

## Motukoreaita, Filipcita y Calcita: una Secuencia de Alteración Submarina de Basaltos en el margen Sur-Balear.

Isabel ZAMARREÑO,<sup>(1)</sup> Feliciano PLANA<sup>(1)</sup> y Antonio VAZQUEZ<sup>(2)</sup>

(1) Instituto Jaime Almera, C.S.I.C. Martí i Franqués, s/n, 08028 Barcelona

(2) U.E.I. Geología Marina, Instituto de Ciencias del Mar, C.S.I.C., Paseo Nacional s/n, 08003 Barcelona

### RESUMEN

El estudio mineralógico y petrográfico de las muestras de basaltos olivínicos dragados en el Banco de Emile Baudot, al SE de Ibiza, revelan la existencia de las siguientes fases minerales de alteración: motukoreaita, filipsita y calcita. Estos minerales secundarios constituyen el relleno de fracturas, oquedades y vesículas. Cuando las tres fases minerales están presentes, la secuencia de precipitación es: primero motukoreaita, seguida de filipsita y finalmente calcita. La motukoreaita constituye el mineral más abundante y ha sido identificada mediante análisis por difracción de rayos X, microscopio electrónico de barrido y energía dispersiva. El hallazgo de motukoreaita es de gran relevancia puesto que únicamente se conocía su existencia en dos localidades en todo el mundo. La paragénesis de los minerales secundarios corresponde a una alteración o diagénesis submarina a baja temperatura.

*Palabras clave:* Motukoreaita, Filipcita, Alteración basaltos, Banco Emile Baudot, Mediterráneo occidental.

### ABSTRACT

Olivine basalt hyaloclastites dredged from the Emile Baudot Bank in the southern margin of Balearic Islands show several alteration minerals. The principal secondary mineral assemblages are motukoreaita, phillipsite and calcite. The three main components occur in filling fractures, vugs, vesicles and as spherulitic textures. In cavities having the three mineral phases the precipitation sequence was found to be motukoreaita, phillipsite and calcite.

Motukoreaita, the first phase to form, is the most abundant, and was identified by X-ray diffractometry, scanning electron microscopy and energy dispersive analysis. Worldwide this is the third occurrence of motukoreaita reported in the literature.

Phillipsite is the second mineral in the sequence and generally occurs before calcite. Calcite appear late in the alteration sequence in filling the centers of cavities. Contacts between the three mineral phases are sharp, lacking any gradational zone.

The secondary mineral assemblages originated by low temperature alteration of olivine basalts during the initial stages of basalt cooling in contact with sea water.

### INTRODUCCIÓN

En épocas recientes se han citado en numerosos localidades brechas volcánicas básicas con cementos zeolíticos y carbonatados procedentes de sondeos o dragados en dorsales oceánicas y montes submarinos. No obstante, son más bien escasos los trabajos en los que se incluya un estudio mineralógico y petrográfico detallado de los componentes del relleno de fracturas, vesículas, etc. de dichos basaltos, que ilustren sobre los procesos de alteración que ha sufrido el material volcánico y las fases mineralógicas a que han dado lugar.

En un estudio preliminar realizado en fragmentos de brechas volcánicas procedentes de un dragado en el Banco de Emile Baudot, al SE de Ibiza ya se señalaba la abundancia de material carbonatado y zeolítico como constituyente del cemento y relleno de fracturas y vesículas en las brechas volcánicas (Zamarreño et al., 1983). Sin embargo, la complejidad mineralógica existente en los rellenos de cavidades (fracturas, oquedades, vesículas) aconsejó un estudio más exhaustivo de las diversas fases mineralógicas. De este modo cada una de las fases aisladas ha sido estudiada mediante diversas técnicas (difracción de rayos X, fluorescencia de rayos X, microscopio electrónico de barrido) para llegar a una identificación mineralógica.

El objetivo de este trabajo es pues el de determinar la composición mineralógica, secuencia de cristalización y distribución de los minerales secundarios de alteración de las rocas volcánicas del Banco de Emile Baudot. Estos minerales secundarios que se presentan rellenando fracturas, oquedades, vesículas o formando esferulitos, constituyen en los casos más complejos

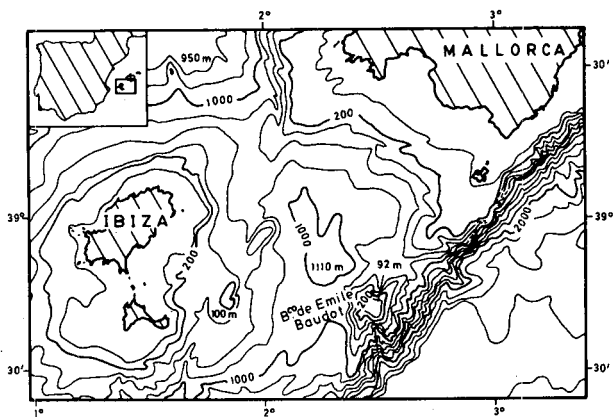


Figura 1.- Mapa de situación del Banco de Emile Baudot y batimetría.

Figure 1.- Index map with bathymetry and location of Emile Baudot Banc.

hasta tres fases distintas de diferenciación mineral: motukoreaita, filipsita y calcita. Hasta la actualidad la existencia de motukoreaita sólo había sido citada en dos localidades, en Nueva Zelanda y en Austria. Este mineral es un sulfato-carbonato hidratado de Al, Mg y Na, cuya estructura (Rius y Plana, 1986) es similar a la de la wermlandita, y cuya génesis parece estar ligada a los primeros procesos de alteración del material basáltico al entrar en contacto con el agua del mar.

### ENCUADRE GEOLÓGICO

El Banco de Emile Baudot está situado en el extremo occidental de la dorsal de Cabrera, en la zona central del margen continental suroriental Balear. Se encuentra flanqueado al W por el Cañón de Cabrera y al SE por el escarpe de Emile Baudot (Fig. 1).

Este banco es un pitón de naturaleza basáltica (Mauffrett, 1979), cuya génesis se enmarca en el vulcanismo desarrollado a favor de fracturas de dirección NE-SW relacionadas con el desplazamiento estructural distensivo que durante al menos 5 millones de años se produjo al final del Mioceno (Drooger, 1973). Este desplazamiento distensivo es asimismo responsable de la actual configuración estructural de la cuenca surbalear en fosas subsidentes y escarpes abruptos (Mauffrett, 1979).

La localización y configuración de este banco como un alto fondo de elevadas pendientes (puede alcanzar 24°), lo individualiza y aísla con respecto a las provincias deposicionales adyacentes, contribuyendo además a que los recubrimientos sedimentarios que presenta sean nulos o muy escasos, localizándose cuando exis-

ten al pie de los flancos del pitón como depósitos de «slump» (Fig. 2).

### MÉTODOS ANALÍTICOS

**Difracción de rayos-X.** Los análisis por difracción de rayos-X efectuados sobre la muestra total y con las fases mineralógicas aisladas por triaje con la lupa binocular se han realizado con un equipo SIEMENS D-500 con tubo de Cu a 40 kV y 20 mA, equipado con monocromador de grafito y conectado a un ordenador PDP-11/23 a través de una interfase DACO-MP. En la muestra global se ha obtenido el espectro sobre 200 mg de material molturado y con tamaños de partícula inferior a 40  $\mu$ , mientras que para las fases aisladas, estas se han situado sobre un soporte de plata sinterizada en cantidades del orden de 0.5 mg, tras su trituración.

Los monocristales se han estudiado mediante un difractómetro de cristal único ENRAF-NONIUS CAD-4 con tubo de Mo a 50 kV y 20 mA, monocromador de grafito, conectado a un ordenador PDP-11/23 para obtener las dimensiones de la celda y realizándose en algunos casos diagramas Laue con radiación monocromática para identificar nódulos y granos de dimensiones menores de 0.2 x 0.2 x 0.2 mm.

**Fluorescencia de rayos-X.** El análisis por fluorescencia de rayos X se ha realizado sobre una pastilla de 0.5

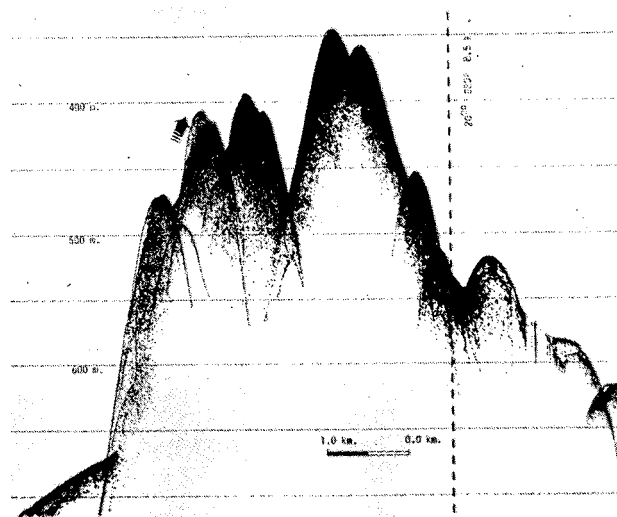


Figura 2.- Banco de Emile Baudot (3,5 kHz ecosonda) y situación del área de dragado.

Figure 2.- Emile Baudot Bank 3,5 kHz echo-sounding record with location of haul dredge.

gr del material encapsulado en  $\text{BO}_4\text{H}_3$  con un equipo RIGAKU S-MAX/E trabajando a 50 kV y 40 mA con tubo en Rh y cristales LiF (200) y PET.

**Microscopia electrónica de barrido y EDAX.** Fragmentos volcánicos de 0.5 x 0.5 x 0.3 cm se estudiaron al microscopio electrónico de barrido PSEM-500 acoplado a un equipo de energía dispersiva de rayos-X (EDAX) y conectado a un ordenador NOVA-2 para realizar los análisis elementales. Las muestras se metalizaron con Au para la obtención de las imágenes tras el análisis con EDAX.

## PETROGRAFÍA

Las muestras de basaltos dragados en el flanco del Banco de Emile Baudot son muy similares en cuanto a su composición mineralógica primaria. Se trata de hialoclastitas cuyos fragmentos están constituidos por fenocristales idiomorfos de clinopiroxenos, olivino y

Macroscópicamente ambos tipos presentan el aspecto de basaltos alterados de tonalidades rojizas. En el caso de las hialoclastitas con cemento carbonatado dominante aparecen como muy compactadas y los fragmentos de basaltos vesiculares están unidos por un material micritico de tonalidad amarillenta o marrón.

Las hialoclastitas con cemento de motukoreaita, macroscópicamente presentan un aspecto menos compactado que las cementadas por carbonato. Están formadas por fragmentos angulares de basaltos olivínicos muy vesiculares, de dimensiones inferiores al centímetro, y tanto entre los fragmentos basálticos como en el interior de las vesículas se presenta un relleno cristalino de tonalidad blanquecina o transparente. La identificación mineralógica del material cristalino de relleno ha sido bastante ardua debido, como veremos más adelante, a las peculiares características del material. Únicamente se ha podido llegar a determinaciones mineralógicas tras aislar los cristales con la ayuda de una

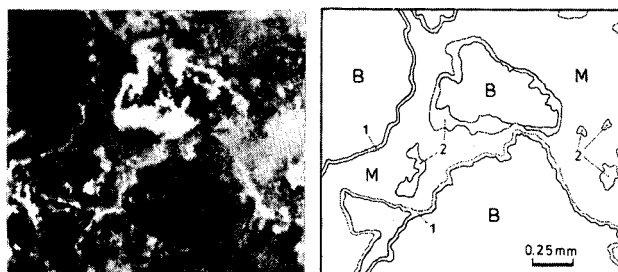


Figura 3.- Hialoclastita con cemento carbonatado predominante. En el esquema de la derecha: M, cemento micrítico (wackestone); 1, tapizado de motukoreaita; 2, oquedades en el cemento micrítico rellenas de filipsita y ocasionalmente filipsita y motukoreaita; B, fragmentos de basalto olivínico vesicular.

Figura 3.- Carbonate cemented hyaloclastite. Sketch on the right: M, micrite cement (wackestone); 1, motukoreaita rim cement; 2, vugs in the micrite cement filled by phillipsite and occasionally by phillipsite and motukoreaita; B, vesicular olivine basalt fragments.

microlitos de plagioclasas, englobados en un vidrio amarillento palagonítico con abundantes vesículas y esferulitos (Zamarreño et al. 1983), corresponden a basaltos olivínicos vesiculares. De acuerdo con la naturaleza y proporción del material que rellena las fisuras y que por tanto contribuye a su lapidificación se pueden distinguir 2 tipos texturales predominantes 1) Hialoclastitas con cemento carbonatado dominante y 2) Hialoclastitas con cemento de motukoreaita predominante (Figs. 3 y 4).

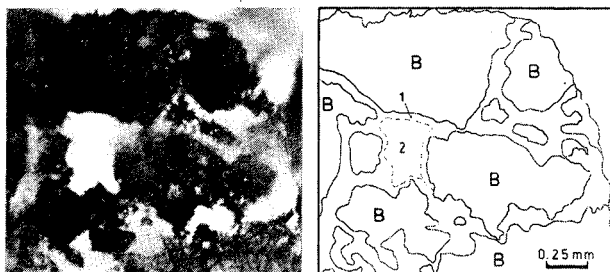


Figura 4.- Hialoclastita con cemento de motukoreaita predominante, rellenando las fracturas. En el esquema de la derecha: 1, primer tapizado de motukoreaita; 2, relleno de motukoreaita precipitada en un segundo estadio; B, fragmento de basalto olivínico vesicular.

Figure 4.- Hyaloclastite with motukoreaita infilling microfractures. Sketch on the right: 1, motukoreaita rim cement surrounding the fragments of vesicular olivine basalt (B); 2, motukoreaita.

lupa binocular. En efecto, en una primera identificación efectuada mediante la obtención de espectros de difracción de polvo de la roca global (Zamarreño et al., 1983), la complejidad mineralógica aconsejó llevar a cabo un estudio al microscopio electrónico de barrido sobre porciones aisladas del relleno de grietas y vesículas.

Estos estudios han revelado que los minerales primarios de este basalto son: olivino, clinopiroxeno y plagioclasa.

El olivino es magnésico (aprox. Fo80) con cristales

bien desarrollados. En lámina delgada se aprecia en muchos cristales una alteración a iddingsita, sobre todo en los cristales de mayores dimensiones, que son siempre euhedrales.

El clinopiroxeno aparece en fenocristales, generalmente zonados. Los datos obtenidos con el SEM-EDAX indican que corresponde a una augita titanífera.

La plagioclasa se presenta como microlitos mezclados con otras fases especialmente con la motukoreaita y asimismo como fenocristales muy desarrollados de forma romboidal que pueden alcanzar hasta 1 mm. Las constantes cristalográficas determinadas indican que se trata de una anortita.

### MINERALES SECUNDARIOS

El proceso dominante de alteración en los basaltos del margen de las Baleares ha dado lugar a la formación

de minerales secundarios que han rellenado fisuras, oquedades y vesículas.

La fase mineral más abundante y la primera en precipitar es la motukoreaita. Otros minerales secundarios que se forman en una fase posterior son la filipsita y la calcita.

En este trabajo se ha puesto un énfasis especial en el estudio de la motukoreaita no sólo porque es la fase más abundante sino porque hasta la actualidad son muy escasas las referencias relativas a este mineral. Esto es debido principalmente a las peculiares características del mismo que fácilmente modifica su composición durante el proceso de preparación de la muestra para su análisis por los métodos rutinarios de identificación (difracción de rayos X, fluorescencia, etc.)

#### *Motukoreaita*

El mineral más abundante es un sulfato-carbonato de



Figura 5.- Fotografías al microscopio electrónico de barrido de cristales de motukoreaita. Obsérvese a la izquierda una vesícula rellena con motukoreaita. Escala gráfica 10 $\mu$ .

Figure 5.- SEM photomicrographs of motukoreaita. Note on the left the motukoreaita vesicle infilling. Scale bar 10 $\mu$ .

Al, Mg y Na de hábito hexagonal. Este mineral fué descrito por primera vez en los basaltos pleistocenos que afloran en la zona interlitoral de la isla de Brown (Motukorea en lengua nativa) en Nueva Zelanda (Rodgers et al, 1977). La motukoreaita de Nueva Zelanda fue posteriormente estudiada por Brindley (1979).

El espectro de difracción de polvo de cristales extraídos de amígdulas y fisuras de los basaltos, presenta líneas de gran intensidad a los espaciados de 11,2 Å, 5,6 Å y 3,72 Å. Se observan también en el diagrama de difracción espaciados basales a 7,2 Å, 7,6 Å y 8,5 Å, que corresponden a una deshidratación incipiente del mineral como consecuencia de la pérdida de moléculas de agua por efecto de la molturación de los cristales durante el proceso de preparación de la muestra. Uno de los cristales analizado en el difractor de monocristales ha permitido calcular las siguientes dimensiones de la red:

$$\begin{aligned} a_0 = b_0 &= 9.172(2) \text{ \AA} & c_0 &= 33.51(1) \text{ \AA} \\ \alpha = \beta &= 90.00 & \gamma &= 120.00 \end{aligned}$$

Un estudio más exhaustivo de la estructura de la motukoreaita se ha llevado a cabo por Rius y Plana (1986).

Unos 10 fragmentos de basaltos seleccionados, con el objeto de que fuesen muestras representativas, tanto de las áreas con abundantes vesículas como de los rellenos de las fisuras han permitido comprobar mediante análisis EDAX (S, Al, Mg, Na) la distribución de la motukoreaita y su relación con las restantes fases minerales de relleno (filipsita y calcita). Asimismo, el estudio de la motukoreaita al microscopio electrónico de barrido ha permitido observar la morfología de los cristales (Fig. 5).

La motukoreaita forma, en las grietas y fisuras o alrededor de los fragmentos un tapizado («rim») de unas 60 μ de espesor, constituido por cristales alargados, que se disponen perpendicularmente a las paredes de las cavidades o fragmentos basálticos, por lo que vistos al microscopio presentan un aspecto fibroso. El resto de las cavidades, en función de su tamaño, se rellena por una o más fases minerales. En las fisuras de 1 a 2 mm después del tapizado fibroso se disponen agregados de cristales de motukoreaita con un mayor desarrollo y sin orientación preferente.

En las vesículas se observa, en general, la misma distribución. Un primer tapizado de apariencia fibrosa y a continuación agregados de cristales de motukoreaita que aumentan de tamaño hacia el centro de la vesícula. Abundan, asimismo las vesículas totalmente rellenas



Figura 6.- Cristales de filipsita al microscopio electrónico de barrido. Obsérvese la disposición en abanico de los cristales. Escala gráfica 10 μ.

Figure 6.- SEM photomicrograph of phillipsite. Note the fan-shape arrangement of crystals. Scale bar 10 μ.

de motukoreaita formando agregados de cristales de unos 150 x 15 μ dispuestos a modo de abanico desde la pared de la vesícula hacia el interior (Lam. I, Fig. 2, Lam. II, Fig. 3). En ocasiones se presenta una primera generación de motukoreaita en forma de «botrioides» y una segunda generación de cristales que crecen en continuidad óptica con los de los botrioides y que finalmente rellenan toda la cavidad (Lam. II, Fig. 3).

Una textura que únicamente presentan las hialoclastitas con abundante cemento carbonatado consiste en agregados de motukoreaita de aspecto fibroso que crecen alrededor de peloides micríticos (Lam. I, Fig. 3 y 4, Lam. II, Fig. 1).

Las fisuras y oquedades de dimensiones superiores a 2 mm muestran una distribución mineralógica más compleja observándose la siguiente paragénesis por or-

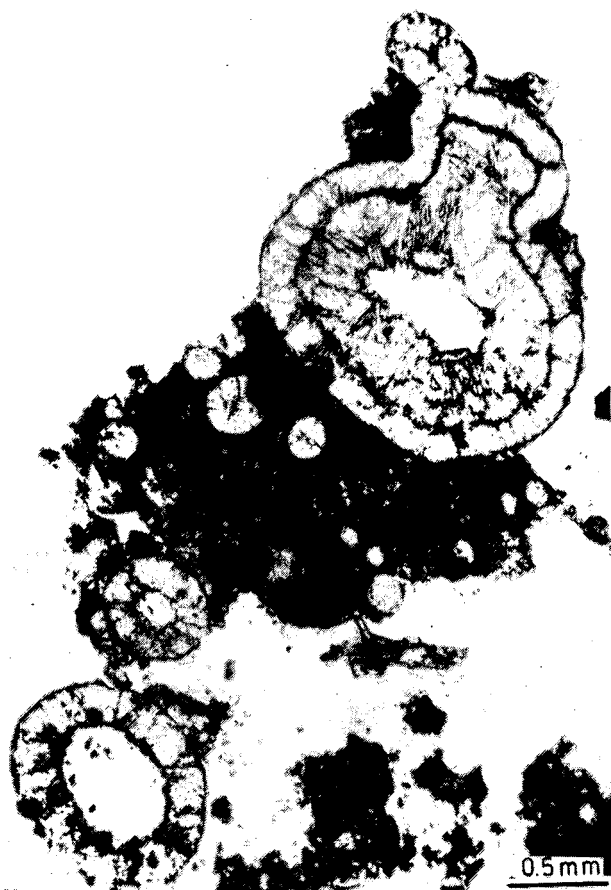


Figura 7.- Vesículas rellenas de motukoreaita. Se observa un primer tapizado de motukoreaita con aspecto fibroso y el resto de la cavidad con un relleno de cristales de mayor tamaño; la separación entre los dos estadios de relleno es muy neta.

Figure 7.- Vesicles filled by motukoreaita. Note a first rim-cement of «fibrous» motukoreaita growing perpendicular to vesicule and the remaining cavity filled by coarser crystals. The boundary between both infilling stages is very sharp.

den de precipitación: motukoreaita, filipsita y finalmente calcita (Lam. II, Fig. 2).

Tanto la morfología como la composición química y el espectro de difracción de la motukoreaita de los basaltos, estudiados en este trabajo coinciden con los de la motukoreaita de Nueva Zelanda. Coincide asimismo con la motukoreaita descrita por Alker et al. (1981) en los basaltos pliocenos que afloran al sur de Gleichenberg (Austria).

Con anterioridad a la primera descripción de motukoreaita (Rodgers et al 1977) y en trabajos posteriores se puede deducir, con base en la descripción e ilustraciones, la existencia de motukoreaita en el relleno de vesículas y fracturas en basaltos de Islandia, del Atlán-

tico y del Mediterráneo (vease Tabla I). Esto parece indicar que probablemente la motukoreaita sea un producto de alteración de los basaltos bastante frecuente y la escasez de referencias se deba a las dificultades de identificación del mineral, como ya ha sido señalado.

### *Filipsita*

La filipsita, determinada por difracción de rayos X y por análisis EDAX, es menos abundante que la motukoreaita. Forma cristales de hábito prismático, incoloros, transparentes e isótropos con nicoles cruzados. Se presenta predominantemente en el interior de fracturas y oquedades o constituyendo esferulitos (Fig. 6, Lam. I, Figs. 3 y 4, Lam. II, Fig. 2). Ocasionalmente, se ha observado filipsita en el interior de vesículas.

### *Calcita*

La calcita esparítica es un constituyente más bien escaso en las hialoclastitas estudiadas. Se presenta en las fracturas y oquedades de mayores dimensiones y por las relaciones observadas al microscopio, constituye la última fase mineral de precipitación. En ocasiones, se observa que reemplaza a la filipsita si bien al microscopio se puede identificar el hábito prismático de este mineral. A menudo se presenta también relleno de vesículas (Lam. II, Fig. 4). En algunas vesículas se presenta asociada a motukoreaita o filipsita constituyendo siempre la fase final de relleno.

## GENESIS Y SECUENCIA DIAGENETICA DE LOS MINERALES SECUNDARIOS

La alteración sufrida por los basaltos olivínicos que constituyen el Banco de Emile Baudot, dando lugar a una serie de fases mineralógicas que rellenan fracturas y vesículas, es similar a la que presentan otros basaltos oceánicos. Este tipo de alteración ha sido denominado diagénesis submarina o alteración a baja temperatura ya que generalmente tiene lugar a unas temperaturas que oscilan entre la de las aguas oceánicas y unos pocos grados centígrados.

No obstante, los minerales característicos de la diagénesis submarina de basaltos como son la filipsita, calcita, esmectita, celadonita e hidróxidos de hierro y manganeso, por citar los más frecuentes, pueden en realidad cristalizar dentro de una gama muy amplia de temperaturas. Por lo tanto, su sola presencia no es en modo alguno indicadora de una paragénesis a baja temperatura. La ausencia, sin embargo, en los basaltos estudiados, de paragénesis minerales de alteración tales como laumontita, clorita, wairaquita, etc., que se for-

TABLA I.- Características generales de la motukoreaita, descritas o deducidas de la literatura, en diversas localidades.

TABLE I.- General features of motukoreaita occurrences reported in the literature.

DENOMINACION	DIMENSIONES MOTUKOREAITA	DISTRIBUCION MOTUKOREAITA	LOCALIDAD	TIPO AFLORAMIENTO	COMPOSICION BASALTOS	EDAD	AUTORES
Cemento en "rim" no identificado	Láminas de 1 u de ancho 10-12 u largo	Cemento grietas y poros	Surtsey (Islandia)	Clastos basálticos Secuencias turbidas de plataforma		Pleistoceno	Alexandersson 1972
Mineral X	Fibras 20-100 u Láminas 1-5 mm	relleno vesículas y grietas	Josefina y Great Meteor Seamounts (Atlántico Sur)	Hialoclastita Basaltos traquilíticos	Basalto olivínico	Mioceno medio (Gran Meteor) Mioceno medio terminal (Josef.)	Rad, 1974
Motukoreaita (1ª cita)	Láminas 3x3x0.02 u	Cemento clastos	Isla Brown Auckland (N. Zelanda)	Beach rock y tobas volcánicas	Basalto olivínico-alcalino	Pleistoceno tardío	Rodgers et al., 1977
Material silicatado sin identificar	Láminas y fibras	Cemento grietas y relleno poros	Sondeo 373A del D.S.D.P. Mar Tirreno	Brechas volcánicas	Basalto con afinidades toleíticas a calcoalcalinas	Mioceno tardío o Pleistoceno	Bernoulli et al., 1978
Motukoreaita (2ª cita)	Láminas 0.1 mm largo 0.02 mm ancho	Cemento clastos y grietas	Stradner Hill (Estiria) Austria	Diques y brechas	Basalto Hauyno-nefelínico	Plioceno	Alker et al., 1981
Motukoreaita (3ª cita)	Fibras 60x3 u Láminas 150x15 u	Relleno grietas y vesículas	Banco de Emile Baudot (margen Sur-Balear) Medit. Occidental	Brechas volcánicas	Basalto olivínico alcalino	Pleistoceno terminal? Mioceno temprano?	Este trabajo

man a temperaturas cercanas o superiores a los 150° C, así como la ausencia de indicios de exposición subaérea permiten afirmar que en los basaltos del margen balear las paragénesis de minerales secundarios corresponden a una diagénesis submarina de baja temperatura.

La existencia, tanto en fracturas como en oquedades y vesículas, de rellenos constituídos por distintas fases minerales que a su vez presentan contactos netos entre ellas, sugieren que el proceso de relleno de estas cavidades no ha sido único y continuo. En efecto, de las relaciones y características morfológicas de los minerales se deducen múltiples estadios de relleno durante los cuales, la composición química de los fluidos que circulaban por las cavidades ha variado.

En los casos de rellenos de composición mineralógica más compleja se observa la existencia de 3 fases diagenéticas bien diferenciadas con la siguiente paragénesis mineral: 1) motukoreaita, 2) filipsita y 3) calcita. Esta zonación indica que la diagénesis submarina tuvo lugar en 3 estadios.

En un primer estadio precipita la motukoreaita tapizando las paredes de fracturas, oquedades y vesículas. A continuación precipita la filipsita y finalmente la calcita. Evidentemente, esta diferenciación diagenética se deduce de la distribución espacial de los minerales secundarios, ya que al no existir evidencias de reemplazamiento entre los productos de alteración, asumimos que dicha distribución espacial corresponde a la secuencia de precipitación. Como ya ha sido señala-

do, únicamente se ha observado que la calcita reemplaza parcialmente a la filipsita.

### *Motukoreaita*

Este mineral constituye siempre la fase inicial de precipitación y por tanto forma el primer tapizado de cavidades.

La precipitación de anhidrita en estudios experimentales con basaltos naturales y agua de mar, a elevadas temperaturas, es un hecho conocido (Bischoff y Dickson, 1975; Mottl, 1976; Seyfried, 1977; Seyfried et al., 1978; Bischoff y Seyfried, 1978). No obstante, las citas sobre la existencia de anhidrita en testigos de sondeo y dragados de rocas volcánicas procedentes de los océanos son más bien escasas (Tomasson y Kristmannsdottir, 1972). Recientemente se ha señalado la formación de anhidrita asociada a un hidroxisulfato hidratado de Mg en los estudios experimentales realizados por Bischoff y Seyfried (1978). El mismo tipo de paragénesis de sulfatos se ha localizado a 2.600 m de profundidad, en las paredes externas de las chimeneas volcánicas situadas a 21° N en el ascenso continental (Rise) del Pacífico oriental (Haymon y Kastner, 1981). La formación de sulfatos como producto de alteración de los basaltos ha sido atribuida por Haymon y Kastner (1981) a la elevación de temperatura del agua de mar como consecuencia de la actividad volcánica, lo cual está en concordancia con los datos experimentales de Bischoff y Seyfried (1978). Esta interpretación ha sido además corroborada, en el caso del Pacífico, por los

LAMINA I. Hialoclastita con cemento micrítico predominante.

PLATE I. Carbonate cemented hyaloclastite.

Fig. 1.- Fragmentos de basalto olivínico vesicular rodeados de un tapizado de motukoreaita. El resto de la fractura está rellena de micrita (wackestone) que presenta oquedades con motukoreaita y filipsita. En la parte superior de la foto se observa que el contacto entre los fragmentos de basalto y el cemento micrítico presenta abundantes peloides y entre ellos motukoreaita.

Fig. 1.- Highly vesicular olivine basalt fragments surrounded by a fringe of motukoreaita rim-cement (white). Note on the upper right peloidal contact between micrite cement (wackestone) and basalt fragments. Within the micrite infilling, white spots correspond to motukoreaita and phillipsite filled voids. Thin section, plane polarized light.

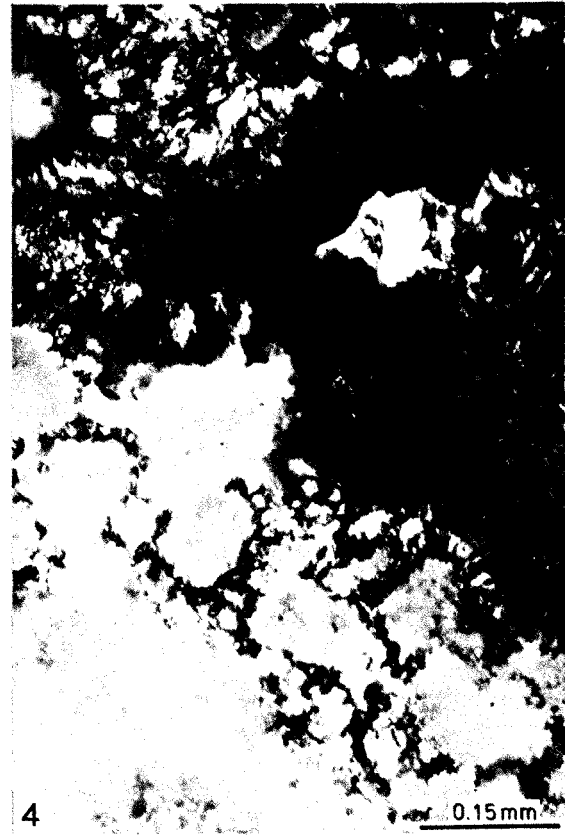
Fig. 2.- Vesícula rellena de macrocristales de motukoreaita, con disposición en abanico.

Fig. 2.- Vesicle filled by booklike packages of macrocrystalline motukoreaita. Thin section, plane polarized light.

Figs. 3 y 4.- Motukoreaita y filipsita relleno una cavidad del cemento micrítico (véase Fig. 1). La motukoreaita presenta un crecimiento «botrioidal» alrededor de los peloides micríticos, sobre los cuales se desarrolla la filipsita. En la Fig. 4 se diferencia bien la filipsita por su color de polarización negro. (Nicoles cruzados)

Figs. 3 and 4.- A vug within the micrite cement (see fig. 1) showing a complex infilling of motukoreaita, surrounding peloids (botryoidal arrangement) and phillipsite. On fig. 4 the isotropic appearance of phillipsite under crossed Nichols.





datos aportados por los isótopos del azufre en la anhidrita.

### *Filipsita*

En el medio marino los vidrios basálticos se alteran dando lugar generalmente a palagonita y filipsita (Hay, 1966; Venkatarathnam y Biscaye, 1973; Bass, 1976) y en ocasiones a analcima.

En el estudio experimental con vidrios volcánicos toleíticos de Hawai y agua de mar realizado por Keene et al. (1976) con el objeto de simular las alteraciones que sufre el basalto a baja temperatura y presión se observó la formación de analcima o filipsita de acuerdo con la relación K/Na que contenía el sistema. Keene et al. (1976) realizaron su experimento a 200-300° C y a presiones de 1 Kb durante 32 horas obteniendo normalmente analcima como producto final de alteración, pero añadiendo K al sistema obtenían únicamente filipsita. De acuerdo con estos resultados se observa que en un sistema abierto en el que existen corrientes submarinas que suministren abundante K al mismo, las zeolitas que se originan como resultado de la alteración de los vidrios volcánicos serán muy ricas en K, es decir del tipo de la filipsita. En cambio en los procesos de alteración en los que el material volcánico no esté expuesto a la influencia de corrientes se formará analcima como mineral secundario.

En los basaltos estudiados en este trabajo, la alteración de los vidrios palagoníticos ha dado lugar a la formación de filipsita debido a que las corrientes submarinas, importantes en el margen de las baleares, suministraron abundante K al sistema.

### *Calcita*

La precipitación de calcita en un estadio tardío de la diagénesis submarina de basaltos, es frecuente. Según Pritchard (1979) una alteración rápida de los vidrios basálticos suministra abundantes iones Ca así como hidroxilos. Los iones hidroxilo al desplazar el equilibrio bicarbonato-carbonato dan lugar a la precipitación de calcita que puede ser en ocasiones muy abundante.

La calcita esparítica, en los basaltos estudiados, ocupa siempre la parte central de las cavidades de mayores dimensiones (Lam. II, Fig. 2) ya que son las únicas que no han quedado completamente rellenas por las fases anteriores (motukoreaita y filipsita). Constituye por tanto la fase de precipitación más tardía de la diagénesis de los basaltos. También se presenta rellenando vesículas (Lám. II, Fig. 4). El espectro de difracción de rayos X indica que se trata de calcita con elevado contenido en Mg (HMC).

LAMINA II. Hialoclastita con cemento de motukoreaita.

PLATE II. Motukoreaita cemented hyaloclastite.

Fig. 1.- Relleno de micrita peloidal entre los fragmentos basálticos, que presentan un tapizado de motukoreaita. El relleno peloidal muestra un aumento del tamaño de los peloides hacia la parte superior. Obsérvese la presencia de filipsita (en negro) rodeando los peloides, en la parte superior. Luz polarizada, nicoles cruzados.

Fig. 1.- Peloidal micrite filled microfracture. The loosely packed peloids surrounded by phillipsite (black) grading downwards into more compacted micrite. Note isopachous rim of motukoreaita surrounding basalt fragments. Thin section crossed nichols.

Fig. 2.- Cavidad en una hialoclastita en que se observa un primer tapizado de motukoreaita, seguido de filipsita (F) y finalmente el resto de la cavidad rellena de calcita esparítica.

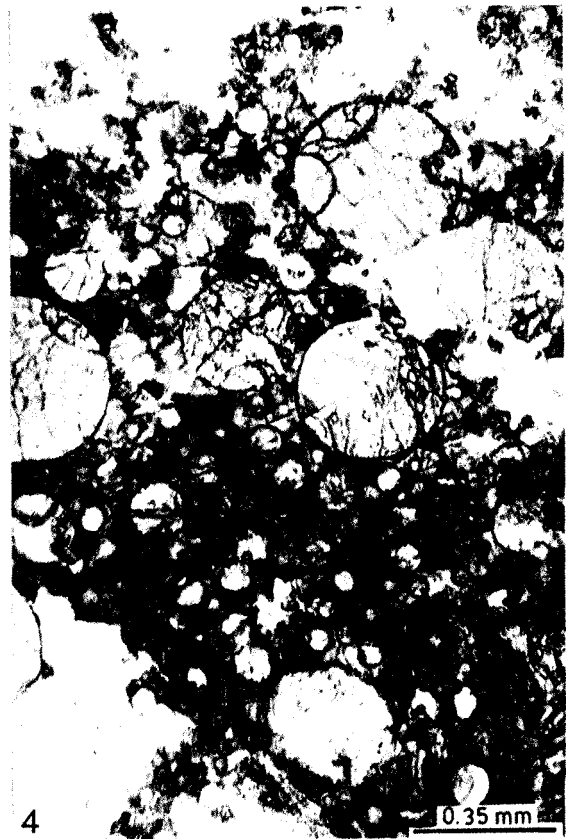
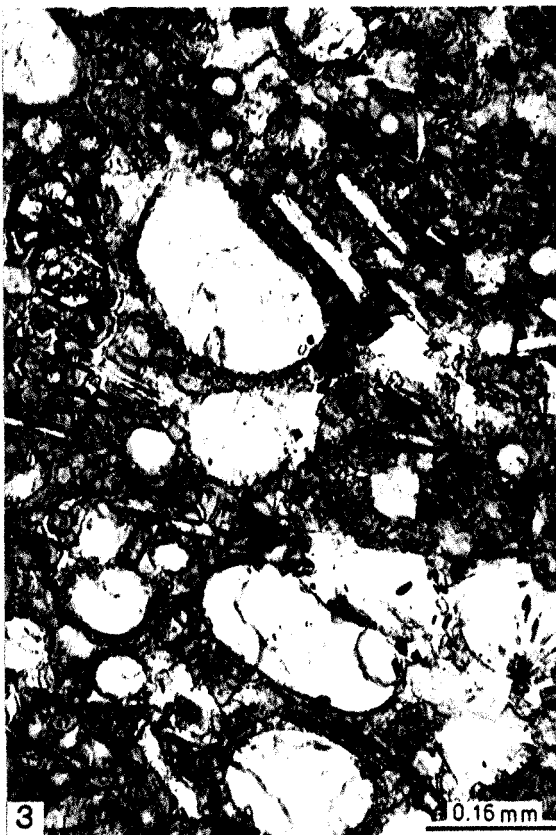
Fig. 2.- Complex cavity infilling in hyaloclastite: first motukoreaita fibrous fringe, followed by phillipsite (F) and sparry calcite infilling the rest of cavity. On the upper part, motukoreaita fringe grades to booklike packages of coarser crystals. Thin section, plane polarized light.

Fig. 3.- Vesículas rellenas de motukoreaita con disposición en abanico, embebidas en una pasta de vidrio palagonítico con microlitos de plagioclasa y cristales de clinopiroxeno.

Fig. 3.- Motukoreaita infilling vesicles. The vesicles floating in a groundmass of palagonite volcanic glass. Note plagioclase laths and crystals of clinopyroxene.

Fig. 4.- Vesículas rellenas de calcita esparítica.

Fig. 4.- Sparry calcite infilling vesicles.



## HIALOCLASTITAS CON CEMENTO CARBONATADO

Entre las muestras de brechas volcánicas dragadas, algunas de ellas presentan abundante cemento micrítico entre los fragmentos de basaltos vesiculares. Este tipo de rocas tal como ya ha sido indicado muestran un aspecto muy consolidado.

El cemento está constituido por wackestones de foraminíferos planctónicos y en menor proporción se presenta motukoreaita, filipsita y calcita esparítica. El espectro de difracción de rayos X indica como composición calcita magnesiana (HMC) y no se ha observado en los espectros la existencia de calcita con bajo contenido en magnesio (LMC) ni de aragonito.

La textura de la roca y la distribución de los minerales secundarios de alteración de los basaltos, difiere algo respecto a la que presentan las hialoclastitas con predominio de motukoreaita y filipsita. Por lo que respecta a los constituyentes y texturas de los fragmentos basálticos, son en cambio muy similares. Como características de este tipo de hialoclastitas cabe señalar:

1) Predominio de wackestone carbonatado como relleno entre los basaltos vesiculares (Lám. I, Fig. 1).

2) La motukoreaita es menos abundante en relación con el cemento micrítico, como constituyente del relleno de cavidades. Se dispone o bien formando un tapizado muy regular de agregados cristalinos de aspecto fibroso alrededor de los fragmentos volcánicos o bien en el interior de las vesículas. Ocasionalmente se presenta como relleno de cavidades en la masa micrítica, asociada a filipsita y en este caso suele mostrar unas relaciones texturales bastante complejas (Lam. I, Fig. 1). Así, en las áreas próximas a las cavidades el wackestone micrítico adquiere una textura peloidal y alrededor de los peloides hay motukoreaita fibrosa, rellenando la cavidad por varias generaciones de motukoreaita y filipsita (Lam. I, Figs. 3 y 4).

Los cristales de motukoreaita que rellenan las vesículas son de grandes dimensiones (0.15 mm de longitud y 15  $\mu$  de espesor) y nunca se observa la existencia de un primer tapizado fibroso como es frecuente en las hialoclastitas cementadas principalmente por motukoreaita.

3) La filipsita constituye con frecuencia esferulitos distribuidos preferentemente en los bordes de los fragmentos de basaltos. En algunas vesículas existen cristales de filipsita con disposición en abanico, asociados a calcita esparítica. La relación filipsita-calcita es muy similar a la que presentan las hialoclastitas con predo-

minio de motukoreaita, constituyendo la calcita la última fase de precipitación.

4) Son muy abundantes las vesículas rellenas de calcita esparítica pero no presentan nunca morfologías «botrioidales» de motukoreaita.

A partir de las características texturales descritas de las relaciones de los fragmentos volcánicos, tapizado de motukoreaita y relleno de wackestone carbonatado se deduce que este material constituye un relleno posterior a la precipitación de motukoreaita. Esta hipótesis se ve corroborada por el hecho de que los foraminíferos no han sido disueltos ni afectados, por lo tanto es más plausible pensar que un barro carbonatado sin consolidar se ha introducido entre los fragmentos volcánicos.

## AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al Dr. J. López Ruiz la cuidadosa revisión de este trabajo. Así mismo agradecemos a Montserrat Marsal del Departamento de Metalurgia de la Universidad Politécnica de Barcelona, por la eficiente ayuda que nos ha prestado en el estudio de las muestras al microscopio electrónico de barrido.

## BIBLIOGRAFIA

- ALEXANDERSSON, T., 1972: «The Sedimentary Xenoliths from Surtsey: Turbidites indicating Shelf Growth». *Surtsey Prog. Rept.*, 6: 101-116.
- ALKER, A., GOLOB, P., POSTIL, W. y WALTINGER, H., 1981: «Hydrotalkit, Nordstrandit und Motukoreait vom Stradnet Kogel, südlich Gleichenberg, Steiermark». *Mitt.-Bl. Abt. Miner. Ladmuseum Joanneum*, 49: 279-291.
- BASS, M.N., 1976 «Secondary minerals in Oceanic basalts, with special reference to Leg 34, Deep Sea Drilling Project» in R. S. Yeats, S.R. Hart et al., eds. *Init. Repts. DSDP*, 34: 393-432.
- BERNOULLI, D., GARRISON, R.E. y MCKENZIE, J., 1978. «Petrology, isotope geochemistry, and origin of dolomite ad limestone associated with basaltic breccia, Hole 373A, Tyrrhenian Basin» in K. J. Hsü, L. Montadert et al., eds. *Rept. D.S.D.P.*, 42, (1): 541-558. Washington.
- BISCHOFF, J.L. y DIKSON, F.W., 1975: «Seawater-basalt interaction at 200° C and 500 bars: implications for the origins of seawater chemistry». *Earth and Planetary Sci. Letters*, 25: 385-397.
- BISCHOFF, J.L. y SEYFRIED, W.E., 1978: «Hydrothermal chemistry of seawater from 25° to 35° C». *Am. J. Sci.*, 278: 838-860.
- BRINDLEY, G.W., 1979: «Motukoreaita. Additional data and comparison with related minerals». *Min. Mag.*, 43: 337-340.
- DROOGER, C.W. (Editor). 1973: *Messinian Events in the Mediterranean*. North Holland, Amsterdam, 272 p.
- GARRISON, R.E., HEIN, J.R. y ANDERSON, T.F., 1973: «Lithified carbonate sediment and zeolitic tuff in basalts, Mid-Atlantic Ridge». *Sedimentology*, 20 (3): 399-410.
- HAY, R.L. 1966: «Zeolites and zeolitic reactions in sedimentary rocks». *Geol. Soc. America Spec. Paper*, 85: 130 p.

- HAYMON, R.M. y KASTNER, M. 1981: «Hot spring deposits on the East Pacific Rise et 21° N: preliminary description of mineralogy and genesis». *Earth and Planetary Sci. Letters*, 53: 363-381.
- HSU, H.J. y HONNOREZ, J. 1973: «Petrography of the Valencia through volcanic rocks» in A.G. Kaneps, ed. *Init. Rept. DSDP*, 13, (2): 767-769.
- KEENE, J.B., CLAGUE, D.A. y NISHIMORI, R.K. 1976: «Experimental hydrothermal alteration of tholeiitic basalt: resultant mineralogy and textures». *Journ. Sed. Petrol.*, 46 (3): 647-653.
- MAUFFRET, A. 1979: «Etude géodynamique de la marge des illes Baleares». *Soc. Géol. France Mém.*, 132: 90 p.
- MOTTL, M.J. 1976: «Chemical exchange between seawater and basalt during hydrothermal alteration of the Oceanic crust». Ph.D. Dissert. Harvard Univ. Cambridge, Mass.
- PRITCHARD, R.G. 1979: «Alteration of basalts from Deep Sea Drilling Project Legs 51, 52 and 53, Holes 417 A and 418 A» in T.W. Donndey, J. Francheteau, W.B. Bryan, P.T. Robinson, M.F.I. Flower, M. Salisbury et al. eds. *Init. Rept. DSDP*, 51, 52, 53 (2): 1185-1199.
- RAD, U. von, 1974: «Great Meteor and Josephine Seamounts (eastern North Atlantic): comparison and origin of bioclastic sands, carbonate and pyroclastic rocks». *«Meteor» Forsch.-Ergebn.*, 19: 1-61.
- RIUS, J. y PLANA, F. 1986: «Contribution to the superstructure resolution of the double layer mineral motukoreaite». *N. Jb. Miner. Mh.*, 6: 263-272.
- RODGERS, K.A., CHISHOLM, J.E., DAVIES, R.J. y NELSON, C.S. 1977: «Motukoreaite, a new hydrated carbonate sulphate, and hydroxide of Mg and Al from Auckland, New Zealand». *Miner. Mag.*, 41: 389-390 y M21 - M23.
- SEYFRIED, W.E., 1977: «Seawater-basalt interaction from 25°C-300°C and 1-500 bars: implications for the origin of submarine metal-bearing hydrothermal solutions and regulation of Ocean chemistry». PhD Dissert Univ. Calif., Los Angeles.
- SEYFRIED, W.E., Jr., MOTTL, M.J. y BISCHOFF, J.L. 1978: «Seawater/basalt ratio effect on the chemistry and mineralogy of spilites from the ocean floor». *Nature*, 275: 211-213.
- TOMASSON, J. y KRISTMANNSDOTTIR, H. 1972: «High temperature alteration minerals and thermal brines, Reykjanes, Iceland». *Contrib. Mineral. Petrol.*, 36: 123-134.
- VENKATARATHNAM, K. y BISCAIYE, P.E. 1973: «Deep-sea zeolites: variations in space and time in the sediments of the Indian Ocean». *Marine Geol.*, 15: M11-M17.
- ZAMARREÑO, I. y VAZQUEZ, A. 1983: «Cementación submarina en los afloramientos del margen continental de las Baleares». *X Congr. Nac. Sedimentol. Menorca 83, Comunicaciones*, 7.14-7.18.

Recibido, Junio 1985