

Caracterización geoquímica de rocas sedimentarias formadas por silicificación como fuentes de suministro de utensilios líticos (Mioceno, cuenca de Madrid)

M^a. Ángeles Bustillo^{1,*}, José Luis Pérez-Jiménez^{1,2,**} y Manuel Bustillo^{3***}

¹Departamento de Geología, Museo Nacional de Ciencias Naturales, CSIC, C/José Gutiérrez Abascal, n° 2, 28006, Madrid, España.

²Dirección actual: Centro Tecnológico Repsol, 28931-Móstoles, España.

³Departamento de Petrología y Geoquímica, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense, C/ José Antonio Nováis, n° 2, 28040, Madrid, España.

*abustillo@mncn.csic.es, **jlperez@mncn.csic.es, ***bustillo@geo.ucm.es

RESUMEN

En el Mioceno de la cuenca de Madrid las rocas silíceas (silex, ópalos y silex opalinos) son relativamente abundantes y se han utilizado durante el Paleolítico y el Neolítico para la elaboración de utensilios líticos. En el presente trabajo se establecen características químicas que sirven para definir las y caracterizarlas de acuerdo con su localización geográfica, explicando las causas mineralógicas, petrológicas y geoquímicas que les dan su identidad. Esta caracterización resulta de gran utilidad a la hora de definir fuentes de suministro de utensilios líticos durante la Prehistoria.

La caracterización mineralógica y petrológica fue realizada mediante microscopía óptica de luz transmitida, difracción de Rayos X y espectrometría Raman. Los análisis químicos de elementos mayores, menores y tierras raras fueron llevados a cabo mediante espectrometría de emisión y espectrometría de masas, ambas con plasma inductivamente acoplado.

En el Mioceno de la cuenca de Madrid, la mayor parte de las rocas silíceas se han generado por el reemplazamiento de rocas sedimentarias del relleno de la cuenca. Este proceso supone la disolución de la roca previa (caliza, dolomía, yeso, arcillas, etc.) y la precipitación de los minerales de SiO₂ (cuarzo, fases opalinas y moganita). La composición química de los relictos de las rocas previas, junto con los elementos químicos que aportan las fases opalinas, generan una impronta geoquímica característica de cada zona muestreada (grupo de muestras), sirviendo por lo tanto para definir las y caracterizarlas en función de su localización geográfica. El estudio estadístico de los datos obtenidos fue realizado mediante análisis bivariado (coeficientes de correlación) y multivariado (componentes principales y función discriminante). Todos los elementos químicos analizados tienen importancia en mayor o menor medida, porque cuando se plantean análisis discriminantes con menos elementos (incluso cuando sólo se eliminan aquellos de menor peso en la función discriminante), el número de muestras que pueden ser adscritas a los grupos disminuye de forma importante.

Palabras clave: silex, ópalos, geoquímica, análisis estadísticos, arqueología.

ABSTRACT

The Miocene of the Madrid basin includes relatively abundant silica rocks (cherts, opals and opaline cherts), which were used during the Palaeolithic and Neolithic to make lithic tools. This work establishes the chemical characteristics that can be used to classify those silica rocks on the basis of their geographical location, explaining at the same time their mineralogical, petrological and geochemical features. The geographical classification of silica rocks is very useful to define the source areas of lithic tools made during the Prehistory.

The mineralogical and petrological classification was made using transmitted light optical microscopy, X-Ray diffraction and Raman spectrometry. Chemical analyses of major, minor and rare elements were performed using Inductively Coupled Plasma (ICP) mass and emission spectrometry.

Most of the silica rocks from the Miocene of the Madrid basin were formed by the replacement of sedimentary rocks that constitute the infill of the basin. This process implies the dissolution of the host rock (limestone, dolostone, gypsum, clays, etc.) and the precipitation of silica minerals (quartz, opaline phases and moganite). Both, the chemical composition of the host rock relicts and the elements incorporated by the opaline phases, constitutes a characteristic geochemical signature from each sampled zone (sample group). Therefore, this signature can be used to define and characterize silica rocks on the basis of their geographical location. The study of the data was carried out using bivariate analysis (i.e. correlation coefficients) and multivariate analysis (i.e. main components and the discriminant function). All the chemical elements analyzed are important in the discriminant analysis, because when fewer elements are taken into account (even when only those elements with a lower weight in the discriminant function are removed), the number of samples that can be included in the groups decreases importantly.

Key words: cherts, opals, geochemistry, statistical analysis, archaeology.

INTRODUCCIÓN

La cuenca cenozoica de Madrid es conocida por poseer una gran variedad de rocas sedimentarias ricas en sílice (sílex, ópalos y sílex opalinos), que ya durante el Paleolítico (Rus, 1987) y el Neolítico (Capote *et al.*, 2006) fueron utilizadas para la elaboración de utensilios líticos. Para comprender e interpretar las rocas sedimentarias de sílice hay que tener en cuenta que existen varios mecanismos que las pueden generar: 1) acumulación y posterior compactación y recristalización de microorganismos silíceos (diatomeas, espículas de esponjas silíceas, radiolarios, etc.) (Hesse, 1990a), 2) ataque de disoluciones silíceas a diferentes rocas, sedimentos o suelos ya existentes (Hesse, 1990b), generando el reemplazamiento de ellos y 3) transformación de otros materiales previos, como son por ejemplo los silicatos sódicos (Hesse, 1990b) o determinados tipos de arcillas. La precipitación directa de sílice es poco frecuente en los medios superficiales y, cuando sucede, está relacionada con aguas termales. Cualquier roca de sílice constituida por ópalo se transforma con el tiempo a cuarzo, y a este proceso se le denomina envejecimiento (Hesse, 1990a, 1990b).

En la cuenca de Madrid, la mayoría de las rocas de sílice (SiO₂) se generan por el reemplazamiento de otras rocas sedimentarias que rellenaron la cuenca en ambiente continental (depósitos de llanura aluvial, palustres, lacustres poco profundos y suelos). Solo localmente aparecen diatomitas recristalizadas a sílex y ópalos (Bustillo y Bustillo, 1988; Pozo-Rodríguez y López, 2004), y quizás algunas formadas por transformaciones de arcillas (Bustillo, 2001). Muchas de ellas se incluyen

en rocas miocenas, existiendo diferentes tipos en función de su composición mineralógica, rocas encajonantes y ambientes de formación, (Bustillo, 1976; Pérez-Jiménez, 2010). La gran mayoría son *silcrets* que se forman por reemplazamiento en ambiente somero, influyendo las aguas meteóricas (Bustillo y Bustillo, 2000; Pérez-Jiménez *et al.*, 2004; Pérez-Jiménez *et al.*, 2005; Bustillo y Alonso-Zarza, 2007; Pérez-Jiménez 2010). El proceso de reemplazamiento supone la disolución de la roca previa (caliza, dolomía, yeso, arcillas, etc.) y la precipitación de los minerales de SiO₂ (cuarzo, fases opalinas y moganita). La moganita es una fase de sílice, estructuralmente muy cercana al cuarzo y de composición parecida (Miehe y Graetsch, 1992), que suele aparecer en muchos sílex y ópalos (Heaney y Post, 1992). Como consecuencia del reemplazamiento, llamado específicamente silicificación, se originan rocas de sílice con morfología de nódulos y cuerpos lenticulares o irregulares que aparecen incluidos en las rocas reemplazadas (rocas encajonantes). La silicificación frecuentemente se realiza a microescala, mediante un reemplazamiento pseudomórfico que permite que se conserven muchas características de la roca encajonante. De esta manera, estudiando las características petrológicas de una roca silícea formada por reemplazamiento se puede llegar a deducir cómo fue la roca previa: forma de los cristales, microestructuras, microfósiles que incluía, etc. La roca silícea adquiere de la roca precedente un registro propio que sirve para su identificación cuando aparece fuera del contexto en el que se formó. Los relictos de la roca inicial que quedan sin atacar dentro de la roca silícea también sirven para caracterizarla. Cuando el proceso de silicificación no es pseudomórfico, o

es demasiado intenso y no quedan relictos de la roca previa, el proceso de caracterización es más difícil.

El estudio geoquímico de rocas de sílice puede jugar un papel importante en su caracterización debido a dos causas diferentes. Por un lado, porque durante los procesos de disolución de la roca encajonante las soluciones resultantes quedan enriquecidas en elementos susceptibles de ser incluidos en las fases opalinas precipitadas posteriormente. Por otra parte, aunque los procesos de silicificación sean muy intensos, suelen quedar pequeños relictos de roca encajonante difíciles de valorar por los análisis mineralógicos estándar, pero que de forma indirecta sí pueden inferirse a través de su composición química.

Desde hace cuatro décadas, en el campo de la arqueología, se ha realizado el estudio de la composición química de sílex por todas las técnicas usadas en el análisis de rocas, para deducir las zonas de procedencia (Sieveking *et al.*, 1972; Craddock *et al.*, 1983; Malyk-Selivanova *et al.*, 1998; Glascock, 2004; Navazo *et al.*, 2008; Olivares *et al.*, 2009, entre otros). En arqueología las técnicas destructivas son imprescindibles, pero éstas además deben ser fiables, reproducibles, propiciar análisis multielementales y ser de bajo costo (Pillay, 2001). Las caracterizaciones más eficientes se basan en el estudio de elementos mayores y traza, junto con las tierras raras, siendo necesario trabajar con técnicas que aporten buena sensibilidad en los valores bajos, destacando entre ellas, la espectrometría de masas con plasma inductivamente acoplado (ICP-MS) (Pillay, 2001). El carácter no-destructivo se puede conseguir, en parte, con ablación laser, siendo asumible los pequeños deterioros puntuales que se generan sobre la superficie de la muestra que se analiza (Moroni y Petrelli, 2005). Siempre que se pueda trabajar con métodos destructivos, los resultados más eficaces se obtienen cuando se estudian en conjunto las composiciones químicas y los análisis petrológicos/mineralógicos (Malyk-Selivanova *et al.*, 1998; Morgenstein, 2006; Navazo *et al.*, 2008), porque en estos casos es posible interpretar geológicamente el significado de las variaciones geoquímicas y acotar mejor las zonas de proveniencia del sílex.

En este trabajo, mediante tratamientos estadísticos de datos químicos, se pretende determinar si existen firmas químicas que sirvan para caracterizar las rocas de sílice del Mioceno de la cuenca de Madrid, de acuerdo con su localización geográfica, explicando las causas mineralógicas, petrológicas y geoquímicas que les dan su identidad. La caracterización de distintos tipos de sílex y ópalos de la cuenca resultará de gran utilidad a la hora de definir fuentes de suministro y rutas de comercio de utensilios líticos durante la Prehistoria.

METODOLOGÍA

Para el estudio mineralógico y geoquímico se consideraron 88 muestras de rocas de sílice (salvo diatomitas)

que aparecen distribuidas en diferentes columnas litológicas en la zona central y norte de la cuenca de Madrid (Pérez-Jimenez, 2010) (Figura 1; Tabla 1). Específicamente fueron 27 sílex, 13 sílex opalinos y 48 ópalos, todos ellos con cantidades variables de impurezas. Además se incluyó una dolomía opalina y una lutita opalina por su riqueza en sílice. Todas las muestras corresponden a rocas silíceas que están incluidas en rocas encajonantes, y que son por lo tanto afloramientos primarios. Las muestras silíceas de una misma columna se han definido como grupo, existiendo 12 grupos o localidades (de la A a la L en la Figura 1), que incluyen rocas con grados diferentes de silicificación. La motivación es arqueológica, ya que se intenta encontrar características definitorias de las rocas de sílice de una localidad determinada. Dentro de cada grupo las litologías silicificadas (calizas, dolomías, yesos y arcillas mayoritariamente) son parecidas, aunque existen excepciones porque los medios continentales someros presentan cambios bruscos de facies y coexisten en horizontal diferentes litologías. Fueron excluidas las muestras erosionadas de los afloramientos primarios y que han sido retrabajadas por las redes fluviales. Varias muestras (Grupo A) fueron tomadas en niveles de sílex incluidos en arcillas de una trinchera realizada recientemente durante el estudio de la explotación minera de sílex en el yacimiento arqueológico de Casa Montero. Este yacimiento es único en la Península Ibérica por tratarse de la mayor explotación minera de sílex durante el Neolítico (hasta la fecha se han reconocido, en planta, alrededor de 4000 pozos, con profundidades de 1.5 – 9 m) (Capote *et al.*, 2006).

Antes del estudio geoquímico fue necesario precisar, mediante una caracterización mineralógica y petrológica, el tipo de rocas a considerar, ya que en el Mioceno de la cuenca de Madrid, aparecen diferentes tipos de rocas silíceas. Esta caracterización mineralógica/petrológica fue realizada mediante microscopía óptica de luz transmitida y difracción de rayos X (DRX). Con la microscopía óptica se identificaron caracteres distintivos que confieren identidad a la roca silícea, como son la forma de los cristales, la textura y la trama de las fases de la sílice y aquellos aspectos heredados de las rocas a las que reemplazaron.

Con DRX se determinó, de forma precisa, el tipo de ópalo, el cuarzo, y cualquier otro mineral que pudiera aparecer, y que en la mayoría de los casos, corresponde a restos de la roca reemplazada. En DRX, se trabajó sobre muestras de polvo total y se utilizó un difractómetro Philips, modelo PW1710, operando a 40 kv y 30 mA, con radiación Cu K α y monocromador de grafito. Por este método, se determinó semicuantitativamente las proporciones de los minerales, utilizando el programa Xpowder (<http://www.xpowder.com/>). La determinación de la moganita se realizó mediante espectrometría Raman por ser una forma de identificación rápida y eficaz (Bustillo *et al.*, 2011). Se trabajó con un microscopio Raman Thermo Fischer multifuncional que permitió ver y analizar con espectroscopia Raman puntos con resolución espacial de 1 micrómetro.

Para los análisis geoquímicos se molieron entre 5 y

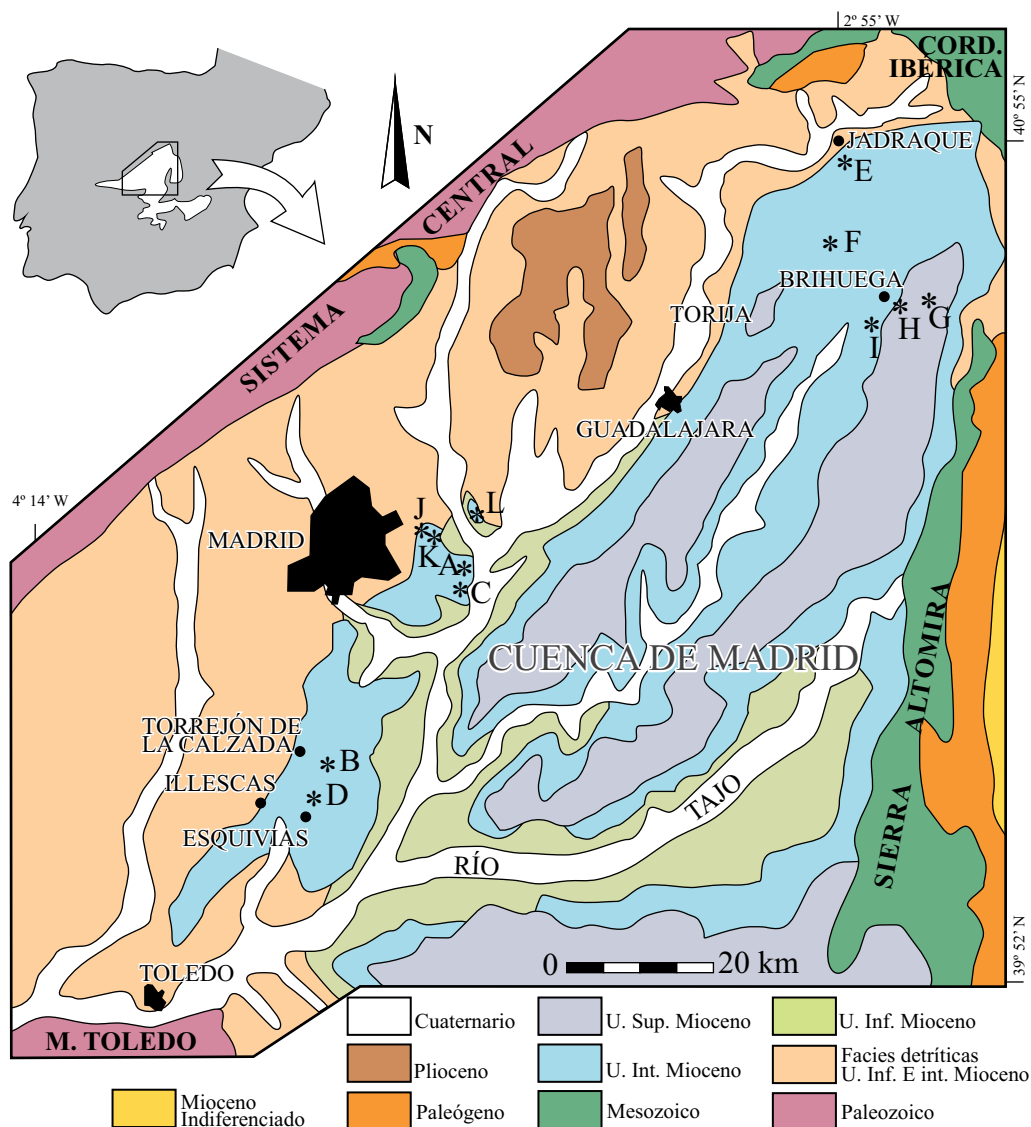


Figura 1. Mapa geológico de la cuenca de Madrid con indicación de los grupos de muestras estudiados: A) Casa Montero, B) Cerro de los Batallones, C) Cruce M50-R3, D) Esquivias, E) Jadraque, F) Muduex, G) Palazuelos, H) Brihuega, I) Los Yesares, J) M40, K) Casa Blanca, L) Urbanización los Berrocales. Modificado de Alonso-Zarza *et al.* (2004).

15 g de cada muestra, según los casos, de la cual solo se escogió una parte representativa de la roca de 0.2 gramos. Es importante moler una cantidad adicional de muestra en relación a la necesaria, porque dentro de las rocas de sílice, la distribución mineralógica de las impurezas es muy irregular, y por lo tanto, la composición química puede variar mucho puntualmente dentro de una misma muestra.

Los estudios geoquímicos de roca total, comprendiendo los elementos mayores y ciertos elementos menores, fueron realizados por espectrometría de emisión con plasma inductivamente acoplado (ICP-ES, del nombre en inglés *Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry*). Otros elementos menores y tierras raras, fueron analizados mediante la técnica de espectrometría de masas con plasma inductivamente acoplado (ICP-MS, del nombre en inglés *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*). Todos los

datos fueron obtenidos en los laboratorios analíticos ACME, Vancouver, Canadá, pudiendo ser consultada toda la metodología analítica y los límites de detección en <http://www.acmelab.com/>. No se ha utilizado ablación laser porque se ha trabajado sobre rocas silíceas de supuestas fuentes de suministro, donde es posible destruir la roca.

Para el estudio geoquímico se consideraron sílex, sílex opalinos y ópalos, donde la sílice obtenida por análisis químicos era superior al 50 %. La adscripción de las muestras al grupo se observa en la Tabla 1. La mayoría de la proporción de sílice (SiO_2), proviene de los minerales de sílice (cuarzo, ópalos y moganita), aunque una pequeña parte la aportan otros minerales silicatados (arcillas, feldspatos, etc.). El estudio estadístico de los datos se realizó mediante análisis bivariado (coeficientes de correlación Pearson) y multivariado (componentes principales y discriminante,

Tabla 1. Composición mineralógica de las litologías de cada grupo geográfico; in: indicios; nd: no detectado. Entre paréntesis se indican los filosilicatos mayoritarios y el porcentaje de otros minerales. An: anhidrita; Cta: calcita; Dta: dolomita; Esm: esmectitas; Fto: feldespatos; Op A: ópalo A; Pk: paligorskita; Sp: sepiolita; Y: yeso; Z: zeolitas.

GRUPO - n° muestras	LITOLOGÍA - n° muestras	MINERALOGÍA (%)			
		Ópalo CT	Cuarzo	Filosilicatos	Otros
Grupo A - 21	Ópalos - 5	80-95	nd-15	nd-10	An (nd-in), Fto (nd-in)
	Ópalos arcillosos - 5	60-70	nd-10	30-40 (Esm)	Fto(nd-in)
	Sílex - 3	nd-10	80-100	0-10 (Esm)	An (nd-in), Y (nd-in)
	Sílex opalinos - 8	10-60	40-90	nd-in	An (nd-5)
Grupo B - 7	Sílex - 2	5-10	80-85	5 (Pk)	Cta (5), Y (in)
	Ópalos - 2	80-90	in-5	10-15 (Sp)	Cta (in), Y (in)
	Ópalos arcillosos - 3	60-70	in-5	25-35 (Sp, Pk)	Cta (nd-in), Y (nd-in), Fto (nd-in)
Grupo C - 26	Lutita opalina - 1	30	5	60 (Esm)	Fto (in), Z in,Cta in
	Ópalos - 10	5-100	nd-20	in-20 (Esm)	OpA(nd-95),Fto(nd-in),Z(nd-in)
	Ópalos arcillosos - 9	60-70	in-10	25-35 (Esm)	Fto (nd-in)
	Sílex - 5	nd	90-100	nd-10	Nd
	Sílex opalino - 1	45	50	5 (Sp)	Nd
Grupo D - 6	Ópalos - 2	70	5-10	15 (Pk, Sp)	Cta (5), Fto (nd-5)
	Ópalo arcilloso - 2	60	In	35 (Pk)	Fto (in), Y (nd-in)
	Sílex calcítico - 1	in	75	nd	Cta (25)
	Sílex opalino - 1	15	75	nd	Cta (10)
Grupo E - 3	Ópalo calcítico - 1	55	In	nd	Cta (40), Y (in)
	Dolomia opalina - 1	35	In	5 (Sp)	Dta (45), Cta (in)
	Ópalo arcilloso - 1	60	In	25 (Sp)	Dta (15)
Grupo F - 6	Ópalo dolomítico - 1	60	10	in	Cta (15), Dta (15)
	Sílex - 2	nd-5	90-95	5	Nd
	Sílex opalinos - 3	25-40	35-40	in	Dta (10-30), Cta (5-15)
Grupo G - 6	Ópalo dolomítico - 2	65-70	5-10	in	Dta (10-20), Cta (in)
	Sílex - 3	nd	85-95	in	Dta (5-10), An (nd-10)
	Sílex dolomítico - 1	nd	80	in	Dta (15),Cta (5)
Grupo H - 6	Sílex - 4	nd-in	90	in	Dta (in), Cta (in)
	Sílex dolomítico - 2	nd	50	in	Dta (45),Cta(in-5)
Grupo I - 4	Sílex - 4	nd	90-95	nd	Dta (in-10), Cta (in), Y (in-5)
Grupo J - 2	Ópalos - 2	70-80	10-15	in-15	Fto (in-15), Y (in)
Grupo K - 1	Ópalo - 1	85	15	in (Sp)	Nd
Grupo L - 2	Ópalo - 1	80	5	5	Fto (in), Y (in)
	Ópalo arcilloso - 1	70	5	20 (Esm)	Fto (in), Cta (in), Y (in)

con estandarización de las variables), siguiendo pautas establecidas por Glascock (2004).

CONTEXTO GEOLÓGICO

La formación de la cuenca de Madrid es consecuencia del levantamiento durante el Cenozoico de los relieves que actualmente la rodean, debido a la transmisión de esfuerzos desde los Pirineos y las Cordilleras Béticas durante la Orogenia Alpina. La cuenca de Madrid es una cuenca intracratónica. La margen norte está limitada por granitos y rocas metamórficas del Sistema Central, que se superponen a sedimentos de la cuenca mediante una

falla de tipo cabalgamiento de alto ángulo, con dirección NNE-SSW y un desplazamiento vertical de más de 2000 m. La margen este presenta calizas, arenas y yesos de los materiales mesozoicos de la Cordillera Ibérica y de la sierra de Altomira. La margen sur está marcada por granitos y rocas metamórficas de alto grado de los montes de Toledo, que forman un cabalgamiento con dirección E-W sobre las rocas sedimentarias de la cuenca.

La cuenca de Madrid está rellena fundamentalmente por depósitos paleógenos y neógenos. Los depósitos paleógenos afloran exclusivamente en las márgenes de la cuenca, mientras que los neógenos (mayormente miocenos) son los que ocupan una mayor superficie de afloramiento. Ambos depósitos incluyen rocas de sílice, pero es en el Mioceno

cuando estas rocas aparecen distribuidas por toda la cuenca. Los depósitos paleógenos de la zona Norte, alcanzan espesores de 880 m, pero solo una unidad carbonatada determinada, formada por calizas lacustres y palustres, presenta procesos de silicificación, existiendo sílex en la base y sílex opalinos en la parte superior (Bustillo *et al.*, 2002).

El Mioceno de la cuenca de Madrid se divide en tres unidades tectosedimentarias denominadas Unidad Inferior, Intermedia y Superior (Junco y Calvo, 1983; Hoyos *et al.*, 1985). Los límites entre estas unidades están marcados por discontinuidades sedimentarias importantes, como los *paleokarsts* situados a techo de la Unidad Intermedia (Cañaveras *et al.*, 1996) e Inferior (Rodríguez-Aranda *et al.*, 2002), o por cambios en la evolución vertical de los depósitos. Estos últimos se generaron por períodos de reactivación tectónica de los bordes de la cuenca o por cambios climáticos significativos (Alonso-Zarza *et al.*, 2004). Los materiales que rellenaron la cuenca durante el Mioceno, se suelen distribuir de forma concéntrica, con los depósitos detríticos gruesos adosados a los bordes, dando paso gradual a depósitos medios, finos y químicos en el centro de la misma. Los medios sedimentarios inferidos a partir de estos depósitos son sistemas fluviales en las márgenes de la cuenca, y charcas y lagos poco profundos en las partes centrales.

La mayoría de las rocas silíceas miocenas están incluidas en la denominada Unidad Intermedia que se depositó entre el Aragoniense inferior y el Vallesiense superior y que está formada por conglomerados, arcosas, arcillas, carbonatos y yesos. En ella, las rocas de sílice se encuentran preferentemente: 1) a lo largo de un cinturón de zonas de transición entre las facies fluviales y lacustres efímeras de las márgenes de la cuenca, formando *silcrets* sobre sedimentos detríticos finos y carbonatos, y 2) en la zona noreste de la cuenca, también de transición entre ambiente fluvial y lacustre pero con condiciones ambientales ligeramente más húmedas, formando *silcrets* sobre carbonatos y yesos de origen palustre-lacustre (Pérez-Jiménez, 2010).

CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA Y PETROLÓGICA

Mediante DRX se determinó que el mineral más frecuente de sílice es el cuarzo, aunque su variabilidad es muy alta, dependiendo de las muestras. Mediante espectrometría Raman se encontró además que el cuarzo está acompañado de pequeñas proporciones de moganita (Figura 2) en aquellas muestras que microscópicamente se habían definido como formadas por mosaicos de cuarzo microcristalino y formas fibrosas (calcedonia) (Bustillo *et al.*, 2011). No se expresa este mineral en la tabla de composición mineralógica porque cuando se trabaja en DRX, no es diferenciable del cuarzo, a no ser que se realicen refinamientos de Rietveld (Heaney y Post, 1992).

El ópalo es una fase de la sílice que encierra entre 5 y 10% de agua normalmente, y realmente no es un mineral único, ya que utilizando DRX, se distinguen diferentes tipos de ópalo (Jones y Segnit, 1971). En las muestras estudiadas las fases opalinas encontradas fueron, el ópalo A (sílice amorfa) y el ópalo CT (ópalo formado por intercalaciones de cristobalita y tridimita de baja temperatura que coexisten microestructuralmente con zonas amorfas). El ópalo CT es muy abundante, y en contraste, la presencia de ópalo A es escasa. Otros minerales encontrados han sido calcita, dolomita, yeso y arcillas, como componentes habituales, y más escasamente anhidrita, zeolitas y siliciclásticos (feldespatos, circón, micas, etc.). Precisamente todo este conjunto de minerales, diferentes a los de sílice, son los que dan el sello geoquímico a las rocas de sílice.

En la literatura, la nomenclatura de rocas silíceas está poco estandarizada; los nombres dependen de las fuentes bibliográficas en inglés o francés, o de si los términos son usados por geólogos o arqueólogos. Una denominación simple de las rocas silíceas es aquella que se realiza en función de la composición mineralógica de las fases de sílice (SiO_2). De acuerdo con las fases de sílice identificadas, hemos definido los siguientes términos: sílex (*chert*) cuando

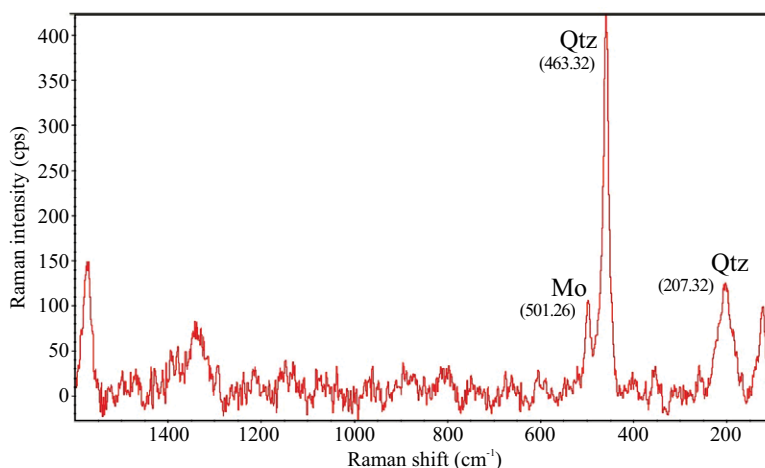


Figura 2. Espectro Raman de uno de los sílex de cuarzo (Qtz) con moganita (Mo). Entre paréntesis se indica la posición de los picos.

la roca está constituida mayoritariamente por cuarzo, ópalo (*opaline rock*) cuando está compuesta mayoritariamente por fases opalinas (ópalo A y ópalo CT) y sílex opalinos (*opaline cherts*) cuando cuarzo y fases minerales opalinas coexisten en proporciones significativas (Figura 3).

Aunque los sílex están formados mayoritariamente por cuarzo, entre unos niveles y otros, e incluso dentro de un mismo nódulo o nivel, varían las texturas del cuarzo y las impurezas. Tienen tonos grises, blancos, castaños claros y marrones, y son densos y pesados. En microscopía óptica los sílex son incoloros, y con nícoles cruzados se observa que el cuarzo se presenta formando mosaicos de cristales (desde micro-criptocristalinos hasta macrocristalinos) (Figura 4a) y por variedades fibrosas, que se clasifican en función de su elongación como: calcedonita normal, calcedonita helicoidal, cuarcina y lutcita (Bustillo, 1976). Los sílex presentan, a su vez, tramas complejas derivadas de las rocas encajonantes, pudiéndose advertir intraclastos, bioturbación (Figura 4a), alguna forma de microfósil y pseudomorfos lenticulares de cristales de yeso (Figura 4b).

Los ópalos presentan a simple vista un brillo resinoso y color marrón o verde con diferentes tonalidades, estando a veces muy fracturados. En microscopía óptica y con luz paralela, los ópalos típicos tienen gran relieve y color marrón claro, mientras que cuando son arcillosos muestran zonas de menos relieve y colores variables dependiendo de las arcillas. Presentan, a veces, microfácies globular (Figura 4c), debido a su disgregación en granos redondeados, o microfácies intraclástica, consecuencia de una brechificación. Con nícoles cruzados los ópalos son isotrópos (Figura 4d) pero pueden presentar una débil birrefringencia estriada

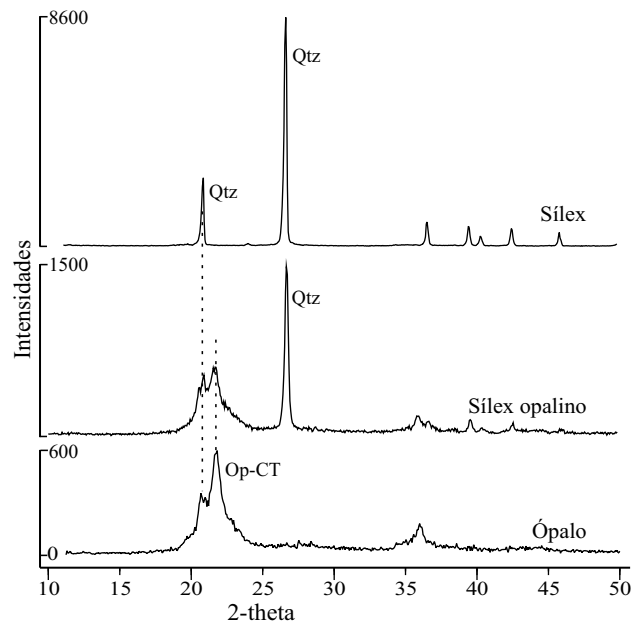


Figura 3. Espectros de difracción de RX de tres muestras de ópalo, sílex y sílex opalino. Se indican los principales picos correspondientes al ópalo (Op-CT) y al cuarzo (Qtz).

como consecuencia de la presencia de arcillas.

Los sílex opalinos, suponen un tipo intermedio entre los sílex propiamente dichos y los ópalos. Sus características texturales y estructurales se derivan de las rocas en las que están incluidos, pero también son consecuencia del proceso de “envejecimiento” que sufrió el ópalo CT transformándose a cuarzo. Toda esta gran variabilidad hace que sean muy heterogéneos en color y aspecto.

COMPOSICIÓN GEOQUÍMICA Y ANÁLISIS ESTADÍSTICOS

La Tabla 1 expone el número de muestras analizadas por localidad geográfica y su composición mineralógica mayoritaria. Los resultados expresan que la mayoría de las muestras son ópalos, sílex y sílex opalinos, aunque contienen cantidades variables de minerales que corresponden a restos de las rocas encajonantes. Por debajo del 70 % de sílice se considera que la silicificación es parcial y que la roca silíceo resultante tiene muchos restos de la roca encajonante, pero aporta datos interesantes a la hora de caracterizar geoquímicamente las zonas. En general, las rocas de sílice presentan concentraciones muy pequeñas de otros elementos diferentes a la sílice, y son fundamentalmente las impurezas correspondientes a la roca encajonante las que sirven para caracterizarlas.

Se partió del análisis de 44 parámetros correspondientes a la composición química de elementos mayores, menores y tierra raras (Tabla 2). Malyk-Selivanova *et al.* (1998) consideran que los elementos inmóviles dan información del ambiente de depósito, mientras que los móviles indican el ambiente diagenético, marcando variaciones locales en afloramientos que pertenecen a las mismas unidades estratigráficas. En general, los elementos inmóviles se comportan mejor en una discriminación, pero en este estudio se han considerado ambos porque en las rocas silíceas formadas por silicificación los procesos diagenéticos son determinantes. Los grupos A, B, C, J, K y L están constituidos por rocas que se han formado principalmente por silicificación de facies arcillosas, fundamentalmente esmectitas, sepiolita y paligorskita. El resto de los grupos corresponden a rocas silíceas formadas mayormente por silicificación de calizas arcillosas (grupos D, E y F), calizas y dolomías (Grupos G y H) y yesos (Grupo I). En la Tabla 2 se presentan parámetros estadísticos básicos (media, mínimo y máximo y desviación estándar) de las concentraciones medidas en todos los elementos analizados.

A partir de la composición química global, se realizaron matrices de correlación entre todos los elementos analizados, tratando cada grupo de forma independiente, siempre que tuviera seis o más muestras, y con significancia correcta de los coeficientes de correlación para valores de $\alpha = 0.05$. Debido a estas restricciones algunos grupos no fueron considerados (grupos E, I, J, K y L). El objetivo fue discernir los elementos que se asocian e intentar relacionarlo

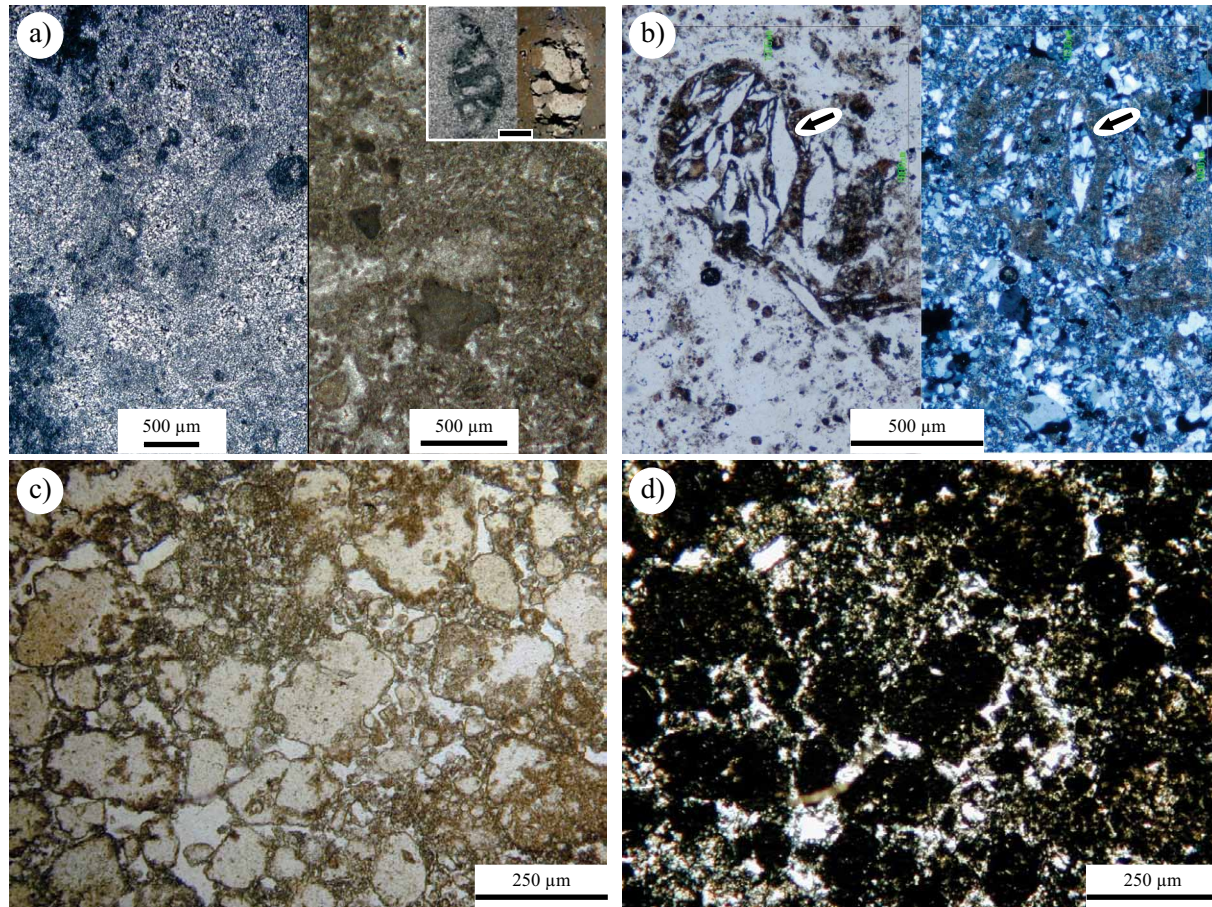


Figura 4. Aspectos texturales de las rocas de la sílice. a: Fotomicrografía comparativa de la textura de sílex, formado por mosaicos de cuarzo micro- a macrocristalino (izq., nicoles cruzados), y de las dolomías microcristalinas que forman la roca encajonante (dcha., nicoles paralelos). El recuadro muestra otro aspecto de la textura (bioturbación) de ambas muestras; escala 1 mm. b: Sílex de cuarzo en mosaico que muestra pseudomorfs lenticulares de cristales de yeso (flecha). Izq.: nicoles paralelos; dcha.: misma imagen con nicoles cruzados. c: Microfacies globular del ópalo. Nicoles paralelos. D: Misma imagen con nicoles cruzados donde el ópalo isotrópico presenta color negro.

con la mineralogía. En el Grupo A, considerando el Al_2O_3 como representante de la fracción arcillosas y terrígenos de grano fino, aparecen factores de correlación > 0.8 entre el Al_2O_3 , y el CaO , K_2O , TiO_2 , Cs , Hf , Nb , Rb , Sr , Th , Zr , Y , Zn y todas las tierras raras (La , Ce , Pr , Nd , Sm , Eu , Gd , Tb , Dy , Ho , Er , Tm , Yb , Lu), indicando la gran influencia que tienen las esmectitas en la concentración de tierras raras. Considerando el K también como representante del grupo de arcillas y de terrígenos finos (illitas, esmectitas, micas, etc.), vemos que los elementos asociados con coeficientes de correlación > 0.8 son similares a los anteriores: Al_2O_3 , CaO , TiO_2 , P_2O_5 , Cs , Hf , Nb , Rb , Sr , Th , Zr , Y , y todas las tierras raras. La sílice solo presenta un alto coeficiente de correlación con el MgO . Se trata de un coeficiente negativo (-0.97) porque el proceso de silicificación se realiza, en mayor o menor medida, reemplazando determinados tipos de esmectitas magnesianas y dolomías, sin suponer ningún aporte de otros elementos. Todo esto indica que el Al_2O_3 , el K y los elementos que tienen una alta correlación con ellos, son indicativos del medio sedimentario en que se formó la

roca encajonante que luego fue afectada por la silicificación.

En el Grupo B, el proceso de silicificación se realiza por reemplazamiento de sepiolita y paligorskita (Pérez-Jiménez, 2010), por lo que también se genera el alto coeficiente de correlación negativo entre SiO_2 y MgO (-0.93). Considerando el K , como representante del grupo de arcillas y terrígenos finos (illitas, esmectitas, micas, etc.), resulta que los elementos asociados con altos coeficientes de correlación (> 0.8) son: Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , TiO_2 , Ba , Cs , Ga , Hf , Nb , Rb , Sr , Th , Zr , Y , Zn Pb y todas las tierras raras, indicando una cierta diferencia con el grupo anterior en relación al tipo de arcilla y los terrígenos finos del medio sedimentario, ya que aunque muchos elementos son comunes, otros como Fe_2O_3 , Na_2O , Ba , Ga , Pb y Zn son nuevos, y no aparecen Ca_2O ni P_2O_5 .

En el Grupo C, existe también un alto coeficiente de correlación negativo entre el SiO_2 y MgO (-0.91), porque se trata de silicificación de esmectitas magnesianas. Considerando el K , vemos que los elementos asociados con altos coeficientes de correlación (> 0.8) son: Al_2O_3 ,

Tabla 2. Valor medio (med), mínimo (mín.), máximo (máx.) y desviación estándar (dev.) de la composición química de muestras agrupadas por zonas geográficas. Sólo se incluyen aquellos grupos formados por tres o más muestras. Óxidos en % en peso y elementos en ppm.

Óx. / Elem.	Grupo A (21)				Grupo B (7)				Grupo C (26)				Grupo D (6)				Grupo E (3)			
	med	min.	máx.	dev.	med	min.	máx.	dev.	med	min.	máx.	dev.	med	min.	máx.	dev.	med	min.	máx.	dev.
SiO ₂	88.7	72.8	98.3	7.6	81.8	72.2	90.1	5.8	81.2	54.3	96.6	9.9	80.3	71.6	90.1	6.3	59.3	50.2	71.9	11.2
Al ₂ O ₃	0.4	0.1	1.5	0.3	0.9	0.2	2.1	0.8	1.3	0.1	5.9	1.3	1.4	0.1	3.1	1.2	0.3	0.3	0.4	0.1
Fe ₂ O ₃	0.2	-	1.0	0.3	0.3	0.1	0.6	0.2	0.4	0.1	1.7	0.3	0.6	0.2	1.2	0.3	0.1	-	0.1	0.1
MgO	4.3	0.1	13.8	4.0	6.1	1.1	13.0	3.9	7.4	0.8	24.1	5.5	3.7	0.3	6.5	2.9	7.0	1.1	10.8	5.2
CaO	0.1	-	0.4	0.1	1.0	-	3.0	1.1	0.2	-	0.4	0.1	3.3	0.2	14.2	5.5	13.4	4.2	21.9	8.9
Na ₂ O	-	-	0.1	-	-	-	-	-	0.1	-	0.2	0.1	-	-	0.1	-	-	-	-	-
K ₂ O	0.1	-	0.3	0.1	0.1	-	0.2	0.1	0.3	0.1	1.1	0.2	0.2	-	0.4	0.1	0.1	0.1	0.1	-
TiO ₂	-	-	0.1	-	-	-	0.1	-	-	-	0.2	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-
P ₂ O ₅	-	-	0.2	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-
MnO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ba	43.0	2.0	148.0	40.1	21.4	6.0	44.0	17.0	54.5	5.0	278.0	62.9	25.8	10.0	42.0	12.9	18.7	12.0	29.0	9.1
Cs	0.3	-	1.2	0.3	0.5	-	1.3	0.5	1.0	-	5.9	1.2	0.8	-	2.1	0.8	0.2	0.1	0.2	0.1
Ga	1.2	-	2.6	0.6	1.6	-	4.0	1.6	2.2	-	9.6	1.9	2.3	-	4.1	1.7	0.2	-	0.6	0.3
Hf	0.2	-	0.8	0.2	0.1	-	0.3	0.1	0.4	-	2.0	0.5	0.3	-	0.7	0.3	0.3	0.2	0.4	0.1
Nb	0.5	-	2.2	0.5	0.9	0.2	2.0	0.8	1.8	-	8.4	1.8	1.4	-	2.8	1.3	0.3	0.2	0.4	0.1
Rb	5.0	0.5	20.5	4.9	7.4	1.7	16.9	6.9	15.9	1.2	80.6	16.9	11.6	0.7	28.0	10.6	3.0	2.5	3.2	0.4
Sr	15.1	2.3	51.9	11.5	25.8	5.9	45.4	15.9	24.3	3.6	91.5	18.3	36.4	14.9	109.1	36.2	1746	483	3839	1825
Th	0.5	-	2.3	0.6	1.0	0.3	2.4	0.9	1.5	-	8.0	1.7	1.4	-	3.6	1.5	0.5	0.4	0.7	0.2
U	29.8	2.0	121.5	34.5	16.5	5.6	32.8	10.3	18.3	2.1	59.2	17.9	14.4	7.8	22.8	5.3	6.6	2.4	12.6	5.3
V	15.7	-	73.0	17.9	31.1	12.0	83.0	23.6	17.4	-	59.0	15.3	21.0	-	44.0	15.9	8.3	-	14.0	7.4
Zr	6.4	1.1	28.7	6.4	6.1	2.8	11.1	3.4	15.3	2.2	68.9	15.8	10.8	0.8	26.1	9.6	9.1	4.9	12.5	3.9
Y	2.2	0.2	16.3	3.5	1.4	0.4	3.1	1.2	4.0	0.4	14.2	3.4	2.0	0.3	4.3	1.8	0.9	0.8	1.2	0.2
La	1.5	0.2	9.7	2.1	1.5	0.4	3.2	1.2	3.0	0.3	13.4	3.0	2.2	0.3	5.5	2.0	1.1	0.9	1.4	0.3
Ce	3.2	0.3	25.4	5.5	5.2	1.1	12.1	4.5	7.3	0.9	39.8	8.3	5.7	0.5	13.5	5.6	2.3	1.6	3.1	0.8
Pr	0.4	0.1	2.6	0.6	0.4	0.1	0.9	0.3	0.8	0.1	3.8	0.8	0.6	0.1	1.6	0.6	0.3	0.2	0.4	0.1
Nd	1.3	-	10.6	2.3	1.5	0.4	3.4	1.2	3.1	0.4	12.8	2.9	2.2	-	6.5	2.5	0.9	0.7	1.4	0.4
Sm	0.3	-	2.6	0.6	0.3	0.1	0.8	0.3	0.7	0.1	3.0	0.7	0.5	0.1	1.4	0.5	0.2	0.1	0.3	0.1
Eu	-	-	0.3	0.1	-	-	0.1	-	0.1	-	0.3	0.1	0.1	-	0.2	0.1	-	-	-	-
Gd	0.3	-	2.9	0.6	0.3	0.1	0.7	0.3	0.7	0.1	2.9	0.6	0.4	-	1.1	0.5	0.2	0.1	0.3	0.1
Tb	0.1	-	0.5	0.1	-	-	0.1	-	0.1	-	0.5	0.1	0.1	-	0.2	0.1	-	-	-	-
Dy	0.3	-	2.9	0.6	0.3	0.1	0.7	0.3	0.7	0.1	2.5	0.6	0.4	-	0.9	0.4	0.1	0.1	0.2	0.1
Ho	0.1	-	0.5	0.1	-	-	0.1	-	0.1	-	0.5	0.1	0.1	-	0.2	0.1	-	-	0.1	-
Er	0.2	-	1.5	0.3	0.1	-	0.3	0.1	0.4	-	1.3	0.3	0.2	-	0.5	0.2	0.1	0.1	0.2	-
Tm	-	-	0.2	-	-	-	-	-	0.1	-	0.2	0.1	-	-	0.1	-	-	-	-	-
Yb	0.2	-	1.1	0.2	0.1	-	0.3	0.1	0.4	-	1.3	0.3	0.2	-	0.4	0.2	0.1	-	0.2	0.1
Lu	-	-	0.2	-	-	-	-	-	0.1	-	0.2	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-
Cu	2.7	0.9	5.2	1.3	1.5	0.3	2.9	1.0	5.3	1.0	15.5	4.1	1.6	0.6	2.8	0.8	1.5	0.8	2.2	0.7
Pb	1.6	0.3	4.2	1.2	1.0	0.2	2.3	0.8	6.4	0.7	43.2	10.1	1.4	0.7	2.9	0.8	0.4	0.4	0.4	-
Zn	4.5	1.0	9.0	2.7	5.4	2.0	10.0	3.3	11.7	2.0	35.0	7.9	6.7	2.0	13.0	3.8	3.7	2.0	5.0	1.5
Ni	0.8	0.3	1.8	0.4	0.9	0.4	1.7	0.4	1.4	0.5	4.0	0.9	1.7	0.5	4.3	1.3	1.1	0.8	1.5	0.4
As	2.8	0.5	6.1	1.8	0.2	-	0.8	0.3	5.9	0.6	26.1	5.8	0.4	-	2.2	0.9	1.1	0.9	1.2	0.2
Au	1.1	-	9.7	2.1	1.5	1.0	2.4	0.6	0.7	-	4.3	0.9	1.7	-	4.1	1.4	1.5	0.9	2.3	0.7

Fe₂O₃, Na₂O, TiO₂, Cs, Ga, Nb, Rb, Th, Y, Zn y todas las tierras raras. Por lo tanto este grupo presenta solo pequeñas diferencias con los dos anteriores.

En el Grupo D, la silicificación se realiza sobre calizas con paligorskita, y no hay grandes factores de correlación negativos de la sílice con los mayores, con lo que se puede interpretar que junto con la sílice que forma los ópalos se están aportando parte del Mg y el Al. Considerando el K,

vemos que los elementos asociados con altos coeficientes de correlación (> 0.8) son: Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂, Ba, Cs, Ga, Hf, Nb, Rb, Th, V, Y, Zn, Ni y todas las tierras raras.

En el Grupo F, donde los sílex se forman por silicificación de calizas con algo de fracción arcillosa y de terrígenos finos, la sílice manifiesta altos coeficientes de correlación negativos (> 0.9) con los elementos mayores Al₂O₃, MgO, CaO, Na₂O y K₂O. Este comportamiento es el normal en

Tabla 2 (continuación). Valor medio (med), mínimo (mín.), máximo (máx.) y desviación estándar (dev.) de la composición química de muestras agrupadas por zonas geográficas. Sólo se incluyen aquellos grupos formados por tres o más muestras. Óxidos en % en peso y elementos en ppm.

Óx. / Elem.	Grupo F (6)				Grupo G (6)				Grupo H (6)				Grupo I (4)			
	med	min.	máx.	dev.	med	min.	máx.	dev.	med	min.	máx.	dev.	med	min.	máx.	dev.
SiO ₂	86.6	63.7	97.7	11.9	82.7	65.5	91.8	9.4	85.2	55.9	97.8	18.4	95.9	94.7	97.3	1.4
Al ₂ O ₃	-	-	0.1	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-
Fe ₂ O ₃	0.1	-	0.3	0.1	0.3	-	0.4	0.1	0.3	0.3	0.4	-	0.3	0.3	0.3	-
MgO	1.7	0.1	6.6	2.5	3.1	1.1	6.6	1.9	1.7	-	4.4	2.3	0.3	0.1	0.7	0.3
CaO	3.6	0.1	11.5	4.2	4.9	2.0	10.2	2.9	5.3	-	19.7	8.5	0.7	0.2	1.0	0.4
Na ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-
K ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	0.1	-
TiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MnO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ba	58.0	3.0	228.0	90.4	10.2	-	32.0	11.7	16.8	1.0	49.0	19.5	2.3	-	7.0	3.3
Cs	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ga	-	-	-	-	0.2	-	0.8	0.4	-	-	-	-	0.2	-	0.6	0.3
Hf	0.1	-	0.6	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nb	0.1	-	0.6	0.2	-	-	0.1	-	-	-	0.1	0.1	0.1	-	0.2	0.1
Rb	0.3	-	1.0	0.4	0.2	-	0.7	0.3	0.1	-	0.2	0.1	0.2	-	0.4	0.2
Sr	133.9	7.4	425.1	159.2	138.5	45.5	369.2	120.0	859.5	7.5	4054.4	1788.2	99.6	12.3	216.0	86.8
Th	-	-	0.2	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
U	15.3	2.0	41.5	14.7	10.3	5.0	19.8	5.8	5.8	2.2	12.9	4.7	14.7	4.5	21.8	7.3
V	-	-	-	-	-	-	-	-	3.4	-	9.0	4.7	-	-	-	-
Zr	34.1	-	196.4	79.5	0.5	-	1.0	0.5	0.4	-	0.7	0.3	1.1	0.2	2.0	0.7
Y	0.2	-	0.4	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	0.3	0.2
La	0.2	-	0.4	0.2	-	-	0.1	-	-	-	0.2	0.1	0.2	-	0.6	0.3
Ce	0.4	-	0.7	0.3	0.1	-	0.2	0.1	-	-	0.1	-	0.2	-	0.5	0.2
Pr	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-
Nd	0.1	-	0.4	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	0.3	0.2
Sm	-	-	0.1	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-
Eu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Gd	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dy	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ho	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Er	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Yb	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Lu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	0.6	0.4	1.1	0.2	0.9	0.4	1.3	0.3	0.8	0.4	1.3	0.4	1.4	0.6	3.0	1.1
Pb	0.3	0.1	0.7	0.2	0.3	0.1	0.6	0.2	0.3	0.2	0.5	0.1	0.3	0.2	0.5	0.1
Zn	1.8	1.0	2.0	0.4	0.8	-	2.0	1.0	2.0	1.0	3.0	0.7	1.3	-	2.0	1.0
Ni	0.3	0.2	0.6	0.2	0.4	0.1	0.6	0.2	0.5	0.3	1.1	0.3	0.5	0.2	0.8	0.3
As	0.2	-	0.6	0.3	0.2	-	0.9	0.4	0.4	-	1.5	0.7	0.2	-	0.7	0.4
Au	1.0	0.5	1.7	0.4	1.0	-	2.1	0.7	1.0	-	2.2	0.8	0.7	-	1.2	0.5

un proceso de silicificación en el que los minerales de la sílice no añaden ningún otro elemento. Considerando el K, vemos que los elementos asociados con altos coeficientes de correlación (> 0.8) son menos en relación a los otros grupos (Al₂O₃, MgO, Rb, Y, Ni y algunas tierras raras) porque la proporción de arcillas es ya muy pequeña y las cantidades demasiado bajas.

Los grupos G y H están constituidos por sílex que se

formaron por silicificación de dolomías muy poco arcillosas. La sílice manifiesta una correlación alta negativa (-0.9) con el MgO y CaO, como hecho más significativo.

Los valores de las tierras raras estandarizados respecto a condritas (McDonough y Sun, 1995) son expuestos en la Figura 5. En general los diagramas normalizados son parecidos para todos los grupos, existiendo anomalías en europio, que pueden ser debidas a la presencia de material

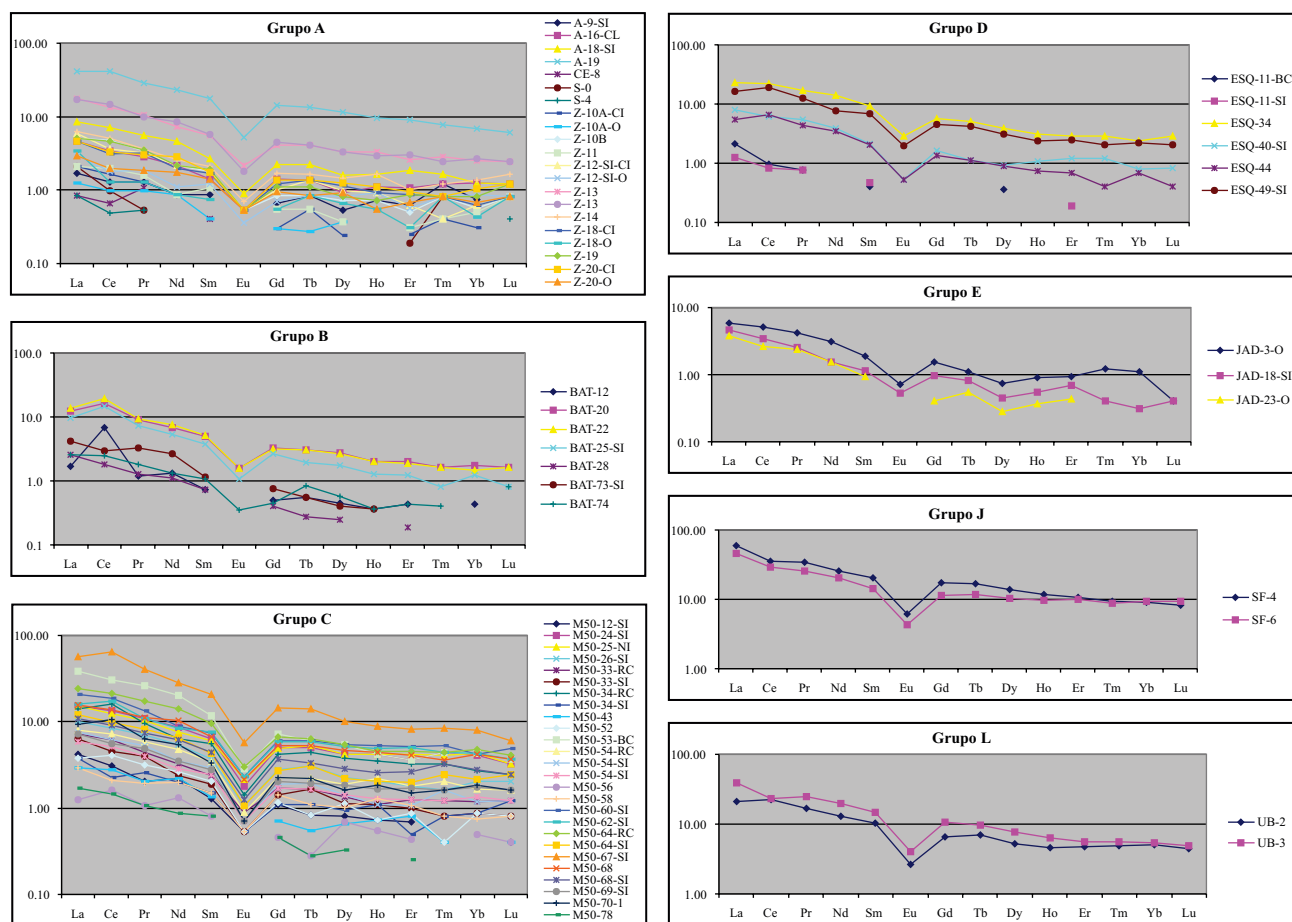


Figura 5. Representación de los contenidos en tierras raras de los grupos con dos o más muestras, y cantidades significativas de tierras raras. Los datos fueron normalizados con respecto a condrita.

clástico muy fino con un importante componente de feldspatos (Rollinson, 1998), y entre ellos plagioclasas, marcando un comportamiento similar para todas las muestras. Esto, podría indicar que los terrígenos finos y las arcillas detríticas, que están incluidas en las rocas de sílice, tienen en las columnas estudiadas, áreas fuentes comunes. Una anomalía positiva del Ce, se observa también en ciertas muestras, siendo el grupo B, el que presenta el mayor número de casos (50%). Las pequeñas diferencias entre las tendencias de las tierras raras, hace que el simple análisis de estas tendencias, que otros autores usan para definir fuentes de suministro (Segal *et al.*, 2005), no sea útil en las rocas de sílice de la cuenca de Madrid.

Todo el conjunto de datos químicos (elementos mayores, menores y tierras raras) fue tratado con un análisis estadístico de componentes principales, basado en la matriz de correlación, y cuyo objetivo básico era reducir el tamaño de la matriz de datos, es decir, establecer las variables que poseen un mayor peso en la variabilidad del conjunto. Los resultados han revelado que, sobre la totalidad de las muestras, existe un primer componente principal que explica el 58 % de la variabilidad, y un segundo componente que explica el 10 %. El peso de las variables para ambos

componentes está expresado en la Tabla 3. Vemos en esta tabla que el peso de las variables sale muy repartido, y por lo tanto podemos decir que la totalidad de las muestras son un grupo heterogéneo susceptible de ser desglosado en grupos. Por otra parte aparecen todas las tierras raras con valores similares, lo que indica que están muy relacionadas entre sí, corroborándose la asociación tan estrecha que mantienen éstas con la fracción arcillosa de las muestras.

Con la totalidad de las muestras se hizo además un análisis estadístico discriminante, con objeto de valorar si la composición química podría definir una situación geográfica. Este método, al igual que el de análisis de componentes principales, ha sido usado anteriormente en rocas silíceas, para mostrar si se pueden definir formaciones homogéneas como fuentes de suministro (Glascok, 2004; Huckel *et al.*, 2011)

Del conjunto de muestras analizadas, el 97.7 % salieron asignadas correctamente en los grupos previamente definidos por su localización geográfica (A,B, C, etc.). Los valores de la lambda de Wilks son de 0.000073 para la primera función y de 0.00168 para la segunda, con unos valores P de 0.000 en la primera función y de 0.014 en la segunda función. Una representación de las dos funciones

Tabla 3. Peso de las variables en los dos componentes principales.

Elementos	Componente 1	Componente 2
SiO ₂	0.0498526	0.416634
Al ₂ O ₃	-0.182769	-0.0236309
Fe ₂ O ₃	-0.154159	0.056657
MgO	-0.041661	-0.37276
CaO	0.0438414	-0.215024
Na ₂ O	-0.158577	0.0443547
K ₂ O	-0.186592	-0.00672435
TiO ₂	-0.185062	-0.0401504
P ₂ O ₅	-0.0941583	0.146695
MnO	-0.0950623	-0.0161707
Cr ₂ O ₃	-0.0545156	0.018914
Ba	-0.110322	0.0573737
Cs	-0.179515	-0.0219033
Ga	-0.177952	-0.00968502
Hf	-0.163596	-0.0370708
Nb	-0.182061	-0.0223603
Rb	-0.18523	-0.0144384
Sr	0.0197006	-0.16086
Th	-0.183458	-0.0126825
U	-0.0387959	0.216744
V	-0.134894	0.0107415
Zr	-0.0659231	-0.0272918
Y	-0.182957	0.0603473
La	-0.1895	0.0389267
Ce	-0.185067	0.0153379
Pr	-0.190888	0.0237529
Nd	-0.190283	0.0263659
Sm	-0.190337	0.0321731
Eu	-0.188923	0.0335679
Gd	-0.187872	0.0407819
Tb	-0.187714	0.0398571
Dy	-0.186053	0.0468861
Ho	-0.185831	0.0410368
Er	-0.184349	0.0406771
Tm	-0.186983	0.0339133
Yb	-0.186996	0.0304923
Lu	-0.184009	0.0464858
Cu	-0.105263	-0.168234
Pb	-0.0428115	-0.146552
Zn	-0.174774	-0.0942689
Ni	-0.132455	-0.193381
As	-0.0392576	-0.261906
Au	0.00443564	0.0213614

principales del análisis discriminante se observa en la Figura 6. La representación de los datos denota que los grupos manifiestan cierta separación. La primera función discrimina un 52 % y la segunda un 16 %, por lo que resulta lógico comentar principalmente la primera función, para considerar el peso de las variables. Los coeficientes estándar de la primera función discriminante varían entre 11.22 y 0.09 para los valores positivos, y entre -10.74 y -0.01 para los valores negativos (Tabla 4), presentando mayor peso: Ce (11.22), La (-10.74), Tb (-7.48), Sm (6.14), Ho (6.81),

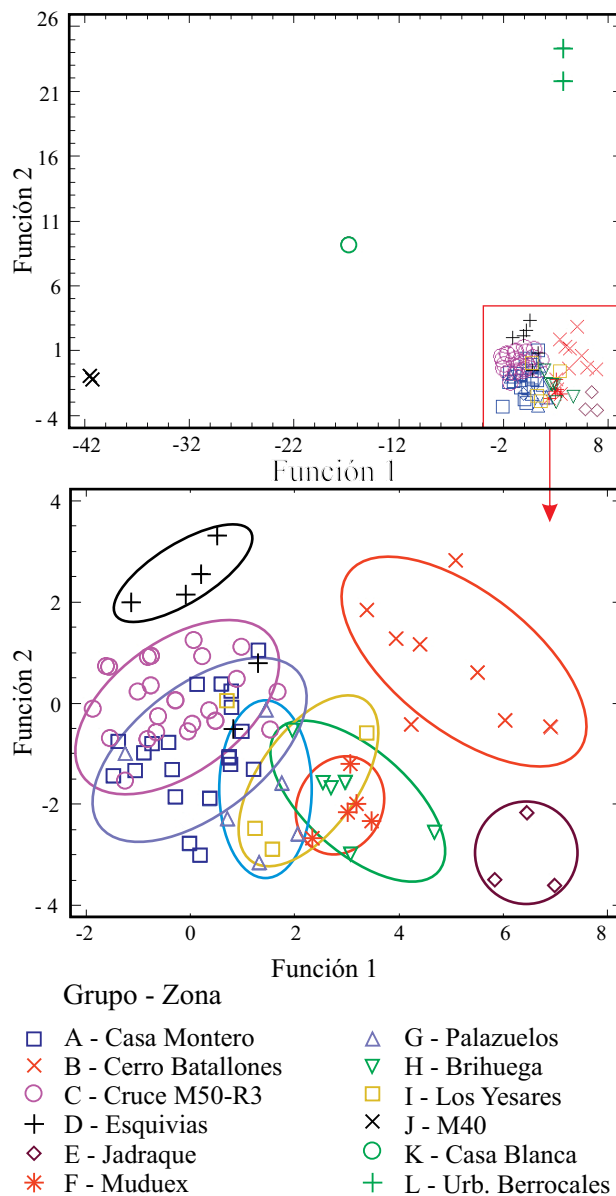


Figura 6. Gráficos (normal y con aumento de la zona de concentración de puntos) de las dos funciones principales utilizadas en el análisis discriminante. La función 1 es la primera función discriminante en importancia, y la función 2 la segunda. Los datos son expresados en función del grupo al que pertenecen, que implica una localización geográfica. En la parte aumentada se ha marcado con elipses las zonas con mayor concentración de datos de cada grupo.

K₂O (5.57), SiO₂ (-4.22), Pr (4.14), Nb (-4.13), Gd (-4.01), Eu (-3.93), Y (-3.69), Zn (3.60), Rb (-3.59), Na₂O (-3.41), Yb (-3.22), Tm (3.13) y MgO (-3.09). Esto demuestra que los valores absolutos de las tierras raras involucradas en la función discriminante tienen valor significativo. Estas tierras raras están incluidas fundamentalmente en las arcillas, en los componentes terrígenos finos, y en mucha menor proporción, dentro del ópalo CT. Cuando suprimimos las variables cuyos coeficientes están próximos a 0 (Cr, Ba, Ga, Hf, Sr, Th, U, V, Zr, Dy, Er, Lu, Cu, Pb, Ni, Au) y realizamos

Tabla 4. Coeficientes de las dos funciones discriminantes principales.

Elementos	Función 1	Función 2
SiO ₂	-4.22893	16.9172
Al ₂ O ₃	-2.96771	0.938624
Fe ₂ O ₃	-1.48887	0.244231
MgO	-3.08959	8.27803
CaO	-1.59971	6.71987
Na ₂ O	-3.41247	0.547429
K ₂ O	5.57504	1.28525
TiO ₂	-1.46527	1.8706
P ₂ O ₅	1.15962	1.27148
MnO	1.92444	1.37525
Cr ₂ O ₃	-0.667671	0.351884
Ba	0.929524	-0.378347
Cs	2.69846	-0.0349442
Ga	-0.931649	1.06964
Hf	0.819686	-0.434509
Nb	-4.13558	-0.837655
Rb	-3.59013	-3.2581
Sr	0.613231	0.649199
Th	-0.0110813	1.72265
U	-0.156556	0.413297
V	0.087985	0.0597994
Zr	0.12097	0.077396
Y	-3.69818	-3.10766
La	-10.7401	-7.84151
Ce	11.2188	-1.55262
Pr	4.14658	-6.70412
Nd	2.54649	3.55607
Sm	6.14384	20.9134
Eu	-3.92937	-6.79817
Gd	-4.01475	-0.28946
Tb	-7.48383	0.33843
Dy	0.777666	-5.498
Ho	6.81172	3.59406
Er	-0.926187	-1.97766
Tm	3.13363	1.11623
Yb	-3.2239	-1.43125
Lu	0.84291	2.62195
Cu	0.603563	0.172447
Pb	-0.413651	0.304259
Zn	3.60877	2.0738
Ni	0.321131	-0.704326
As	-1.72862	-1.07081
Au	0.386427	1.00446

de nuevo el análisis discriminante, el número de muestras asignadas es solo el 85 %, por lo que son necesarias el mayor número de variables posibles para obtener la máxima discriminación, tal y como exponen Navazo *et al.* (2008). En la segunda función discriminante, hay que destacar el peso del SiO₂ (16.92), que debe estar ligado a la intensidad del proceso de silicificación, y por lo tanto es muy aleatorio y poco utilizable. En general podemos decir que entre los elementos mayores, independiente de la sílice, el K₂O, el MgO y el Na₂O son los elementos de mayor importancia

para la discriminación, y éstos están relacionados con el tipo de arcilla (esmectitas, palygorskita y sepiolita, fundamentalmente) y la presencia de dolomita incluida en las rocas de sílice. Cuando se observa el gráfico de las funciones discriminantes (Figura 6) se advierte que las localidades que generan grupos más separados (cerro Batallones, grupo B; Esquivias, grupo D; Jadraque, grupo E) son aquellas donde las rocas de sílice pueden llegar a tener proporciones importantes de arcillas magnesianas neoformadas (sepiolita o palygorskita). En el cerro Batallones domina la sepiolita, en Esquivias la palygorskita y en Jadraque la sepiolita se asocia con dolomita. Las muestras de la localidad de Casa Montero (grupo A), y las del Cruce M-50-R3 (grupo C) salen en grupos muy próximos porque en ambos casos las esmectitas son las arcillas predominantes. Las rocas de sílice de las localidades del norte de la cuenca de Madrid (Muduex, grupo F; Palazuelos, grupo G; Brihuega, grupo H; los Yesares, grupo I) con pequeñas proporciones de arcillas y sin embargo ricas en carbonatos se localizan en la parte central del gráfico, en grupos que interfieren (Figura 6).

Una vez determinada la viabilidad de conocer a grandes rasgos la situación geográfica de las rocas silíceas del Mioceno de la cuenca de Madrid, por su composición química, será necesario en el futuro aplicar técnicas químicas no destructivas, sobre utensilios líticos de sílice (Moroni y Petrelli, 2005) y comparar con los resultados existentes.

CONCLUSIONES

Las rocas silíceas del Mioceno de la cuenca de Madrid que han sido estudiadas, se formaron por procesos de silicificación de arcillas, calizas y dolomías principalmente. Estas rocas están constituidas por fases de sílice (cuarzo y/o fases opalinas principalmente, y moganita como minoritaria) y relictos de la roca encajonante silicificada. Los datos mineralógicos y petrológicos, no son concluyentes a la hora de adscribir tipos de rocas de la sílice por zonas geográficas, sin embargo los datos geoquímicos han demostrado que independiente del tipo de roca silícea analizada (sílex, ópalos, sílex opalinos, etc.), las rocas se adscriben a las zonas geográficas de muestreo y por lo tanto la geoquímica constituye una herramienta útil. La composición química de los relictos de las rocas encajonantes (principalmente arcillas, calizas y dolomías), y posiblemente los elementos que aportan las fases opalinas, generan una impronta geoquímica característica de cada zona muestreada (grupo), sirviendo por lo tanto para distinguir zonas, con objeto de precisar fuentes de suministro de utensilios de sílex en el campo de la arqueología.

Los resultados de los estudios estadísticos han demostrado que es necesario conocer una composición química global de elementos mayores, menores y tierras raras, para poder diferenciar una localización geográfica. Todos los elementos estudiados tienen su importancia en mayor o menor medida porque cuando se plantean análisis discriminatorios

con menos elementos, incluso con aquellos de menos peso en la función discriminadora, el número de muestras que pueden ser adscritas a los grupos geográficos definidos a priori (A, B, C, etc.) disminuye de una forma importante. Los grupos definidos por las funciones discriminantes están inducidos fundamentalmente por las inclusiones de las rocas encajonantes que aparecen dentro de las rocas silíceas, siendo el tipo de arcilla con sus tierras raras, las que provocan la mayor caracterización.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha realizado con financiación del proyecto CGL 2008-05584- CO2-01/BTE del Ministerio de Ciencia e Innovación español. Agradecemos la labor del comité editorial de la revista y de los revisores anónimos que con sus críticas constructivas han mejorado la calidad de este artículo.

REFERENCIAS

- Alonso-Zarza, A.M., Calvo, J.P., Silva, P.G., Torres, T., 2004, Cuenca del Tajo *en* Vera, J. A. (ed.), Geología de España: Madrid, Sociedad Geológica de España-Instituto Geológico y Minero de España (SGE-IGME), 556-562.
- Bustillo, M.A., 1976, Texturas de rocas de la sílice inorgánicas en ambiente continental y significado genético: *Estudios Geológicos*, 32, 371-383.
- Bustillo, M.A., 2001, Cherts with moganite in continental Mg-clay deposits: an example of "false" Magadi-type cherts, Madrid basin, Spain: *Journal of Sedimentary Research*, 71, 436-443.
- Bustillo, M.A., Alonso-Zarza, A. M., 2007, Overlapping of pedogenesis and meteoric diagenesis in distal alluvial and shallow lacustrine deposits in the Madrid Miocene Basin, Spain: *Sedimentary Geology*, 198, 255-271
- Bustillo, M.A., Bustillo, M., 1988, Características diferenciales e interpretación genética de ópalos constituidos en sedimentos biosilíceos y ópalos inorgánicos: *Boletín Geológico y Minero*, 99, 615-627.
- Bustillo, M.A., Bustillo, M., 2000, Miocene silcretes in argillaceous playa deposits, Madrid Basin, Spain: petrological and geochemical features: *Sedimentology*, 47(5), 1023-1039.
- Bustillo, M.A., Arribas, M.E., Bustillo, M., 2002, Dolomitization and silicification in low energy lacustrine carbonates (Paleogene, Madrid Basin, Spain): *Sedimentary Geology*, 151(1-2), 107-126.
- Bustillo, M.A., Pérez-Jiménez, J.L., Alonso-Zarza, A.M., Furio M., 2011, Moganite in the chalcedony varieties of continental cherts (Miocene, Madrid basin, Spain): Conference on the Micro-Raman and Luminiscence in Earth and Space Sciences, Madrid, Abstract 4009.
- Cañaveras, J.C., Calvo, J.P., Hoyos, M., Ordóñez, S., 1996, Paleomorphologic features of an intra-Vallesian paleokarst, Tertiary Madrid Basin: significance of paleokarstic surfaces in continental basin analysis, *en* Friend, P.F., Dabrio, C.J. (eds.), Tertiary Basins of Spain: the Stratigraphic Record of Crustal Kinematics: Cambridge, Cambridge University Press, 278-284.
- Capote, M., Castañeda, N., Consuegra, S., Criado, C., Díaz-del-Río, P., Bustillo, M.A., Pérez-Jiménez, J.L., 2006, Casa Montero, la mina de sílex más antigua de la Península Ibérica: *Tierra y Tecnología*, 29, 42-50.
- Craddock, P., Cowell, M. R., Leese, M. N., Hughes, M.J., 1983, The trace element composition of polished flint axes as an indicator of source: *Archaeometry*, 135-163.
- Glascok, M.D., 2004, Neutron activation analysis of chert artifacts from a Hopewell mound: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 262, 97-102.
- Heaney P., Post J., 1992, The widespread distribution of a novel silica polymorph in microcrystalline quartz varieties: *Science* 255, 441-443.
- Hesse, R., 1990a, Origin of chert: diagenesis of biogenic siliceous sediments, *en* McIlreath I.A., Morrow D. W. (eds.), Diagenesis: St John's, Newfoundland, Canada, Geological Association of Canada, Memorial University of Newfoundland, Department of Earth Science, Geoscience Reprint Series, 4, 227-252.
- Hesse, R., 1990b, Silica diagenesis: origin of inorganic and replacement cherts *en* McIlreath I.A., Morrow D. W. (eds.), Diagenesis: St John's, Newfoundland, Canada, Geological Association of Canada, Memorial University of Newfoundland, Department of Earth Science, Geoscience Reprint Series, 4, 253-275
- Hoyos, M., Junco, F., Plaza, J. M., Ramirez, A., Ruiz Sánchez-Porro, J., 1985, El Mioceno de Madrid, *en* Alberdi, M.T. (ed.), Geología y Paleontología del Terciario continental de la provincia de Madrid: Madrid, Publicación del Museo Nacional de Ciencias Naturales, 9-16.
- Huckel, B.B., Kilby, J.D., Boulanger, M.T., Glascok, M.D., 2011, Sentinel Butte: neutron activation analysis of White River Group chert from a primary source and artifacts from a Clovis cache in North Dakota, USA: *Journal of Archeological Science*, en prensa (doi:10.1016/j.jas2010.11.011).
- Jones, J.B., Segnit, E.R., 1971, The nature of opal I: Nomenclature and constituent phases: *Journal of the Geological Society of Australia*, 18(1), 57-68.
- Junco, F., Calvo, J.P., 1983, Cuenca de Madrid, *en* Gibbons, W., Moreno T. (eds.), Geología de España, Tomo II: Madrid, Instituto Geológico y Minero de España (IGME), 534-543.
- Malyk-Selivanova, N., Ashley, G.M., Gal R., Glascok, M.D., Neff, H., 1998, Geological-geochemical approach to "sourcing" of Prehistoric chert artifacts, Northwestern Alaska: *Geoarchaeology*, 13, 673-708.
- McDonough, W.F., Sun, S., 1995, The composition of the Earth: *Chemical Geology*, 120, 223-254.
- Miehe, G., Graetsch, H., 1992, Crystal structure of moganite; a new structure type for silica: *European Journal of Mineralogy*, 4(4), 693-706.
- Morgenstein, M., 2006, Geochemical and petrographic approaches to chert tool provenance studies: evidence from two western USA Holocene archaeological sites: *Geological Society of London, Special Publications*, 257, 301-321.
- Moroni, B., Petrelli M., 2005, Geochemical characterization of flint artifacts by inductively coupled plasma-mass spectrometry with laser sampling (LA-ICP-MS): results and prospects: *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, 5(2), 49-62.
- Navazo, M., Colina, A., Domínguez-Bella, S., Benito-Calvo, A., 2008, Raw stone material supply for Upper Pleistocene settlements in Sierra de Atapuerca (Burgos, Spain): flint characterization using petrographic and geochemical techniques: *Journal of Archaeological Science*, 35, 1961-1973.
- Olivares, M., Tarrío, A., Murelaga, X., Baceta, J.I., Castro, K., Etxabarria, N., 2009, Nondestructive spectrometry methods to study the distribution of archeological and geological chert: *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 73, 492-497.
- Pérez-Jiménez, J.L., 2010, Sedimentología, silicificaciones y otros procesos diagenéticos en las unidades Intermedia y Superior del Mioceno de la Cuenca de Madrid (zonas NE, NW y W): Madrid, Universidad Complutense, tesis doctoral, 336 pp.
- Pérez-Jiménez, J.L., Bustillo, M.A., Alonso-Zarza, A.M., 2004, Neoformaciones y reemplazamientos en depósitos palustres de la Unidad Intermedia (NE de la Cuenca de Madrid): *Geotemas*, 6, 107-110.
- Pérez-Jiménez, J.L., Alonso-Zarza, A.M., Bustillo, M.A., 2005, Sedimentología y diagénesis de las secuencias lacustres someras en el área del yacimiento neolítico de Casa Montero (Vicalvaro,

- Madrid): Geotemas, 8, 77-80.
- Pillay A.E., 2001, Analysis of archaeological artefacts; PIXE, XRF or ICP-MS?: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 247(3), 593-595.
- Pozo-Rodríguez, M., López, M.J., 2004, Facies biosilíceas en el Neógeno de la Cuenca de Madrid: origen e implicaciones sedimentológicas: *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 17, 229-247.
- Rodríguez-Aranda, J.P., Calvo, J.P., Sanz-Montero, M.E., 2002, Lower Miocene gypsum palaeokarst in the Madrid Basin (central Spain); dissolution diagenesis, morphological relics and karst end-products: *Sedimentology*, 49(6), 1385-1400.
- Rollinson, H., 1998, *Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation*: Essex, England, Longman Geochemistry Series, 352 p.
- Rus, I., 1987, *El Paleolítico, 130 Años de Arqueología Madrileña*: Madrid, Publicación de la Real Academia de Bellas Artes de San Fernando, 20-43.
- Segal, I., Nathan, Y., Zbenovich, V., Barzilay, E., 2005, Geochemical characterization of cherts and flints artifacts from Modi'in area: *Israel Journal of Earth Sciences*, 54, 229-236.
- Sieveking, G. de G., Bush, P., Fergusson, J., Graddock, P.T., Hughes, M.L., Cowell, M.R., 1972, Prehistoric Flint Mines and their Identification as Sources of Raw Material: *Archaeometry*, 14, 151-176.
- Manuscrito recibido: Septiembre 27, 2010
Manuscrito corregido recibido: Septiembre 12, 2011
Manuscrito aceptado: Septiembre 13, 2011