

Procesos hidrotermales con enriquecimiento en REE en las carbonatitas de Fuerteventura: evidencias en minerales accesorios

Hydrothermal processes with REE enrichment in Fuerteventura carbonatites: evidences in accessory minerals

Gabriele Carnevale¹, Xabier Arroyo Rey², Alessandra Correale³ y Silvio Giuseppe Rotolo^{1,3}

¹ Dipartimento di Scienze della Terra e del Mare, Università degli Studi di Palermo, Via Archirafi, 22, 90123, Palermo. gabriele.carnevale@unipa.it, silvio.rotolo@unipa.it

² Centro de Apoyo a la Investigación (CAI) de Ciencias de la Tierra y Arqueometría, Unidad de Técnicas Geológicas, Facultad de CC. Geológicas (UCM), C/ José Antonio Nováis, 12, 28040, Madrid. xarroyo@ucm.es

³ Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia (INGV), Via Ugo la Malfa, 153, 90146, Palermo. alessandra.correale@ingv.it

RESUMEN

Los diques carbonatíticos que afloran en la parte centro-occidental del Complejo Basal de Fuerteventura (Ajuy, Punta de la Nao), fueron afectados por el evento intrusivo mioceno responsable del metamorfismo de contacto y fusión parcial de parte del complejo alcalino-carbonatítico. Las características texturales, los procesos de formación de monacita enriquecida en LREE (La, Ce, Nd) en microfisuras que afectan a los cristales de zircón, evidencian interacciones de las carbonatitas con fluidos hidrotermales y remoción parcial de REE. El pirocloro es el principal mineral reservorio de tierras raras (suma REE=216694 ppm), con valores elevados de LREE (La_N=185816 y Ce_N=165209) respecto a las HREE (Yb_N=2589 y Lu_N=1814) con un espectro bastante inclinado (La/Yb)_N=72 en el diagrama de abundancia de REE. La paragénesis mineral representada por los interstratificados illita/esmectita, clorita y vermiculita permite encuadrar el evento hidrotermal en facies de las ceolitas (T° ≈ 100-200 °C).

Palabras clave: carbonatitas, tierras raras, fluidos hidrotermales, Fuerteventura, Canarias.

Geogaceta, 69 (2021), 23-26
ISSN (versión impresa): 0213-683X
ISSN (Internet): 2173-6545

Introducción

El Complejo Basal de Fuerteventura comprende las primeras fases de formación submarina de la isla y la fase inicial de crecimiento subaéreo, incluyendo los episodios plutónicos que caracterizan el magmatismo de Fuerteventura (Ancochea *et al.*, 1996; Gutiérrez *et al.*, 2002). Dentro del Complejo Basal, en la zona centro-occidental de la isla (Fig. 1A), destaca el evento intrusivo alcalino-carbonatítico de edad Oligoceno superior (Muñoz *et al.*, 2005), formado por rocas básicas (clinopiroxenitas, melteigitas-ijolitas), rocas más diferenciadas (sienitas) y por diques carbonatíticos (Figs. 1B y C). La intrusión de una serie gabroide-piroxenítica (Plutón de Pájara) posterior al complejo alcalino-carbonatítico, produjo intensos fenómenos de metamorfismo

de contacto y anatexis en las rocas encajantes, descritos con detalle por Casillas *et al.* (2011).

En este trabajo presentamos varias características mineralógicas, petrográficas y geoquímicas de las carbonatitas de Punta de la Nao, como evidencia de la acción parcial del Plutón de Pájara sobre las carbonatitas y la interacción de estas con fluidos hidrotermales tardíos, con el objetivo de caracterizar el evento hidrotermal.

Técnicas y métodos

Las observaciones de las carbonatitas de Punta de la Nao a escala micrométrica se realizaron en un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM-820 equipado con microanálisis de Oxford de la Unidad de Técnicas Geológicas de

ABSTRACT

Carbonatitic dykes that crop out in the central western part of Fuerteventura Basal Complex (Ajuy, Punta de la Nao), were affected by the Miocene intrusive event responsible for contact metamorphism and partial melting of part of the alkaline-carbonatitic complex. Textural characteristics, monazite enriched in LREE (La, Ce, Nd) formation processes in microfractures that affect zircon crystals, show carbonatite interactions with hydrothermal fluids and partial REE remobilization. Pyrochlore is the main mineral carrier of rare earth elements (sum REE=216694 ppm), with high LREE (La_N=185816 y Ce_N=165209) with respect to HREE (Yb_N=2589 y Lu_N=1814) with a rather steep pattern (La/Yb)_N=72 in REE diagram. The mineral paragenesis represented by the interstratified illite/smectite, chlorite and vermiculite allows to frame the hydrothermal event in zeolite facies (T° ≈ 100-200 °C).

Key-words: carbonatites, rare earth elements, hydrothermal fluids, Fuerteventura, Canary Islands.

Fecha de recepción: 18/04/2020

Fecha de revisión: 23/10/2020

Fecha de aceptación: 27/11/2020

la Universidad Complutense de Madrid. El estudio se efectuó bajo condiciones de alto vacío con un voltaje de aceleración de 20 kV y una corriente del haz entre 0,1 y 10 nA. Los análisis químicos de roca total se realizaron también en la misma Unidad mediante fluorescencia de rayos X (XRF) en un equipo Bruker S2 Ranger. Los análisis de los elementos trazas y de las tierras raras se realizaron en el laboratorio del Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia de Palermo, utilizando ablación laser acoplada a un espectrómetro de masas Agilent 7500 con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (LA-ICP-MS). Para evaluar el estado de alteración y de hidratación de las muestras se realizó un estudio simultáneo en termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido (TG-DSC) en un equipo SDT Q600, con una velocidad de calenta-

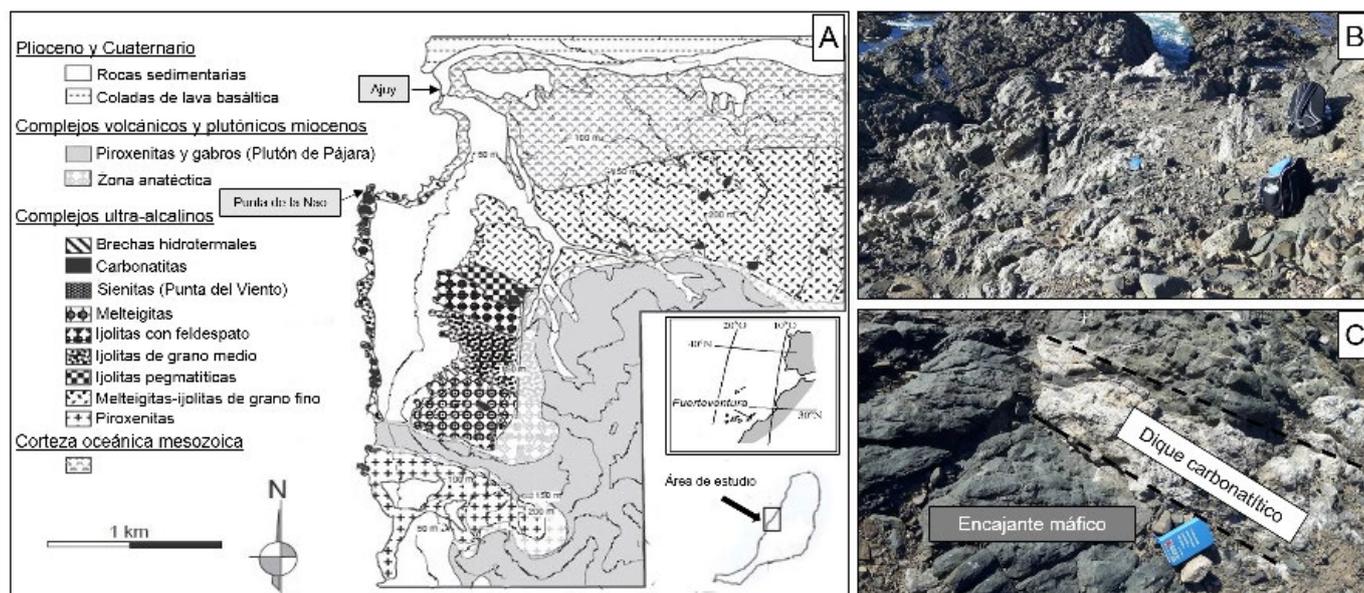


Fig. 1.- A) Mapa geológico de la parte centro-occidental del Complejo Basal de Fuerteventura (modificado de Casillas et al., 2011). B) Afloramiento general de las carbonatitas de Punta de la Nao. C) Dique carbonatítico en encajante máfico (micromelteigita-piroxenita fenitizada). Ver figura en color en la web.

Fig. 1.- A) Geological map of the central western part of the Fuerteventura Basal Complex (modified from Casillas et al., 2011). B) General outcrop of Punta de la Nao carbonatites. C) Carbonatitic dyke within mafic host (fenitized micromelteigite-pyroxenite). See color figure in the web.

miento de 10 °C/min. y una atmósfera de nitrógeno. Para la identificación de fases de alteración hidrotermal se llevó a cabo un estudio de la mineralogía de arcillas mediante difracción de rayos X (XRD) de agregados orientados para la fracción inferior a 2µm, en la región de 2 a 35° 2θ, un paso de 0,02° y un tiempo por paso de 1s. El equipo empleado para los análisis fue un difractor Bruker D8 Advance. Ambos estudios se efectuaron en la Unidad de Técnicas Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid

Características petrográficas

Las muestras de carbonatitas seleccionadas están formadas esencialmente por calcita, clinopiroxeno (aegirina-augita), albita, ortoclasa, biotita, óxidos de Fe y Ti (magnetita e ilmenita), minerales de la arcilla y minerales accesorios como apatito, pirocloro, titanita, barita y zircón. En las zonas cercanas al Plutón de Pájara, la paragénesis ígnea de las carbonatitas (Casillas et al., 2011) está completamente reemplazada por asociaciones de minerales metamórficos como tremolita, wollastonita, granate (grosularia/andradita) o vesuvianita, cambiando la mineralogía original de las carbonatitas. Estas carbonatitas fueron definidas metacarbonatitas por Casillas et al. (2011) y es posible observar una modificación progresiva en la mineralogía principal desde las áreas cercanas al Plutón de Pájara hasta las zonas que se

encuentran fuera de la aureola metamórfica de contacto (Casillas et al., 2011).

La ausencia de minerales metamórficos típicos de la zona de contacto, próxima al Plutón de Pájara, y la presencia de minerales magmáticos primarios como apatito, biotita y aegirina-augita, confirman la paragénesis ígnea original en las carbonatitas de Punta de la Nao. El escaso grado de alteración/hidratación de microcristales accesorios de pirocloro junto con un elevado grado de idiomorfismo (Fig. 2A), representan más evidencias de la paragénesis ígnea original. Además, se ha confirmado la interacción entre carbonatitas y fluidos hidrotermales a partir de las evidencias de procesos

de formación de monacita, enriquecida en LREE (La, Ce, Nd) en microfracturas de un cristal de zircón (Fig. 2B). Las características texturales y la paragénesis mineral de las carbonatitas estudiadas de Punta de la Nao, sugieren un efecto parcial de los fenómenos de metamorfismo de contacto y anatexis producidos por el Plutón de Pájara en las carbonatitas.

Características geoquímicas

Los análisis químicos de roca total realizados en muestras representativas de las carbonatitas de Punta de la Nao (FUE1-02, FUE2-01 y FUE3-01), evidencian que se trata de Ca-carbonatitas (sövitas), con va-

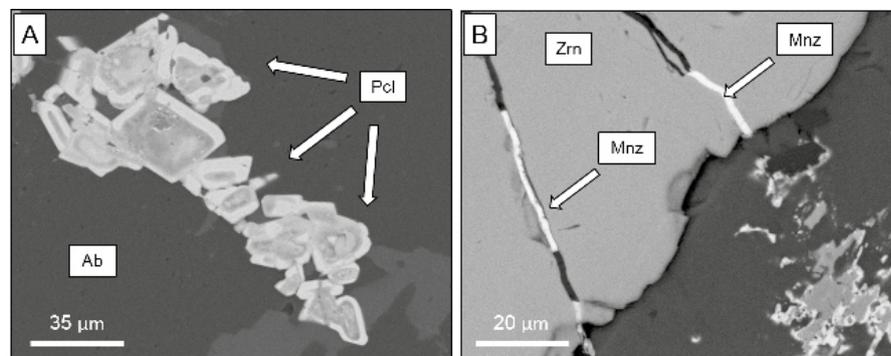


Fig. 2.- Imágenes de electrones retrodispersados (BSE). A) Microcristales idiomorfos fuertemente zonados de pirocloro (Pcl) incluidos en un fenocristal de albita (Ab); la zonación composicional se debe a la presencia de elementos pesados como U y Th. B) Microfracturas en cristal de zircón (Zrn) rellenas por monazita (Mnz, enriquecida en LREE (La, Ce, Nd)).
Fig. 2.- Backscattered electron images (BSE). A) Idiomorphic microcrystals of strongly zoned pyrochlore (Pcl) included in albite phenocryst (Ab); compositional zoning is due to the presence of heavy elements such as U and Th. B) Monazite (Mnz, enriched in LREE (La, Ce, Nd))-filled microfractures in zircon (Zrn) crystal.

lores de MgO que no llegan a alcanzar el 1% (Tabla I). La variación en los valores de Fe₂O₃ (0,33%-3,59%) y TiO₂ (0,02%-0,25%) se debe a la presencia de diferentes óxidos de Fe y Ti como magnetita e ilmenita. Una de las principales características de las carbonatitas de Fuerteventura es el elevado contenido en Sr, con valores de SrO que siempre superan el 2%, y como consecuencia, minerales como calcita y apatito resultan particularmente ricos en Sr (Ahijado *et al.*, 2005). Los valores elevados de pérdida de peso por LOI (31,6-37,6%) están relacionados principalmente con las reacciones de descarbonatación de la calcita, siendo éste el mineral más abundante, con valores de CaO que van desde 47,5% hasta 52,5%.

Los análisis químicos de los elementos trazas y de las tierras raras en los cristales de calcita y pirocloro se proyectaron en diagramas de abundancia de REE y multielemental normalizados a condrito (McDonough y Sun, 1995) (Figs. 3A y B). Los resultados evidencian valores elevados de tierras raras en los cristales de calcita (suma REE=1478-2601 ppm), en particular en LREE (La_N=2662 y Ce_N=1972) respecto a las HREE (Yb_N=46 y Lu_N=42) y un espectro bastante fraccionado de (La/Yb)_N=58. El diagrama de abundancia en tierras raras en los cristales de calcita (Fig. 3A) evidencia también leves anomalías negativas en europio (Eu/Eu* = 0,94-0,77, con Eu* = Eu_N / [Sm_N · Gd_N]^{1/2}). Estas anomalías están acopladas con elevadas anomalías positivas en estroncio (Sr/Sr* = 28,3-58,7, con Sr* = [Ce_N + Nd_N]^{1/2}), como muestra el diagrama multielemental (Fig. 3B). El pirocloro, a pesar de ser un mineral accesorio, resulta el principal mineral reservorio de tierras raras (suma REE=216694 ppm) con valores elevados de LREE (La_N=185816 y Ce_N=165209) respecto a las HREE (Yb_N=2589 y Lu_N=1814)

y un espectro ligeramente más inclinado si se compara con el espectro de la calcita (La/Yb)_N=72. Los análisis de las muestras FUE1-02 y FUE2-01 evidenciaron valores de Ce en los cristales de pirocloro bastante elevados (Ce₂O₃ > 9% en peso) (Tabla II), cumpliendo la relación Nb+Ta > 2Ti, aunque no resultan suficientemente elevados para poder ser clasificados como Ce-pirocloros, clasificación de acuerdo con los valores encontrados por Mangas *et al.*, (1996). Sin embargo, en algunas muestras (FUE3-01), se encontraron cristales de pirocloro con valores muy elevados de U (UO₂ > 25% peso) (Tabla II), como se puede observar también en el diagrama multielemental de pirocloro en las carbonatitas de Punta de la Nao (Fig. 3B). Los valores elevados de U permiten clasificarlos como U-pirocloros. La relación Nb+Ta > 2Ti no se cumple en este caso.

Evento hidrotermal

Algunas fases minerales hidratadas presentes en las carbonatitas, como el pirocloro, cuando están particularmente alteradas y están sometidas a un aumento continuo de temperatura, después de una primera fase de deshidroxilación, se descomponen para producir nuevas fases, como el pentóxido de niobio (Nb₂O₅) (Nasraoui *et al.*, 1999). Sin embargo, la curva termogravimétrica y el termograma del análisis calorimétrico de la muestra de carbonatita analizada evidencian solo la reacción endotérmica de (i) descarbonatación a una temperatura aproximadamente de 600 °C, con pérdida en peso del 36,49% y la reacción de (ii) fusión, a una temperatura cercana a los 814 °C (Fig. 4A). La ausencia de reacciones exotérmicas en los termogramas (debida a la deshidroxilación de fases hidratadas y consecuente formación de

nuevas fases), confirma el bajo grado de alteración/hidratación de las carbonatitas y señala una extensión del evento hidrotermal reducida.

Muestra	FUE1-02	FUE2-01	FUE3-01
SiO ₂	5.16	4.29	3.84
TiO ₂	0.25	0.02	0.07
Al ₂ O ₃	0.99	1.31	0.67
MnO	0.10	0.11	0.08
Fe ₂ O ₃	3.59	0.33	1.40
CaO	47.47	52.23	52.48
MgO	0.19	0.25	0.12
Na ₂ O	0.56	0.81	0.06
K ₂ O	0.14	0.37	0.26
P ₂ O ₅	0.62	0.35	0.49
SrO	2.71	2.39	2.50
LOI	37.62	31.58	35.96

Tabla I.- Análisis químicos mediante XRF de roca total de las carbonatitas de Punta de la Nao (% en peso de óxidos).

Table I.- Chemical XRF whole rock analysis of Punta de la Nao carbonatites (wt% oxide).

Muestra	FUE1-02	FUE2-01	FUE3-01
Nb ₂ O ₅	43.60	47.47	36.25
Ta ₂ O ₅	3.15	0.88	1.42
SiO ₂	3.63	0.00	0.00
TiO ₂	13.49	8.97	14.16
ThO ₂	10.60	8.87	1.68
UO ₂	3.86	1.25	27.32
Y ₂ O ₃	0.00	0.15	0.00
La ₂ O ₃	2.35	3.85	0.00
Ce ₂ O ₃	11.43	9.94	0.45
Nd ₂ O ₃	0.00	2.04	0.54
Yb ₂ O ₃	1.02	1.48	0.68
MgO	0.00	0.02	0.00
CaO	3.77	10.71	12.50
FeO _{tot}	0.35	0.61	0.63
SrO	1.27	0.92	1.52
BaO	0.00	0.00	0.00
Na ₂ O	0.87	2.75	2.59
K ₂ O	0.58	0.00	0.00
Tot	99.97	99.91	99.74

Tabla II.- Microanálisis mediante SEM-EDS en los microcristales de pirocloro de las carbonatitas de Punta de la Nao (% en peso de óxidos).

Table II.- SEM-EDS microanalysis on pyrochlore microcrystals of Punta de la Nao carbonatites (wt% oxide).

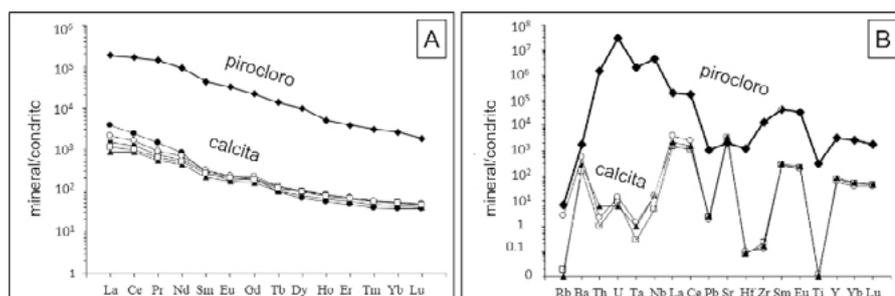


Fig. 3.- A) y B) Diagramas de abundancia de REE y multielemental respectivamente en calcita y pirocloro de las carbonatitas de Punta de la Nao normalizados a condrito (McDonough y Sun, 1995).

Fig. 3.- A) and B) REE chondrite- and multielemental normalized diagrams on calcite and pyrochlore respectively of Punta de la Nao carbonatites (McDonough and Sun, 1995).

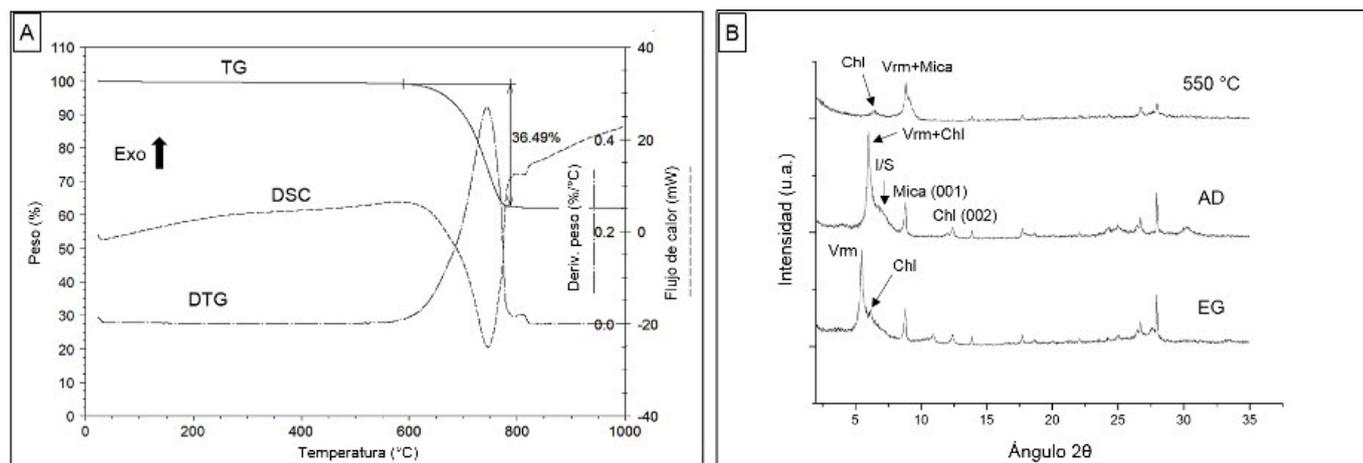


Fig. 4.- A) Curvas termogravimétricas (TG-DTG) y termograma en calorimetría diferencial de barrido (DSC) evidenciando las reacciones endotérmicas de decarbonatación (primer pico negativo) y fusión (segundo pico negativo). B) Difractogramas de agregados orientados de la fracción <math>< 2\mu\text{m}</math>; tratamiento térmico (550 °C), secado al aire (AD) y tratado con etilenglicol (EG). Chl=clorita, Mica=biotita-flogopita, I/S=illita/esmectita, Vrm=vermiculita.

Fig. 4.- A) Thermogravimetric curves (TG-DTG) and differential scanning calorimetry thermogram (DSC) showing endothermic reactions of decarbonation (first negative peak) and fusion (second negative peak). B) Diffractograms of oriented aggregates of <math>< 2\mu\text{m}</math> fraction; thermal treatment (550 °C), air-dried (AD) and ethylene glycol treatment (EG). Chl=chlorite, Mica=biotite-phlogopite, I/S=illite/smectite, Vrm=vermiculite.

El análisis mediante XRD de agregados orientados evidencia la presencia de minerales de alteración hidrotermal como clorita ($d_{001}=14$ Å), vermiculita ($d_{001}=16,6$ Å) y la presencia de interestratificados illita/esmectita ($d_{001}=13$ Å) en EG (Fig. 4B). La identificación de los interestratificados se ha realizado a partir de la observación de una superestructura (de 22-23 Å en AD a 25-26 Å en EG) y por la existencia de los picos de interferencia a aproximadamente 9,15 Å y 5,40 Å de illita d_{001} /esmectita d_{002} e illita d_{002} /esmectita d_{003} respectivamente (Moore y Reynolds, 1997). La identificación de estos minerales de alteración hidrotermal, permite caracterizar el evento hidrotermal en las carbonatitas de Punta de la Nao.

Discusión y conclusiones

La presencia de minerales magmáticos primarios como apatito, biotita y aegirina-augita y la ausencia de minerales metamórficos típicos de las zonas más internas de la aureola de metamorfismo de contacto producida por el Plutón de Pájara como tremolita, wollastonita, grosularia, andradita y vesuvianita, sugieren una acción nula o poco importante en las carbonatitas de Punta de la Nao de los fenómenos de metamorfismo de contacto y recristalización causados por el Plutón de Pájara. Algunas características petrográficas y mineralógicas evidencian que a una fase magmática primaria, donde precipitaron la mayoría

de los minerales magmáticos, le siguió una fase secundaria de alteración hidrotermal, como confirman las mineralizaciones de REE en las microfisuras de un cristal de zircón. Las características geoquímicas confirman también valores elevados de tierras raras en los cristales de calcita (suma REE=1478-2601 ppm) y en los cristales de pirocloro (principal mineral reservorio de tierras raras con REE=216694 ppm).

La identificación de clorita, vermiculita e interestratificados illita-esmectita como minerales de alteración hidrotermal, permite encuadrar el evento hidrotermal en las facies metamórficas de las ceolitas. No se excluye la posibilidad de que la formación de estos minerales de alteración hidrotermal se deba a un proceso de metasomatismo provocado por la exsolución de una fase fluida hidrotermal procedente del magma que dio lugar a la carbonatita en los últimos momentos de enfriamiento (proceso frecuente en las rocas carbonatíticas). Los fluidos hidrotermales responsables de la removilización parcial de las REE y de la presencia de monacita en microfisuras en cristales de zircón, deben haber alcanzado una temperatura comprendida entre 100 °C y 200 °C.

Agradecimientos

Los autores quieren expresar su especial agradecimiento al Dr. Juan Antonio Moreno Moreno y al Dr. Ramón Casillas Ruiz por sus correcciones y sugerencias

que sin duda han contribuido a la mejora de este manuscrito.

Referencias

- Ahijado, A., Casillas, R., Nagy, G. y Fernández, C. (2005). *Mineralogy and Petrology* 84 (1-2), 107-127.
- Ancochea, E., Brändl, J.L., Cubas, C.R., Hernán, F. y Huertas, M.J. (1996). *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 70, 183-204.
- Casillas, R., Demény, A., Nagy, G., Ahijado, A. y Fernández, C. (2011). *Lithos* 125, 503-520.
- Gutiérrez, M., Casillas, R., Fernández, C., Balogh, K., Ahijado, A., Castillo, C. (2002). *Geogaceta* 32, 55-58.
- Mangas, J., Pérez Torrado, F.J., Martín, A. y Reguilón, R. (1996). *Geogaceta* 20, 1511-1513.
- McDonough, W.F. y Sun, S.S. (1995). *Chemical Geology* 120, 223-253.
- Moore, D.M. y Reynolds, R.C. (1997). *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Cambridge University Press, 378 p.
- Muñoz, M., Sagredo, J., de Ignacio, C., Fernández-Suárez, J. y Jeffries, T.E. (2005). *Lithos* 85, 140-153.
- Nasraoui, M., Bilal, E. y Gibert, R. (1999). *Mineralogical Magazine* 63, 567-578.