

EFFECTOS DE ALTERACION HIDROTHERMAL Y METEORIZACION EN VULCANITAS DEL GRUPO
AGUACATE, COSTA RICA

Jorge Laguna Morales
Escuela Centroamericana de Geología, Universidad de Costa Rica

ABSTRACT

The volcanic rocks of the Aguacate Group located at S and SW of the "Cordillera de Tilarán" represent an orogenic family principally composed by members of the tholeiitic series and a few of the calc-alkaline series (sensu MIYASHIRO 1974).

The main volcanic rocks of this Group are: quartz-latiandesite, latiandesite, andesite and tuffite.

Three types of wall rock alteration can be found in these rocks: 1. Strong propylitization in direct relation to pyrite fractures and in rocks in which the clay phases chlorite, beidellite, kaolinite and illite have been developed; 2. Intermediate to advanced argillic alteration with the subzones: a) kaolinite, illite/beidellite; b) kaolinite, alunite, illite/beidellite; c) kaolinite, pyrophyllite d) beidellite, illite/beidellite; e) kaolinite, cristobalite; 3. Incipient sericitic alteration with quartz and pyrite.

Probably alunite is formed by the reaction of sulfuric acid with illite:



The theoretical standard free energy of this reaction is -42.0 Kcal/mol by 25°C.

The limits between the different types of alterations are not clearly defined.

Secondary minerals e.g. chlorite, disordered kaolinite (fire clay) and beidellite are also formed by reasons of weathering in zones which are not affected by hydrothermal alteration.

RESUMEN

Las rocas volcánicas del Grupo Aguacate localizadas al S y SW de la Cordillera de Tilarán, representan una familia orogénica compuesta principalmente por miembros de la serie toleítica y unos pocos de la serie calcoalcalina (sensu MIYASHIRO 1974).

Las principales rocas aquí estudiadas son andesita, latianandesita, cuarzo latianandesita y tufas volcánicas.

Tres tipos de alteración hidrotermal de pared de roca que han afectado estas vulcanitas han sido detectados y estudiados: 1. una fuerte alteración propilítica en directa relación con vetillas de pirita y en rocas en las cuales las fases arcillosas clorita, beidelita, caolinita e illita se han formado; 2. una alteración argilítica de grado intermedio a avanzado compuesto por las subzonas: a) caolinita, illita/beidelita; b) beidelita, illita/beidelita; c) caolinita, alunita, illita/beidelita; d) caolinita, pirofilita; e) caolinita, cristobalita; 3. una incipiente sericitización con cuarzo y pirita.

La formación de alunita se llevó a efecto con mucha probabilidad mediante la reacción de illita con ácido sulfúrico:



La energía libre estándar teórica (ΔF°) de esta reacción es de -42.0 Kcal/mol a 25°C.

La frontera entre los diferentes tipos de alteración no está aquí claramente definida.

Minerales secundarios como por ejemplo clorita, caolinita desordenada (fire clay) y beidelita se forman también por efectos de meteorización en zonas no afectadas por algún tipo de alteración hidrotermal.

INTRODUCCION

El Grupo Aguacate está formado principalmente por lavas y piroclastos que en partes están instruídos por diques de caracter andesítico y a veces granodiorfíticos. Sedimentos lúmnicos intercalados forman parte también de la litología de este Grupo.

Estas rocas se distribuyen principalmente en el Mioceno y alcanzan hasta el Plioceno.

ROMANES (1912) pensó que este Grupo volcánico podría tener una edad correspondiente al Eoceno superior; esto debido a ciertas correlaciones hechas con sedimentos marinos que encontró en las cercanías.

DENGO (1961) las asignó en el Mioceno superior hasta el Plioceno basado también en correlaciones de ciertos depósitos marinos encontrados en otras partes del territorio.

En 1978 BELLON & TOURNON efectuaron medidas radiométricas (K/Ar) a algunas rocas magnéticas de Costa Rica, entre ellas tres muestras pertenecientes al Grupo Aguacate, cuyas edades oscilaron entre 2.1 ± 0.1 hasta 3.2 ± 0.2 millones de años, lo que indica claramente una edad pliocena.

Recientemente AMOS & ROGERS (1983) reportaron edades de hasta 71.8 ± 5.4 millones de años (Cretácico sup.), lo cual parece ser poco confiable.

Se recolectaron rocas con diferentes grados de alteración en dos diferentes perfiles (muestreo vertical), las que fueron preparadas para análisis de difracción de rayos X. Para ello se empleó un difractómetro Philips con radiación de cobre y monocromador de grafito.

Las fracciones menores a 2μ y de 2 a 6.3μ fueron separadas por sedimentación (método de Atterberg) y centrifugación. Preparados texturales por impregnación de agua a la substancia fueron utilizados. Cada muestra fue primero radiada sin tratamiento previo, luego se trataron en atmósfera de vapor de etilen glicol y nuevamente radiadas. Tratamiento térmico de 100°C hasta 550°C a intervalos de 50°C fue efectuado en algunas muestras; otras fueron analizadas por el método térmico diferencial.

ASPECTOS PETROGRAFICOS

La mayoría de las rocas aflorantes están más o menos influenciadas tanto por acción hidrotermal como por procesos de meteorización (o por ambos procesos). A pesar de ello fue posible obtener 33 muestras libres de alteración (sin minerales arcillosos u otros de origen secundario), las cuales fueron analizadas químicamente. Con estos datos fue posible calcular la composición normativa según la norma de RITTMANN y con ello las rocas fueron clasificadas según el método de STRECKEISEN (1967).

En general estas lavas tienen un predominante caracter andesítico. La roca más básica encontrada fue una andesita con olivino; la más ácida fue una riodacita. Los siguientes tipos petrográficos fueron diferenciados: 1. Andesita (cuarzo andesita, leuco cuarzo andesita); 2. latianandesita (cuarzo latianandesita, leuco cuarzo latianandesita); 3. dacita; 4. mugearita olivínica; 5. andesita con olivino; 6. plagidacita; 7. riodacita. La distribución de estas rocas en el diagrama de STRECKEISEN se muestra en la figura 1.

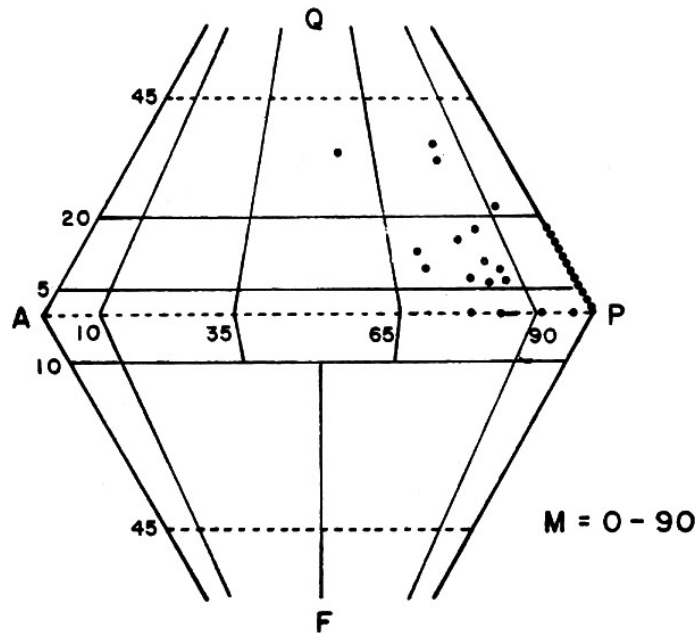


Figura 1
Distribución de las 33 vulcanitas analizadas en el diagrama de Streckeisen calculado según la norma de Rittmann

El predominante caracter textural afanítico de la mesostasa así como su elevado porcentaje en la roca (hasta 70%) conduce a que un análisis modal sea de poca confiabilidad, lo que trae como consecuencia una incierta determinación petrográfica.

El carácter orogénico de estas vulcanitas es plenamente identificado cuando los parametros τ' y σ' (RITTMANN 1981) son ploteados en un diagrama. Las 33 muestras aquí analizadas caen dentro del campo A de ese diagrama, lo que las identifica como de carácter "orogénico" (Fig. 2).

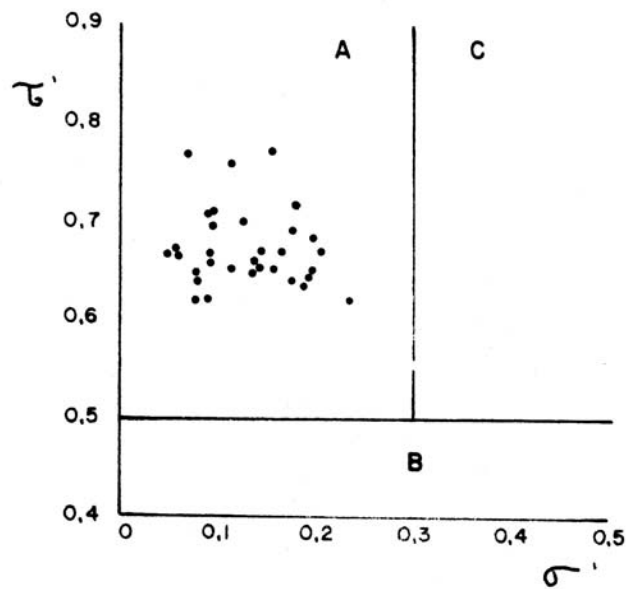


Figura 2
Diagrama τ' / σ' para las 33 rocas estudiadas

Según el método de MIYASHIRO (1974) en el que se asocia la relación FeO/MgO (FeO como hierro total) con el contenido de SiO_2 (%), se obtiene que solamente 6 muestras pertenecen a la serie calcoalcalina y el resto es catalogado como de carácter toleítico (Fig. 3).

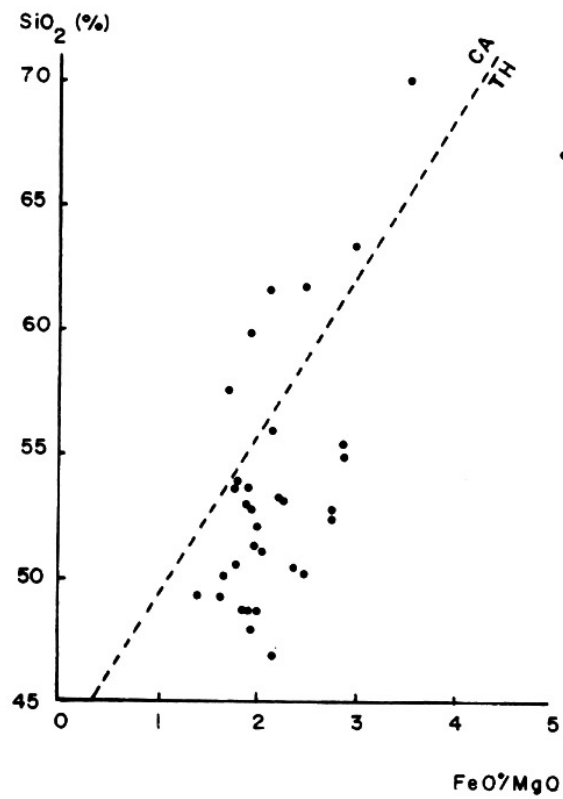


Figura 3
Diagrama $\frac{\text{FeO}}{\text{MgO}}/\text{SiO}_2$ para las 33 rocas analizadas

El vulcanismo andesítico y latíandesítico hasta dacítico de este Grupo con un predominante carácter toleítico y algunas muestras calcoalcalinas indica que aquí se trata de un producto de arco de islas bastante bien desarrollado y con una corteza de tipo continental bastante gruesa (LAGUNA 1983a).

Estas rocas se originaron por procesos de subducción durante el Mioceno-Plioceno en una zona orogénica.

El magma de carácter toleítico se originó en la parte superior de la corteza oceánica en subducción a una profundidad de aproximadamente 100 Km; las rocas calcoalcalinas pudieron originarse a unos 200 Km de profundidad. Este último suceso fue, comparado con el primero, de menor duración y producción de rocas volcánicas (LAGUNA 1983a,b).

ALTERACION HIDROTHERMAL

Las rocas de este Grupo están especialmente afectadas por procesos de alteración hidrotermal. Algunas muestras con evidentes procesos hidrotermales fueron estudiadas tanto en sección delgada como por difracción de rayos X.

Los resultados de tales análisis conducen a una diferenciación de tres tipos de alteración de pared de roca: a) un tipo de alteración netamente propilítica, b) un tipo de alteración argilítica de grado intermedio a avanzado y c) una sericitización incipiente (alteración sericítica).

a) Alteración propilítica

Este tipo de alteración está ampliamente distribuido y se concentra en centros aislados con distribución irregular. Aún cuando la alteración propilítica generalmente aparece en los bordes de grietillas fuertemente piritizadas y carbonatizadas, es también común encontrarla en rocas con un elevado grado de piritización y silicificación.

Las fases de alteración encontradas en las zonas propilíticas son: epidoto (zoisita y pistacita), clorita, carbonatos, sericita, pirita, esmectita, caolinita, pirofilita y ceolitas.

La transición de roca fresca a roca alterada se reconoce cuando muchos pequeños cristales de pirita cubren una gran porción de la roca aflorante y cuando existen muchas grietas rellenas de cuarzo y epidoto; además cuando la calcita

está presente y sustituye parcialmente cristales de plagioclasas.

La observación al microscopio revela que muchos minerales primarios se han alterado. Los piroxenos muestran en general dos tipos de alteraciones sucesivas, en donde el primer paso consiste en una fuerte uralitización a la cual le sucede una cloritización de la uralita.

El epidoto aparece en cavidades y en grietillas en cristales idiomórficos. Cuando él aparece distribuido en la mesostasa, lo hace en forma de cristales xenomórficos y estrechamente asociado con minerales secundarios tales como cuarzo, calcita, clorita y otros minerales arcillosos.

La ceolita más común es laumontita; menos abundante son natrolita, estilbita y heulandita, las que poseen un bajo contenido en sílice.

Esmectita dioctaédrica rica en aluminio (beidelita) es común en esta asociación, pero siempre en muy pequeñas cantidades.

b) Alteración argilítica de intermedia a avanzada

Este tipo de alteración es muy común en las rocas del Grupo Aguacate y se caracteriza por darle a los afloramientos una estructura masiva con coloraciones cenicientas a rojizas y en partes amarillentas. En las fases argilíticas intermedias predominan minerales del grupo de la caolinita (canditas) y del grupo de las esmectitas, principalmente como productos secundarios de plagioclasas de intermedias a básicas, los que predominan como producto de alteración en muchas rocas volcánicas (MEYER & HEMLEY 1965). Además, en las zonas de alteración argilítica de grado avanzado se determinaron minerales tales como ilita, caolinita, beidelita, ilita/beidelita, cuarzo, hematita, alofana, goethita, anatasa, melnikowita, pirita, alunita y melanterita.

Se estudiaron dos perfiles conteniendo evidentes procesos de alteración argilítica. En cada uno de ellos se tomaron muestras cada tres a cuatro metros en dirección vertical. Los perfiles muestran las siguientes características:

Perfil 1:

Con estructura masiva y un elevado grado de alteración. Las rocas son de grises a blancas con tonalidades rojizas a amarillentas. En partes se localizan grandes concentraciones de pirita finamente cristalizada las que por procesos de

meteorización y posteriores efectos pneumatólíticos e hidrotermales se alteran a sulfatos hidratados (melanterita), óxidos e hidróxidos de hierro, ácido sulfúrico y azufre elemental.

Las siguientes reacciones químicas representan los diferentes procesos de oxidación de la pirita y sus resultados:

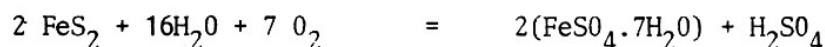
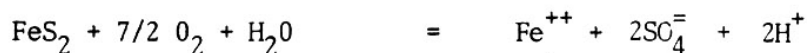
- a) Una oxidación primaria del hierro y del azufre de la pirita produce óxidos de hierro (hematita, goethita, maghemita) y ácido sulfúrico como producto residual.



- b) Una prolongada y efectiva oxidación de la pirita conduce a la formación de goethita y lepidocrocita con ácido sulfúrico como producto residual.



- c) En casos donde el hierro se oxida (no así el azufre) es posible la formación de sulfatos; una posterior hidratación conduce a la formación de melanterita. Este proceso se evidencia claramente en este perfil y se representa de la forma siguiente.



- d) Cuando la oxidación es muy fuerte (en la zona de oxidación) y ya de antemano se ha formado sulfato de hierro +3, entonces se precipita azufre elemental.



Todos estos procesos de oxidación son fácilmente reconocibles en los diferentes niveles del perfil. De este afloramiento se tomaron 9 muestras cada 3 m en dirección vertical.

En base al contenido mineralógico este perfil puede ser dividido en cuatro subzonas argilíticas: 1) caolinita, illita/beidelita; 2) caolinita, alunita, illita/beidelita; 3) caolinita, pirofilita; 4) illita/beidelita, beidelita (Fig. 4).

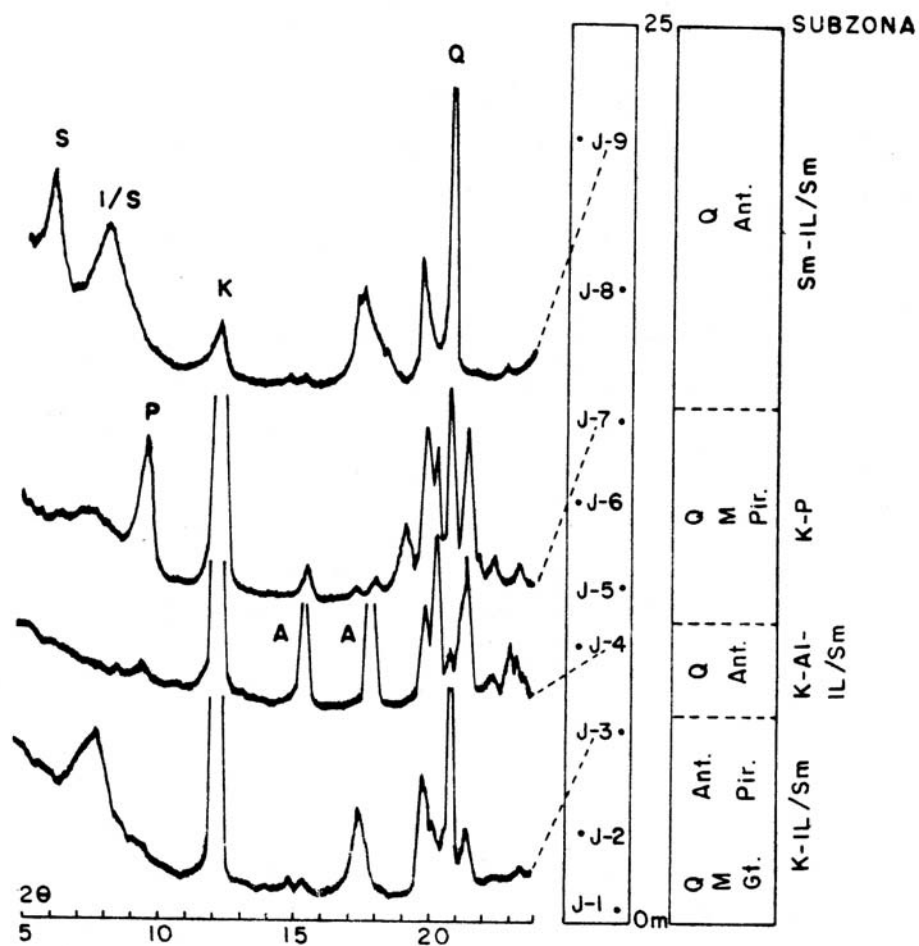


Figura 4

Difractograma de rayos X de algunas muestras del perfil 1 (véase el texto). Las diferentes subzonas se indican en la columna gruesa a la derecha. A = alunita, I/S = illita/esmectita, K = caolinita, Q = cuarzo, S = esmectita, P = pirofilita, Ant = anatasa, M = melnikowita, Pir = pirita, Gt = goethita. ($\text{CuK}\alpha$)

La presencia de alunita en este perfil es un suceso muy interesante de discutir ya que su presencia en tales depósitos no es muy común. Su formación mediante la reacción de ácido sulfúrico e ilita se propone en este trabajo.

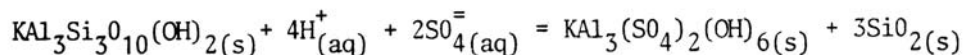
Origen de la alunita

Alteraciones hidrotermales en rocas volcánicas que hayan conducido a la formación de subzonas parecidas a las aquí estudiadas (con alunita) han sido muy poco descritas. Algunas de ellas se describen en Wairakei, Nueva Zelandia (STEINER 1953), en Cerro de Pasco, Perú (GRATON & BOWDITCH 1936) y en el Goldfield District, Nevada, U.S.A. (HARVEY & VITALIANO 1964).

Algunos científicos han propuesto que la alunita se podría originar por medio de la reacción de ácido sulfúrico y plagioclasas (RANSOME 1909).

Investigaciones posteriores dieron como resultado que la forma más probable de origen de alunita se basa en la reacción de ácido sulfúrico con silicatos de aluminio y potasio (SCHWARTZ 1953; STEINER 1953).

La formación de ácido sulfúrico en el perfil 1 donde se describe la subzona conteniendo alunita, ha sido ya explicada. El alúmino silicato de potasio está representado por la fracción ilitica de la ilita/beidelita. Ambos productos reaccionaron entre sí para conducir a una eventual formación de alunita. La reacción química que representa dicha reacción es:



Los datos no son suficientes para efectuar una profunda interpretación de las posibles variaciones en los cambios de entalpías libres de esta reacción en un sistema abierto y complejo de actividad hidrotermal. No obstante, se pueden hacer algunas observaciones basados en la reacción de formación de alunita en un sistema cerrado. En algunos de tales sistemas la energía libre de reacción es una función de la presión y la temperatura.

El cambio de energía libre, con cambios en la presión a temperatura constantes, se indica por medio de la ecuación diferencial $(\partial \Delta F / \partial \Delta P) = \Delta V$. Esas condiciones energéticas permiten un cambio de volumen, lo que en principio sucedió en la formación de alunita a 25°C. Basados en datos obtenidos en sistemas cerrados (laboratorio) es posible determinar que el cambio de volumen, determinado por medio de la densidad

de los sólidos y una curva específica de volumen contra H_2SO_4 (%), alcanza valores de $+19 \text{ cm}^3/\text{mol}$ de alunita por 10% de H_2SO_4 y $+39 \text{ cm}^3/\text{mol}$ de alunita por 5% de H_2SO_4 (LEWIS & RANDALL 1961, pág. 209).

Una temperatura bastante elevada podría conducir a un ΔV cercano a cero. Es razonable concluir que el ΔV es pequeño y que el cambio de la presión no influenciaría sustancialmente la energía libre de reacción de la formación de alunita. En este caso, los cambios de las energías libres estándares de reacción como función de la temperatura absoluta estarían representados por la siguiente ecuación:

$$\Delta F_T^\circ = \Delta F_{298}^\circ - \int_{298}^T (\sum P S_P^\circ - \sum R S_R^\circ) dt$$

S° representa la entropía estándar molar de los componentes; R y P se refieren a los reactantes y productos respectivamente en la formación de alunita.

El cálculo de las energías libres estándares de formación de los componentes a 25°C indica que la reacción de formación de alunita aquí propuesta realmente ocurre (valores de las energías de formación y de entropías de formación son tomadas de KRAUSKOPF 1967):

$$\Delta F_{(I)}^\circ = \Delta F_{Al}^\circ + 3 \Delta F_{Qu}^\circ - \Delta F_{Il}^\circ - 2 \Delta F_{SO_4(aq)}^\circ - 4 \Delta F_{H^+(aq)}^\circ = -42.10 \text{ Kcal/mol}$$

De la ecuación anterior se obtiene que la energía de formación de la alunita a 25°C es de -42.1 Kcal/mol .

La cinética química es un factor muy importante para describir una reacción. Valores negativos señalan que la reacción realmente ocurre. Teniendo en cuenta el alto valor negativo anteriormente obtenido se deduce rápidamente que la alunita, según la reacción analizada, se forma fácil y rápidamente. Cinéticamente, sin embargo, la efectiva velocidad de la reacción está determinada por el grado de disgregación del silicato de K y Al (ilita).

Hay que hacer notar que es necesario una determinada concentración de iones H^+ para poder romper la estructura de la ilita, y que las concentraciones de otros subproductos (O_2 , H_2S , SO_3) podrían ser menos significativas.

Perfil 2

Este otro perfil muestra características muy parecidas al anteriormente descrito, con la excepción de que no contiene mineralizaciones ni de pirita ni de alunita. Aquí se tomaron 7 muestras en distancias de unos 5 m y en dirección vertical.

En base al contenido mineralógico este perfil se pudo dividir en cuatro subzonas argilíticas: 1) Caolinita desordenada (fire clay); 2) caolinita, cristobalita; 3) caolinita, pirofilita; 4) beidelita, ilita/beidelita (Fig. 5).

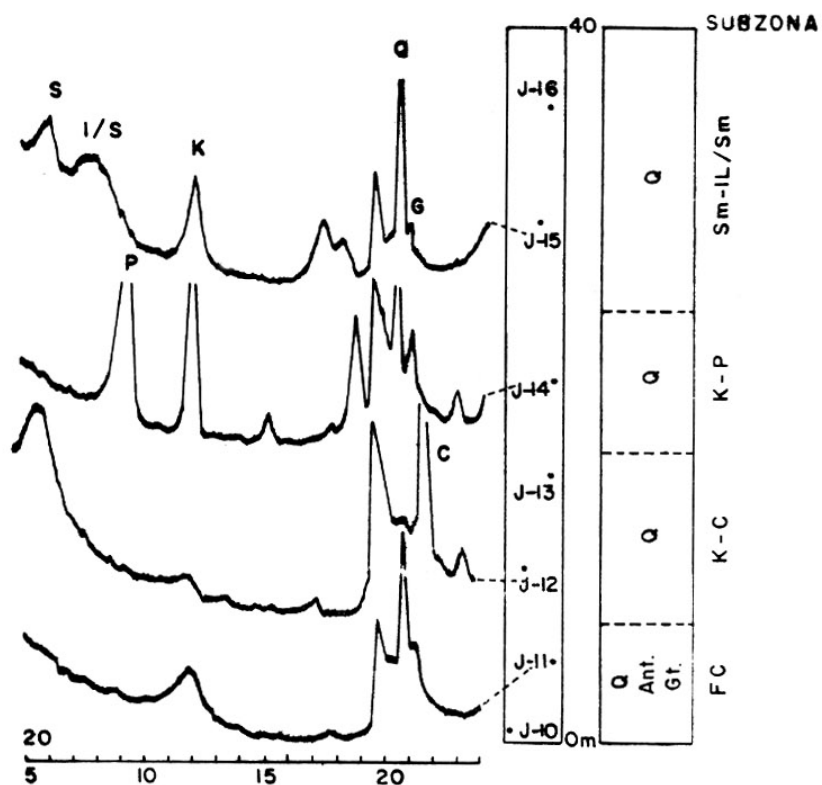


Figura 5
Patrones de difracción de rayos X de algunas muestras del perfil 2. Las diferentes subzonas se indican en la columna gruesa a la derecha. C = cristobalita; otros como en Fig. 4. (CuK α)

c) Sericitización ("alteración sericítica")

Este tipo de alteración aparece en menor proporción y distribución que los tipos antes descritos. Se reconoce principalmente por la presencia de sericita, cuarzo y pirita. En algunas partes es posible reconocer, basado en la determinación de la variación de tipos estructurales en la mica de K y Al, un cambio de una argilitización tipo intermedia a una de tipo avanzada.

METEORIZACION

En general se notó que las rocas que no han sido afectadas por algún proceso de alteración hidrotermal contienen menor proporción de minerales arcillosos que las rocas hidrotermalizadas. Estos pocos minerales arcillosos se formaron por transformación supergénica (meteorización) de los minerales primarios, tales como plagioclasas y minerales máficos. En rocas levemente meteorizadas existen como minerales supergénicos caolinita desordenada (fire clay), beidelita con un muy bajo grado de cristalización y clorita desordenada.

Las plagioclasas se transforman directamente en una esmectita dioctaédrica muy aluminosa. Muy probablemente ésta se transforma posteriormente en caolinita desordenada.

Los minerales máficos se transforman en clorita, las que muy probablemente se transformen en esmectita dioctaédrica. La caolinita desordenada es también un producto de la transformación por meteorización de la esmectita.

Esta serie de transformaciones por efecto de la meteorización se ilustra diagramáticamente en la figura 6.

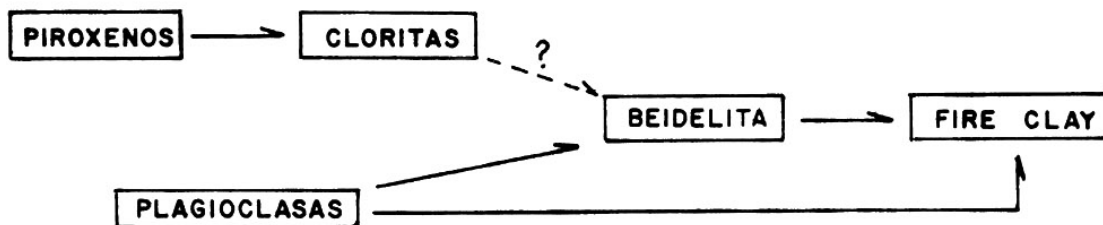


Figura 6
Representación diagramática de la secuencia de meteorización y sus productos desarrollada en las rocas volcánicas del Grupo Aguacate

CONCLUSIONES

Las rocas volcánicas del Grupo Aguacate pertenecen a un bien desarrollado sistema de arco de islas con caracter toleítico-andesítico.

Alteración hidrotermal de tipo propilítico, sericítico y argilítico ha afectado a estas rocas, y se han formado así diferentes fases de transformación y variadas subzonas.

En la formación de los diferentes minerales secundarios la concentración de iones H^+ jugó un papel muy importante, así como también la composición química de las soluciones hidrotermales, mientras que la temperatura queda subordinada.

Los procesos de formación de zonas y fases se basa en la hipótesis de una migración externa de los fluidos en contraposición a una difusión iónica en una solución estática.

La formación de las diferentes zonas puede ser explicada en base a una diferencia en la composición de las soluciones originales, las cuales en gran parte son dependientes del grado de fraccionación hidrotermal.

Caolinita altamente ordenada, beidelita, illita/esmectita, pirofilita y probablemente también clorita e illita fueron originados directamente por acción hidrotermal. Caolinita desordenada se forma aquí por procesos hidrotermales, lo que ocurre a temperaturas bajas. En esto juegan un papel muy importante aguas ácidas ricas en CO_2 que actúan sobre los silicatos aluminosos.

Casi todas las rocas aflorantes en el área están meteorizadas. La beidelita se forma por medio de la transformación de plagioclasas. Cuando el grado de lixiviación aumenta, la beidelita adquiere un caracter desordenado y tiende a transformarse en caolinita desordenada (fire clay). El grado de lixiviación, sin embargo, no alcanza valores lo suficientemente altos como para desilicificar la caolinita y producir minerales de bauxita. Minerales máficos dan como productos de transformación cloritas trioctaédricas.

Con la destrucción de los silicatos primarios se liberan elementos alcalinos y alcalinotérreos así como un poco de Si, los que por medio del agua circulante son removidos. Sin embargo, algo de Mg queda atrapado en la estructura de la beidelita neoformada.

El fenómeno supergénico más observado en las zonas mineralizadas es la formación de bandas de óxidos de hierro a ambos lados de las grietillas con pirita,

Clorita triotaédrica de los tipos Mg, Mg/Fe y Fe se forman en las rocas con grado de alteración incipiente a intermedio.

Una estricta diferenciación entre los productos de la acción hidrotermal y los de meteorización no es aquí muy clara.

BIBLIOGRAFIA

- Amos, B.J. & Rogers, P.J., 1983: The geology and exploration geochemistry of the Cordillera Tilarán-Montes del Aguacate Gold Field, Costa Rica.- Inst. of Geol. Sci., Appendix I: Rock analyses and K/Ar ages from Aguacate and Monteverde Formations.
- Bellon, H. & Tournon, J., 1978: Contribution de la géochronométrie K-Ar a l'étude du magmatisme de Costa Rica, Amérique Centrale.- Bull. Soc. Géol. France, Sér. 6: 955-958; París.
- Dengo, G., 1961: Notas sobre la geología de la parte central del litoral pacífico de Costa Rica.- Inst. Geogr. Nac., Inf.Semestr.Julio-Dic, 1960: 43-63 (1960).
- Graton, L.C. & Bowditch, S.I., 1936: Alkaline and acid solutions in hypogene zoning at Cerro de Pasco.- Econ. Geol. 31: 651-698.
- Harvey, R.D. & Vitaliano, J. Ch., 1964: Wall rock alteration in the Goldfield District, Nevada.- J. Geol., 72: 564-579.
- Krauskopf, K.B., 1967: Introduction to geochemistry.- 72 pág.; McGraw-Hill Book Company, New York.
- Laguna M., J., 1983a: Petrographie, Petrologie und Tonmineralogie der Aguacate-Formation (Miozän-Pliozän), Costa Rica, Zentralamerika.- 163 pág., Philipps-Universität Marburg/Lahn (tesis doctoral).
- _____, 1983b: Posición geotectónica del Grupo Aguacate por medio de la utilización de elementos traza.- (En preparación).
- Lewis, G.N. & Randall, M., 1961: Thermodynamics.- Revised by PITZER, K.S. & BREWER, L., McGraw-Hill Book Co.
- Miyashiro, A., 1974: Volcanic rock series in island arcs and active continental margins.- Am. J. Sci., 274: 321-355.

- Ransome, F.L., 1909: The geology and ore deposits of Goldfield, Nevada. U.S. Geol. Survey, Prof. Paper, 66.
- Rittmann, A., 1973: Stable mineral assemblages of igneous rocks (A method of calculation).- 262 pág., Springer-Verlag, Berlín
- _____, 1981: Vulkane und ihre Tätigkeit.- 899 pág., Enke-Verlag, Stuttgart.
- Romanes, J., 1912: Geology of a part of Costa Rica.- Quart. J. Geol. Soc., 68: 103-139.
- Schwartz, G.M., 1953: Geology of the San Manuel copper deposit.- U.S. Geol. Survey, Prof. Paper, 256.
- Steiner, A., 1953: Hydrothermal rocks alteration in the Goldfield District, Nevada.- J. Geol., 72: 564-579.
- Streckeisen, A.L., 1967: Classification and nomenclature of igneous rocks (Final report of an inquiry).- N.Jb. Mineral. Abh., 107: 144-240.