observados en conjunto los datos disponibles de los sílex de la Cuenca Vasco Cantábrica, constatamos que existe una relación inversa entre los índices de Gregg y de Murata frente al volumen de celda (Figs. 8 y 9).



Fig. 8. Relación entre el volumen de la celda unidad [VOL Å³] y el Indice de Cristalinidad según Gregg et al. (1977) [I.C.G.] de las muestras de la Cuenca Vasco-Cantábrica.





4. CONCLUSIONES

- En base a su mineralogía, textura, y morfología se han diferenciado tres tipos de silicificaciones: 1) Nódulos compactos aislados. 2) Silicificaciones selectivas masivas en huellas de Thalassinoides 3) Pequeñas geodas de cuarzo tipo coliflor.

- La aparición de geodas de cuarzo, en el límite Oxfordiense-Kimmeridgiense, permite señalar, evidencias de ambientes evaporíticos ahora no presentes en el registro geológico.

- La fuente de la sílice es probablemente biogénica, formándose las silicificaciones tempranamente en una zona de mezcla de aguas (marina y continental).

- Desde el punto de vista cristalográfico podemos apreciar que existe una relación inversa entre los Indices de Cristalinidad y el volumen de la celda unidad tanto en las manifestaciones silíceas de la zona estudiada como a nivel de las diferentes silicificaciones estudiadas en la Cuenca Vasco Cantábrica. Esta tendencia es coherente con la observada por otros autores estudiando diferentes muestras de cuarzo.

- La relación entre la densidad y los Indices de Cristalinidad de las muestras estudiadas es directa.

- Los sílex de Leiza, muestran un comportamiento petrográfico y cristalográfico diferente al resto de las silicificaciones analizadas, relacionado con la presencia de un metamorfismo en este área.

- El método de Murata y Norman (1976) no parece aconsejable para muestras con impurezas, ya que se disparan los valores de los índices de cristalinidad. Este método es más útil y rápido en muestras más puras (caso de Leiza).

BIBLIOGRAFIA

- APPLEMAN, D.E. & EVANS, H.T. (1973). Indexing and least-squares refinement of powder diffraction data. In: Report PB-216188 U.S. Dept. of Commerce, N.T.I.S., 5285 Port Royal Rd., Springfield VA22151.
- ARRIORTUA, M.I.; ELORZA, J. Y AMIGO, J.M. (1984). Indices de cristalinidad y volumen de celda unidad de algunos cuarzos diagenéticos presentes en la Cuenca Vasco-Cantábrica. I Congreso Español de Geología. Tomo II. 217-226.
- BUSTILLO, M.A. Y LA IGLESIA, A. (1978). Procesos de formación y diagénesis en las rocas silíceas de Sagunto. Estudios Geológicos. 34, 167-174.
- BUSTILLO, M.A. Y LA IGLESIA, A. (1979). Sílex: Relación entre Indices de Cristalinidad y Ambientes de Sustitución. Boletín Geológico y Minero. 90-VI. 86-93.
- BUSTILLO, M.A. Y RUIZ ORTIZ P.A. (1981). Relación entre sedimentación y procesos de silicificación diagenéticos: Los sílex del Dogger y el Malm de la Unidad intermedia del Jabalcuez-San Cristobal (Cordilleras Béticas). Estudios Geológicos. 37, 159-175.
- CARPENTIER, C.D. (1973). GUINIER, ein Rechenprogram zur Korrektur von Röntgenpulveraufnahman unit, innerem Standard. Kristallogr. Inst., Univ. of Freiburg.
- CHOWNS, T.M. & ELKINS, J.E. (1974). The origin of quartz geodes and cauliflower cherts through the silicification of anhydrite nodules. Journal of Sedimentary Petrology 44, 885-903.
- DAPPLES, E.C. (1979). Silica as an agent in diagenesis. In: Diagenesis in Sediments and Sedimentary Rocks. Developments in Sedimentology. 25 A. Elsevier 579 p.

- ELORZA J.J Y ARRIORTUA, M.I. (1985). Silicificaciones de fragmentos de coníferas en las arenas de la «Formación Utrillas» (N. de Burgos). Boletín Sociedad Española de Mineralogía. Tomo 8. 73-82
- ELORZA, J.J.; ARRIORTUA, M.I. Y AMIGO, J.M. (1985). Indices de Cristalinidad de los sílex de carácter turbidítico de Barrika (NE. de Bilbao). Boletín Geológico y Minero. Tomo 96. 74-81.
- ELORZA, J.; URTIAGA, M.K. & ARRIORTUA, M.I. (1988). Evaporitic evidences in the Oxfordian-Kimmeridgian limit of the Northeastern sector of Aralar range (Navarra, Spain). 9th IAS Regional Meeting of Sedimentology. Leuven-Belgium.
- GREGG, J.M.; GOLDSTEIN, S.T. AND WALTERS, JR.L.J. (1977). Ocurrence of strained quartz in the siliceous frustules of cultured freshwater diatoms. Journal of Sedimentary Petrology. 47, n.º 4, 1623-1629.
- I.G.M.E. (1978). Mapa geológico de España. Hoja n.º 115 (Gulina). Escala 1:50.000.
- I.G.M.E. (1987). Mapa geológico de España. Hoja n.º 89 (Tolosa). Escala 1:50.000.
- I.G.M.E. (1987). Mapa geológico de España. Hoja n.º 114 (Alsasua). Escala 1:50.000.
- JACKA, A.D. (1974). Replacement of fossils by length-slow chalcedony and associated dolomitizacion. J. Sediment Petrol. 44, 421-427.
- KNAUTH, L.P. (1979). A model for the origin of chert in limestone. Geology, 7. 274-277.
- LAMARE, P. (1925). Observations nouvelles sur la «nappe des marbres» des Pyrénées navarraises. Bull. Soc. Geol. France. 25,. 689-691.
- MALIVA, R.G. (1987). Quartz geodes: Early diagenetic anhydrite nodules related to dolomitization. Journal of Sedim. Petrol. 6, 1054-1059.
- METZ, P. & TROMMSDORFF, U. (1968). Contr. Minerl. Petrol. 18, 305-309
- MURATA, K AND NORMAN, M.B. (1976). An index of Cristalinity for quartz. American Journal of Science. 276, 1120-1130.
- ROMAN, P. Y GUTIERREZ-ZORRILLA, J.M. (1985). A quick method for determining the densisy of single crystals. Jour. of Chem. Educ. 63, 167.
- TARRIÑO, A.; ARRIORTUA, M.I. Y ELORZA, J. (1989). «Estudio Geológico del área de Peñacerrada (Alava): Petrografía y Cristalografía de las silicificaciones existentes». Eusko Ikaskuntza/Sección Ciencias Naturales. 5, 43-135.
- VON RAD, V.; RIECH, V. ETA ROSCH, H. (1977). 31 Silica Diagenesis in continental Margin Sediments of North-West Africa. Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project. Goberment Printing Office. 41, 879-905.