

# Procesos de silicificación y tipos de cuarzos en rocas volcánicas (Área volcánica del Cabo de Gata)

Silicification and quartz types in volcanic rocks (Cabo de Gata volcanic region)

A. Aparicio <sup>(1)</sup>, M.A. Bustillo <sup>(2)</sup>, P. Fernández <sup>(3)</sup> y R. García <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Departamento de Volcanología. Museo Nacional de Ciencias Naturales-CSIC. Madrid. mcny144@mncn.csic.es

<sup>(2)</sup> Departamento de Geología. Museo Nacional de Ciencias Naturales-CSIC. Madrid. abustillo@mncn.csic.es

<sup>(3)</sup> Departamento de Física de Materiales. Facultad de Fisicas. Universidad Complutense. Madrid. arana@fis.ucm.es

## ABSTRACT

The original mineralogical and geochemical compositions of andesitic volcanic rocks from SE of Spain have been modified by different processes, under hydrothermal environment. In particular, silicification process increases the initial silica concentration of the volcanic rock from 69 % to 97%. One of the characteristics of this alteration is the breakdown of mafic minerals and feldspars with supply of Al, Fe, Mg...etc to the interstitial fluids which can be later introduce as traces in the new quartz formed. The silica rocks created in the process are mainly constituted by quartz with different crystal sizes and textures. The spectral analysis of the cathodoluminescence (CL) emission in combination with the Scanning Electron microscopy observations show that the igneous quartz crystals of the volcanic rock are characterized by a dominant band at 2,95 eV (420 nm) while the quartz crystals formed by silicification have a dominant band at 2,54 eV (~ 500 nm). Although it is difficult to identify the causes of these spectral differences, it is considered that the 420 nm emission band is due to native defects of the igneous quartz and the ~ 500 nm emission band is due to the substitutional incorporations of impurity ions in the hydrothermal quartz crystals. The SEM-CL images show a non uniform luminescent emission. This is interpreted in terms of either microsilicifications affecting the quartz crystals and the groundmass of the volcanic rocks or as consequence of the pseudomorphic replacements by quartz of the primary minerals. The hydrothermal silicification is an early process that increase the amount of silica of the initial andesitic rock making other petrological and geochemical types of volcanic rocks.

Key words: Andesitic volcanism, silicification, microscopy and spectroscopy SEM cathodoluminescence (CL), geochemical variations

Geogaceta, 39 (2006), 31-34  
ISSN: 0213683X

## Introducción

Los procesos de alteración de rocas volcánicas miocenas del SE español son múltiples y entre ellos carbonatación, silicificación y potasificación son citados por todos los autores que han estudiado este volcanismo. Los procesos de silicificación en las rocas volcánicas es un hecho reconocido pero sobre el que no se han realizado estudios precisos. En este trabajo se plantea relacionar los resultados del estudio petrológico de diferentes rocas cuarcíferas formadas por silicificación de rocas volcánicas, con un estudio de catodoluminiscencia espectral en el microscopio electrónico de barrido de diferentes cristales de cuarzo pertenecientes a estas rocas. Para ello se han seleccionado diferentes afloramientos de la región volcánica de Cabo de Gata (Fig. 1) donde las rocas están afectadas localmente por silicificación, formándose en oca-

siones grandes extensiones de rocas cuarcíferas.

## Marco geológico, zonas y muestras estudiadas

El volcanismo mioceno de Cabo de Gata está descrito en numerosos trabajos (Fuster *et al.*, 1965, 1967; López Ruiz y Rodríguez Badiola, 1984; Fernández Soler, 1996; Zeck y Williams, 2002, Gill *et al.*, 2004... , entre otros), y está definido por secuencias magmáticas de composición predominantemente andesítica con variaciones en el contenido en cuarzo que definen composiciones dacíticas. La mineralogía de estas rocas incluye cuarzo, plagioclasa, biotita, anfíbol y clinopiroxeno. Según la abundancia de piroxeno o anfíbol se definen los términos andesíticos anfibólicos o piroxénicos. La pasta es microcristalina o vítrea de igual composición mineral.

Estas rocas se presentan en yacimientos de estructuras variadas, en forma de bre-



Fig. 1.- Esquema de situación de las muestras de rocas volcánicas silicificadas. EM = Cala de Enmedio, CAH = Cala Higuera, CG = Cabo de Gata, PG = Playa de Los Genoveses.

Fig 1.- Geological sketch map with the location of the samples.

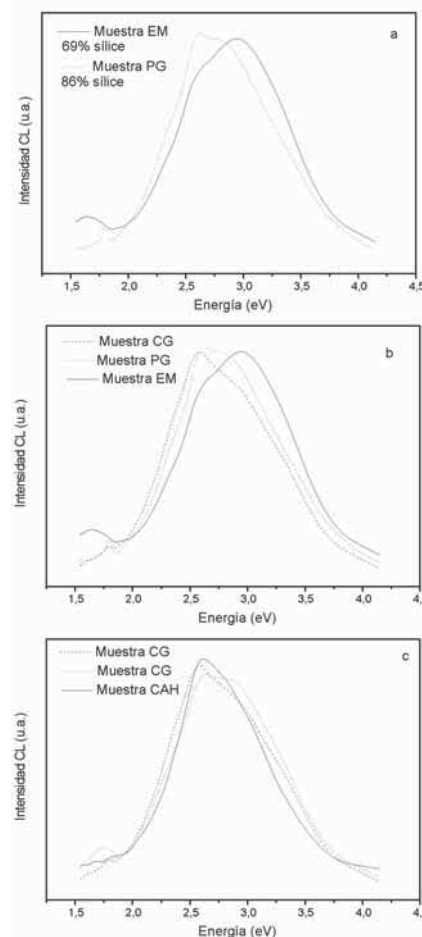


Fig. 2.- Espectros en CL del cuarzo ígneo de la andesita (EM-1) y rocas silicificadas (CG-1, CAH-1 y PG-6). Ver explicación en el texto.

Fig. 2.- CL-spectra of an igneous quartz include in an andesite (EM-1) and others silicified volcanic rocks (CG-1, CAH-1 and PG-6). See comments in the text.

chas, coladas piroclásticas, domos, tobas, pómez, surge ... etc. La mayor parte de estas emisiones volcánicas se han producido en ambiente submarino y a escasa profundidad.

Para el estudio del proceso de silicificación se seleccionaron diversos afloramientos que destacaban en el campo por su dureza debido a que las rocas que los formaban tenían mayor proporción de cuarzo. Se muestrearon dacitas con términos aparentemente no silicificados (EM) hasta rocas donde el contenido en sílice era mayoritario (PG). Como rocas medianamente silicificadas se consideraron aquellas en las que parte de la mineralogía (principalmente feldespatos) y textura original se conservaban (CG y CAH). En la figura 1 se esquematiza la localización de los afloramientos estudiados.

Para el estudio específico con catodoluminiscencia espectral y microscopio electrónico de barrido, se seleccionó

una dacita anfibólica, en la secuencia volcánica de Cala de Enmedio (EM), al sur de Agua Amarga. Esta dacita (EM-1) estaba intercalada entre sedimentos marinos Tortonenses (Braga *et al.*, 1996). Tenía próximos diques silíceos, pero no estaba aparentemente silicificada ( $\text{SiO}_2$ , 69,5%). Rocas volcánicas con procesos de silicificación intermedios han sido muestreadas en Cabo de Gata ( $\text{SiO}_2$ , 76%) y en Cala Higuera ( $\text{SiO}_2$ , 80%), al norte de la población de San José. La muestra de Cabo de Gata (CG-1) se sitúa sobre formaciones volcánicas de tobas andesíticas (Pineda, *et al.*, 1983a) dentro del volcanismo calcoalcalino que caracteriza esta área. En Cala Higuera se seleccionó una roca silicificada (CAH-1) de lapilli de andesita anfibólica (Pineda, *et al.*, 1983b). Para rocas muy silicificadas ( $\text{SiO}_2$ , 85%) se han seleccionado muestras de Playa de Los Genoveses (PG), al sur de San José. La muestra (PG-6) se localiza en un pequeño afloramiento de tobas dacítico-riolíticas en las mismas series calcoalcalinas.

### Metodología

El estudio previo de las características mineralógicas, petrológicas y geoquímicas de las rocas seleccionadas fue necesario para escoger correctamente los cuarzos a estudiar, considerando su significado dentro de las asociaciones minerales que definen cada tipo de roca.

El estudio de los minerales y texturas se realizó por microscopía óptica y difracción de RX (DRX). Se utilizó además una catodoluminiscencia (CL) óptica de cátodo frío operando a 15 KV, y las observaciones se realizaron sobre láminas delgadas pulidas.

Las determinaciones de elementos mayores de roca total se hicieron con un equipo de Absorción Atómica Perkin Elmer 501 y los elementos traza con un equipo de Fluorescencia de RX Philips PW 1404.

La combinación de la técnica de catodoluminiscencia (CL) con el microscopio electrónico de barrido (MEB) permite obtener imágenes de la distribución de los centros responsables de la emisión con una resolución submicrométrica, asimismo podemos obtener información sobre la distribución espectral de la emisión en zonas localizadas de las muestras. Para realizar estas medidas se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido Leica 440, operando a 15kV, en el que se ha implementado un equipo de detección de catodoluminiscencia. Para la obtención de las imágenes se ha utilizado un fotomultiplicador Hamamatsu R928. Los espectros han sido registrados mediante una cámara

CCD Hamamatsu Pm11, con un espectrógrafo incorporado. Las medidas de catodoluminiscencia se han llevado a una temperatura de 80° K.

### Características mineralógicas, petrológicas y geoquímicas de las rocas

La textura y el tamaño del cuarzo que sustituye la paragénesis original de la roca volcánica es bastante variable, pasando desde fenocristales con tamaños que pueden llegar a 1 mm., a mosaicos de cuarzos macro, micro y criptocristalinos que coexisten con los anteriores en las rocas más silicificadas. Solo en la muestra CAH-1 se encontraron pequeñas cantidades de cristobalita. La proporción de sílice de la roca puede llegar al 97%.

La dacita anfibólica (muestra EM-1) aparentemente sin silicificar está formada por fenocristales de cuarzo, anfíbol, biotita, y plagioclasa dentro de una pasta vítrea. En las muestras de Cabo de Gata, se conservan algunas plagioclasas de la andesita original aunque se observa un proceso secundario de feldespatización con crecimiento de feldespato potásico. En Cala Higuera, tampoco llega a desaparecer totalmente la textura y mineralogía inicial conservándose los fenocristales de plagioclasa y de biotita (annita) en una pasta esencialmente silíceas. En Playa Genoveses, la proporción de cuarzo es mayoritaria, pero en algún caso aislado se observan igualmente plagioclasas o feldespatos potásicos bien conservados. Existen algunos huecos cementados por cuarzo y que observados en MEB con EDAX revelaban cierta riqueza en Fe y la presencia de filamentos de silicato de magnesio (sepiolita).

En la tabla I se reflejan los elementos mayores y traza de las rocas estudiadas específicamente en catodoluminiscencia. Comparando los datos entre sí, vemos que a medida que la sílice es mayor el resto de elementos mayores disminuyen, generalmente de una forma importante. Esta tendencia tiene alguna excepción como es el caso del  $\text{K}_2\text{O}$  que es mayor en la muestra CG-1, o el  $\text{Na}_2\text{O}$  en CAH-1 que aumenta. La variación, en general, es consecuente con la transformación y pérdida de los minerales máficos en su totalidad, y de las plagioclasas, aunque estas últimas siempre conservan algunos individuos aislados en las rocas silicificadas. En el caso de la muestra CG-1 hay crecimiento de feldespato potásico secundario que explica la ganancia en  $\text{K}_2\text{O}$  y en la muestra CAH-1 se observa formación de zeolitas que explican el  $\text{Na}_2\text{O}$ .

La composición en elementos traza (Tabla I) es variable. Algunos elementos como

Muestra	EM-1	CAH-1	CG-1	PG-6
SiO <sub>2</sub>	69,58	79,42	76,06	85,39
TiO <sub>2</sub>	0,39	0,06	0,24	0,07
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,21	12,28	12,55	7,69
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,11	0,60	0,47	0,05
FeO	1	0,33	0,40	0,21
MnO	0,04	-	0,04	0,01
MgO	1,43	0,75	0,84	0,07
CaO	4	2,47	0,17	0,12
Na <sub>2</sub> O	2,23	2,50	0,65	0,26
K <sub>2</sub> O	2,88	1,52	8,46	6,08
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,08	0,02	0,07	0,01
PC	-	-	-	-
Total	100	100	100	100
Zr	117	75	155	51
Y	12	14	17	9
Rb	149	70	367	210
Sr	194	148	29	9
Cu	4	-	1	-
Ni	9	-	5	5
Co	7	-	-	-
Ce	58	86	45	45
Ba	256	109	463	203
Cr	44	12	19	42
V	89	-	25	-
Th	10	18	1	6
Nb	13	18	14	17
La	23	28	20	17
Zn	27	9	20	3
Cs	-	85	14	8
Pb	13	125	12	40

Tabla I.- Análisis de las rocas estudiadas normalizadas a 100.

Table I.- Analyses of the studied rocks normalized to 100.

V, Cu, Ni, Zn, y Sr disminuyen fuertemente o desaparecen al aumentar la sílice. Zr y La disminuyen igualmente, pero se encuentra un máximo de Zr en la muestra CG-1 y de La en la muestra CAH-1, que son rocas medianamente silicificadas. Tan sólo Nb y Pb, este último mas débilmente, aumentan su concentración en las rocas más silicificadas. Otros elementos como Th, Cr, Rb, Y y Ba muestran un comportamiento más irregular. En la muestra CG-1 se dan los valores mas altos de Ba, Zr y Rb, y se deduce que están asociados al feldespato-K secundario. En CAH-1 se dan los valores mas altos de La y Cr asociados probablemente a la annita donde se han detectado concentraciones altas de lantánidos.

#### Catodoluminiscencia: resultados e interpretación

La luminiscencia del cuarzo, usando técnicas de CL óptica en cátodo frío, es de

muy baja intensidad, por lo que no es posible obtener datos. A pesar de ello, en algunos casos aislados, como en ciertas zonas de acumulación de megacrístales de cuarzo observados en PG-6, se ven crecimientos desde el exterior al interior indicando relleno de huecos. La plagioclasa presente en las rocas estudiadas tiene luminiscencia en colores verde-amarillo presentando dos fases de crecimiento, independientemente del grado de silicificación de la roca. En la muestra CG el feldespato potásico da intensidades de luminiscencia muy bajas o inexistentes, de acuerdo con su origen autigénico (Ritcher *et al.*, 2003).

En el estudio en catodoluminiscencia con MEB y realizando un análisis espectral se han encontrado importantes diferencias entre los espectros de los distintos cuarzoes estudiados y estas diferencias pueden relacionarse con los procesos genéticos. En la figura 2a se representan espectros de cuarzoes de las muestras EM-1 y PG-6, que corres-

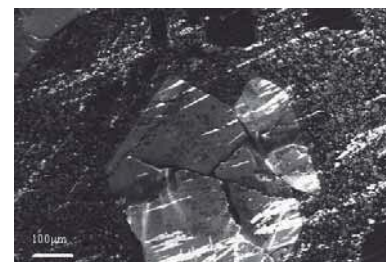


Fig. 3.- Imagen en CL-MEB de un cuarzo ígneo y la pasta que le rodea. Franjas de fuerte emisión en el cuarzo ígneo, atraviesan también a la pasta de la roca volcánica que lo incluye. Muestra EM-1.

Fig.3- CL-SEM image of an igneous quartz crystal and the surrounding groundmass. Sheets of strong emission cross the quartz crystal and the groundmass of the volcanic rock. Sample EM-1.

ponden a las rocas menos y más silicificadas. El espectro del cuarzo ígneo (EM-1, Fig. 2a) presenta la banda de emisión más intensa centrada en 2,95 eV (420 nm), y otras menores en 2,50 y 2,54 eV (~500nm), observándose cambio en la pendiente de la curva cercano a ~ 1,75 eV (~ 705 nm), y una banda pequeña centrada en 1,73. Este espectro corresponde al cuarzo de la imagen de MEB que se observa en la figura 3, donde se advierte la existencia de dos zonas de luminiscencia, una correspondiente al cristal en sí y otras asociadas a franjas que penetran en la pasta de la roca volcánica. En la muestra PG-6 (Fig. 2a), que es la roca más silicificada, la mayor intensidad relativa de la luminiscencia esta situada más a la izquierda que el caso anterior, apareciendo centrada alrededor de 2,54 eV. La deconvolución de esta banda en componentes gaussianas es compatible con la existencia de otras emisiones centradas entre 2.7 y 2.8 eV. Se marca también otra banda pequeña centrada alrededor de 1,75 eV. La luminiscencia de estos cuarzoes en MEB unas veces es homogénea y otras no. Esta muestra posee también cristales de cuarzo cementando huecos, siendo el espectro de CL de estos, parecido al de los cuarzoes que constituyen la roca general. En las muestras CAH-1 y CG-1 con un grado de silicificación intermedio, los espectros de luminiscencia son parecidos a los que se obtuvieron en PG-6 (Fig. 2b). La banda más intensa se centra alrededor de 2,54 eV, señalándose levemente otras alrededor de 2,96 eV pero con intensidades relativas de las componentes distintas, encontrándose diferencias entre los distintos cristales de cuarzo analizados dentro de la misma muestra (Fig. 2c). Las imágenes de CL-MEB revelan en algún caso zonas de luminiscencia que recuerdan las maclas de las plagioclasas, que fueron silicificadas (Fig. 4).



**Fig. 4 Imagen en CL-MEB de bandas de fuerte emisión en un cristal de cuarzo y que se asemejan a las maclas de una plagioclasa. Muestra PG-6.**

**Fig. 4. The CL-SEM image show strong emission ribbons included in a quartz crystal and it remember the shape of the plagioclase twins. Sample PG-6.**

Las investigaciones de varios autores sobre las bandas que se obtienen en CL de cuarzos naturales y sintéticos han definido la existencia de bandas de emisión que se adscriben a diferentes causas intrínsecas (defectos de red) y extrínsecas (incorporación de elementos traza). Gorton *et al.* (1997) y Götze *et al.* (2001), entre otros, separan e identifican las bandas de emisión y explican el significado de estas. La correspondiente a 420 nm (2,95 eV) se identifica exclusivamente en cuarzos de origen ígneo, y es debida a defectos intrínsecos. La banda a 500 nm (2,5 eV) se corresponde principalmente con la incorporación de Al y álcalis en la red cristalina, y es la emisión dominante en pegmatitas y cristales formados en ambiente hidrotermal. La pequeña emisión en la zona roja del espectro, 1,73 eV, esta asociada habitualmente a cuarzos que contienen  $Fe^{+3}$  (Müller *et al.*, 2003, Richter *et al.*, 2003).

## Discusión y Conclusiones

1- En los procesos de silicificación de rocas volcánicas la pérdida total o parcial de cationes es un hecho conocido (Zieremberg *et al.*, 1995, Hamasaki, 2002, entre otros.). Partiendo de rocas volcánicas de muy diferente composición como basaltos o riolitas se pueden alcanzar valores de  $SiO_2$  muy elevados. Hamasaki (2002) parte de una riolita con 72% hasta alcanzar el 97%. Zieremberg *et al.* (1995), en la alteración de un basalto definen un primer paso con formación de silicatos magnésicos y una posterior silicificación a temperaturas inferiores a 100° C que origina pérdida total de cationes incluidos Al y Fe. Estos aspectos se encuentran también las muestras estudiadas donde los minerales máficos (biotita, anfíbol) se degradan totalmente, el anfíbol no supera los primeros momentos de la alteración, mientras

que la biotita pasa a términos ricos en Fe (annita) antes de su eliminación. De esta forma, ciertas cantidades de Fe, Mn, Mg y Ca son eliminados de la roca y acumulados en los sedimentos marinos o bien como depósitos minerales. Los cristales de plagioclasa son más resistentes y se conservan individuos aislados en las rocas más silicificadas. Parte de este aluminio y álcalis, provenientes de la desaparición de plagioclasa, podrían quedar incluidos en los cuarzos de neoformación pero el resto es liberado y trasladado a los sedimentos.

Conocido el carácter submarino poco profundo de estas erupciones, la temperatura inicial del magma andesítico (~1.000° C) fue rebajada rápidamente a temperaturas posiblemente hidrotermales (100-150°), en los que se genera la silicificación. Tratándose de silicificaciones tempranas pudiera ser que las composiciones dacíticas que se encuentran en las rocas volcánicas no correspondan a una evolución magmática sino a un proceso de silicificación a partir de composiciones originales andesíticas. La ausencia de feldespato potásico magmático en las rocas dacíticas y riolíticas podría apuntar en ese sentido. En este contexto, volcanismo y silicificación resultarían ser dos procesos relativamente contemporáneos, al menos en sus inicios, y no excluyente de otros procesos posteriores de tipo hidrotermal.

2-Las rocas volcánicas silicificadas de la región de Cabo de Gata presentan cierta homogeneidad mineralógica pues aparecen formadas principalmente por cuarzo, siendo las texturas de este muy diferentes desde macro a criptocristalinas pero sobre las cuales no se pueden deducir condiciones petrogenéticas de especial interés. Sin embargo, el estudio de los cristales de cuarzo mediante CL-MEB, y el análisis de los espectros de luminiscencia revelan diferencias que podrían relacionarse con procesos petrogenéticos. Los cuarzos magmáticos presentan espectros claramente diferentes de los hidrotermales, en los magmáticos la banda dominante esta centrada a 2,95 eV y correspondería a los defectos intrínsecos del cristal que se genera en la cristalización magmática mientras que en los hidrotermales la banda dominante es a 2,54 eV, y reflejaría la entrada de elementos traza en la red del cuarzo hidrotermal (álcalis, Al...etc.). Las imágenes de CL-MEB, revelan que en todas las muestras estudiadas existen cristales de cuarzos con dominios diferentes de luminiscencia, interpretándose en las rocas volcánicas con cuarzos ígneos, la existencia de silicificaciones locales que no son observables en micros-

copia óptica, y que podrían modificar la clasificación geoquímica (andesita, dacita o riolita) de la roca volcánica. En los cuarzos hidrotermales los diferentes dominios pueden marcar a veces el reemplazamiento pseudomorfo de minerales como la plagioclasa.

## Agradecimientos

Este trabajo se realizó y se financió dentro de los proyectos BTE-2002-04017-C02-01 y MAT-2003-00455 del MCYT y GR/MAT 630-04 de la CAM.

## Referencias

- Braga, J.C., Martín, J.M., Betzler, C. y Brachert, T. (1996). *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 9, 285-297.
- Fernández Soler, J.M. (1996). *El volcanismo calco-alcálico del Parque Natural del Cabo de Gata-Níjar*. Consejería Medio Ambiente Andalucía, 295 p.
- Fuster, J.M., Aguilar, M.J. y García, A. (1965). *Estudios Geológicos*, 21, 199-222.
- Fuster, J.M., Ibarrola, E. y Martín, J. (1967). *Estudios Geológicos*, 28, 1-13.
- Gill, R.C.O., Aparicio, A., El Azouzi, M., Hernández, J., Thirlwall, M.F., Bourgeois, J. y Marriner, G.F. (2004). *Lithos*, 78, 363-388.
- Gorton, N.T., Walker, G. y Burley, S.D. (1997). *Journal of Luminescence*, 72-74, 669-671.
- Götze, J., Plötze, M. y Haberman, D. (2001). *Mineralogy and Petrology*, 71, 225-250.
- Hamasaki, S. (2002). *Earth Planets and Space*, 54, 217-229.
- López-Ruiz, J. y Rodríguez Badiola, E. (1984). *Estudios Geológicos*, 36, 5-63.
- Müller, A., René, M., Behr y H.J., Kronz, A. (2003). *Mineralogy and Petrology*, 79, 167-191.
- Pineda A, Goy J.L., Zazo C. y Giner J. (1983,a). *Mapa Geológico de España 1:50.000, hoja nº 1059 (El Cabo de Gata)*. IGME
- Pineda A, Goy J.L., Zazo C. y Giner J. (1983,b). *Mapa Geológico de España 1:50.000, hoja nº 1060 (El Pozo de los Frailes)*. IGME
- Ritcher, D.K., Götze, Th., Götze, J. y Neuser, R.D. (2003). *Mineralogy and Petrology*, 79, 127-166.
- Zeck y Williams, (2002). *Journal of Petrology*, 43, 1089-1104.
- Zieremberg, R.A., Schiffman, P., Jonassen, I.R., Tosdal, R.M., Pickthorn, W.J. y McClain J.S. (1995). *Chemical Geology*, 126, 77-99.