

# Mineralogía y génesis de gemas de corales silicificados de Sumatra

## *Mineralogy and genesis of gemstone silicified corals from Sumatra*

Luis Sánchez-Muñoz <sup>(1)</sup>, M<sup>a</sup> Ángeles Bustillo Revuelta <sup>(2)</sup>, Javier García-Guinea <sup>(2)</sup>, Elena Crespo-Feo <sup>(2)</sup> y Laura Tormo <sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC), Kelsen 5, 28049 Madrid. luis.sanchez@ciemat.es.

<sup>(2)</sup> Museo Nacional de Ciencias Naturales (CSIC), José Gutiérrez Abascal 2, 28006 Madrid. abustillo@mncn.csic.es; guinea@mncn.csic.es; ecrespo@mncn.csic.es; ltormo@mncn.csic.es

### ABSTRACT

*Mineral characteristics of silicified corals from Barisan Mountains (Miocene) of the Western Sumatra (Indonesia) have been studied by optical microscopy, Raman spectroscopy (spectral curves and hyperspectral images) and scanning electron microscopy with energy dispersive microanalyses. Three different parts were recognized in the silicified coral, as follows: (i) the external shell, the radial septae and inner circular walls and the core central part build with opal with some disperse carbon-rich black grains, showing the G and D Raman bands from residual organic matter; (ii) the inner caverns stuffed with mega-quartz crystals of high crystallinity; (iii) chalcedony fibres occurring among both former zones, including moganite mineral as identified by its 502 cm<sup>-1</sup> Raman band. During the subsequent processes of burial and diagenesis the delicate organic structure of corals is substituted and consolidated by silica coming from the alteration of ash-flow and interstratified volcanic rocks. In addition, the presence of AgS and Zn-Cu minerals into the coral fissures suggest later hydrothermal processes probably associated with the regional volcanic activity.*

**Key words:** Silica, corals, gems, Micro-Raman, hydrothermal

*Geogaceta*, 46 (2009), 55-58

ISSN: 0213683X

## Introducción

Los arrecifes coralinos están formados originalmente por carbonatos cálcicos con estructura mineral del polimorfo aragonito, y en consecuencia, son especialmente sensibles a los procesos de modificación diagenética (calcificación, dolomitización, silicificación, etc) debido a su alta porosidad, e inestabilidad termodinámica. En particular, los fenómenos de silicificación son relativamente poco frecuentes y aún más la formación de niveles con materiales útiles como materiales gemológicos (Lund, 1960; Tsintsov *et al.*, 2001). Hay que destacar que el entendimiento de los procesos de silicificación hidrotermal de fósiles es importante para reconocer formas de vida, sobre todo en planetas con cierta actividad volcánica carentes o con poco desarrollo de la hidrosfera y atmósfera (Preston *et al.*, 2008).

En varias localidades de las Montañas Barisan, en la parte suroeste de la

Isla de Sumatra (Indonesia) (Fig.1), se han identificado procesos de silicificación en corales miocenos que han dado lugar a niveles silíceos con posibilidades gemológicas, así como a cierta industria local relativa a la explotación de estos yacimientos y de la elaboración de cabujones (Fig. 2). Se trata de arrecifes coralinos miocenos, interstratificados entre cenizas y rocas volcánicas. Las gemas presentan gran variedad de colorido debido a que la sílice puede incorporar inclusiones de diferentes elementos, siendo frecuentes, por ejemplo, los colores rojos y amarillentos por la presencia de Fe. Una muestra excepcional ha sido seleccionada para este trabajo (Fig. 3a), debido a su excelente grado de conservación y belleza, habiendo sido estudiada mediante microscopía óptica de polarización (MOP), microscopía electrónica de barrido (MEB) con análisis de composición química mediante energía dispersiva (EDX) y espectroscopia micro-Raman (EMR),

para correlacionar la composición mineral y la cristalinidad de las variedades de la sílice con las estructuras de los corales, así como identificar el origen y el proceso de silicificación.

## Metodología experimental

La muestra de coral silicificado seleccionada fue estudiada inicialmente por MOP en secciones delgadas paralelas a la sección circular de los corales, para reconocer las principales partes de los mismos. Los experimentos MEB-EDX fueron realizados utilizando un microscopio Inspect-S de FEI Company, sin recubrimientos de capas finas conductoras y en condiciones atmosféricas. El estudio por micro-Raman se ha hecho tomando espectros puntuales sencillos con resolución de una micra (aproximadamente en un 1µm<sup>3</sup>) y, a su vez, obteniendo representaciones de imágenes hiperespectrales mediante un nuevo microscopio Raman



Fig. 1.- La isla de Sumatra y situación de las Montañas Barisan, con localización de los volcanes recientes.

Fig. 1.- The Sumatra Island with the Barisan Mountain Range and the recent volcanoes positions.

DXR ThermoFischer instalado en el Museo Nacional de Ciencias Naturales de Madrid. Se ha utilizado un láser de excitación a 532 nm de longitud de onda estabilizado internamente, con tiempos de adquisición de señal Raman de 20 segundos con 5 acumulaciones para cada espectro promedio.

**Resultados y Discusión**

El coral silicificado es masivo, denso y sin excesiva porosidad, dando lugar a una fácil trabajabilidad en el corte y el pulido, ya que el organismo ha sido casi totalmente sustituido por variedades mi-

nerales del grupo del SiO<sub>2</sub>, siendo muy escasas las áreas residuales en las que se ha identificado el aragonito original. El uso de las imágenes hiperespectrales 2D obtenidas por EMR y de las texturas en MOP (Fig. 3) permitió correlacionar tres zonas, caracterizadas por variedades de la sílice diferentes, con las estructuras propias del coral:

(1) La zona interna (cámaras) de los corales está actualmente formada por megacrystales de cuarzo de alta cristalinidad (marca 1 en Fig 3b, y zonas de color rojo en Fig 3d), tal como demuestra el espectro a) de la figura 4, con las bandas típicas de cuarzo a 1160, 465 y 204 cm<sup>-1</sup>. En

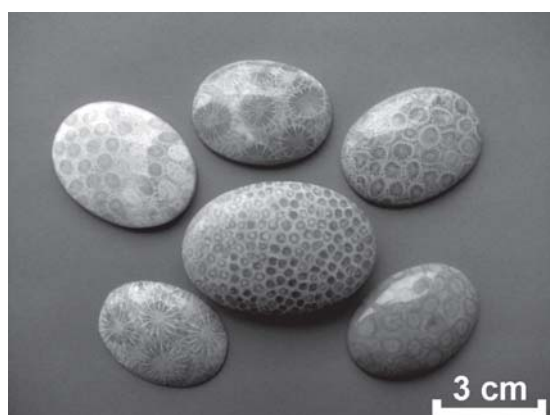


Fig. 2.- Ejemplos de cabujones obtenidos a partir de los corales silicificados de las montañas Barisan del oeste de Sumatra, Indonesia.

Fig. 2.- Gemstone specimens of the silicified corals from Barisan Mountains, Western Sumatra, Indonesia.

algunos lugares, se presenta cierto grado de variabilidad en la cristalinidad gradando de forma continua hasta materiales típicos de la zona siguiente.

(2) La zona de contacto entre cámaras internas y el esqueleto inicial carbonatado está formada fundamentalmente por calcedonia (marca 2 en Fig. 3b, y partes verdes en Fig. 3e), identificada con las bandas de cuarzo pero con mayor anchura relativa. Hay que destacar la aparición, en esta zona, de la variedad de sílice llamada moganita (Bustillo, 2002), según se distingue en el espectro Raman b) de la figura 4, con una banda de absorción a 502 cm<sup>-1</sup> (Götze *et al.*, 1998). Además, una banda ancha centrada a unos 700 cm<sup>-1</sup> junto a las bandas anteriores indica presencia de sílice de baja cristalinidad.

(3) La pared externa, los elementos radiales y las paredes circulares concéntricas internas, originalmente formadas de aragonito, han sido sustituidas por sílice de muy baja cristalinidad (ópalo) (marca 3 en Fig. 3b, color verde y azul en Fig. 3d, y sólo azul en la Fig. 3e), mostrando carácter isotrópico con nícoles cruzados en microscopía óptica (Fig. 3c). Es precisamente en estas zonas donde se han observado granos de color negro, ocluidos entre el ópalo, y que están formados por materia carbonosa (puntos de color rojo en Fig. 3f), mostrando las bandas G y D a 1580 y 1331 cm<sup>-1</sup> en los espectros Raman puntuales (Nemanich y Solin, 1979) (Fig. 4, espectro c). Además, en estas zonas no se pudo recoger la señal del cuarzo a 465 cm<sup>-1</sup>, indicando la ausencia del mismo en ellas.

La distribución de texturas y minerales de la sílice señala como se realiza el proceso de silicificación. La espectroscopia Raman muestra claramente la presencia de ópalo que incluye relictos de materia orgánica, lo que indica que el reemplazamiento inicial se realizó por disoluciones muy ricas en sílice (posiblemente por encima de 120 ppm) (Williams *et al.*, 1985). Los primeros cementos de las cámaras debieron de ser también opalinos porque aunque actualmente observado bajo el microscopio óptico de polarización son de calcedonia, esta se ha formado posiblemente por recristalización ya que sigue conservando el alto relieve correspondiente al ópa-

lo. El relleno final se realizó directamente por texturas de megacuarzo, habiendo bajado la concentración en sílice de las disoluciones. Además de las diferentes texturas de cuarzo la presencia de moganita, asociada a calcedonias, podría señalar que existe una transformación de la moganita a calcedonia (Moxon y Rios, 2004).

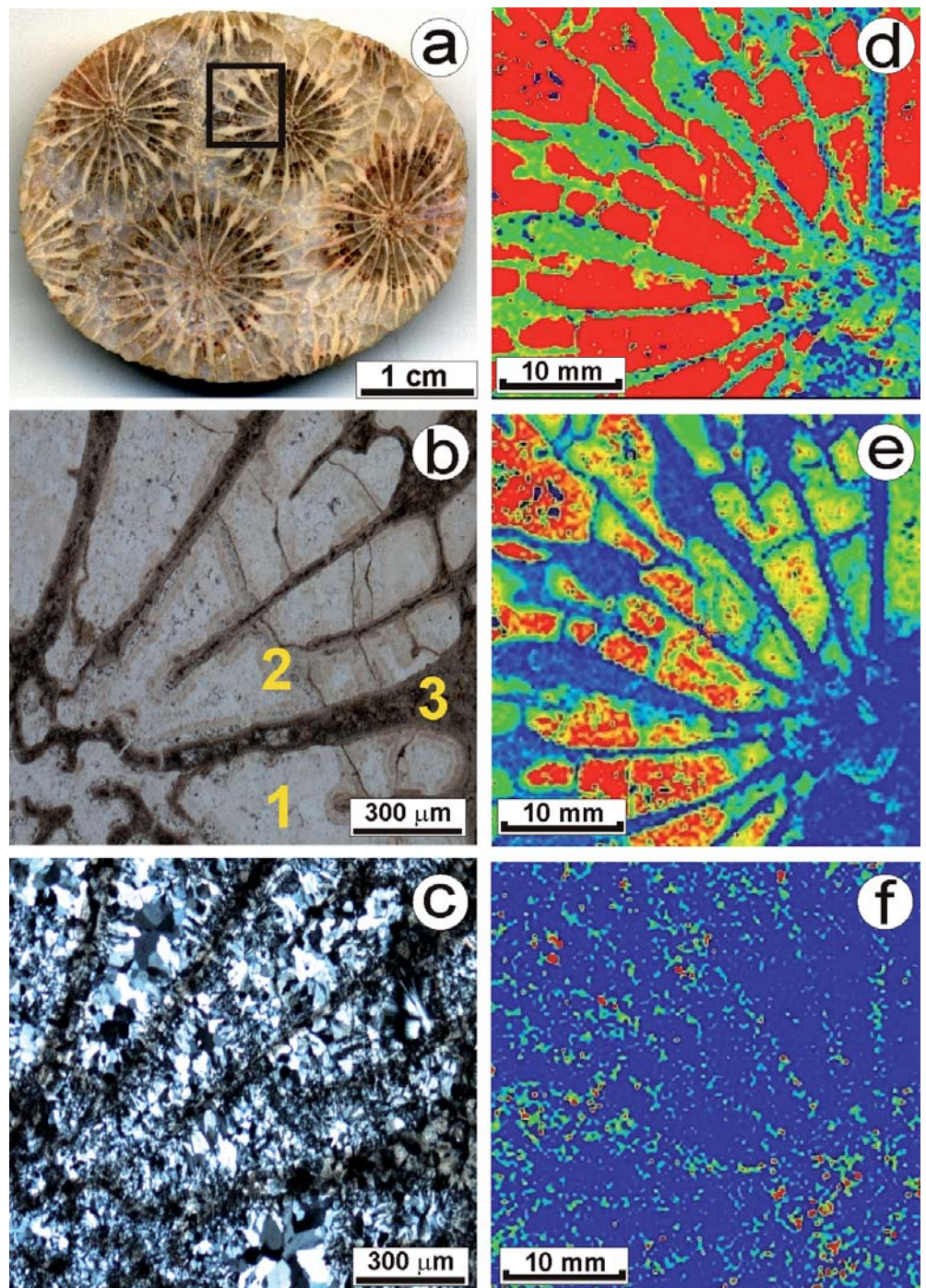
En los procesos de silicificación, muchas veces la identificación de la fuente de la sílice es difícil de establecer, dada la variedad de posibles orígenes plausibles. Las teorías establecidas para la silicificación de los corales

miocenos de Sumatra exponen que por efecto del enterramiento y de la diagénesis, la fina estructura orgánica de los corales es reemplazada y cementada por sílice proveniente de las cenizas y rocas volcánicas interestratificadas. En el caso de los corales estudiados en este trabajo, se han identificado, mediante MEB-EDX, granos de minerales de AgS con Zn y Cu (Fig. 5), principalmente incluidos en microfisuras y en sitios cercanos a éstas. Hay que destacar que en las montañas Barisan del Oeste de Sumatra se han explotado yacimientos epitermales de

plata de bajo contenido en sulfuros, apareciendo como paragénesis típica, en brechas silíceas cementadas por cuarzo (Jobson *et al.*, 1994). Los minerales de AgS hallados en los corales silicificados se han encontrado en fisuras que evidentemente son posteriores a la silicificación general del coral, y por lo tanto, hay que pensar que los corales han estado sometidos a una actividad hidrotermal profunda. La interacción de aguas hidrotermales ricas en sílice, con los corales podría haber dado lugar también a procesos de silicificación.

**Fig. 3.-** Imágenes de microscopía óptica (izquierda) y de Raman hiperespectral (derecha) de coral silicificado tomando la intensidad del pico  $465\text{ cm}^{-1}$  como escala de referencia, (a) cabujón con señalización de la zona estudiada. (b) Texturas de la sílice en MOP con nícoles paralelos, indicando con 1,2, y 3, las tres zonas descritas en el texto. (c) Idem con nícoles cruzados. (d) Imagen Raman, donde se observan los contrastes en verde y azul para las zonas de baja cristalinidad de la sílice, y en rojo para el cuarzo. (e) Ídem para las zonas de alta cristalinidad mostrando en azul las partes poco cristalinas, y en rojo-amarillo-verde de más a menos cristalinidad. (f) Distribución de las partículas de materia carbonácea en rojo, principalmente en las septas y en el núcleo central.

**Fig. 3.-** Optical microscopy images (left) and Hyperspectral Raman images (right) of silicified coral plotted on the basis of the  $465\text{ cm}^{-1}$  Raman peak. (a) Polished Coral cabochon with the suited area, (b) Silica textures under MOP with parallel polarizer showing with 1, 2, and 3 numbers the three described zones in the body-text, (c) The same using crossed polarizers, (d) Raman image, exhibiting in green-blue the lower silica crystallinity zones and the quartz regions in bright red, (e) The same for the high crystallinity zones of silica displaying in blue the low-crystalline areas and in red-yellow-green from more to less crystallinity, (f) Distribution of the carbonaceous particles (in red) mainly sited in the septae and core.



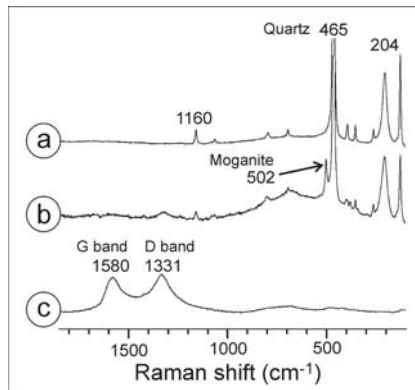


Fig. 4.- Espectros Raman de a)  $\alpha$ -cuarzo, b) calcedonia con moganita, y c) ópalo con material carbonácea.

Fig. 4.- Raman spectra of a)  $\alpha$ -quartz, b) chalcedony with moganite and c) opal with carbonaceous matter.

### Conclusiones

El estudio conjunto mediante MOP, Raman y MEB-EDX., de las estructuras de los corales miocenos silicificados permite conocer que la silicificación se realiza por un proceso de reemplazamiento de la estructura carbonática del coral por ópalo, junto con la cementación de las cámaras por texturas opalinas y de cuarzo. Durante la recristalización del ópalo a cuarzo, se pudo formar localmente moganita, que posteriormente se transformaría en parte a calcedonia. La silicificación es atribuida a procesos de enterramiento y

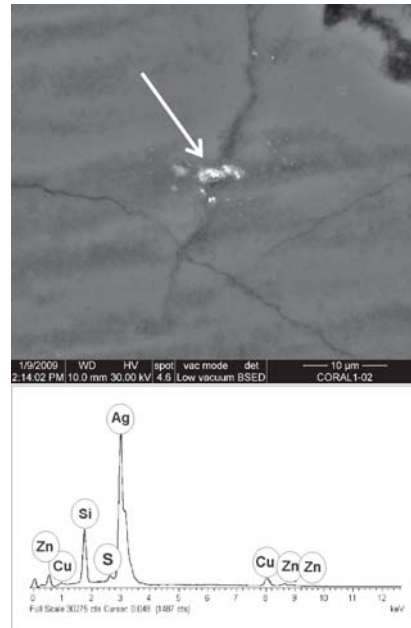


Fig. 5.- Imagen de partículas de AgS utilizando electrones retrodispersados en MEB, y espectro EDX mostrando los elementos químicos de la mineralización.

Fig. 5.- Micrograph of the metallic particles distributed along a fracture using backscattered electrons by SEM with their EDX spectrum showing the analyzed chemical elements.

diagénesis, proviniendo la sílice de las cenizas y rocas volcánicas interestratificadas. Los minerales de AgS con Zn y Cu, que aparecen localmente en ciertas microfisuras de los co-

rales silicificados, indican que estos corales también han sufrido procesos de hidrotermalismo.

### Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado en parte por el proyecto CGL-2008-05584-CO2-01, y proyecto MATERNAS de la Comunidad de Madrid.

### Referencias

- Bustillo M.A. (2002). *Journal of Iberian Geology*, 28, 157-166.
- Götze, J., Nasdala, L., Kleeberg, R. y Wenzel, N. (1998). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 133, 96-105.
- Jobson D.H., Boulter, C.A. y Foster, R.P. (1994). *Journal of Geochemical Exploration*, 50, 409-428.
- Lund, E.H. (1960). *American Mineralogist*, 45, 1304-1307.
- Moxon, T. y Ríos, S. (2004). *European Journal of Mineralogy*, v. 16, 2, 269-278.
- Nemanich R.J. and Solin S.A. (1979). *Physical Reviews B*, 20, 392-401.
- Preston L.J., Benedix, G.X., Genge, M.J. y Sephton, M.A. (2008). *Icarus*, 198, 331-350.
- Tsintsov Z.L., Banushev, B.S. y Pazderov, R.I. (2001) *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*, 10, 464-480.
- Williams L.A., Parks G. y Crerar D.A. (1985). *Journal of Sedimentary Petrology* 55, 301-311.