

Absorción de Metales en Espeleotemas de Mn-Al-Fe de la Cueva de Lazalday (Zarate-Alava)

/ IÑAKI YUSTAA (1,*), AMAIA CASTELLANO (1), ARANTZA ARANBURU (1), FRANCISCO VELASCO (1)

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

INTRODUCCIÓN.

La aparición de pátinas de color negro en rocas y en el interior de cuevas es relativamente frecuente, pero no es tan común el desarrollo de espeleotemas y niveles de Mn en las cavernas excavadas en rocas carbonatadas (White et al., 1985). En la cueva de Lazalday se han descrito un amplio conjunto de espeleotemas (estalactitas, gours, coladas, flores de yeso, cristales fibrosos, "frostwork" y banderas) entre los que destaca la presencia de estalactitas de goethita y pátinas, sedimentos y cortezas oscuras y claras enriquecidas en metales (principalmente Mn, Zn, Ni, Co, Cu; Castellano y González, 2007). En este estudio se aportan datos sobre la composición química de estos depósitos poco usuales y se discute su origen.

CONTEXTO GEOLÓGICO.

Los materiales sedimentarios cretácicos (Albiense sup-Cenomaniense inf) que afloran en el entorno de la cueva comprenden un conjunto detrítico siliciclástico, formado por lutitas y arenas, de ambiente deltaico. En ellos se intercalan niveles calcáreos correspondientes a facies de abandono o expansión de las plataformas carbonatadas. Las calizas se disponen en bancos de potencia métrica, presentan fauna abundante (corales tabulares de hasta 30 cm, rudistas, orbitolinas y bivalvos), cierto carácter margoso (con cuarzo, illita y caolinita) y localmente aparecen sustituciones de siderita y/o ankerita.

En la cueva, los niveles lutíticos se encuentran a techo de dos bancos de calizas, y contienen cuarzo, mica blanca, ± materia orgánica, ± pirita. Interstratificados aparecen niveles de arenisca, septarias de calcita y concreciones de siderita a menudo

alterada a oxi-hidróxidos de Fe. Los niveles de arenisca están poco representados en el interior de la cueva, pero forman parte de los conglomerados depositados en su interior. Son areniscas claras con cuarzo, mica blanca, (± caolinita, ± fs) y pirita dispersa, cuya alteración las tiñe de rojo.

Estas rocas forman una serie monoclin subhorizontal a ligeramente buzante hacia el sur. Presentan fuertes inclinaciones cerca las fracturas principales que reflejan la influencia tectónica del Diapiro de Murgia. La red de galerías de la caverna se distribuye en dos niveles y muestra un claro control estratigráfico y tectónico. Las direcciones principales son N-S, N55E, N120E y N165E. Las galerías N55E, con unas dimensiones medias de 4m ancho x 7m de alto, actualmente están inactivas y contrastan con las galerías activas, de dirección N-S, que son de reducidas dimensiones (0,6m x 0,7m).

MATERIALES Y MÉTODOS.

Los espeleotemas analizados (n=23) comprenden pátinas (máx. 1 mm.) de color negro depositadas sobre cualquier superficie. Las más importantes aparecen en el interior de estalactitas (Fig. 1a), como depósitos laminares de color negro y blanco (Fig. 1b), estalactitas y microgours negro-ocres de goethita. Los depósitos de Mn-Al aparecen con textura tipo gel, con altos porcentajes de agua. Al desecarse forman agregados de polvo ultrafino con grietas de retracción. También hemos analizado 50 muestras de rocas (calizas, areniscas, lutitas, ofitas, concreciones y nódulos de siderita en distintos estadios de alteración) y suelos del entorno geológico de la cueva, con el fin de valorar la procedencia de los metales concentrados. La composición química se determinó por XRF, y la mineralogía por difracción de rayos X.

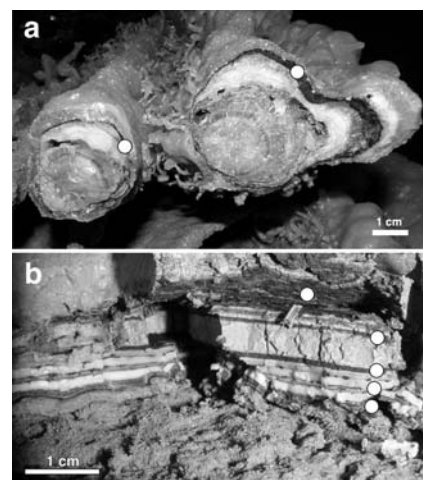


Fig. 1. Espeleotemas de Mn-Al de la Cueva de Lazalday: a) estalactitas de calcita con capas ricas en óxidos de Mn, geles de Al-Si (alofana o halloysita) y arcillas; b) alternancia de niveles enriquecidos en alofana (blanco, "aged moonmilk") y asbolana (negro, círculos) en sedimentos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los espectros de XRD muestran la presencia de compuestos de Mn-Al de baja cristalinidad a amorfos. Estos depósitos están compuestos por oxi-hidróxidos de Mn, del tipo asbolana (±todorokita), asociados a alofana o halloysita (niveles blancos), y con impurezas de cuarzo, calcita y arcillas según el punto de muestreo (Tabla 1). En los niveles blancos domina la alofana y en el interior de algunas estalactitas aparece halloysita hidratada y halloysita. Se ha identificado también gibbsita y bayerita en muestras desecadas. La goethita (±ferrihidrita) es dominante en los espeleotemas de Fe.

El diagrama SiO₂-Al₂O₃ (Fig. 2) permite discriminar la composición de los depósitos enriquecidos en Mn-Al y en Al-Si respecto de los espeleotemas ricos en Fe. En los sedimentos de los suelos, no es común que coincidan el depósito simultáneo de horizontes ricos en Fe y en Mn. La composición química de estos

palabras clave: Karst, Depósitos Mn-Al-Fe, Enriquecimiento en Metales, Cretácico

key words: Karst, Cave Mn-Al-Fe Deposits, Metal Enrichment, Cretaceous

resumen SEM 2009

* corresponding author: l.yusta@ehu.es

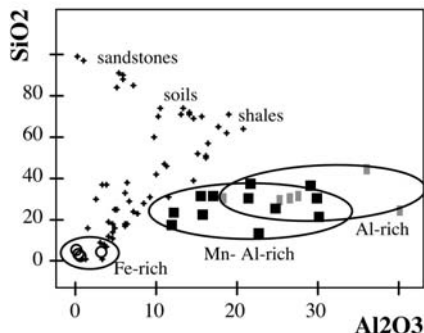


fig 2. Variación SiO₂-Al₂O₃ en espeleotemas (óvalos en la figura, rocas y suelos del entorno de la Cueva de Lazalday.

tres grupos de muestras (Tabla 1) revela contenidos muy altos en metales, en general Zn>Ni>Co>Y>Cu, especialmente en los niveles de Mn. El contenido en S es inferior a 0,2% en todos los casos.

Los factores de enriquecimiento en los depósitos de Mn y Fe muestran valores notables en Mn, Zn, Ni, Co e Y, llegando incluso a 2 órdenes de magnitud de media, respecto al de las lutitas (Fig. 3). Observamos asimismo que los nódulos, calizas (reemplazadas localmente por siderita) y ofitas muestran contenidos en metales relativamente altos. Si comparamos estos datos con nódulos de Fe-Mn de los suelos oceánicos (donde se han detectado valores máximos de 0,15% en Zn y 1,25% en Ni en muestras con hasta 40% en MnO; Bazilevskaya, 2007) hay que resaltar que los sedimentos de Lazalday presentan valores excepcionales (5% Zn y 2,5% Ni en la muestra LZ29a; Tabla 1). Destacan asimismo los altos contenidos en Y (máx. 0,17%, med= 0,05% en pátinas

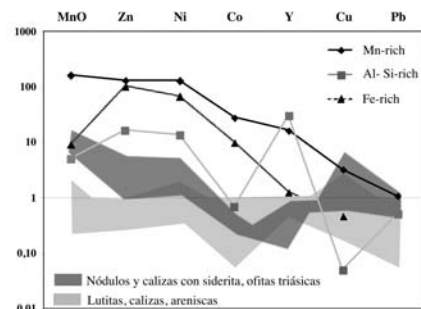


fig 3. Factores de enriquecimiento en metales en espeleotemas y rocas, calculados con el valor de la mediana, respecto a la lutitas (EF=1).

de Mn), sugiriendo movilidad muy alta para este elemento y para el Al (Fig. 1). Tradicionalmente se ha considerado que el Y se comporta como inmóvil en sistemas hidrotermales, pero en ambientes supergénicos (e.g. bauxitas) se desaconseja su uso para cálculos de balance de masas (Hill et al., 2000). El Y movilizado precipita posteriormente con los geles de Al-Si, probablemente debido a la alta capacidad de absorción de éstos.

En la Fig. 3 se indica que las rocas más ricas en Mn y otros metales son los nódulos de siderita y las ofitas que afloran en el cercano diapiro de Murgia. Sin embargo, por proximidad serían los nódulos de siderita y las calizas parcialmente reemplazadas por siderita las que mejor explicarían la fuente del Fe y Mn. Para el resto de metales, aunque en los nódulos alterados se observa un mayor contenido en Zn (mediana: 260 ppm, máx.:1712) y Ni (mediana: 69 ppm, máx.: 330), los contenidos en Co (7ppm) son bajos.

Dado que se han descrito enriquecimientos en Co y Ni en niveles de Mn en ambientes kársticos (White et al. 1985), los altos valores en Ni, Co e Y, quizás sean simplemente el resultado de la retención (absorción) selectiva de metales que realizan los geles de Mn-Fe-Al. La alteración supergénica de los sulfuros que impregnan las rocas sedimentarias donde encaja la cueva ha proporcionado la fuente de acidez y elementos necesarios para explicar la aparición de estalactitas de goethita y el hallazgo de jarosita. La circulación de aguas ricas en oxígeno, capaces de desplazar las condiciones desde pH neutros a ácidos, facilitó el transporte de los metales que aparecen tanto en los niveles manganesíferos (Zn, Ni, Co, Y), como en menor medida en los precipitados ricos en Al (Y, Zn, Ni).

La formación de una mineralogía tan compleja requiere que las aguas que entran en el karst, transporten metales lixiviados para que posteriormente precipiten-floquen con los cambios de pH y Eh. La repetición rítmica del proceso explicaría las alternancias de depósitos ricos en Mn-(Al) en condiciones neutras o ligeramente básicas, mientras que los precipitados ricos en Al coincidirían con períodos donde el pH se desplaza hacia valores más bajos. En estas últimas condiciones, la SiO₂(aq) reduce su solubilidad favoreciendo la formación de halloysita/alofana. Del mismo modo, el sulfato liberado por la piritita favorecería la formación de yeso, mientras que el Fe precipitaría mayormente como ferrihidrita.

muestra	Mayoritarios (%)										elementos traza (mg/kg)						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Co	Cu	Ni	Pb	Y	Zn	
Pátinas y niveles de color negro enriquecidos en Mn-Al: asb, gibb, qz, (ill, ±kaol, ±ca, ±gt), mat. amorf.																	
LZ29a	13,88	22,54	0,54	21,49	0,33	1,98	0,01	0,27	0,051	0,173	8620	2034	24814	8	1712	51373	
LZ30	32,23	16,89	2,67	15,85	0,97	2,75	0,05	0,62	0,184	0,165	6327	725	8894	43	338	14032	
LZ07a	26,48	24,70	0,17	7,83	0,33	3,06	0,01	0,09	0,023	0,024	1969	59	7314	2	1093	20002	
LZ47	23,00	15,67	21,32	5,38	0,97	1,42	0,06	0,57	0,230	0,568	1414	84	1045	297	198	922	
LZ08b	31,05	29,71	4,47	4,18	0,55	1,72	0,28	2,12	0,246	0,187	496	86	3901	86	693	4169	
LZ25	38,11	21,59	5,12	2,69	0,31	1,73	0,15	1,32	0,289	0,144	1536	529	2476	80	478	5785	
LZ39	22,40	30,04	0,81	2,69	0,27	7,75	0,08	0,35	0,074	1,265	1609	190	4886	1	456	6291	
LZ29b	36,60	28,88	5,64	1,62	0,37	1,15	0,18	2,36	0,261	0,205	888	332	2492	101	523	5885	
LZ46n	32,31	15,36	7,91	1,62	0,83	1,57	0,02	0,41	0,324	0,335	478	136	486	237	127	621	
LZ24	30,85	21,23	10,59	1,39	1,18	3,48	0,10	0,37	0,104	0,546	433	47	497	172	174	561	
LZ20	75,27	10,74	5,61	0,70	0,38	0,17	0,09	2,26	0,409	0,161	214	74	572	84	15	671	
LZ07b	17,99	11,69	3,73	0,23	0,12	35,07	0,03	1,47	0,180	0,075	86	13	1203	19	102	3109	
Niveles de color blanco enriquecidos en Al-Si: alof, hall, gib, (±sqz, ±ca, ±gt), mat. amorf.																	
LZ49e1	29,65	25,13	0,19	1,29	0,12	4,23	0,52	0,10	0,016	0,063	245	165	3046	60	1114	6741	
LZ46b	30,83	18,25	6,77	0,76	1,18	1,91	0,13	0,25	0,119	0,360	222	2	188	208	104	445	
LZ32	24,96	39,93	0,17	0,13	0,12	2,07	0,01	0,11	0,018	0,073	40	3	194	41	1182	1008	
LZ08c	32,38	27,39	0,23	0,04	0,20	3,14	0,23	0,12	0,014	0,175	4	0	46	32	718	327	
LZ49	30,95	26,35	0,01	0,00	0,23	2,16	0,09	0,05	0,001	0,045	1	0	2365	36	968	2352	
LZ12a	44,54	35,81	0,24	0,00	0,10	0,22	0,10	0,07	0,001	0,011	3	41	335	1	3	60	
Espeleotemas ricos en óxidos de Fe: gt, qz, (±ferrihidrita)																	
LZ13b	3,06	0,53	80,60	0,16	0,26	0,23	0,02	0,01	0,008	0,017	547	62	1271	6	0	2437	
LZ13a	4,02	0,33	79,11	0,10	0,27	0,34	0,01	0,00	0,006	0,027	280	18	1107	72	12	2425	
LZ14	5,32	3,10	76,33	0,24	0,15	0,06	0,03	0,03	0,019	0,040	349	22	1365	3	145	6682	
LZ23	6,34	0,06	72,92	0,14	0,30	0,17	0,01	0,11	0,031	0,019	162	8	1326	89	58	7269	
LZ50r	24,24	12,13	37,43	0,45	0,51	1,17	0,06	0,68	0,208	0,610	433	425	985	148	383	3836	

Fe expresado como Fe₂O₃. Mineralogía: entre paréntesis, minoritario; ±, anecdótico; alof: alofana, asb: asbolana, car: calcita, gib: gibbsite, gt: goethita, hall: halloysita, ill: illita-moscovita, kaol: caolinita, mat. amorf.: materia amorfa, qz: cuarzo.

Tabla 1. Composición química de depósitos de Mn, Al-Si y Fe de la Cueva de Lazalday (Zárate, Alava).

AGRADECIMIENTOS.

Al grupo espeleológico GEBNA. Análisis realizados en los Servicios SGIKER-UPV. Trabajo financiado con Ayuda del Gob. Vasco (Grupo Invest. IT-446-07).

REFERENCIAS.

Bazilevskaya, E.S. (2007): FeMn Deposits from Different Regions of the Atlantic. Doklady Earth Sci., 416-7, 1004-1008.
 Castellano, A. y Gonzalez, P. (2007): Últimos hallazgos en Lazalday. Karaitza, 15, 42-51.
 Hill, I.G., Worden, R.H. and Meighan, I.G., (2000): Geochemical evolution of a palaeolaterite: the interbasaltic formation, Northern Ireland. Chem. Geol. 166, 65-84.
 White, W.B; Scheetz, B.E.; Atkinson, S.D.; Ibberson, D.; y Chess, C.A. (1985): Mineralogy of Rohrer's Cave, Pennsylvania. The NSS Bulletin, 47-1: 17-27.