

El yacimiento de zeolitas de Los Murcianos (San José, Almería)

The Los Murcianos zeolite deposit (San José, Almería)

E. García-Romero¹, M. Suárez², V. López-Acevedo¹, J.A. López-García¹ y M. Regueiro³

- 1 Dpto. de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de C. C. Geológicas. Universidad Complutense. Madrid. España. mromero@geo.ucm.es; vcornejo@ucm.es; jangel@ucm.es
- 2 Dpto. de Geología. Universidad de Salamanca. Plaza de la Merced s/n 37008. Salamanca. España msuarez@usal.es
- 3 Instituto Geológico y Minero de España, Ríos Rosas, 23, 28003 Madrid. España. m.regueiro@igme.es

Resumen: El Yacimiento de Zeolitas de “Los Murcianos”, situado en la provincia de Almería cerca de la localidad de San José (Cabo de Gata), es el único yacimiento de zeolitas en explotación actualmente en España. Se emplaza en rocas volcánicas explosivas de tipo ignimbrita dacítica de la caldera de “Los Frailes”. La alteración hidrotermal de los materiales ignimbríticos ha originado dos tipos de materiales diferentes: zeolitas y bentonitas, estando su disposición controlada por la facturación de la zona. Las zeolitas son mordenitas muy ricas en sílice, de elevada pureza y fórmula estructural $\text{Na}_{1.92} \text{K}_{0.52} \text{Ca}_{1.51} \text{Fe}_{0.17} \text{Mg}_{0.15} (\text{Al}_{7.43} \text{Si}_{40.92} \text{O}_{96}) 28 \text{H}_2\text{O}$. Las bentonitas son montmorillonitas de fórmula $(\text{Si}_{7.97} \text{Al}_{0.03}) \text{O}_{20} (\text{Al}_{2.36} \text{Fe}^{3+}_{0.18} \text{Mg}_{1.47}) (\text{OH})_4 [\text{Na}_{0.21} \text{K}_{0.13} \text{Ca}_{0.13}]$ con cantidades variables de sílice amorfa. Existe una enorme similitud composicional entre zeolitas e ignimbritas, mientras que las bentonitas son claramente diferentes, incluso existen variaciones significativas dentro de ellas. Todos los datos permiten deducir que las génesis de ambos materiales responde a dos procesos diferentes de alteración. La formación de la zeolita no supone una variación de la composición química global de la roca, por lo que las ignimbritas debieron quedar confinadas y alterarse a mordenita mediante un proceso de alteración hidrotermal consistente en desvitrificación e hidratación de la ignimbrita, mientras que, posteriormente, tuvo lugar un proceso de alteración en un sistema abierto ocasionado por la circulación de fluidos a favor de las fracturas, los cuales lixiviaron parte de los elementos alcalinos y alcalino-térreos de las ignimbritas y aportaron otros como Mg, necesarios para la formación de las esmectitas.

Palabras clave: Zeolitas, Mordenita, Bentonita, Cabo de Gata, Alteración hidrotermal.

Abstract: *Los Murcianos is the only zeolite mine in Spain and is located near San José, in the province of Almería (SE Spain). The mine is located on the western side of the Los Frailes volcanic complex, and the mineral deposit is emplaced in Miocene dacitic ignimbrites and tuffs. These rocks have been hydrothermally altered and replaced by zeolites and smectites. The main conduits for hydrothermal fluids were NW and N-S trending faults that bound the economic mineralization. The zeolite is a silica-rich mordenite, with a mean formula of $\text{Na}_{1.92} \text{K}_{0.52} \text{Ca}_{1.51} \text{Fe}_{0.17} \text{Mg}_{0.15} (\text{Al}_{7.43} \text{Si}_{40.92} \text{O}_{96}) 28 \text{H}_2\text{O}$, whereas that of the smectite corresponds to montmorillonite: $(\text{Si}_{7.97} \text{Al}_{0.03}) \text{O}_{20} (\text{Al}_{2.36} \text{Fe}^{3+}_{0.18} \text{Mg}_{1.47}) (\text{OH})_4 [\text{Na}_{0.21} \text{K}_{0.13} \text{Ca}_{0.13}]$ with variable amounts of amorphous silica. The chemical composition of the zeolites resembles that of the ignimbrite, whereas the chemistry of the smectites is very different. This suggests that zeolite formation occurred under confined, isochemical conditions. In addition, the textural study indicates that devitrification and hydration, during hydrothermal alteration, played a major role in zeolite formation. On the other hand, movement of fluids along faults would have resulted in leaching of alkaline and alkaline earth elements with the exception of Mg which was introduced to the system. We further suggest the mineral deposit formed during at least two episodes of fluid circulation.*

Key words: Zeolite, Mordenite, Bentonite, Cabo de Gata, Hidrotermal alteration.

INTRODUCCIÓN

En este trabajo se estudia el Yacimiento de Zeolitas de “Los Murcianos”, situado en la provincia de Almería, cerca de la localidad de San José (Cabo de Gata). A pesar de que se han citado indicios de zeolitas en basaltos vacuolares de las Islas Canarias, este es el único yacimiento que se encuentra en explotación actualmente en España (Figura 1), siendo explotado por la empresa murciana Minas Volcán S.A.

Dicha empresa dispone de una concesión de explotación de la sección C, que de acuerdo con la vigente Ley de Minas, le permitiría explotar el recurso durante los próximos 60 años. Al encontrarse dentro del Parque Natural de Cabo de Gata, la explotación debe acomodarse a las exigencias medioambientales que dicha situación plantea, por lo que la explotación es temporera y de reducidas producciones. Los materiales que extraen se destinan a usos como absorbentes.



FIGURA 1. Vista general del yacimiento.

ANTECEDENTES

Las zeolitas en la zona del Cabo de Gata han sido citadas en trabajos previos (Martín Vivaldi y López Aguayo, 1975; Benito *et al.* 1998), si bien, son escasos los estudios sobre el yacimiento de “Los Murcianos” (Calvo Pérez, *et al.* 2005; García-Romero *et al.* 2006; Regueiro *et al.* 2007) y de carácter parcial. En este trabajo se realiza una caracterización mineralógica y geoquímica y textural de las zeolitas de “Los Murcianos”, a la vez que se exponen hipótesis posibles para su génesis.

MARCO GEOLÓGICO

El yacimiento de zeolitas de “Los Murcianos” se emplaza en rocas volcánicas explosivas de tipo ignimbrita, genéticamente relacionadas con la caldera de “Los Frailes” (14.4 ± 0.8 Ma) (Arribas, 1993), parte de las cuales fueron sometidas a procesos de alteración hidrotermal. El basamento precaldera incluye coladas de lava y brechas andesíticas (Andesitas Antiguas), sobre las cuales aparecen facies que incluyen brechas líticas autoclásticas, hialoclastitas, e ignimbritas. La Caldera de Los Frailes representa un evento posterior. Tiene una forma circular con un diámetro de 5 km. Asociada a la formación de la caldera tuvo lugar la emisión de rocas piroclásticas tipo ignimbrita, depósitos de caída (tobas de anfíbol), brechas, y el emplazamiento de domos (Fernández Solér, 1992).

Gran parte de la zona de San José – Los Frailes ha sufrido intensos procesos de alteración hidrotermal que han dado lugar a la génesis de importantes yacimientos minerales, tanto de bentonitas como el yacimiento de zeolitas que se estudia en este trabajo. Dichas alteraciones hidrotermales se deben a la interacción de las rocas volcánicas con agua de mar (Linares, 1985; Caballero *et al.* 2005).

RESULTADOS Y DISCUSION

La alteración hidrotermal de las ignimbritas ha originado dos tipos de materiales diferentes: zeolitas y bentonitas. La disposición de ambos está controlada por la fracturación de la zona, que se caracteriza por la existencia de tres sistemas principales: NW-SE, N-S y NE-SW. El yacimiento está controlado y limitado por dos fallas principales (NW-SE y N-S) a las que se asocia la mineralización de bentonita.

Se ha realizado una cartografía básica de la cantera y de su entorno geológico inmediato (Figura 2), y se han caracterizado tanto las ignimbritas originales como las zeolitas y las bentonitas, mediante Difracción de Rayos-X (DRX), microscopía óptica y electrónica tanto de barrido (MEB) como de transmisión (MET). Se han obtenido también análisis químicos de roca total de elementos mayores y traza (Activation Laboratories Ltd., Canada) y análisis puntuales por microsonda electrónica y por MET.

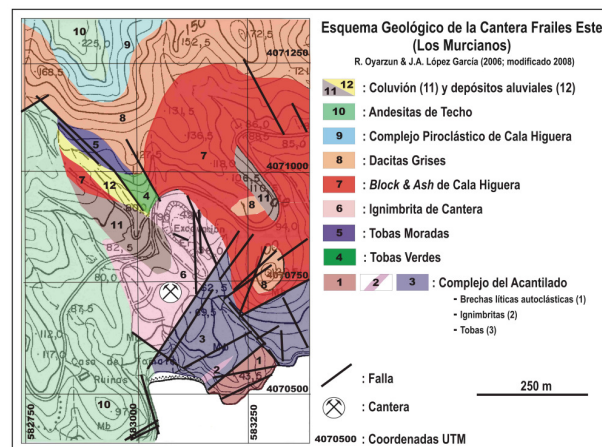


FIGURA 2. Geología de la zona de estudio.

Las zeolitas son mordenitas de elevada pureza y sólo se han encontrado indicios de feldespatos (albita), cuarzos residuales de la ignimbrita original, o cristobalita.

De la misma manera, las bentonitas son bastante puras, sólo algunas muestras conservan feldespatos (albita) relictos de la ignimbrita original, o bien cristobalita, sin embargo, contienen diferentes cantidades de sílice amorfa. La Figura 3 muestra los difractogramas representativos de los diferentes casos. Su fórmula cristaloquímica, obtenida a partir de análisis puntuales con MET, corresponde a montmorillonitas de fórmula $(\text{Si}_{7.97}\text{Al}_{0.03}) \text{O}_{20} (\text{Al}_{2.36}\text{Fe}^{3+}_{0.18}\text{Mg}_{1.47}) (\text{OH})_4 [\text{Na}_{0.21}\text{K}_{0.13}\text{Ca}_{0.13}]$.

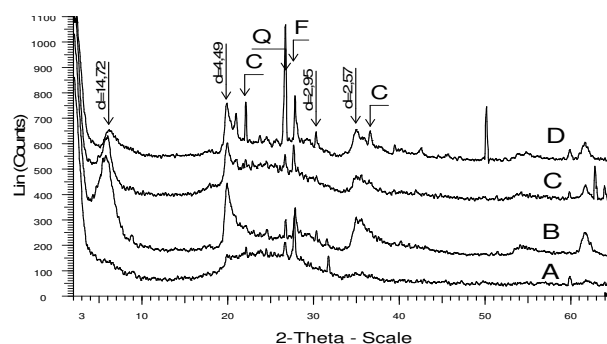


FIGURA 3. Difractogramas de polvo representativos de las bentonitas. A: bentonita con elevadas proporciones de vidrio. B: bentonita pura, C: bentonita con restos de feldespatos (F). D bentonita con indicios de cuarzo (Q), feldespatos (F) y cristobalita (C).

El estudio microtextural mediante MEB, ha permitido observar las morfologías de mordenita y esmectitas, así como sus relaciones mutuas. La mordenita constituye prismas aciculares cortos (figura 4 a) que reemplazan a los componentes de las rocas preexistentes, conservando su textura original (figura 4 b). Rellenan vacuolas y los espacios entre ellas y actúan como cemento de los cristales subeuhédricos, relictos de la roca original. Éstos pueden estar disueltos, total o parcialmente, quedando su molde tapizado interiormente por las acículas de mordenita. Generalmente, el grado de transformación de la roca original a mordenita es prácticamente total, quedando escasos restos de vidrio o de algunos minerales intensamente alterados. En las bentonitas, el grado de transformación de la roca preexistente también es muy importante, sin embargo, apenas se conservan rasgos de su textura original. Están constituidas mayoritariamente por finas placas de esmectitas, a menudo con los bordes rizados, que frecuentemente se disponen entrelazadas (figura 4 c). También se han observado estas placas y enrejados de esmectitas, en las muestras de mordenita. (figura 4 a).

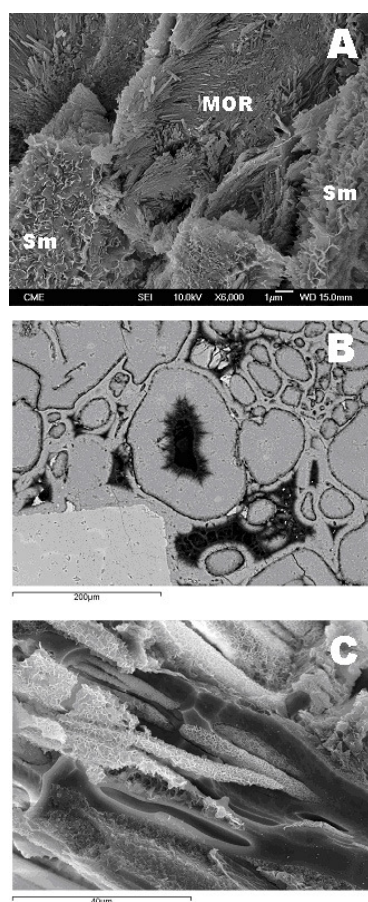


FIGURA 4. a) prismas aciculares de mordenita (MOR) y placas de esmectita (SM) sobre ellas. b) aspecto general de la roca transformada en mordenita conservando su textura original. Destacan vacuolas rellenas y cristal relicto. c) placas de esmectita formando enrejados sobre vidrio volcánico.

La mordenita es una zeolita con anillos 12 T y tamaño de poro grande según la clasificación de la IZA (International Zeolite Association). En general, desde el

punto de vista de su fórmula estructural, la mordenita se caracteriza por tener una relación Si/Al elevada, siendo una de las zeolitas más ricas en sílice. La fórmula estructural media de la mordenita de “Los Murcianos”, calculada a partir de 55 análisis obtenidos a partir de datos de microsonda electrónica, para 96 O, es: $\text{Na}_{1,92} \text{K}_{0,52} \text{Ca}_{1,51} \text{Fe}_{0,17} \text{Mg}_{0,15} (\text{Al}_{7,43} \text{Si}_{40,92} \text{O}_{96}) 28 \text{H}_2\text{O}$. Los análisis presentan gran homogeneidad composicional.

Si se compara la mordenita de Los Murcianos con los datos teóricos puede comprobarse que se trata de mordenita muy rica en sílice. Como puede verse en la Figura 5 la mayor parte de las muestras analizadas presentan valores de Si superiores de los teóricos, mayores de 20 (para 48 O). Por ello, lógicamente, la carga compensada por los cationes metálicos localizados en los canales intracristalinos (*cationes cambiables*) será inferior al valor teórico de este mineral. Estos cationes son, principalmente, Na, Ca y K, como corresponde a la mordenita, pero en este caso además hay una cierta cantidad de cationes como el Fe y el Mg. La mayor parte de los análisis corresponden a mordenita sódico-cálcica con una gran variación en la relación Na/Ca y similares contenidos de K.

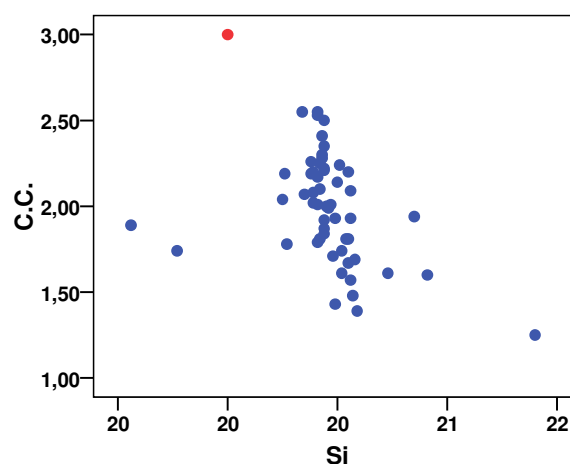


FIGURA 5. Relación Si versus cationes cambiables ($\text{Ca} + \text{Na} + \text{K}$) correspondientes a los análisis puntuales de mordenita. El círculo rojo representa la mordenita teórica.

Por otro lado, el estudio estadístico de los datos de elementos mayores de roca total de todas las muestras analizadas (ignimbritas, zeolitas y bentonitas) pone de manifiesto la gran similitud composicional entre zeolitas e ignimbritas, mientras que las bentonitas son diferentes. En la Figura 6 se ve claramente como ignimbritas y zeolitas se proyectan juntas mientras que las bentonitas se diferencian de ellas, a la vez que presentan una mayor variación composicional.

Hay una fuerte correlación positiva ($>0,9$) entre Si, K, Ca, por un lado y entre Mg, Fe, Mn y Ti por otro, e inversa entre ambos grupos. Cuando se estudian las correlaciones para *elementos asociados* (aquellos cuyas correlaciones directas son elevadas) los valores de los coeficientes de correlación obtenidos son incluso más altos, llegando a 0,978 de relación inversa entre el contenido en Si y la suma de Fe + Mg.

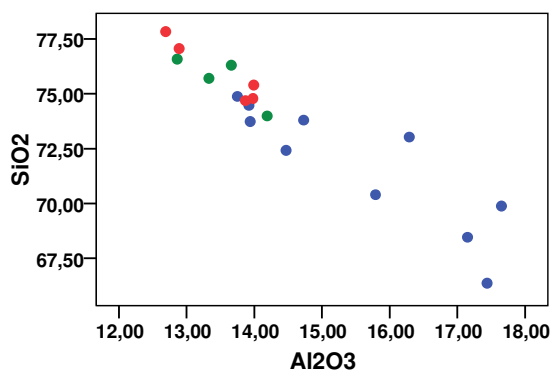


FIGURA 6. SiO₂ frente a Al₂O₃. Los puntos en azul corresponden a bentonitas, los rojos a zeolitas y los verdes a ignimbritas.

Si estudiamos las bentonitas por separado encontramos, además, que hay variaciones significativas entre ellas. Se puede decir que hay un grupo de bentonitas que serían las “menos evolucionadas” puesto que se parecen más composicionalmente a las zeolitas e ignimbritas y contienen mayor proporción de amorfos, mientras que el resto tienen menor proporción de amorfos y mayores contenidos de Mg, Fe, Mn y Ti. Ambos tipos de bentonitas están asociadas a la fractura principal que recorre la explotación, y su composición varía a lo largo de la misma.

Rocas con alta relación $(\text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Ca}^{2+})/\text{H}^+$ favorecen la formación de zeolitas del tipo mordenita (Christidis and Scott, 1977), mientras que las bentonitas formadas a partir de un precursor similar contendrán elevadas proporciones de amorfos de sílice, además, los bajos contenidos en álcalis de las bentonitas indican que se han tenido que formar en un sistema abierto en el cual los álcalis han sido lixiviados.

La formación de la zeolita no supone una variación global de la composición química de la roca. Se explica como un proceso de alteración hidrotermal consistente en la desvitrificación e hidratación de la ignimbrita original en un sistema cerrado. Mientras que, si suponemos que la roca de partida es la misma, la formación de la bentonita tiene que ver con un proceso hidrotermal que aporta cationes, principalmente Mg, Fe y Al, además de lixiviar Na, K y Ca. Esto ocurrió en un sistema abierto en que los fluidos hidrotermales que circularon por las fallas aportaron, por un lado los cationes necesarios para la formación de la esmectita y por otro el lixiviado de los álcalis sobrantes.

CONCLUSIONES

El yacimiento de Los Murcianos está controlado y limitado por la facturación de la zona. Su génesis está relacionada con un proceso de alteración hidrotermal de ignimbritas. Este dio lugar a la formación de mordenita en un sistema cerrado. Mientras que en las proximidades a las fallas que limitan el yacimiento, la movilidad de los fluidos, al ser mayor, favoreció la formación de bentonita.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo ha sido financiado por el proyecto SICOAN, nº 2005061 del IGME.

REFERENCIAS

- Arribas, A. (1993). *Mapa geológico del distrito minero de Rodalquilar, Almería (escala 1: 25.000)*. ITGE, Madrid.
- Benito, R.; García-Guinea, J.; Valle-Fuentes, F. J. and Recio, P. (1998). Mineralogy, geochemistry and uses of the mordenite-bentonite ash-tuff beds of Los Escullos, Almería Spain. *Journal of Geochemical Exploration*, 62, 229-240.
- Caballero, E.; Jiménez De Cisneros, C. Juertas, F. J.; Huertas, F. Pozzuoli, A. And Linares, J. (2005). *Clay Minerals*. 40, 463-480.
- Calvo Pérez, B.; Costafreda Mustelier, J. L. y Estevez, E. (2005) Caracterización preliminar de las zeolitas del yacimiento “Los Murcianos”. Almería. *Actas V congreso Ibérico de Geoquímica y IX congreso de Geoquímica de España. Soria- España*. Septiembre de 2005.
- Christidis, G. E. and Scott, P. W. (1997). The origin and control of colour of white bentonites from Aegean islands of Milos and Kimolos, Greece, *Mineralium Deposita*. 32, 271-279.
- Fernandez Soler, J. M. (1992). El volcanismo calcoalcalino de Cabo de Gata (Almería). Estudio volcanológico y petrográfico. *Tesis Doctoral. Universidad de Granada*. 243 pp.
- García-Romero, E.; Suárez, M. ; Lopez-Acevedo, V.; Lozano, R. ; Oyarzun, R. ; López-García, J. A. Y Regueiro, M. (2006) Caracterización mineralógica y textural del yacimiento de zeolitas de “Los Murcianos” (Cabo de Gata, Almería). Resultados preliminares. *Revista Macla*. Páginas
- Linares, J. (1985). The process of bentonite formation in Cabo de Gata, Almería, Spain. *Mineralogical and Petrological Acta*. 29-A 17-33.
- 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). *Boletín Geológico y Minero LXXXVI-II*, 187-192.
- Regueiro, M.; García-Romero, E.; Suárez, M.; Lopez-Acevedo, V.; and López-García, J. A- (2007). Geología y geoquímica del yacimiento de zeolita “Los Murcianos” (Cabo de Gata, Almería). *XII Congreso Internacional de Energía y Recursos Minerales. Oviedo*.