

ZEOLITAS (*CLINOPTILOLITA-ANALCIMA-FILIPSITA*) EN DEPÓSITOS PIROCLÁSTICOS MIOCENOS DEL BORDE DE LA CALDERA DE TEJEDA (GRAN CANARIA, ISLAS CANARIAS)

M.A. García del Cura¹, A. La Iglesia¹ y S. Ordóñez²

¹*Instº de Geología Económica CSIC-UCM, Fac. de Ciencias Geológicas, UCM. 28040 Madrid*

²*Deptº de Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente, Universidad de Alicante.*

Resumen: Se ha estudiado la composición química y mineralógica de las tobas miocenas azul-verdosas o "azulejos" del borde oeste de la Caldera de Tejada (Gran Canaria). Mediante técnicas de microscopía óptica, electrónica (de transmisión y barrido), análisis térmico, difracción de rayos X y análisis químico (FRX y MEB con EDAX) se han identificado los minerales presentes. La asociación mineral está formada básicamente por feldespatos (principalmente anortoclasa), cuarzo, cristobalita, mica, minerales de arcilla (esmectita y corrensita), dolomita y las siguientes zeolitas: clinoptilolita, analcima y filipsita. La distribución de estos minerales, junto con el carácter rico en Fe de la dolomita y pobre en Ca de la clinoptilolita, sustenta la hipótesis de una génesis de las zeolitas por aguas moderadamente calientes (posibles celdas convectivas) en las que las aguas meteóricas fueron recalentadas.

Palabras clave: Zeolitas, clinoptilolita, analcima, filipsita, "Azulejos", Gran Canaria, Islas Canarias.

Abstract: This paper deals with the chemical and mineralogical composition of the Miocene blue-green tuffs (regionally called "azulejos") from the western border of the Caldera de Tejada (Gran Canaria). Petrographic observation, X ray diffraction, scanning (SEM) and transmission electron microscopy (TEM), thermal analysis and chemical determinations by both X ray fluorescence and EDAX microanalyser adapted to SEM allow identification of the following minerals: feldspars (mainly anorthoclase), mica, dolomite, quartz, cristobalite, clay minerals (smectite and corrensita), and the zeolites: clinoptilolite, analcime and phillipsite. The arrangement of these minerals along with the Fe-rich dolomite and Ca-poor character of clinoptilolite support a genetic pattern of the zeolites by moderately hot waters (possible convective cells) in which meteoric waters were heated.

Key words: Zeolites, clinoptilolite, analcime, phillipsite, "Azulejos", Gran Canaria, Islas Canarias

García del Cura, M.A., La Iglesia, A. y Ordóñez, S. (1999): Zeolitas (*clinoptilolita-analcima-filipsita*) en depósitos piroclásticos miocenos del borde de la Caldera de Tejada (Gran Canaria, Islas Canarias). *Rev. Soc. Geol. España*, 12 (2): 229-240

En este trabajo se pretende determinar las características mineralógicas y químicas de *Los Azulejos* del borde oeste de la Caldera de Tejada, de los que no existen datos detallados. La terminología local de *Azulejos* se ha aplicado a materiales volcánicos alterados con una coloración de tonos claros azulados a verdosos que pueden llegar a ser una mena potencial de zeolitas. Materiales con dichas características cromáticas en la isla de Tenerife han sido estudiados por Plana *et al.* (1989) y Bustillo (1989).

Marco geológico

La Isla de Gran Canaria, con una extensión superficial de 1532 km², ocupa una posición central en el archipiélago, presentando una morfología circular en planta, con un perfil transversal cónico coronado por

una altitud de 1950 m. Sus características geológicas generales están descritas, entre otros, por Fúster *et al.* (1968), Araña y Carracedo (1980) y Hernán Reguera (1985), pudiendo verse una síntesis de la bibliografía al respecto en Carracedo *et al.* (1990).

La génesis de la Isla de Gran Canaria se inicia durante el Mioceno, con una fase de vulcanismo submarino no aflorante en superficie (Schmincke 1968; Fuck y Schmincke 1998). A esta primera fase le sigue el vulcanismo subaéreo, que se ha desarrollado durante los últimos 15 Ma y se puede dividir en tres grandes ciclos magmáticos: ciclo I o Antiguo, ciclo II o Roque Nublo y ciclo III o reciente (Fig. 1). Cada uno de estos ciclos está separado del siguiente por un periodo de inactividad volcánica, durante el que tiene lugar una intensa erosión (Hernán Reguera, 1985; ITGE, 1990).

El ciclo III, o reciente, está caracterizado por la emisión de lavas y piroclastos de naturaleza basáltico-nefe-

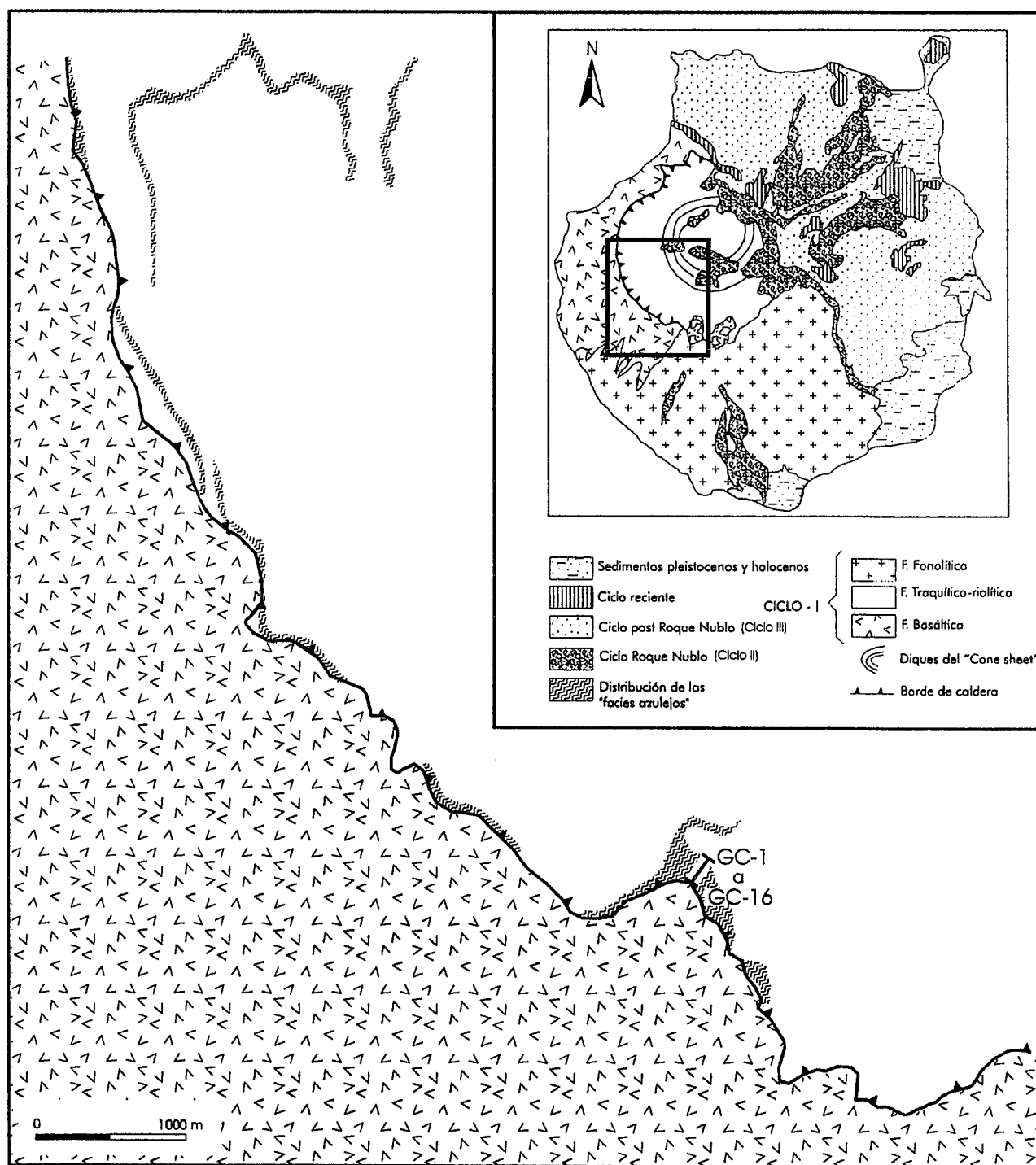


Figura 1.- Localización geográfica y esquema geológico del área muestreada.

línica. Los edificios volcánicos de este ciclo se alinean según direcciones estructurales (Coello, 1990). Sus emisiones se iniciaron hace 2,9 Ma.

El ciclo II o Roque Nublo ha sido el más estudiado (Carracedo *et al.* 1990; Anguita *et al.* 1991, entre otros), posiblemente debido a las características texturales de los materiales que lo componen. La actividad que lo genera comenzó en el Plioceno inferior (episodios eruptivos strombolianos entre 5,6 y 4,6 Ma, según Pérez Torrado *et al.*, 1995), con la erupción de pequeños volúmenes de magmas nefelínicos en el sur de la isla.

Posteriormente, entre 4,6 Ma y 3,9 Ma, la actividad se desplazó hacia las zonas centrales de la isla, creándose un estratovolcán que mantuvo una actividad eruptiva de carácter hawaiano-stromboliano. A los 3,9 Ma tuvieron lugar episodios explosivos freatomagmáticos y fue evolucionando hasta los 3 Ma hacia la emisión de lavas fonolíticas, carácter que mantuvo hasta la finalización de este ciclo (Pérez Torrado *et al.*, 1995). Las lavas básicas finales de este ciclo aparecen fundamentalmente canalizadas a lo largo de la red de barrancos. Las erupciones, de carácter explosivo, originaron potentes

depósitos piroclásticos de aspecto brechoide conocidos como aglomerados o brechas del Roque Nublo.

El ciclo I se desarrolla en el Mioceno, entre los 13,7 Ma y 9 Ma (según datación de McDougall y Schmincke, 1976-77). Comienza con la emisión de grandes coladas basálticas, que dieron lugar a un edificio volcánico en escudo, cuyas dimensiones originales fueron tal vez semejantes a las de la isla actual. La morfología de la isla y sus materiales sumergidos fue evolucionando en función de los episodios volcánicos, subsidencia y deslizamientos posteriores (Funk y Schmincke, 1998). La emisión del material de este ciclo pudo provocar la descompresión de la cámara magmática, dando lugar a la formación de una caldera de colapso, la Caldera de Tejeda, de unos 15 km de diámetro, en la zona central del edificio volcánico. El ciclo termina con intrusiones de sienita y un denso enjambre de diques traquítico-fonolíticos en forma de cono invertido (diques del "Cone sheet") (Fig. 1).

El borde oeste de la Caldera de Tejeda está definido por una zona de fractura, siguiendo la cual se encuentran varios niveles de tobas azul-verdosas que se conocen bajo el nombre local de "Azulejos". Estas tobas forman parte de la *formación traquítico-riolítica intracaldera*, que consiste en un conjunto de tobas, ignimbritas y lavas riolítico-traquíticas cuya estratigrafía fue establecida por Hernán Reguera (1976). Esta formación también aparece descrita en ITGE (1990), que establece la correlación de estas unidades con las definidas por la escuela alemana. En este conjunto, estas tobas serían el "tramo inferior constituido por tobas poco soldadas en niveles poco potentes de colores grises y rojizos según su grado de alteración y de oxidación" (ITGE, 1990); sobre este tramo se sitúa otro constituido por niveles traquíticos con texturas ignimbriticas. Esta formación traquítico-riolítica intracaldera forma parte de la que Hernán Reguera (1976) denomina serie efusiva central. Dichos azulejos se sitúan en la parte alta del tramo tobáceo y pueden definirse como tobas vitroclásticas. Estos materiales tienen bastante continuidad, si bien hacia el interior del complejo desaparecen. El espesor de este tramo puede estimarse en unos 300 m. Por encima se sitúan niveles traquíticos con texturas ignimbriticas, en forma de mantos de varias decenas de metros de potencia, con colores generalmente rojizos y pardos. Los materiales de estos niveles son bastante compactos y en general están alterados en superficie, siendo el espesor medio del tramo que constituyen de 450 m. Sobre estos materiales se sitúa un tramo superior fundamentalmente fonolítico que en las zonas periféricas del sector central constituye una serie de domos y pitones que cortan a las formaciones antes citadas (Hernán Reguera, 1976). Consideraciones acerca de las características y evolución del magma generador de estos materiales las encontramos en Crisp y Spera (1987) y Clark y Spera (1990), quienes comparan los materiales intracaldera y extracaldera, y Gurenko *et al.* (1996), que estudian especialmente la temperatura y presión de la fase inicial y de las diferentes

etapas evolutivas del magma relacionadas con la génesis de estos materiales volcánicos.

Los parámetros geoquímicos que reflejan la alteración de estas lavas e ignimbritas han sido estudiados por Cousens *et al.* (1993) y son una interesante referencia de comparación con nuestro trabajo. Los procesos de alteración que afectan a las ignimbritas de la formación Roque Nublo han sido estudiados por Brey y Schmincke (1980) y Pérez-Torrado *et al.* (1995).

Material y métodos experimentales

La localización geográfica y esquema geológico del área muestreada aparece en la figura 1; en ella también aparece señalado el corte en el que se ha realizado el muestreo principal de los materiales estudiados. La serie en la que se encuentran las facies de azulejos está constituida por tobas y algunos episodios de carácter mas ignimbritico.

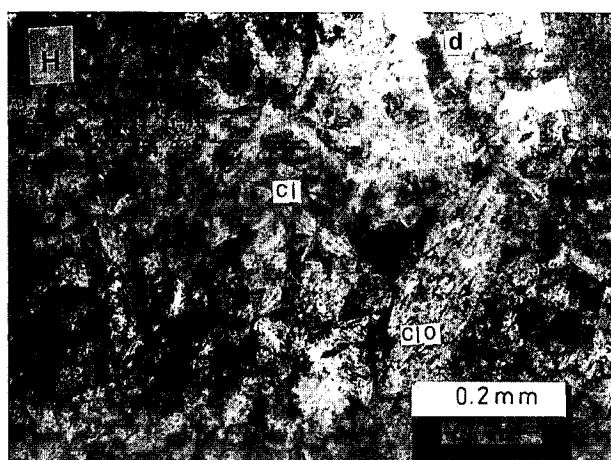
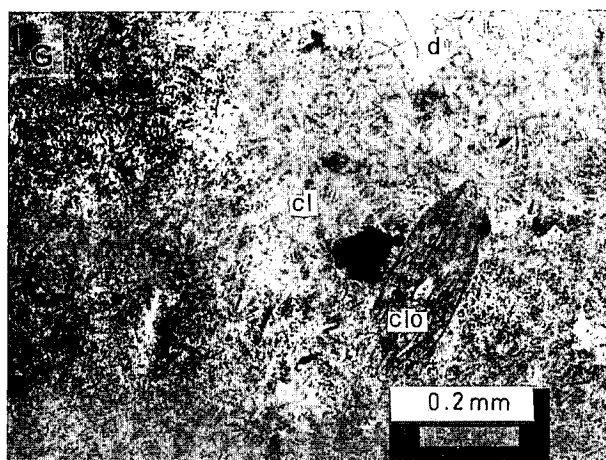
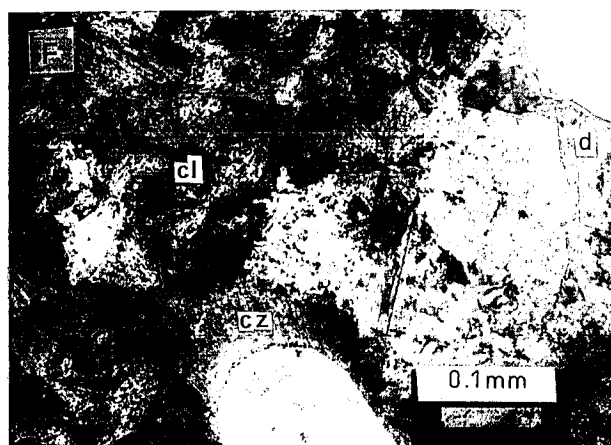
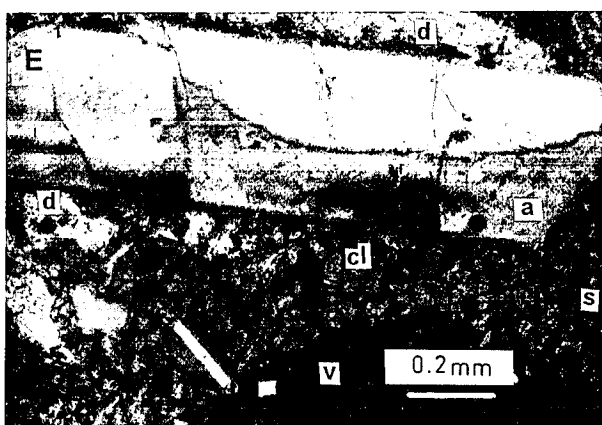
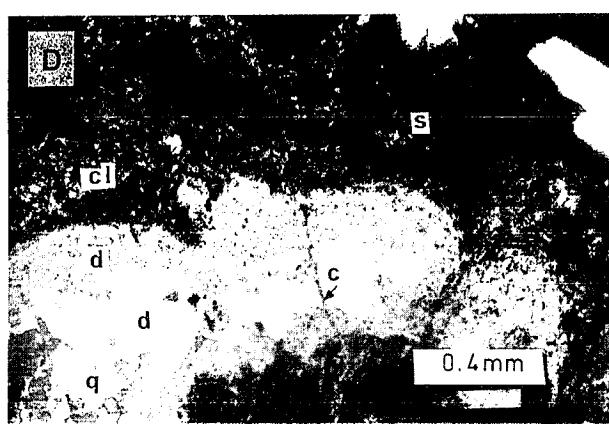
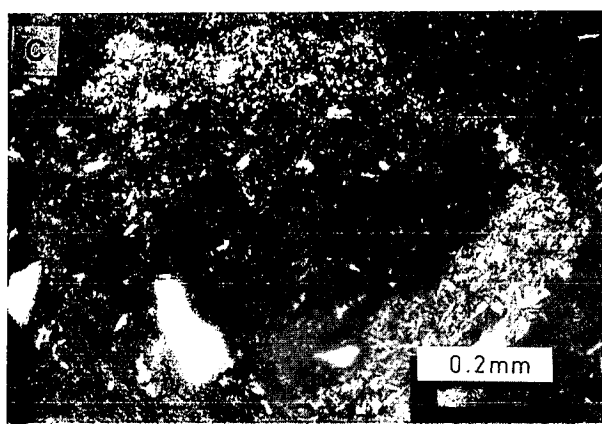
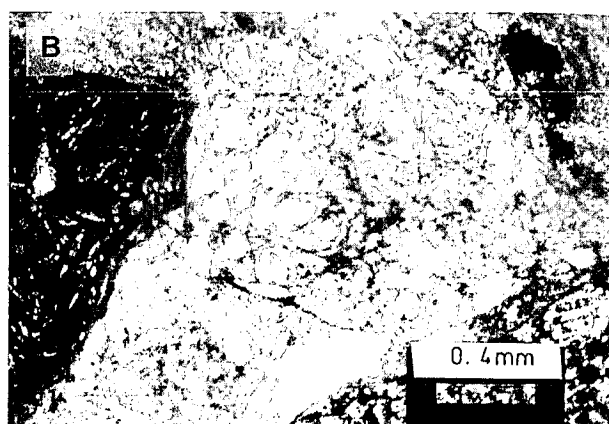
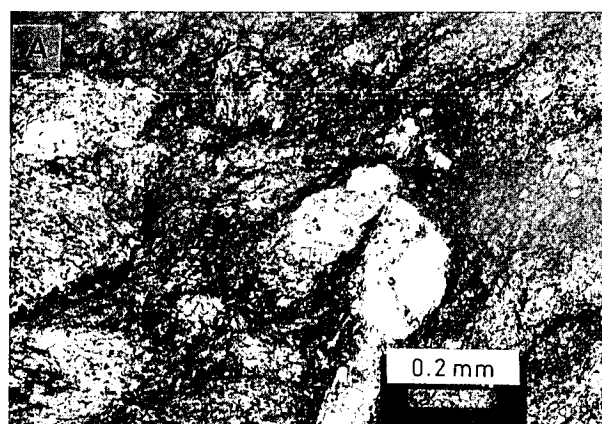
Los fragmentos que constituyen las tobas están englobados por una matriz que presenta textura criptocristalina (Fig. 2A, B y C) y a veces presenta estructura fluidal (Fig. 2A). Se observan fragmentos de vidrio con estructura perlítica, mas o menos desvitrificados, y algunos fragmentos dispersos de traquitas (Fig. 2B).

Las muestras se caracterizaron por difracción de rayos X, análisis químico, análisis térmico, microscopía óptica de luz transmitida y microscopía electrónica de barrido y transmisión. Las secciones delgadas que presentaban carbonatos fueron teñidas con rojo de alizarina y ferricianuro potásico (según el método de Evamy). El estudio de difracción de rayos X se realizó con un difractómetro Philips PW 1840, usándose patrón de silicio. Los análisis térmicos se realizaron con un equipo Stanton T80 y los análisis químicos (muestra total) con un equipo de fluorescencia de rayos X Philips PW 1404, empleando tetraborato de litio como fundente. También se realizaron análisis químicos puntuales en partículas de tamaño próximo a 1 µm, utilizando un microscopio electrónico JEOL 2000 provisto de EDAX. Para la observación de la morfología de los cristales se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL, JSM - 840, estudiándose las muestras en superficie de rotura y con imágenes de electrones secundarios después de ser cubiertas con oro.

Resultados experimentales

Difracción de rayos X

Los análisis de difracción de rayos X efectuados en las distintas muestras estudiadas pusieron de manifiesto la existencia de las siguientes fases minerales: clinoptilolita, analcima, filipsita (trazas), cuarzo, cristobalita, feldespato, esmectita, mica y dolomita (trazas). No se han encontrado reflexiones correspondientes a erionita. Usando los poderes reflectantes de Schultz



Muestra	clinoptilolita	Analcima	filipsita	cuarzo	cristobalita	feldespato	mica	esmectita	otros
GC-1	80	Tr	---	---	---	10	10	tr	
GC-2	75	---	---	---	---	10	10	5	vidrio baja cristalín.
GC-3	60	---	---	---	---	15	10	15	Vidrio
GC-4	Tr	20	---	35	---	40	5	Tr	Dolomita
GC-5	Tr	50	---	20	---	20	10	Tr	
GC-7	Tr	60	tr	20	---	15	5	Tr	Dolomita
GC-8	Tr	10	tr	20	tr	50	10	Tr	
GC-10	Tr	tr	tr	45	tr	40	5	Tr	
GC-11	Tr	5	tr	45	tr	10	10	Tr	Dolomita
GC-12	Tr	60	tr	25	tr	10	5	Tr	
GC-13	Tr	50	tr	15	tr	25	Tr	5	
GC-14	Tr	20	tr	50	tr	20	5	5	
GC-15	Tr	55	---	30	tr	15	tr	Tr	Clorita
GC-16	---	75	tr	Tr	tr	15	10	Tr	

Tabla I.- Composición mineralógica determinada por difracción de rayos X de algunas muestras estudiadas en tanto por ciento de materia cristalina

(1964) y los valores RIR de Davis *et al.* (1989) y Chipera y Bish (1995), se han estimado los porcentajes de las distintas fases que aparecen en la Tabla I.

Es difícil diferenciar, mediante difracción de rayos X, heulandita y clinoptilolita, ya que sus diagramas son muy parecidos. Mumpton (1960), basándose en el distinto comportamiento térmico de ambas fases, propone el siguiente procedimiento de diferenciación: al man-

tener durante 8 o 10 horas a 450°C una muestra de heulandita, se consigue la destrucción de su estructura mientras que, en las mismas condiciones, no se altera la de la clinoptilolita. Usando el procedimiento de Mumpton (1960), no se han observado cambios en los diagramas de difracción de rayos X de las muestras GC-1 y GC-3, confirmando por tanto a la clinoptilolita como fase mayoritaria de ambas muestras.

La estructura de la clinoptilolita fue resuelta y refinada por Alberti (1975), asignándola al sistema monoclinico con grupo espacial C2/m. Usando el diagrama de difracción de rayos X de la muestra GC-1 y un programa de refinamiento con mínimos cuadrados (programa TREOR-4 de P.E. Werner del Dept. of Structural Chemistry, Arrhenius Laboratory de la Universidad de Estocolmo), hemos calculado para la clinoptilolita de Gran Canaria los parámetros de celdilla siguientes: $a = 17.714 \pm 0.032 \text{ \AA}$, $b = 18.002 \pm 0.023 \text{ \AA}$, $c = 7.433 \pm 0.014 \text{ \AA}$, $\beta = 116.14 \pm 0.040^\circ$ y un volumen de celdilla de $2126.155 \text{ \AA}^3$, en buena concordancia con los publicados por Alberti (1975). De la misma forma se han ajustado las reflexiones del diagrama de analcima de la muestra GC-12 a una estructura cúbica con un paráme-

Figura 2.- Fotomicrografías de secciones delgadas de tobas zeolitizadas: A) Aspecto general de la roca de una zona poco zeolitizada mostrando una matriz con estructura fluidal. Nícoles paralelos. B) Vidrio con fracturas de desvitrificación perlítica y clasto traquítico alterado. Nícoles paralelos. C) Clasto en una roca que muestra una zeolitización preferencial (clinoptilolita) en determinadas zonas próximas al borde del clasto. Nícoles paralelos. D) Vénula de dolomita ferrífera (d) con cuarzo como última fase del relleno (g) y una vénula filiforme de calcita (c) (teñida de rojo) atravesándola; esta vénula afecta a una roca zeolitizada (clinoptilolita, cl) y con sílice amorfa (s). E) Dolomita ferrífera (d), sílice criptocristalina (s) y clinoptilolita (cl) en una roca con anortoclasa (a) y fragmento de vidrio (v). Nícoles cruzados. F) Feldespato con una corona zeolítica (cz), dolomita ferrífera (d) y agregados fibroradiados de zeolitas (clinoptilolita, cl). Nícoles cruzados. G y H) Roca zeolitizada (clinoptilolita, cl) con opacos, clorita (clo) y dolomita ferrífera (d): G: nícoles paralelos y H: nícoles cruzados.

<u>Clinoptilolita</u>		<u>Analcima</u>	
<u>d(obs)</u>	<u>(h k l)</u>	<u>d(obs)</u>	<u>(h k l)</u>
8.8914	(0 2 0)	6.7957	(2 0 0)
7.8762	(2 0 0)	5.5483	(2 1 1)
5.0983	(1 1 1)	4.8511	(2 2 0)
4.6453	(1 3 $\bar{1}$)	3.6610	(3 2 1)
4.3310	(4 0 $\bar{1}$)	3.4356	(4 0 0)
3.9510	(4 0 0)	2.9248	(3 3 2)
3.9039	(2 4 0)	2.8049	(4 2 2)
3.5534	(3 1 $\bar{2}$)	2.6967	(5 1 0) , (4 3 1)
3.4191	(2 2 $\bar{2}$)	2.5031	(5 2 1)
3.3790	(3 1 1)	2.4235	(4 4 0)
3.1197	(4 4 $\bar{1}$)	2.2330	(6 1 1) , (5 3 2)
2.9767	(1 5 1)	1.8686	(6 3 3)
2.8019	(5 3 0)	1.7443	(6 5 1)
2.7323	(2 6 $\bar{1}$)	1.7168	(8 0 0)
2.4210	(4 4 2)	1.6906	(7 4 1)
		1.6171	(8 2 2)
		1.5982	(8 3 1)
		1.4822	(7 6 1)

Tabla II.- Datos de difracción de rayos X de clinoptilolita y analcima de las muestras estudiadas.

tro de celdilla de $13.707 \pm 0.003 \text{ \AA}$ y un volumen de celdilla $2575.297 \text{ \AA}^3$, valores muy semejantes a los de la ficha 41-1478 del fichero JCPDS. En la Tabla II se presentan las reflexiones empleadas en el ajuste de parámetros de celdilla de ambos minerales.

Microscopía de luz transmitida

El estudio de las secciones delgadas y la observación de las rocas en el terreno ponen de manifiesto el carácter brechoide de estas rocas (Fig. 2A, B, C, E, G y H) y las estructuras de fluidez de su matriz (Fig. 2A). Es muy frecuente que la zeolitización tenga lugar preferentemente en las discontinuidades creadas por el borde de los clastos, un ejemplo de lo cual puede verse en la figura 2C, que muestra un clasto con concentración en algunos de sus bordes de clinoptilolita. También es frecuente la aparición de zeolitas en las zonas próximas a cristales de feldespato (coronas) (Fig. 2F); en algunos puntos la zeolitización llega a afectar a gran parte de la masa de la roca (Fig. 2D, E, F, G, y H).

Los feldespatos de mayor tamaño de cristal, fenocristales (principalmente anortoclasa, identificada por su hábito cristalino y/o maclas), se encuentran en buen estado de conservación, como puede verse en la figura 2E; la matriz y algunos fragmentos de vidrio con tex-

tura perlítica aparecen a veces argilitizados y también se observan fragmentos con estructura traquítica bastante alterados (Fig. 2B). Los minerales ferromagnesianos o bien no llegaron a formarse o están muy alterados, observándose únicamente la presencia de clorita y opacos (Fig. 2G y H).

Otros minerales que aparecen ligados a estos procesos de alteración son el ópalo y/o la sílice criptocristalina (Fig. 2D y E), algunos pequeños agregados de calcedonia y los carbonatos, encontrándose dos tipos de dolomita según su contenido en hierro detectable mediante tinción con ferricianuro potásico, así como delgadas vénulas posteriores de calcita, puestas de manifiesto por su tinción con rojo de Alizarina (Fig. 2E). La dolomita suele presentar menor tamaño de cristal en las zonas próximas a las paredes del poro en que se encuentra (Fig. 2D, E, F, G y H). Cuarzo mesocristalino puede observarse en algunas ocasiones como cemento posterior al cemento dolomítico, lo que implica un claro origen secundario (Fig. 2D).

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El MEB pone de manifiesto la existencia de cristales tabulares de clinoptilolita, perfectamente desarrollados, de un tamaño igual o superior a $20 \mu\text{m}$ (Fig. 3A, C, D; Fig. 4F). En menos ocasiones se han observado también cristales con morfología de heulandita recubiertos de gruesas fibras de sílice criptocristalina (Fig. 3B). Sobre algunos cristales de clinoptilolita crecen finas fibras de $20 \mu\text{m}$ de longitud, que forman haces o gavillas (Fig. 3C), similares a las de erionita sedimentaria (Welton, 1984). También aparecen grandes partículas esféricas de 20 a $50 \mu\text{m}$ de diámetro, de elevada porosidad, constituidas por agregados laminares de tipo borde-cara (Fig. 3D). Según Welton (1984), esta textura es típica de los interestratificados laminares de tipo illita-esmectita (corrensita). Acompañando a estos minerales se observan grandes cristales de mica (Fig. 3E). En otras muestras se observan cristales cúbico-trapezoédricos, perfectamente desarrollados, típicos de analcima (Fig. 4A, B), con un tamaño superior a $20 \mu\text{m}$ y otros menores (Fig. 4E); en ocasiones se encuentran junto con agregados de corrensita (Fig. 4C). También se han encontrado cristales romboédricos de dolomita con alto contenido en hierro, junto con cristales idiomorfos de cuarzo como fases cementantes rellenando vacuolas (Fig. 4D).

Análisis químico

Los análisis químicos de muestra total se han realizado por fluorescencia de rayos X. El contenido en agua se ha determinado por calcinación a 950°C . En la Tabla III se presenta la composición química de las muestras estudiadas, muy similar a la de los materiales sálicos, traquíticos o fonolíticos, si se exceptúa el alto contenido en hierro y el pequeño déficit en álcalis.

La composición mineralógica de las muestras (Tabla I) justifica la variación de la composición química. Así, las muestras GC-1 y GC-2 presentan altas pérdi-

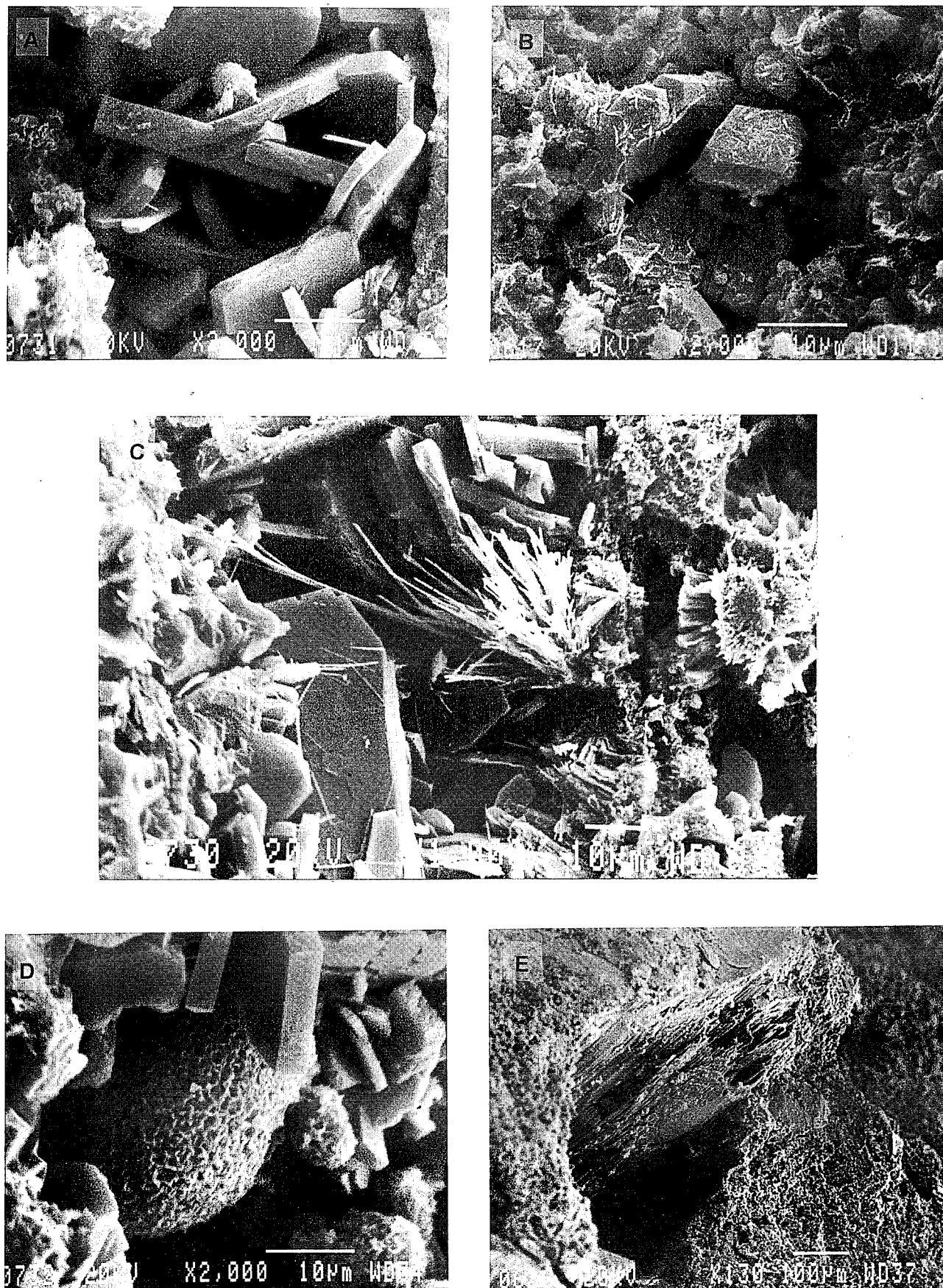


Figura 3.- Estudio al MEB de la muestra GC-1: A) Cristales tabulares de clinoptilolita. B) Cristal con morfología de heulandita recubierto de gruesas fibras de sílice criptocristalina. C) Agregado de cristales tabulares de clinoptilolita recubiertos de finas fibras con morfología de erionita. D) Cristales tabulares de clinoptilolita junto a grandes partículas esféricas de 20 a 50 μm , de elevada porosidad, textura típica de los interestratificados illita-esmectita (corrensite). E) Agregado de láminas de mica.

	GC-1	GC-2	GC-5	GC-12
SiO ₂	59.16	60.36	64.62	64.95
Al ₂ O ₃	13.34	12.32	12.56	13.90
Fe ₂ O ₃	5.65	5.60	5.45	3.93
MgO	1.02	0.85	0.77	0.78
CaO	0.59	0.59	0.28	0.92
MnO	0.21	0.42	0.22	0.18
Na ₂ O	4.26	4.08	4.44	5.24
K ₂ O	4.19	4.90	4.43	3.50
TiO ₂	0.73	0.74	0.71	0.60
P ₂ O ₅	0.07	0.07	0.06	0.05
Pérdida 950°C	10.67	10.03	6.35	6.24
Total	99.89	99.96	99.89	99.79

Tabla III.- Análisis químico (FRX) de muestras totales.

das al fuego debido al contenido en clinoptilolita (contenido medio en H₂O de 13%). Las muestras GC-5 y GC-12 experimentan menos pérdidas debido a la presencia de analcima y las mayores proporciones de cuarzo, feldespato y cristobalita, según confirman los mayores porcentajes de SiO₂ (Tabla III).

Mediante microscopio electrónico de transmisión, provisto de EDAX, se han realizado análisis puntuales en partículas de un tamaño próximo a 1 µm, obtenidas por molienda y dispersión con ultrasonidos. A partir de estos resultados se han calculado las fórmulas estructurales de analcima y clinoptilolita que aparecen en la Tabla IV. Para el cálculo se ha admitido que el contenido total de hierro se encuentra en la estructura como Fe³⁺. Los bajos valores obtenidos para E% en ambas fórmulas justifican la bondad de los análisis. En clinoptilolita se obtiene un valor de 0.81 para la relación Si/(Si+Al) dentro del rango fijado por Gottardi y Galli (1985) para este mineral. Sin embargo, para la relación (Na+K)/(Ca+Mg) se obtiene 11.4, excesivamente alto. En analcima, el valor obtenido para la relación Si/Al de 2.68 corresponde, según Gottardi y Galli (1985), a una analcima rica en sílice propia de ambientes sedimentarios.

Análisis térmico

En la figura 5 se presentan las curvas de análisis térmico diferencial, ATD, y termogravimetría, TG, de las muestras GC-1 y GC-12. El comportamiento térmico de la primera es típico de la clinoptilolita (Mumpton,

	Clinoptilolita	Analcima
SiO ₂	73.60	65.94
Al ₂ O ₃	14.30	20.90
Fe ₂ O ₃	1.55	0.78
MgO	--	0.79
CaO	1.18	0.28
Na ₂ O	3.80	10.96
K ₂ O	5.57	0.35
Total	100.00	100.00
Si	29.00	34.77
Al	6.65	12.99
Fe ³⁺	0.45	0.32
Mg	--	0.63
Ca	0.50	0.16
Na	2.91	11.22
K	2.79	0.22
O	72	96
E%	5.97	2.23

Tabla IV.- Análisis químicos (MET) y fórmulas de las zeolitas.

1960; Gottardi y Galli, 1985) caracterizado por un efecto endotérmico asimétrico, con mínimos hacia los 100 °C y una continua pérdida de peso que finaliza hacia los 600 °C. La pérdida total de peso es de 10,67%; si se compara este valor con el contenido en agua de la clinoptilolita ideal de fórmula (Na,K)₆(Al₆Si₃₀O₇₂) 20 H₂O de un 13,3%, puede estimarse un contenido de esta fase en la muestra GC-1 de un 80%, en buen acuerdo con el obtenido en difracción de rayos X (Tabla I).

La curva ATD de la muestra GC-12 es similar a la que presentan Gottardi y Galli (1985) para analcima, con un gran efecto endotérmico a 310°C. La pérdida de peso asociada es de 5,94%, valor que está de acuerdo con un contenido en la muestra del 60% de analcima (Tabla I).

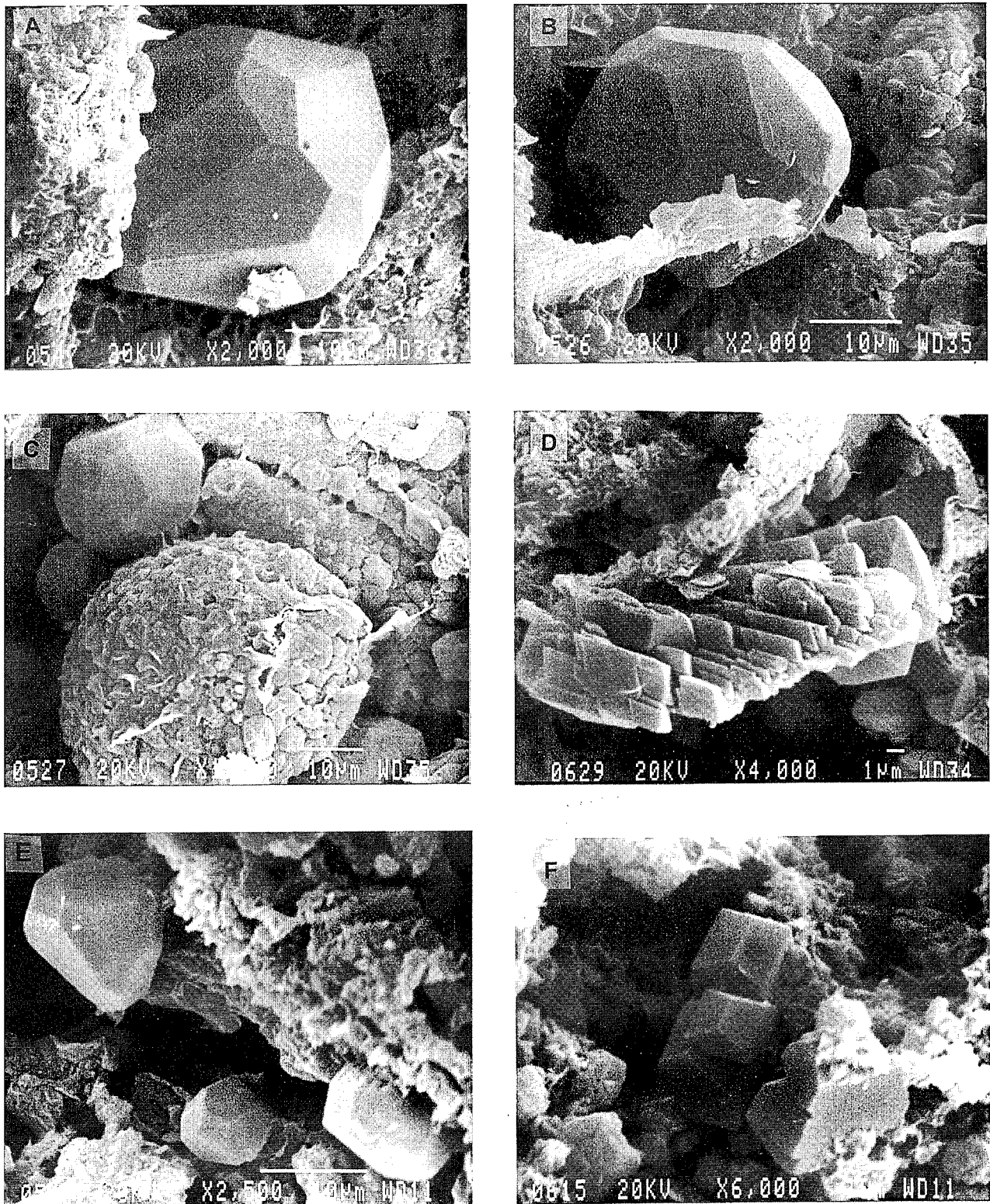


Figura 4.- Estudio al MEB de la muestra GC-12: A) y B) grandes cristales cúbicos-trapezoédricos de analcima . C) Cristales de analcima junto con agregados esferoidales de corrensita. D) Cristales de dolomita ferrífera y cuarzo en una vacuola en cuyas paredes se observan agregados de corrensita. E) Cristales de analcima de diversos tamaños y hábito. F) Cristales de clinoptilolita- heulandita.

Conclusiones y discusión sobre la hipótesis genética

La asociación mineral de los Azulejos de la zona oeste de la Caldera de Tejeda está constituida por feldspatos (principalmente anortoclasa), mica, minerales de arcilla (esmectita y corrensita) y las zeolitas: cli-

noptilolita, analcima y filipsita, habiéndose observado la presencia de erionita en cantidades inferiores al 5%, no detectables por difracción de Rayos X. Cuarzo, cristobalita y carbonatos de diferentes composiciones: dolomita, dolomita ferrífera y calcita completan la paragénesis.

Nuestro datos muestran claramente que el proceso de zeolitización se desarrolló sobre una toba con carac-

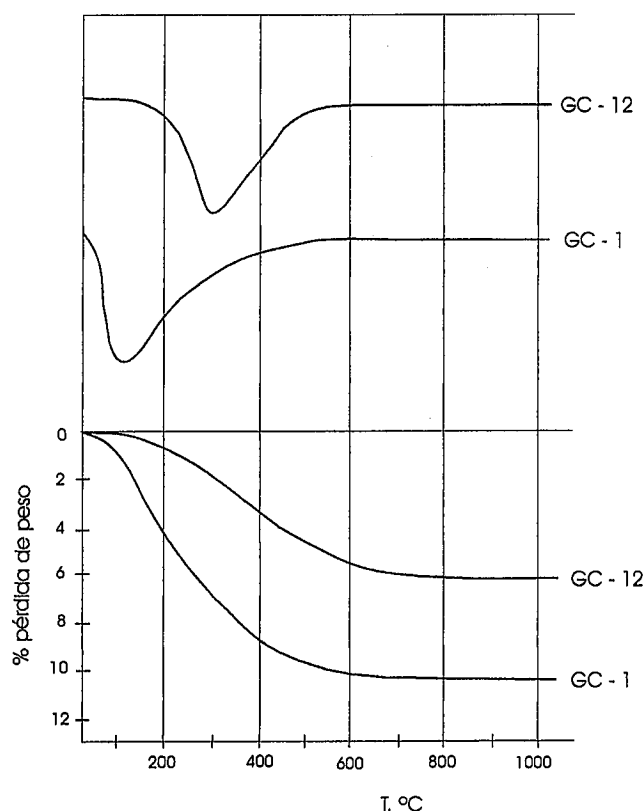


Figura 5.- Curvas de análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG) de las muestras GC-1 y GC-12.

terres episódicos ignimbríficos, con elementos formados por feldespatos, vidrios con estructura perlítica y fragmentos de traquitas, en el seno de una matriz criptocristalina, y con tendencias fluidales. En las rocas parcialmente zeolitizadas, el proceso de zeolitización tuvo lugar fundamentalmente a lo largo de discontinuidades y bordes de grano, poniendo de manifiesto la existencia de un flujo de una solución mineralizante que es la responsable del proceso. Las fases minerales neogénicas son clinoptilolita, en cristales tabulares, analcima, en cristales de hábito característico, cuarzo, ópalo y sílice criptocristalina, que ponen de manifiesto un exceso de sílice en la solución mineralizante, dolomita ferrífera, e incluso fases más tardías en vénulas de dolomita y calcita.

La distribución espacial de los afloramientos de las facies de "azulejos", en el borde interno SO de la Caldera de Tejeda, muestra claramente las relaciones topológicas con dicho borde, al que se adapta manteniéndose paralelo al mismo. El origen de la Caldera de Tejeda es difícil de establecer, ya que las series volcánicas que se han generado en el interior de la depresión original la rellenaron totalmente, desbordaron los bordes, y enmascararon sus contactos. Los datos radiométricos, magnéticos y geoquímicos han permitido correlacionar las series volcánicas intracaldera y extracaldera (Clark y Spera, 1990), de modo que la parte superior de las series basálticas extracaldera se pueden correlacionar con las series intracaldera más bajas aflorantes,

que son el material afectado por la zeolitización. En este sentido, la hipótesis de una caldera de hundimiento de un gran edificio sálico, propuesta para la Caldera de Tejeda, parece confirmarse. El desplazamiento estratigráfico vertical entre las series intracaldera y extracaldera sería de varios centenares de metros. Araña y Carracedo (1980) han señalado la presencia de facies de "Azulejos", siguiendo el borde de la caldera, como una prueba indirecta de la existencia de alteraciones hidrotermales producidas por la emisión de volátiles a través de las fracturas generadas en el momento del hundimiento. Sin embargo, Clark y Spera (1990) prefieren interpretar estas facies de "azulejos" en relación con paleoacúfferos, y generadas a temperaturas relativamente bajas. Se basan para ello en la presencia de calcita y ópalo en cavidades dentro de las rocas zeolitizadas, mientras que los feldespatos no presentan ningún proceso de sericitización.

Paragénesis de clinoptilolita + ópalo + calcita han sido descritas en alteraciones meteóricas de tobas vítreas, en medios con una baja actividad de Al (Bowers y Burns, 1990). Estos mismos autores describen la existencia de clinoptilolitas de alto contenido en calcio en fracturas generadas por circulación de aguas subterráneas ricas en HCO_3^- , Ca^{2+} y Na^+ por desvitrificación de tobas, y a temperaturas ambientales. Las clinoptilolitas identificadas en los azulejos del borde SO de la Caldera de Tejeda son de bajo contenido en calcio, $\text{Ca/Na} = 0.17$, $\text{Ca/K} = 0.17$ y $\text{K/Na} = 0.95$ (Tabla IV). Según Bowers y Burns (1990), las clinoptilolitas de alto contenido en K y Na se generan a más altas temperaturas, ya que las clinoptilolitas de alto contenido en calcio son más inestables térmicamente. La presencia de analcima puede interpretarse como indicadora de temperaturas un poco más elevadas (Gottardi y Galli, 1985). Por otra parte, la sustitución de clinoptilolita por analcima está relacionada con la actividad de sodio en la solución mineralizante, de tal manera que el incremento de la actividad de esta especie determina la inestabilización de la clinoptilolita. La presencia de dolomita rica en hierro apoya la hipótesis de aguas calientes que se puede deducir del tipo de clinoptilolita de bajo contenido en calcio identificada. La presencia de sílice amorfa pone de manifiesto la baja actividad de calcio en las soluciones mineralizantes (Bowers y Burns, 1990).

Un aspecto importante en el modelo de funcionamiento del proceso de zeolitización es su carácter, abierto o cerrado, también llamado este último geoautoclave (Gottardi y Galli, 1985; García Hernández *et al.*, 1993; Pérez Torrado *et al.* 1995). Ello implica establecer criterios que permitan diferenciar ambos procesos. La zeolitización homogénea ha sido definida como un criterio a favor de un proceso cerrado, y mediante este criterio Pérez Torrado *et al.* (1995) defienden el modelo de autoclave para la zeolitización (esmectitas, chabazita, filipsita y analcima) de las ignimbritas de Roque Nublo. Sin embargo, en este caso las fases de zeolitas crecen en espacios vacíos, como por ejemplo en el interior de vesículas. En nuestro caso parece que su cre-

cimiento tiene lugar también a lo largo de discontinuidades favorables para el flujo. Por otra parte, los materiales zeolitizados tienden a concentrarse en el borde de una zona colapsada. Además, los datos isotópicos radiogénicos y estables de Cousens *et al.* (1993) de las ignimbritas alteradas del borde de la Caldera de Tejeda ponen de manifiesto que los elementos Rb y Sr se comportan como móviles, lo que permite suponer que los procesos de alteración son posteriores al emplazamiento de las series volcánicas portadoras y resultado de interacción con aguas subterráneas. Por lo tanto, parece que la hipótesis de un funcionamiento abierto parece más convincente. Establecida esta hipótesis, podría afirmarse que las aguas meteóricas, infiltradas a través de las zonas fracturadas del borde de la caldera durante los largos periodos de inactividad volcánica, de hasta 125.000 años, según Clark y Spera (1990), fueron determinando la génesis de este proceso que pudo reactivarse en el tiempo.

De la interpretación de nuestros datos, a la luz de lo anteriormente expuesto, podemos concluir, a modo de hipótesis, que el funcionamiento de los procesos que generaron los materiales estudiados, está cerca del modelo de celdas convectivas de aguas frías infiltrándose a través de las fracturas, resurgiendo a mayor temperatura y mineralizando, más o menos homogéneamente, el conjunto de tobas ignimbriticas. De la presencia de la paragénesis determinada por nosotros se deduce que la temperatura de los procesos relacionados con la zeolitización no alcanzaría los 100°C.

Agradecemos al Dr. Calvo Sorando y a dos revisores anónimos las sugerencias realizadas al presente trabajo y a la Dr.^a Fernández Santín su asesoría en el estudio de secciones delgadas.

Bibliografía

- Alberti, A. (1975): The crystal structure of two clinoptilolites. *Tscherm. Miner. Petr. Mitt.*, 18: 129-146.
- Anguita, F., García Cacho, L., Colombo, F., González Camacho, A. y Vieira, R. (1991): Roque Nublo Caldera: a new stratovolcano caldera in Gran Canaria, Canary Islands. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 47: 45-63.
- Araña, V. y Carracedo, J.C. (1980): *Los volcanes de las Islas Canarias. III. Gran Canaria*. Ed. Rueda. Madrid 175 p.
- Bowers, T.S. y Burns, R.G. (1990): Activity diagrams for clinoptilolite: susceptibility of this zeolite to further diagenetic reactions. *Amer. Mineral.*, 75: 601-619.
- Bustillo, M.A. (1989): Alteración hidrotermal en los azulejos. En: *Los volcanes y la caldera del Parque Nacional del Teide (Tenerife, Islas Canarias)*. (Araña, V. y Coello, J., Eds). ICONA: 311-314.
- Brey, G. y Schmincke, H.U. (1980): Origin and diagenesis of the Roque Nublo Breccia. Gran Canaria. (Canary Islands). *Bull. Volcanol.*, 43: 15-33.
- Carracedo, J.C., Cubas, C.R., Hernán, F. y Soler, V. (1990): La investigación geológica de las Islas Canarias (recopilación y análisis estadístico de los trabajos publicados). *Libro Homenaje Telesforo Bravo*. Pub. Univ. La Laguna, La Laguna, T.I: 161-250.
- Clark, S.C.L. y Spera, F.J. (1990): Evolution of the Miocene Tejeda magmatic system, Gran Canaria, Canary Islands. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 104: 681-699.
- Coello, J. (1990): Lineamiento volcano-tectónico en el volcanismo cuaternario de las Islas Canarias. *Libro Homenaje Telesforo Bravo*. Pub. Univ. La Laguna, La Laguna, T. I: 251-267.
- Cousens, B.L., Spera, F.J. y Dobson, P.F. (1993): Post-eruptive alteration of silicic ignimbrites and lavas, Gran Canaria, Canary Islands: Strontium, neodymium, lead, and oxygen isotopic evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57: 631-640.
- Crip, A. y Spera, F.J. (1987): Pyroclastic flows and lavas of the Mogan and Fataga formations, Tejeda Volcano, Gran Canaria, Canary Islands: mineral chemistry, intensive parameters, and magma chamber evolution. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 96: 503-518.
- Chipera, S.I. y Bish D.L. (1995): Multireflection RIR intensity normalizations for quantitative analyses: Application to feldspars and zeolites. *Powder Diffraction*, 10: 47-55.
- Davis, B.L. Smith D.K. y Holomany, M.A. (1989): Tables of Experimental Reference Intensity Ratios. *Powder Diffraction*, 4: 201-206.
- Funck, T. y Schmincke, U. (1998): Growth and destruction of Gran Canaria deduced from seismic reflection and bathymetric data. *Jour. Geophys. Research*: 103, B7: 15,393-15,407.
- Fúster, J.M., Hernández Pacheco, A., Muñoz, M., Rodríguez, E. y García, L. (1968): *Geología y Volcanología de las Islas Canarias, Gran Canaria*. Inst.^o Lucas Mallada. C.S.I.C. Madrid, 243 p.
- García Hernández, J.E., Notario del Pino, J.S., González Martín, M.M., Hernán Reguera, F. y Rodríguez Losada, J.A. (1993): Zeolites in pyroclastic deposits in Southeastern Tenerife (Canary Islands). *Clays & Clay Minerals*, 41: 521-526.
- Gottardi, G. y Galli, E. (1985): *Natural zeolites*. Springer-Verlag, Berlín, 409 p.
- Gurenko, A.A., Hansteen, T.H. y Schmincke H.U. (1996): Evolution of parental magmas of Miocene shield basalts of Gran Canaria (Canary Islands): constraints from crystal, melt and fluid inclusions in minerals. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 124: 422-435.
- Hernán Reguera, F. (1976): Estudio petrológico y estructural del complejo traquítico-sienítico de Gran Canaria. *Estudios geol.*, 32: 279-324.
- Hernán Reguera, F. (1985): Gran Canaria. En: *Síntesis de la Actividad Volcánica de las Islas Canarias*. (Coello, J. *et al.*, eds). Inst.^o de Estudios Canarios. La Laguna: 22-27.
- ITGE (1990): *Mapa Geológico de España. Hoja 1:25.000 1108.II-III. San Nicolás de Tolentino*. Memoria 120 p. Madrid
- ITGE (1990): *Mapa Geológico de España. Hoja 1:25.000 1131.I. Mogán*. Memoria 84 p. Madrid.
- McDougall, I. y Schmincke, H.-U. (1976-77): Geochronology of Gran Canaria, Canary Islands. Age of shield building volcanism and other magmatic phases. *Bull. Volcanol.*, 40-1, 57-77.
- Mumpton, F.A. (1960): Clinoptilolite redefined. *Amer. Mineral.*, 45: 351-369.
- Pérez Torrado, F.J., Carracedo, J.C. y Mangas, J. (1995): Geochronology and stratigraphy of the Roque Nublo Cycle,

- Gran Canaria, Canary Islands. *Jour. Geol. Soc. London*, 152 :807-818.
- Pérez-Torrado, F.J., Martí, J., Queralt, I. y Mangas, J. (1995) : Alteration processes of the Roque Nublo Ignimbrites (Gran Canaria, Canary Islands). *Jour. Volcanology Geothermal Research*, 65 : 191-204.
- Plana, F., Solé, A., Queralt, I., Martí, J. y Pardini, G. (1989): Aspectos texturales, mineralogía y quimismo de Los Azulejos (Tenerife). *ESF Meeting on Canarian Volcanism. Lanzarote, 1989*, Cabildo Insular de Lanzarote: 91-93.
- Rodríguez Losada, J.A. :, Pérez Torrado, F., García Hernández, J.E., Notario del Pino, J.S., González Martín, M.M., Hernán Reguera, F., Martí Molist, J., Queralt, I. y Mangas, J. (1994): Mineralizaciones de zeolitas ligadas a la acción de fluidos volcánicos en depósitos piroclásticos de Tenerife y Gran Canaria (Islas Canarias). *Pub. Especiales Instº Español de Oceanografía*, nº 18 : 11-19.
- Schmincke, H.U., (1968): Faulting versus erosion and the reconstruction of the Mid-Miocene shield volcano of Gran Canaria. *Geol. Mitt.*, 8: 23-50
- Schultz, L.G., (1964): Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data. *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper* 391-C, 31 p.
- Welton, I.E. (1984): *SEM Petrology Atlas*. AAPG methods in exploration series; no. 4. Am. Assoc. Petrol. Geol., Tulsa, 237 p.

Manuscrito recibido el 3 de Septiembre de 1998

Aceptado el manuscrito revisado el 28 de Febrero de 1999