

MINERALOGÍA Y GEOQUÍMICA DEL YACIMIENTO DE MORDENITA DE LOS ESCULLOS (CABO DE GATA)

BENITO GARCÍA, R.*; GARCÍA GUINEA, J.** y VALLE FUENTES, F.J.***

(*) Centro de Laboratorios y Ensayos (ITGE). Tres Cantos. Madrid

(**) Departamento de Geología. Museo Nacional de Ciencias Naturales (CSIC). Madrid

(***) Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC). Arganda del Rey. Madrid

RESUMEN

El yacimiento de mordenita de Los Escullos está formado por interestratificados horizontales de materiales volcánicos bentonitizados procedentes de actividad hidromagmática. Los niveles más alterados están constituidos fundamentalmente por mordenita y esmectitas con cristales de plagioclasa, cuarzo, cristobalita, biotita, clorita, anfíboles, titanomagnetita, ilmenita y calcita, mientras que los más competentes tienen más plagioclasa. Estos últimos niveles son ricos en Al_2O_3 , CaO , $Fe_2O_3^T$, TiO_2 , P_2O_5 , Cu , Zn , Co , Cr , Ni y V frente a los más alterados, que tienen más SiO_2 , K_2O e Y . Existe un aumento progresivo del contenido en Na_2O con la profundidad, desde el 2% hasta el 4%. La alteración supondría un empobrecimiento en calcio, potasio y manganeso y un enriquecimiento en sodio y magnesio, sobre la composición inicial de los materiales volcánicos, similar a la que tienen las lavas andesíticas y dacíticas de la zona. Las cenizas volcánicas se han desvitrificado por soluciones hidrotermales dando lugar a esmectitas y a un fluido rico en sodio y sílice, que posteriormente ha cristalizado como mordenita y cristobalita.

Palabras clave: Mordenita, Hidrólisis, Vidrio volcánico, Esmectita, Zeolita, Cabo de Gata.

ABSTRACT

The mordenite ore deposit of Los Escullos is formed of horizontal interbedded volcanic bentonitised materials from hydromagmatic activity. The most altered levels are composed basically by mordenite and smectites with crystals of plagioclase, quartz, cristobalite, biotite, chlorite, amphibols, titanomagnetite, ilmenite and calcite, however the most competent strata have more plagioclase. These latter levels are rich in Al_2O_3 , CaO , $Fe_2O_3^T$, TiO_2 , P_2O_5 , Cu , Zn , Co , Cr , Ni and V concerning the more altered levels. On the other hand, the more altered ones have more SiO_2 , K_2O and Y . At depth, there is a progressive increase of Na_2O from 2% to 4%. The alteration could be a decrease in calcium, potassium and manganese and an increase in sodium and magnesium, with respect to the initial composition of volcanic materials, it is quite similar to andesitic and dacitic lavas of the surroundings.

The volcanic ashes have devitrified by hydrothermal solutions giving rise to smectites and a fluid rich in sodium and silica, which crystallizes as mordenite and cristobalite later.

Key words: *Mordenite, Hydrolisis, Volcanic glass, Smectite, Zeolite, Cabo de Gata.*

INTRODUCCIÓN

De los numerosos estudios realizados sobre los depósitos de bentonitas del Cabo de Gata destacan los de Martín Vivaldi *et al.* (1956), Linares (1963), Reyes (1977) y Caballero (1985). Estos autores indican que dichos depósitos están constituidos mayoritariamente por esmectitas, acompañadas por plagioclasas, cuarzo, hornblenda, biotita, tridimita, zeolitas y calcita.

La presencia de mordenita [$\text{Na}_3 \text{K Ca}_2 (\text{Al}_8 \text{Si}_{40} \text{O}_{96}) 28 \text{H}_2\text{O}$] en la zona de Los Escullos ha sido citada inicialmente por Martín Vivaldi y López Aguayo (1975). Los análisis mineralógicos de una columna estratigráfica de esta zona realizados en el presente trabajo indican que la mordenita llega a alcanzar la misma proporción que las esmectitas, constituyendo entre ambas casi el 80% de la composición de la roca.

SITUACIÓN Y GEOLOGÍA GENERAL

El yacimiento de mordenita de Los Escullos se localiza en el extremo suroriental de la provincia de Almería (a unos 44 Km. de esta ciudad), dentro del campo volcánico del Cabo de Gata, junto a la meseta de La Rellana de Rodalquilar (Fig. 1). Esta meseta está constituida por materiales piroclásticos emitidos durante la formación de las calderas de Los Frailes, Rodalquilar y La Lomilla, situadas al sur la primera y al norte las otras dos.

Las características generales de las rocas volcánicas de la zona fueron establecidas por Fúster *et al.* (1965), Lodder (1966) y Sánchez Cela (1968). Posteriormente los materiales volcánicos han sido detalladamente descritos por Bordet (1985), Fernández Soler (1987, 1992), Cunningham *et al.* (1990), Rytuba *et al.* (1990), y Arribas Rosado (1992). Las rocas volcánicas son fundamentalmente: andesitas-dacitas anfibólicas (14,4 a 11 m.a.) con fenocristales de plagioclasa + hornblenda + opacos + (ortopiroxeno) + (biotita), denominadas Unidad Frailes (FR-1); dacitas-riolitas (8,9-8,7 m.a.) con fenocristales de cuarzo + plagioclasa + biotita + hornblenda, pertenecientes al Complejo de Rodalquilar; y andesitas basálticas piroxénicas (8,5-7,5 m.a.) con fenocristales de plagioclasa + ortopiroxeno + clinopiroxeno + opacos, denominadas Unidad Frailes (FR-2). Un esquema simplificado de la distribución de las grandes unidades volcano-estratigráficas de la zona se presenta en la figura 2 (Fernández Soler, 1992).

Los materiales anfibólicos están compuestos por brechas líticas autoclásticas muy vítreas y con grandes bloques masivos, coladas piroclásticas pumíticas o ignimbritas compuestas de bloques y ceniza y domos efluyentes con coladas de escaso recorrido.

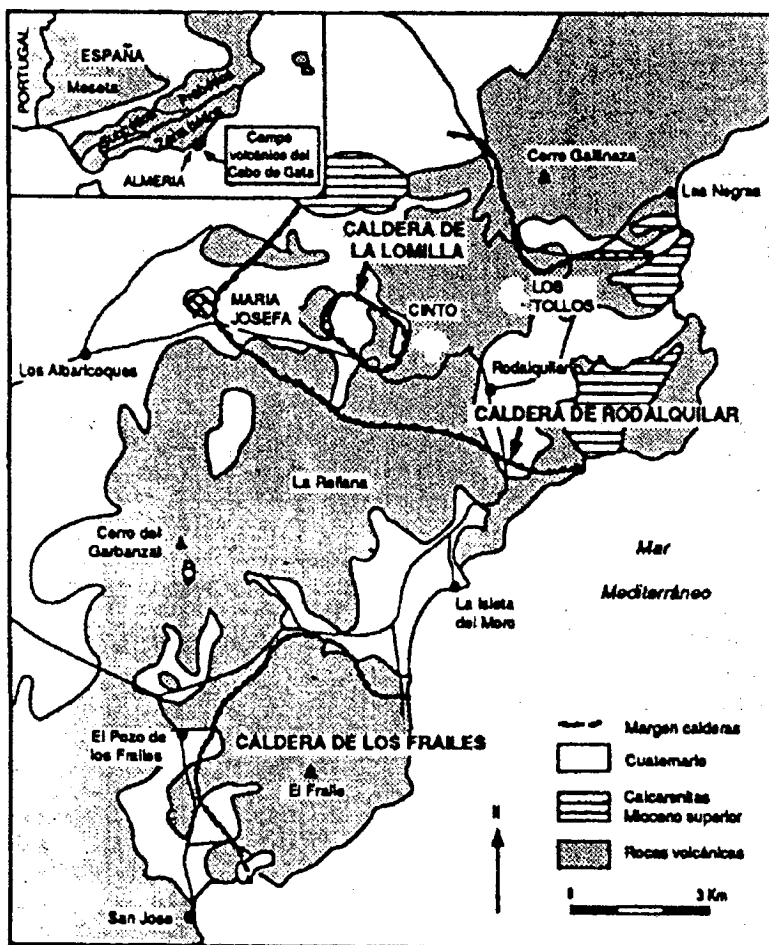


FIG. 1.- Esquema General del Campo Volcánico del Cabo de Gata
(Modificado de Aribas Rosado, 1992)

Las dacitas-riolitas se presentan como diques y domos de colores rojizos, muy alterados, que cortan a las series anfibólicas pero no a las piroxénicas. Los materiales piroxénicos se caracterizan por una alternancia de fases efusivas y piroclásticas, que han dado lugar a la formación de coladas de lava y brechas piroclásticas, concluyendo con la extrusión de domos y diques. Las lavas piroxénicas se superponen a las anfibólicas por medio de una discontinuidad importante, señalada por niveles sedimentarios y zonas de erosión y alteración marina de las tobas anfibólicas. Las relaciones entre las dacitas rojas y las lavas piroxénicas no están claras, pudiendo haber coexistido ambos magmatismos.

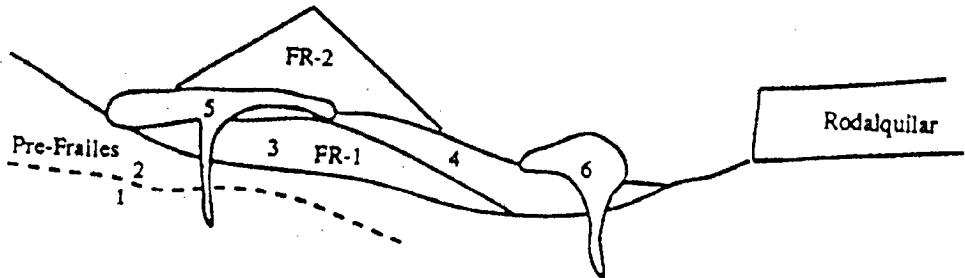


FIG. 2.- Esquema simplificado de la distribución de grandes unidades volcano-estratigráficas en la zona de los Frailes. FR-1: 3.- Brechas andesítico-anfibólicas. 4.- Rocas piroclásticas y sedimentarias.- 5.- Domos andesíticos-anfibólicos.- 6.- Domos andesítico-piroxénicos (según Fernández Soler, 1992)

En la región existen abundantes depósitos de bentonitas. En la zona de Los Frailes, la unidad Frailes 1 se presenta a veces como lapilli fino y cenizas bentonitizados, que son explotados en el cerro de La Palma y en el barranco de Cala Higuera (Fúster *et al.*, 1965; Fernández Soler, 1992). En la zona de Rodalquilar hay tobas dacíticas de color blanco formadas por una matriz de ceniza y lapilli de poca densidad bentonitizados, que son explotados en la rambla del Plomo (Sánchez Cela, 1968).

DESCRIPCIÓN DEL YACIMIENTO

Los depósitos de mordenita se ubican en un reducido llano litoral entre Presillas Bajas, La Isleta y Los Escullos (Fig. 3). Las explotaciones principales se localizan en el Morrón de Mateo, una pequeña colina de 181 metros de altura, constituida por un domo dacítico-riodacítico, de color rojizo, con fenocristales de cuarzo, plagioclasa, biotita y hornblenda. Este domo, perteneciente al Complejo de Rodalquilar, corta a rocas piroclásticas asignadas a la Unidad Frailes 1 (Fernández Soler, 1992), que constituyen las laderas de esta elevación. En la figura 3 se puede observar la situación de los depósitos de bentonita: en las laderas sur y norte del Morrón de Mateo y al este del mismo. Martín Vivaldi y López Aguayo (1975) realizaron su estudio en cuatro sondeos de Adaró efectuados en dos canteras, situadas en la ladera sur del Morrón de Mateo y en el llano de los Escullos, respectivamente.

El yacimiento se presenta en un conjunto de rocas piroclásticas, producidas por erupciones hidromágmaticas en niveles marinos muy someros, que han sido descritas por Fernández Soler (1992). Hay una facies de «base surges» y «co-surge falls» compuesta por alternancias cíclicas de niveles de 1 a 20 cm. de potencia de dos litologías: a) Niveles arenosos constituidos por fragmentos de cristales de plagioclasa y anfíbol, fragmen-

tos líticos y vidrio bentonitizado, que presentan laminación horizontal y estratificaciones cruzadas. b) Niveles de fragmentos de lapilli muy bentonitizados procedentes de pómez o de lapilli acrecional. Cada par de nivel de «surge» masivo - nivel de «co-surge fall» se ha producido por segregación del «surge» en un cuerpo principal inferior más concentrado y una nube en suspensión más diluida. Otra facies corresponde a los depósitos de caída «falls», con niveles de potencias métricas (1-2 m.), compuestos por fragmentos de pómez blanco o verdoso bastante homométricos (6-10 cm.), sin apenas matriz y muy bentonitizados, que alternan con niveles de «surge». Estos materiales se extienden en un área de 1 x 2 Km. con unos veinte metros de potencia total máxima, aunque la potencia de los niveles disminuye hacia el sur y el este (desde unos 10 cm. hasta 2-3 cm.).

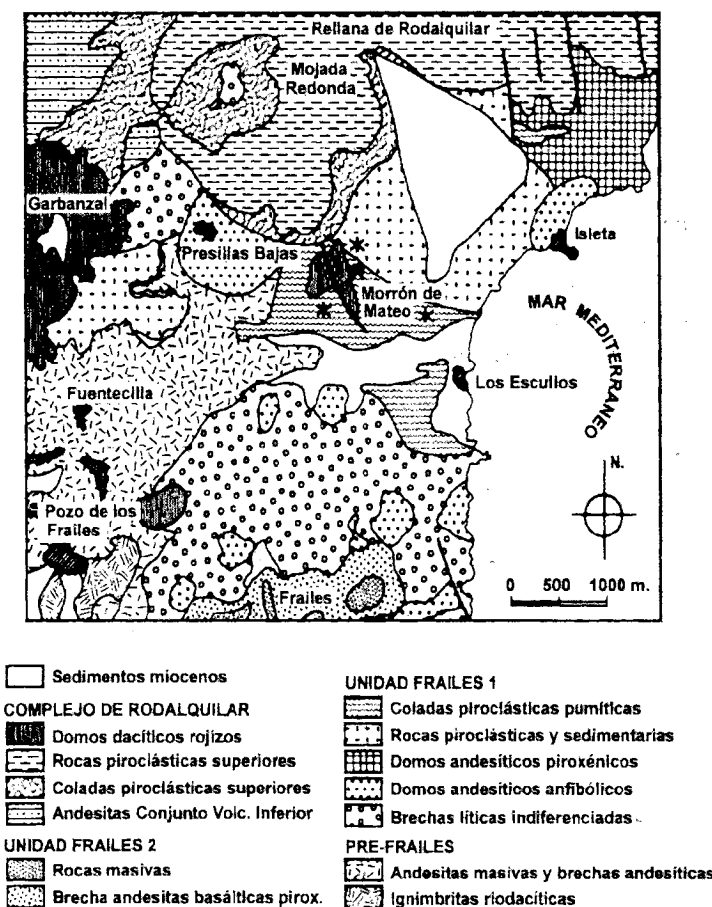


FIG. 3.- Cartografía geológica del área de los Escullos (Modificado de Fernández Soler, 1992).

A lo largo de la costa entre Los Escullos y La Isleta se localiza una colada piroclástica de pómez con fenocristales de plagioclasa, anfíbol y mica, así como abundantes fragmentos líticos de andesitas anfibólicas. Su morfología parece indicar que rellena un relieve deprimido, cubriendo a los niveles de «surge» anteriores por medio de un contacto gradual. Las rocas sedimentarias que aparecen en la zona son niveles arenosos, conglomeráticos, calcareníticos y calizos, de 1 a 10-15 metros de potencia. En su mayoría son depósitos de playa y marinos someros del Tortoniense inferior.

MINERALOGÍA Y GEOQUÍMICA

Métodos analíticos

Los análisis químicos y mineralógicos se han realizado en los Laboratorios del Instituto Tecnológico y Geominero de España utilizando las siguientes técnicas, equipos y procedimientos:

El análisis mineralógico se ha realizado por difracción de rayos X (DRX), con un equipo Philips PW-1700 utilizando un tubo de cobre ($K\alpha=1,54051 \text{ \AA}$) a 40 kV y 40 mA. El análisis puntual de fases minerales se ha abordado con una microsonda electrónica de ARL modelo SEMQ2 utilizando el programa MAGIC IV que corrige los efectos de número atómico, absorción y fluorescencia de rayos X.

La determinación de los elementos mayores (excepto Na_2O) se ha realizado por espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX) en un equipo Philips PW1410 con tubo de Sc-Mo. Las muestras han sido preparadas en forma de perla, fundiendo en crisol de platino una mezcla de 0,3 g. de material y 5,5 g. de tetraborato de litio anhidro. La operación se ha llevado a cabo en una perladora automática PERL'X2.

El sodio y los elementos traza se han analizado por espectrometría de emisión plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES) en un equipo Thermo Jarrel-Ash multicanal modelo ICAP-61. Para el ataque y posterior puesta en solución se han seguido dos procedimientos: Digestión con $\text{HClO}_4 + \text{HF} + \text{HCl}$ en reactor cerrado para el análisis de boro; ataque con $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 + \text{HF}$ en cápsula de teflón abierta para la determinación del sodio y los demás elementos traza.

Materiales estudiados y mineralogía

Se ha muestreado una columna estratigráfica (Fig. 4) de la cantera situada al este del Morrón de Mateo, concretamente en la loma del Cortijo de Iribarri, no estudiada por Martín Vivaldi y López Aguayo (1975). Sobre una base calcarenítica (nivel cero) con fósiles marinos ($\text{SiO}_2=37,50\%$ y $\text{CaO}=27,07\%$), aparecen distintos niveles (1 al 16) compuestos por cenizas volcánicas y piroclastos en capas alternantes. Dichos niveles son distinguibles entre sí a simple vista según su grado de erosión. Los niveles más competentes tienen por lo general menor potencia (6-20 cm.) que los más incompeten-

tes (30-50 cm.). El techo de estos niveles lo forma roca volcánica masiva (nivel 17). En los niveles 1 y 3 aparecen cantos elípticos de color blanco con medidas de 5 x 3 cm. y 12 x 7 cm., respectivamente.

La mineralogía de los niveles muestreados, estudiada por DRX y microsonda, indica que están constituidos por una pasta de mordenita y esmectitas, que engloba cristales de plagioclasa, cuarzo, cristobalita, biotita, clorita, anfíboles, titanomagnetita, ilmenita y calcita. Las capas más alteradas son muy ricas en mordenita y esmectitas mientras que las más resistentes son particularmente ricas en plagioclasa. Esta última especie mineralógica se presenta como grandes fenocristales rotos, idiomorfos o subidiomorfos, con zonados polisintéticos ocasionales. Aunque la composición general de las plagioclasas (Tabla 1) es cálcica (An_{89} - An_{84}), sus fenocristales están enriquecidos

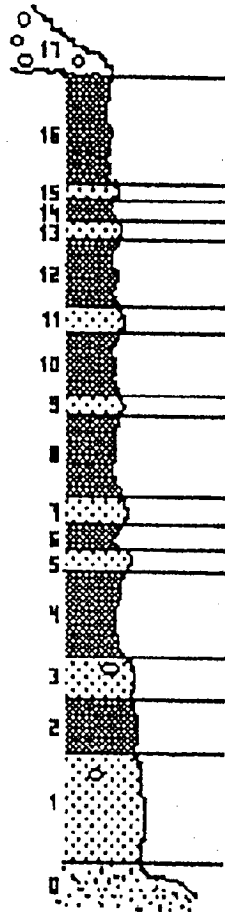


FIG. 4.- Columna estratigráfica muestreada

de calcio en el centro (An_{96}) y de sodio en los bordes ($An_{66}Ab_{29}$). Los anfíboles aparecen como restos rotos y alterados de fenocristales verdes, bien en secciones basales con exfoliación perfecta o en secciones prismáticas. La biotita es abundante como fenocristales laminares marrones, ricos tanto en Al_2O_3 como en FeO y presentando un reemplazamiento isomorfo de TiO_2 (Tabla 2). También existen diversos microcristales y microfenocristales de titanomagnetita e ilmenita, dispersos en la pasta, ambos con relativamente bajo contenido de TiO_2 (Tabla 3).

Tabla 1.- Análisis químicos (en %) de las plagioclasas.

	Centro				Borde				Plagioclasas ESC-8					Plagioclasas ESC-11			
SiO ₂	46,30	45,70	57,35	59,14	54,34	53,26	52,07	51,33	50,44	49,15	52,21	51,27	50,05				
Al ₂ O ₃	33,80	33,57	26,12	25,63	28,07	29,45	29,20	30,24	31,03	30,86	29,70	29,73	30,73				
CaO	17,80	18,20	8,71	8,63	13,47	14,14	14,05	14,10	15,21	15,48	13,47	14,70	14,69				
Na ₂ O	1,35	1,48	6,80	6,46	2,92	2,97	3,41	3,96	2,91	3,15	4,07	3,60	3,41				
K ₂ O	0,04	0,03	0,84	0,53	0,51	0,31	0,16	0,15	0,29	0,30	0,27	0,33	0,47				
FeO	0,19	0,23	0,27	0,13	0,41	0,52	0,40	0,36	0,48	0,39	0,35	0,48	0,49				
Total	99,48	99,20	100,08	100,53	99,73	100,65	99,29	100,13	100,36	99,33	100,07	100,10	99,85				
An	95,8	95,6	66,1	68,2	86,8	88,2	87,4	85,9	89,2	88,6	84,5	86,7	86,6				
Ab	4,0	4,3	28,5	28,2	10,4	10,2	11,7	13,3	9,4	10,0	14,1	11,7	11,1				
Or	0,2	0,1	5,4	3,5	2,8	1,6	0,9	0,8	1,4	1,4	1,4	1,6	2,3				

Tabla 2.- Análisis químicos (en %) de las biotitas.

	Biotitas					
	ESC-8			ESC-11		
SiO ₂	34,52	34,24	35,48	33,79	35,49	35,54
Al ₂ O ₃	15,01	15,27	14,61	14,45	14,11	14,35
FeO	21,46	21,75	21,86	19,94	20,59	20,69
MnO	0,56	0,39	0,54	0,16	0,50	0,17
TiO ₂	2,89	3,10	2,98	3,12	3,05	3,02
MgO	9,28	9,66	9,67	10,07	9,75	9,99
K ₂ O	9,13	9,33	9,06	9,94	9,47	9,17
Na ₂ O	0,33	0,35	0,69	1,00	1,13	0,44
CaO	0,38	0,11	0,44	0,55	0,26	0,21
Total	93,57	94,20	95,32	93,03	94,35	93,58

Tabla 3.- Análisis químicos (en %) de los óxidos de Fe-Ti.

	Titanomagnetitas			Ilmenitas	
	ESC-11	ESC-8	ESC-8	ESC-11	ESC-8
TiO ₂	9,18	9,57	9,53	42,18	43,85
Al ₂ O ₃	2,10	2,44	2,64	0,35	0,18
FeO	81,98	83,28	83,36	49,85	49,76
MnO	0,35	0,45	0,38	0,46	0,52
MgO	1,04	1,28	1,18	2,18	1,88
Total	94,65	97,01	97,08	95,02	96,17

La totalidad de estos minerales son análogos a los encontrados en las rocas volcánicas dacíticas sin alterar del Cabo de Gata (López Ruiz y Rodríguez Badiola, 1980; López Ruiz *et al.*, 1984), que tienen la siguiente composición media: 22% de plagioclasas, 9% de anfíboles, 3% de biotitas, 3% de cuarzo y 63% de vidrio riolítico de alto contenido en Na_2O (4-5%).

Geoquímica

Aplicando las técnicas analíticas de FRX e ICP, se ha determinado la composición química de los 16 niveles distinguibles en la columna estratigráfica muestreada y de los cantos encontrados en los niveles 1 y 3. Los resultados de estos análisis se ofrecen en las Tablas 4 y 5.

En general, la abundancia de los elementos en estos niveles es similar a la que presentan las lavas andesíticas y dacíticas de la unidad Frailes 1 (López Ruiz y Rodríguez Badiola, 1980; Fernández Soler, 1992). En la figura 5 se observa una alternancia de niveles con mayor y menor contenido en sílice. Los niveles más alterados están enriquecidos en SiO_2 , K_2O , B, Y y componentes volátiles (P.F.). Se constata también un aumento progresivo de la concentración de Na_2O con la profundidad, que va del 2% al 4% aproximadamente. El nivel 3 no sigue esta secuencia debido a su gran contenido en calcita. En las figuras 6, 7 y 8 se observa que los niveles menos silíceos están enriquecidos en TiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , P_2O_5 , V, Cr, Co, Cu, Zn, MnO, Ni y Ba. El MgO y el Pb muestran un comportamiento variable, con contenidos más elevados en los niveles más silíceos de la parte superior e inferior y concentraciones más bajas en la zona intermedia, aunque el mayor contenido en Pb se da en el nivel más rico en calcita. Son de destacar los niveles 14 y 15, que presentan mayores contenidos de MnO, Ni y Ba. Concretamente, el elevado porcentaje de MnO podría estar relacionado con las dacitas del Morrón de Mateo que se encuentran en el techo del yacimiento, ya que en dacitas similares ubicadas en una zona próxima (Cerro del Garbanzal) se han explotado mineralizaciones de manganeso.

En resumen, geoquímicamente aparecen bien diferenciadas dos poblaciones, que se atribuirían a materiales iniciales de distinta composición o litología. Suponiendo que la variación del contenido en SiO_2 durante la alteración no haya sido muy acusada, los niveles menos erosionados corresponderían a tobas o aglomerados anfíbólico-micáceos de composición andesítica, mientras que los más erosionados tendrían una composición inicial dacítica. La transformación a mordenita y esmectitas supondría un empobrecimiento en CaO , K_2O y MnO y un enriquecimiento en Na_2O y MgO sobre la composición teórica media de dichos materiales iniciales.

La composición de los cantos encontrados en los niveles 1 y 3 es riolítica de tipo shoshonítico, con altos contenidos en SiO_2 y K_2O , así como bajos contenidos del resto de los elementos mayores y traza analizados. (Tabla 5).

Tabla 4.- Análisis químico de elementos mayores y traza de los niveles muestreados en la columna estratigráfica de la fig. 4.

	ESC-1	ESC-2	ESC-3	ESC-4	ESC-5	ESC-6	ESC-7	ESC-8
<i>Elementos mayores (%)</i>								
SiO ₂	57,75	59,01	48,73	61,22	58,59	62,92	59,01	64,40
TiO ₂	0,64	0,57	0,60	0,57	0,81	0,54	0,84	0,67
Al ₂ O ₃	16,06	15,62	13,50	15,54	17,32	15,72	18,42	14,71
Fe ₂ O ₃ ^T	5,16	4,79	5,09	4,94	5,87	3,52	5,62	4,59
MnO	0,04	0,04	0,04	0,03	0,04	0,03	0,04	0,03
MgO	3,59	3,09	2,34	2,45	2,67	2,11	2,29	2,25
CaO	3,76	3,63	15,92	3,73	5,79	3,68	6,60	4,23
Na ₂ O	3,92	3,81	2,25	3,35	3,21	3,25	3,09	3,09
K ₂ O	1,19	1,38	1,06	1,32	1,26	1,56	1,28	1,14
P ₂ O ₅	0,11	0,11	0,12	0,11	0,11	0,10	0,13	0,11
P.F.	7,85	7,40	11,27	7,53	3,89	6,07	2,82	4,45
Total	100,07	99,44	100,92	100,78	99,76	99,50	100,05	99,67
<i>Elementos traza (ppm)</i>								
B	10	5	< 1	6	2	5	2	4
V	144	133	147	156	186	116	190	146
Cr	28	24	34	27	32	22	34	27
Co	13	14	15	11	16	10	15	14
Ni	15	13	16	15	16	14	16	15
Cu	30	28	25	24	30	19	28	26
Zn	60	57	56	47	67	35	63	50
Y	14	12	14	12	7	12	9	12
Ba	53	51	67	52	71	51	88	136
Pb	20	21	26	21	17	17	20	18

	ESC-9	ESC-10	ESC-11	ESC-12	ESC-13	ESC-14	ESC-15	ESC-16
<i>Elementos mayores (%)</i>								
SiO ₂	61,27	60,24	57,57	59,72	58,52	59,49	58,19	63,44
TiO ₂	0,66	0,61	0,78	0,58	0,77	0,52	0,92	0,52
Al ₂ O ₃	16,41	15,12	17,90	15,88	18,43	15,17	17,97	13,50
Fe ₂ O ₃	5,60	5,19	6,32	4,75	5,41	4,90	6,17	5,00
MnO	0,05	0,04	0,05	0,05	0,04	0,23	0,35	0,05
MgO	2,96	3,22	3,22	3,21	2,37	3,93	2,42	3,80
CaO	5,03	3,53	6,24	3,90	6,20	3,36	6,89	3,08
Na ₂ O	3,03	3,28	2,82	2,82	2,87	2,96	2,56	1,93
K ₂ O	1,30	1,45	1,07	1,39	1,18	1,37	1,01	1,50
P ₂ O ₅	0,12	0,11	0,11	0,11	0,13	0,09	0,14	0,10
P.F.	3,93	7,16	4,55	6,90	4,75	7,89	2,91	6,92
Total	100,36	99,95	100,63	99,30	100,66	99,90	99,52	99,84
<i>Elementos traza (ppm)</i>								
B	3	5	< 1	6	2	8	-	6
V	155	149	165	139	172	128	210	133
Cr	32	33	33	25	33	20	32	27
Co	17	14	19	12	14	12	16	15
Ni	17	15	17	15	16	18	24	16
Cu	31	28	29	23	28	24	32	27
Zn	61	54	62	55	54	57	62	55
Y	11	12	8	14	12	12	7	11
Ba	71	54	102	58	82	280	152	79
Pb	22	16	15	20	17	21	17	20

PROCESOS GENÉTICOS

Formación de mordenita

Las zeolitas se forman en la naturaleza por reacción de un material fuente con una solución, en diversos ambientes geológicos: diagénesis y metamorfismo de muy bajo grado, génesis hidrotermal, génesis en geodas de basaltos y génesis magmática (Gottardi, 1989).

Formaciones masivas de zeolitas microcristalinas y con un número de especies limitado se han originado diagenéticamente. La diagénesis es la cristalización de un mineral por alteración de un material fuente preexistente, a temperaturas normalmente bajas (<200°C). Este proceso puede ocurrir por encima del nivel de agua (suelos, sistemas hidrológicamente abiertos o cerrados y geoautoclaves) o por debajo del nivel de agua (ambientes marinos y medios buriales). En sistemas hidrológicamente abiertos, las aguas meteóricas, cuando se infiltran lentamente en una formación volcánica, se hacen más alcalinas y salinas con la profundidad, aumentando su pH. Cerca de la superficie, alteran el vidrio hacia minerales de la arcilla y hacia feldespatos alcalinos, pasando previamente por una o dos especies de zeolitas. En cuencas cerradas, el agua meteórica se hace más salina por disolución de los minerales superficiales y por evaporación, pudiendo disolver el vidrio volcánico y cristalizar zeolitas en zonas concéntricas. En depósitos ignimbríticos, la alta temperatura y presión de vapor que existe dentro de la roca inmediatamente después de su deposición provocan una zeolitización homogénea. Las volcanoclastitas depositadas en ambiente marino de poca profundidad pueden ser zeolitizadas de forma homogénea y extendida por reacción de pequeños fragmentos volcánicos ricos en vidrio con el agua del mar, originando esmectitas, zeolitas, calcita e hidróxidos de hierro. En medios buriales la zeolitización se produce por metamorfismo de muy bajo grado, teniendo lugar sobre zonas de gran espesor (100-1000 metros).

Las especies zeolíticas formadas dependen de los siguientes factores: litología y geoquímica del material fuente, composición química, pH y temperatura de la solución, tiempo de reacción y si el sistema es abierto o cerrado. Desafortunadamente, las observaciones de campo proporcionan poca evidencia sobre la manera exacta en que influyen estas variables y se tiene que recurrir a estudiar el efecto de cada factor experimentalmente (Wirsching y Höller, 1989). En el caso de materiales volcánicos, la mordenita se forma fundamentalmente cuando el material fuente es un vidrio riolítico y la solución hidrotermal es de composición sódica diluida con pH ligeramente alcalino (NaOH 0,005 N a 0,01 N). Cuando el sistema permanece cerrado, la temperatura ha de ser igual o superior a los 150°C y el tiempo de reacción largo (80 días). En sistema abierto, el tiempo de reacción depende de la temperatura, siendo largo (48-80 días) a bajas temperaturas y más corto según se eleva esta variable (16-28 días a 200°C y 8 días a 250°C). Con mayor tiempo de reacción se forma fundamentalmente analcima. Cuando hay una migración de la solución hacia la roca adyacente, se produce en ella una formación dominante de mordenita en las condiciones anteriores para tiempos de reacción largos (más de 28 días) debido al transporte de sílice por la solución y a la reducción del pH de la misma. Para que se forme mordenita el pH no debe exceder de 8 ó 9. Si la con-

centración de sodio en la solución es baja ($<0,1$ N en NaOH) el contenido Si/Al del material fuente controla el tipo de zeolita formado, originándose las zeolitas más silíceas como la mordenita a partir de lavas ácidas. Cuanto aumenta el pH, por una solución de NaOH más concentrada, la relación Si/Al de la solución disminuye y se forman zeolitas más pobres en sílice.

TABLA 5.- Análisis químico de elementos mayores y traza de los cantos.

	ESC-1c	ESC-3c
<i>Elementos mayores (%)</i>		
SiO ₂	70,04	73,11
TiO ₂	0,34	0,32
Al ₂ O ₃	12,50	10,78
Fe ₂ O ₃	1,79	2,51
MnO	0,01	0,02
MgO	1,09	1,15
CaO	1,94	3,07
Na ₂ O	2,16	1,82
K ₂ O	5,11	3,71
P ₂ O ₅	0,07	0,07
P.F.	4,18	3,18
Total	99,23	99,75
<i>Elementos traza (ppm)</i>		
B	-	-
V	72	65
Cr	20	20
Co	8	9
Ni	13	13
Cu	11	15
Zn	33	31
Y	9	8
Ba	30	82
Pb	13	15

En procesos de zeolitización de materiales volcánicos se ha descrito una alteración hidrotermal por soluciones clorurado-sódicas (Yanev *et al.*, 1993). En primer lugar, se produce la disolución del vidrio y la cristalización de cristobalita-ópalo y minerales de la arcilla a partir de soluciones con baja relación alcalis/H⁺. Con la disolución del vidrio aumenta esta relación y el pH, formándose zeolitas con alta proporción Si/Al, como la mordenita cuando las soluciones son sódicas.

Génesis de la mordenita de Los Escullos

En la región del Cabo de Gata han tenido lugar sistemas hidrotermales simultáneos a la emisión de las rocas volcánicas, produciendo tres efectos principales. El pri-

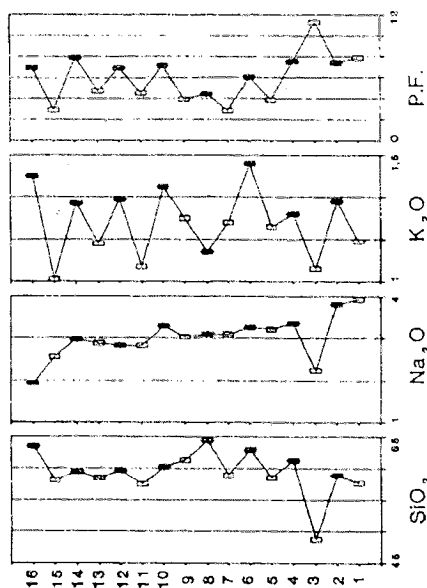


FIG. 5.- Distribución de los contenidos en SiO₂, Na₂O, K₂O y pérdida por fusión en la columna estratigráfica de la fig. 4.

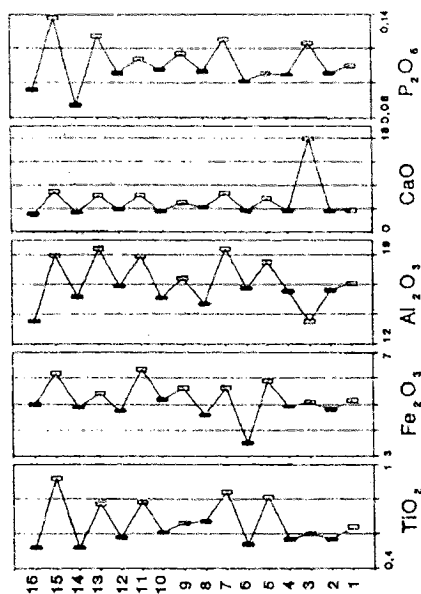


FIG. 6.- Distribución de los contenidos en TiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, CaO y P₂O₅ en la columna estratigráfica de la fig. 4.

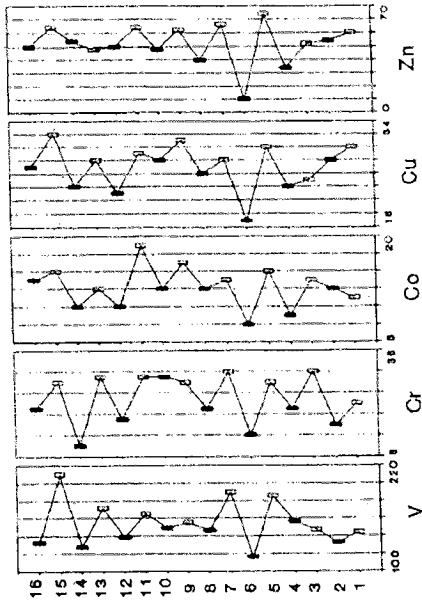


FIG. 7.- Distribución de los contenidos en V, Cr, Co, Cu y Zn en la columna estratigráfica de la fig. 4.

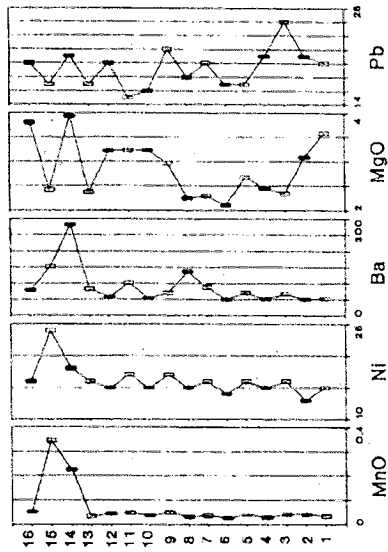


FIG. 8.- Distribución de los contenidos en MnO, Ni, Ba, MgO y Pb en la columna estratigráfica de la fig. 4.

mero de ellos consiste en alteraciones ligadas a circulación de fluidos marinos a través de poros y fracturas de las volcanitas emplazadas en medios marinos. Este efecto es importante en los niveles piroclásticos donde ha tenido lugar la hidratación de los vidrios y su perlitización, a veces acompañada por cambios químicos (intercambios de agua por alcalinos). En algunas zonas se han producido alteraciones texturales y composicionales más importantes (cloritización, carbonatación y albitización). El segundo efecto consiste en alteraciones-mineralizaciones correspondientes a sistemas de circulación hidrotermal (epitermal) acompañados con disposiciones zonales. Han actuado celdas convectivas en las que el fluido móvil ha sido agua meteórica o marina, con un mínimo aporte de agua juvenil. Estos procesos se han favorecido por sistemas de fracturación creados por la formación de las calderas volcánicas o regionales. Las temperaturas de los fluidos llegaron a ser de 400-500°C y produjeron silicificaciones, argilizaciones, sericitizaciones, propilitizaciones, carbonataciones y greenalitizaciones. Por último, ha tenido lugar la formación de yacimientos de bentonitas. Leone *et al.* (1983), mediante estudios de isótopos estables, atribuyen la alteración de las rocas piroclásticas, fundamentalmente de las plagioclasas y del vidrio volcánico, a la acción de fluidos hidrotermales de origen meteórico, que serían bicarbonatados cálcicos en unas zonas y clorurados sódicos en otras. El agua procedería de acuíferos que se recargaron al norte de la región volcánica (Sierra Alhamilla) y se infiltraron por gravedad a través de fracturas N50°E hasta alcanzar los niveles cineríticos y pumíticos o brechas y aglomerados volcánicos, habiéndose calentando según la profundidad alcanzada (40-70°C). Las soluciones se enriquecieron en sodio por la alteración de las rocas atravesadas y de la propia roca que se bentonitizó.

La composición de isótopos estables de las esmectitas y de los carbonatos de Los Escullos ha sido analizada por Delgado y Reyes (1993) con el fin de determinar el tipo de agua y las temperaturas que han intervenido en la bentonitización de los materiales piroclásticos de la zona. Estos autores concluyen que la alteración ha debido tener lugar en un ambiente marino con altos gradientes geotérmicos (70-90°C). La presencia de algas marinas, la uniformidad mineral en la columna y la ausencia de perfil edáfico indican también que la formación de esmectitas y mordenita ha tenido lugar bajo el agua del mar.

Las bentonitas de Los Escullos se han formado por reemplazamiento hidrotermal de los vidrios volcánicos, de composición riolítica con un contenido en Na₂O muy alto (4-5%), por fluidos de pH alcalino y ricos en sodio, que han provocado la hidrólisis de los silicatos, con formación de esmectitas y pérdida de sílice y de álcalis, crecimiento de cristales de cristobalita y de mordenita.

BIBLIOGRAFÍA

- ARRIBAS ROSADO, A. (1992): «Los yacimientos de oro del sureste peninsular». En: «Recursos minerales de España» (García Guinea, J. y Martínez Frías, J., Cords.), CSIC, Madrid, 875-890.
- BORDET, P. (1985): «Le volcanisme miocène des Sierras de Gata et de Carboneras (Espagne du Sud-Est)». *Doc. et Trav. IGAL, Paris*, 8, 70 p.

- CABALLERO, E. (1985): «Quimismo del proceso de bentonitización en la región volcánica de Cabo de Gata (Almería)». *Tesis Doctoral. Univ. Granada*, 328 p.
- CUNNINGHAM, C. G.; ARRIBAS JR., A.; RYTUBA, J.J. y ARRIBAS, A. (1990): «Mineralized and unmineralized calderas in Spain; Part I. Evolution of the Los Frailes Caldera». *Mineral. Deposita*, 25 (suppl.), S21-S28.
- DELGADO, A. y REYES, E. (1993): «Isotopic study of the diagenetic and hydrothermal origins of the bentonite deposits at Los Escullos (Almería, Spain)». En: «*Current Research in Geology Applied to Ore Deposits*» (Fenoll Hach-Ali, P., Torres-Ruiz, J. y Gervilla, F., Eds.). *Univ. Granada*, 675-678.
- FERNÁNDEZ SOLER, J.M. (1987): «Análisis e interpretación de los materiales volcánicos del Cerro de los Frailes (Cabo de Gata, Almería)». *Estudios Geol.*, 43, 359-366.
- FERNÁNDEZ SOLER, J.M. (1992): «El volcanismo calco-alcalino de Cabo de Gata (Almería). Estudio volcanológico y petrológico». *Tesis Doctoral. Univ. Granada*, 243 p.
- FÚSTER, J.M.; AGUILAR, M.J. y GARCÍA, A. (1965): «Las sucesiones volcánicas en la zona del Pozo de los Frailes dentro del vulcanismo cenozoico del Cabo de Gata (Almería)». *Estudios Geol.*, 21, 199-222.
- GOTTARDI, G. (1989): «The genesis of zeolites». *Eur. J. Mineral.*, 1, 479-487.
- LEONE, G.; REYES, E.; CORTECCI, G.; POCHINI, A. y LINARES, J. (1983): «Genesis of bentonites from Cabo de Gata, Almería, Spain: A stable isotope study». *Clay Minerals*, 18, 227-238.
- LINARES, J. (1963): «Las bentonitas de Almería: estudio mineralógico y técnico». *Tesis. Univ. Granada*, 169 p.
- LODDER, W. (1966): «Gold-alunite deposits and zonal wallrock alteration near Rodalquilar, SE Spain». *Veenman & Zonen-Wageningen*, 93 p.
- LÓPEZ RUIZ, J. y RODRÍGUEZ BADIOLA, E. (1980): «La región volcánica del sureste de España». *Estudios Geol.*, 36, 5-63.
- LÓPEZ RUIZ, J.; RODRÍGUEZ BADIOLA, E.; ARROYO, A. y COY-YLL, R. (1984): «Los óxidos de Fe-Ti de las rocas calco-alcalinas del sureste de España». *Estudios Geol.*, 40, 269-279.
- MARTÍN VIVALDI, J.L.; CANO RUIZ, J. y FONTBOTÉ, J.M. (1956): «The bentonites from the volcanic region of Cabo de Gata (Almería)». *Clays Min. Nat. Acad. Sci. Pub.*, 456, 181-184.
- MARTÍN VIVALDI, J.L. y LÓPEZ AGUAYO, F. (1975): «Presencia de mordenita en un yacimiento de bentonita de la región de Cabo de Gata (Almería)». *Bol. Geol. Miner.*, 86, 187-192.
- REYES, E. (1977): «Mineralogía y geoquímica de las bentonitas de la zona norte de Cabo de Gata (Almería)». *Tesis Doctoral. Univ. Granada*, 650 p.
- RYTUBA, J.J.; ARRIBAS JR., A.; CUNNINGHAM, C.G.; MCKEE, E.H.; PODWYSOCKI, M.H.; SMITH, J.G.; KELLY, W.C. y ARRIBAS, A. (1990): «Mineralized and unmineralized calderas in Spain; Part II. Evolution of the Rodalquilar caldera complex and associated gold-alunite deposits». *Mineral. Deposita*, 25 (suppl.), S29-S35.
- SÁNCHEZ CELA, V. (1968): «Estudio petrológico de las sucesiones volcánicas del sector central de la formación del Cabo de Gata (Almería)». *Estudios Geol.*, 24, 1-38.
- WIRSCHING, U. y HÖLLER, H. (1989): «Experimental studies on zeolite formation conditions». *Eur. J. Mineral.*, 1, 489-506.
- YANEV, Y.; ILDEFONSE, P. y STEFANOV, D. (1993): «Chemical characterization of clay minerals associated with zeolitization of perlites (Borovitza, Eastern Rhodopes, Bulgaria)». *Geologica Carpathica - Series Clays*, 44, 35-42.