

Microestructuras en Espeleotemas de Mn-Al-Fe de la Cueva de Lazalday: ¿Evidencias de un Origen Biogénico?

/ IÑAKI YUSTA (1,*), JAVIER SÁNCHEZ-ESPAÑA (2), AMAIA CASTELLANO (1), ARANTZA ARANBURU (1), FRANCISCO VELASCO (1)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad del País Vasco. Apdo 644. 48080, Bilbao (España)

(2) Instituto Geológico y Minero de España, c/Ríos Rosas, 23. 28003, Madrid (España)

INTRODUCCIÓN y CONTEXTO GEOLÓGICO.

El debate sobre el origen biogénico de precipitados de oxi-hidróxidos de Mn en ambientes marinos, terrestres y dispositivos de remediación de efluentes ácidos de mina (AMD) ha generado una amplia literatura (Tebo et al., 2004). En algunos casos de AMD se ha discutido la ventaja de implementar dispositivos pasivos con bacterias que favorezcan la retención del Mn^{II} y la fijación de diversos contaminantes que aparecen en estas aguas (Tan et al., 2010). Son numerosos los estudios geomicrobiológicos en los que se realizan cultivos de bacterias foto y quimiosintéticas que de manera directa o inducida consiguen la oxidación del Mn^{II} disuelto en aguas de todo tipo y su precipitación junto a metales como el Pb, Zn, Ni, Co, etc. Asimismo, la absorción de metales en óxidos de Mn de baja cristalinidad, sin participación biológica es objeto de estudio (O'Reilly et al., 2003).

En la cueva kárstica de Lazalday se han descrito un amplio conjunto de espeleotemas entre los que destaca la presencia de estalactitas de goethita y pátinas, sedimentos y cortezas oscuras de óxidos de Mn que concentran un amplio espectro de metales (Mn, Fe, Zn, Ni, Co, Cu; Yusta et al., 2009). Estos precipitados recubren paredes y suelos, presentan color negro, blanco o rojizo, textura tipo gel, grano fino y laminación submilimétrica (Fig. 1). Forman espeleotemas que cubren paredes, capas sobre sedimentos detríticos (cuarzo + arcillas) y en el interior de estalactitas de calcita, o bien recubren a modo de pátina cantos y superficies en las zonas de circulación de agua. Los precipitados negros son siempre productos de baja cristalinidad, tipo asbolana (todorokita).

Es difícil extraer muestras puras dado

que aparecen íntimamente ligados a depósitos análogos de geles de alofana y/o halloysita y de forma más esporádica con precipitados de oxi-hidróxidos de Fe, originalmente ferrihidrita, que evoluciona a goethita.

Lazalday es una cueva kárstica, que se desarrolla en dos niveles a favor de la estratificación y fracturación, sobre materiales sedimentarios cretácicos (Albiense sup-Cenomaniense inf). En un entorno dominado por lutitas y arenas de ambiente deltaico, se intercalan niveles calcáreos en bancos de potencia métrica, cuya disolución ha propiciado el desarrollo del karst. En la zona las rocas presentan concreciones y nódulos ricos en siderita con distintos estadios de oxidación, suelos jóvenes propios de un bosque de montaña de clima continental y hacia el sur afloramientos de ofitas (Diapiro de Murgia).

Para explicar el carácter oscilatorio de los depósitos (laminación en Fig. 1b) se plantea la posibilidad de un control estacional en la formación de espeleotemas situados en el nivel de base actual de la cueva y en depósitos alternantes similares situados a 1,5 m de altura, ya envejecidos y que atestiguan periodos de depósito anteriores, abandonados por descenso del nivel piezométrico y ampliación de

las galerías. Con el estudio de la composición de las aguas que circulan en la cueva y la caracterización morfológica y composicional de los depósitos se pretende valorar el carácter orgánico o inorgánico de los mismos.

MATERIALES Y MÉTODOS.

A partir de la caracterización mineralógica y geoquímica de espeleotemas (n=25) y rocas y suelos del entorno (n=50, Yusta et al., 2009) se han seleccionado mediante lupa binocular 20 muestras de precipitados (10 óxidos de Mn, 7 silicatos de Al y 3 de óxidos de Fe), y metalizado con C o Au para su estudio por microscopía electrónica de barrido con sistema de análisis SEM-EDS en equipos JEOL JSM-7000F y JEOL JSM-6400 (Sgiker UPV/EHU). Para el muestreo de aguas se han escogido 4 puntos de la red de la cueva en época de estiaje (Agosto 2009) e invierno (Enero 2010), determinando in situ pH, T, Eh, conductividad, saturación de O₂, alcalinidad total, Fe^{II} y Fe^{III}. Posteriormente, se analizaron los cationes principales por AAS e ICP-MS y aniones y sílice por espectrofotometría UV-Vis-IR (IGME, Tres Cantos, Madrid). Estos análisis químicos permiten calcular índices de saturación de diversas fases de Mn, Al y Fe de variable

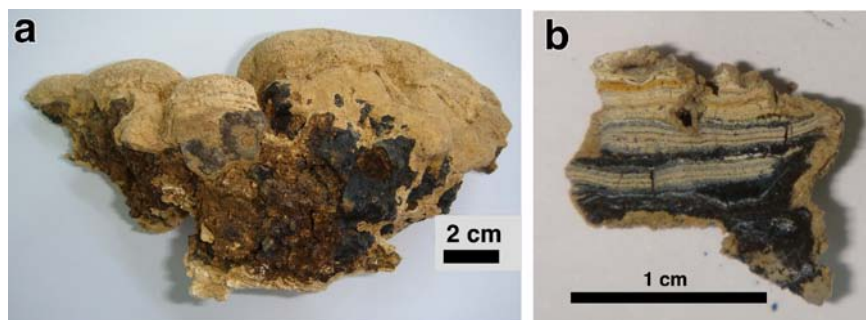


Fig. 1. Fragmentos de espeleotemas de la cueva de Lazalday: (a) Espeleotema de calcita con precipitados de color negro de Mn-Al y ocre de óxidos de Fe; (b) depósito alternante submilimétrico de óxidos de Mn con láminas blancas de alofana y marrones de arcilla.

palabras clave: Karst, Depósitos Mn-Al-Fe, SEM-EDS, Cretácico

key words: Karst, Cave Mn-Al-Fe Deposits, SEM-EDS, Cretaceous

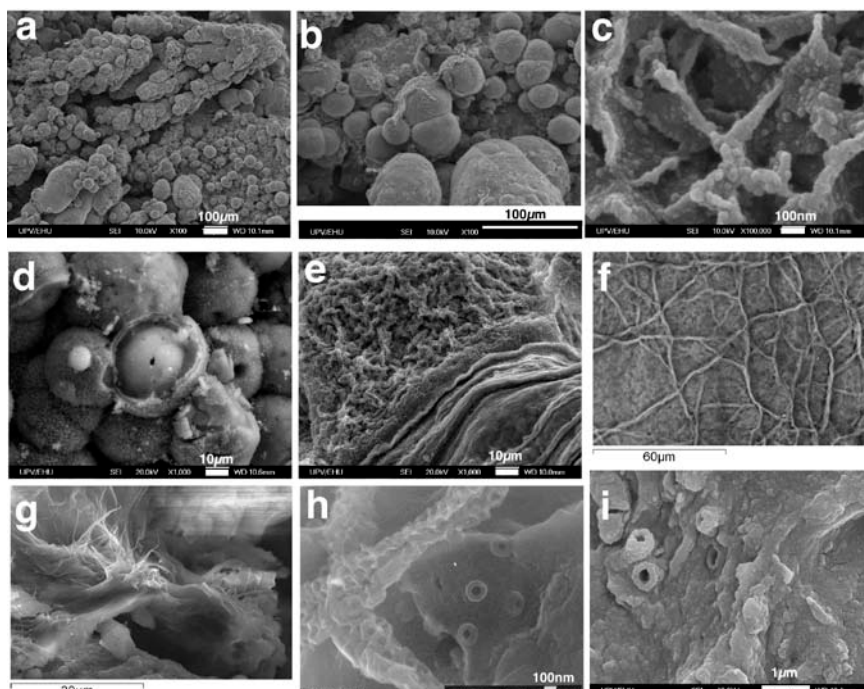


Fig 2. Imágenes SEM-SEI de precipitados de Mn-Al (a-h) y Al-Fe (i) de la cueva de Lazalday: (a-d) aspecto a distintas escalas de agregados botroidales (grapestone-like), destaca la alta porosidad, crecimientos zonados en (d), laminaciones sub- μm y crecimiento reticulado en (e); (f) red filamentosa extendiéndose en microlaminas de (e); (g, h) restos de hifas de hongos; (i) crecimiento de alofana alrededor de filamentos.

	SiO ₂	K	Ca	Al	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Pb
	mg/L	mg/L	mg/L	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$
Verano 2009 (pH: 7,6; T: 12,5°C)											
Min	0,3	40	2,41	0,57	<15	0,1	0,4	0,2	2,2	<0,2	
Max	1,5	48	3,33	1,71	<15	0,1	0,9	0,3	6,7	<0,2	
Enero 2010 (pH: 7,7; T: 9,8°C)											
w01i	6,1	1,1	29	50,1	10,6	438	0,4	1,6	15	31	2,3
w04i	5,9	0,5	38	21,3	4,59	29	0,2	1,1	0,2	9,6	<0,2
Indices de saturación (SI)											
Mineral	Formula		Log K _{sp}		SI						
			w01i	w04i							
Minerales de Mn											
Nsutita	MnO ₂		0,25	10,28	9,44						
Criptomelana	K _{0,2} Mn _{7,96} O ₁₆		0,80	9,85	9,10						
	K _{0,2} Mn _{7,96} O ₁₆		3,93	3,72	5,97						
	K _{0,2} Mn _{7,96} O ₁₆		7,55	5,10	2,35						
Birnesita	K _{0,04} Mn _{0,99} O ₂ ·5H ₂ O		9,24	1,41	0,66						
Minerales de Fe(III)											
Ferrihidrita	Fe ₂ HO ₈ ·4H ₂ O		3,87	3,26							
Goethita	FeOOH		1,05	6,08							
Minerales de Al											
Boehmita	AlOOH		9,66	0,95							
Gibbsita	Al(OH) ₃		9,17	1,44							
Alofana	Al(OH) ₃ SiO ₂		5,24	2,35							
Halloysita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄		11,25	1,99							
Caolinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄		8,80	4,44							

Tabla 1. Composición química e índices de saturación en aguas de la Cueva de Lazalday.

cristalinidad. Dichos cálculos se han realizado con el programa PHREEQC, incorporando valores termodinámicos de Parc et al. (1989) para las fases de Mn de baja cristalinidad.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Composicionalmente, los óxi-hidróxidos de Mn son precipitados complejos con contenidos variables en Al, Si, Fe y metales como Zn (máx. 25%), Ni (10%), Co (4%), Cu (4%). Los análisis SEM-EDS no revelan fases cristalinas discretas que puedan alojar una carga tan alta de metales y dado que la morfología a escala nanométrica es uniforme, la variabilidad observada responde a

sustituciones en la red de octaedros MnO₆ o absorción de metales en huecos o en la microestructura. Hay que destacar que se han detectado contenidos apreciables de REEs (Ce) en algunas muestras de asbolana, y cristales hexagonales discretos de fosfatos de Nd-La.

Los óxidos de Mn forman agregados botroidales arrosariados (10-1200 μm , Fig. 2a-d) de esferulitos aislados (4-8 μm), compuestos a su vez por nanoesferas con textura reticular de alta porosidad a la escala del nm. Este tipo de crecimiento presenta morfologías que recuerdan a colonias de bacterias descritas en ferrihidrita (Casanova et al., 1999). En la parte central de la Fig 2b aparece un resto de posible biofilm que se acomoda a los botroides de Mn y también texturas filamentosas (Fig. 2f). La presencia esporádica de micelios e hifas de hongos (Fig. 2g,h), se podrían interpretar como contaminación en el laboratorio, pero los crecimientos de alofana alrededor de huecos de posibles filamentos de hongos o algas (Fig. 2i), se distribuyen por todo el espacio de la muestra y por tanto se trataría de un proceso de biomineralización.

Los análisis de las aguas muestran diferencias en el contenido de metales disueltos entre verano e invierno (Tabla 1). Su circulación vadosa ha propiciado el lavado de las zonas que drenan

incorporando metales (Al, Mn, Fe o Zn, entre otros), y permiten explicar la precipitación de oxi-hidróxidos de Mn, Al y Fe. Los cálculos realizados con PHREEQC apoyan esta hipótesis e indican que en invierno, estas aguas presentan saturación o sobresaturación con respecto a un buen número de fases minerales de Mn y Al de baja cristalinidad (SI>0; tabla 1). Las laminaciones observadas a la microescala (Fig. 2e) podrían tener, por tanto, un origen estacional.

Finalmente, aunque algunas de las morfologías observadas (Fig. 2c) también se hayan descrito en óxidos sintéticos de Mn (O'Reilly et al., 2003), y la composición de las aguas, al menos desde un punto de vista teórico, pueda explicar la precipitación abiótica, hay que destacar que la participación de microorganismos facilitaría la oxidación del Mn^{II} y Fe^{II} incrementando notablemente la cinética de precipitación en estos dos metales.

AGRADECIMIENTOS.

Análisis SEM-EDS realizados en los Servicios SGIKER-UPV (Sergio Fernández y Gabriel López). Trabajo financiado por Gob. Vasco (Grupo Invest. IT-446-07) y MICINN proy. n.º CGL2009-09070.

REFERENCIAS.

- Yusta, I., Castellano, A., Aranburu, A., Velasco, F. (2009): Absorción de Metales en Espeleotemas de Mn-Al-Fe de la Cueva de Lazalday (Zarate-Alava). *Macla*, **11**, 203-204.
- Tebo, B., Bargar, J.R., Clement, B.G., Dick, G.J., Murray, K.J., Parker, D., Verity, R., Webb, S.M. (2004): Biogenic manganese oxides: Properties and mechanisms of formation. *Ann. Rev. Earth & Plan. Sci.*, **32**, 287-328.
- Tan, H., Zhang, G., Heaney, P.J., Webb, S.M., Burgos, W.D. (2010): Characterization of manganese oxide precipitates from Appalachian coal mine drainage treatment systems. *Appl. Geochem.* **25**, 389-399.
- O'Reilly, S.E. & Hochella, M.F. (2003): Lead sorption efficiencies of natural and synthetic Mn and Fe-oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**(23), 4471-4487.
- Parc, S., Nahon, D., Tardy, Y., Vieillard, P. (1989): Estimated solubility products and fields of stability for cryptomelane, nsutite, birnessite, and lithiophorite based on natural lateritic weathering sequences. *Am. Mineral.*, **74**, 466-473.
- Casanova, J., Bodenán, F., Negrel, P., Azaroual, M. (1999): Microbial control on the precipitation of modern ferrihydrite and carbonate deposits from the Cezallier hydrothermal springs (Massif Central, France). *Sed. Geol.*, **126**, 125-145.