

Los depósitos de Mn-Al-Fe de la cueva de Lazalday (Zarate, Alava): composición química y mineralogía

Mn-Al-Fe deposits of Lazalday cave (Zarate, Alava): chemical composition and mineralogy

Iñaki Yusta, Amaia Castellano, Arantza Aranburu y Francisco Velasco

Departamento de Mineralogía y Petrología. Facultad de Ciencia y Tecnología. Universidad del País Vasco, apdo. 644. Bilbao 48080, España. i.yusta@ehu.es, maibak@yahoo.es, arantza.aranburu@ehu.es, francisco.velasco@ehu.es.

ABSTRACT

Lazalday Cave is a 4 km long karstic cave where Mn deposits occur as black thin coatings covering walls and cementing conglomerates, inside calcite speleothems, and also in the floor of many passages alternating with Al-Si white gels. Fe-rich deposits are found forming black stalactites and microgours. Asbolane, allophane, hydrated halloysite, goethite, ferrihydrite and X-ray amorphous phases compose respectively the Mn-Al and Fe deposits. High metal contents of 21.5% MnO, 5.1% Zn, 2.5% Ni, 0.9% Co, and 0.2% Cu were recorded in Mn-rich levels. Allophane and Fe deposits also trap heavy metals, but in lower proportions. The presence of abundant gypsum, hydrated halloysite and jarosite point out an acidic alteration from pyrite-bearing rocks. Potential metal source rocks are discussed

Key words: Cave Mn-Fe deposits, speleothems, mineralogy, metal enrichment.

Geogaceta, 47 (2009), 31-34
ISSN: 0213683X

Introducción

La cueva de Lazalday se sitúa en las estribaciones del Parque Natural de Gorbea, cerca de la población alavesa de Zarate (Fig.1). En esta cueva kárstica destaca la diversidad y composición química de los sedimentos y espeleotemas que contiene, principalmente la presencia de estalactitas de goethita y niveles sedimentarios laminados, oscuros y claros, ricos en metales (Mn, Zn, Ni, Co, Cu; Castellano y González, 2007). La aparición de pátinas de color negro en cuevas es relativamente frecuente, y en el caso de tratarse de Mn no sorprende dado su carácter ubícuo en medios superficiales, formando pátinas y dendritas. En cambio no es tan común el desarrollo de espeleotemas y niveles de Mn en cuevas en rocas carbonatadas (White *et al.*, 1985; Spilde *et al.*, 2005). En aquellos casos donde se aportan datos sobre enriquecimientos en metales, en buena parte de ellos aparecen dolomías e incluyen tanto carbonatos paleozoicos (White *et al.*, 1985; Martini *et al.* 1997; Bosak *et al.*, 2002; Spilde *et al.*, 2005) como triásicos (Onac, 1997; Gradzinski, 1995).

Este trabajo tiene como objetivo la caracterización de estos depósitos ricos en metales, describiendo su morfología,

mineralogía, composición química y la distribución en la cueva. Para investigar el origen de los metales se comparan estos datos con las rocas encajantes y suelos del entorno.

Marco geológico y geomorfológico

La cueva de Lazalday se desarrolla en materiales sedimentarios del Complejo Supraurgoniano (Albiense sup-Cenomaniense inf.). Aflora un conjunto litológico detrítico siliciclástico formado por depósitos deltaicos de lutitas y arenas, en los que se intercalan niveles

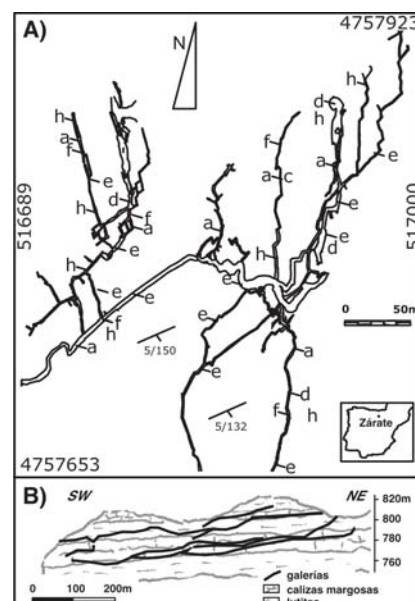
calcáreos atribuidos a facies de abandono o expansión de plataformas carbonatadas. De muro a techo se reconocen:

Areniscas: presentan tonalidades blancas y rojizas; son de grano grueso, contienen cuarzo, abundante mica blanca y cantidades menores de caolinita y feldespato.

Lutitas: dan acceso a la cavidad, contienen cuarzo, mica blanca, materia orgánica y ocasionalmente pirita. Interestratificados aparecen niveles de

Fig. 1.- A: Localización del sector NE de la Cueva de Lazalday (topografía: Grupo Espeleológico GEBNA). símbolos: a) depósitos de Mn-Al (espeleotemas, sedimentos bandeados, pátinas); d) nódulos y niveles ricos en oxi-hidróxidos de Fe; e) yeso; f) espeleotemas y sedimentos blancos con alofana/halloysita; h) espeleotemas de goethita. B: Corte geológico esquemático.

Fig. 1.- A: NE sector of the Lazalday Cave (topography: GEBNA Speleologic Group). symbols: a) Mn-Al deposits (espeleothems, banded sediments, coatings); d) Fe oxyhydroxide-rich nodules and levels; e) gypsum; f) white allophane/ halloysite in speleothems and sediments; h) goethite espeleothems. B: Schematic geological profile.



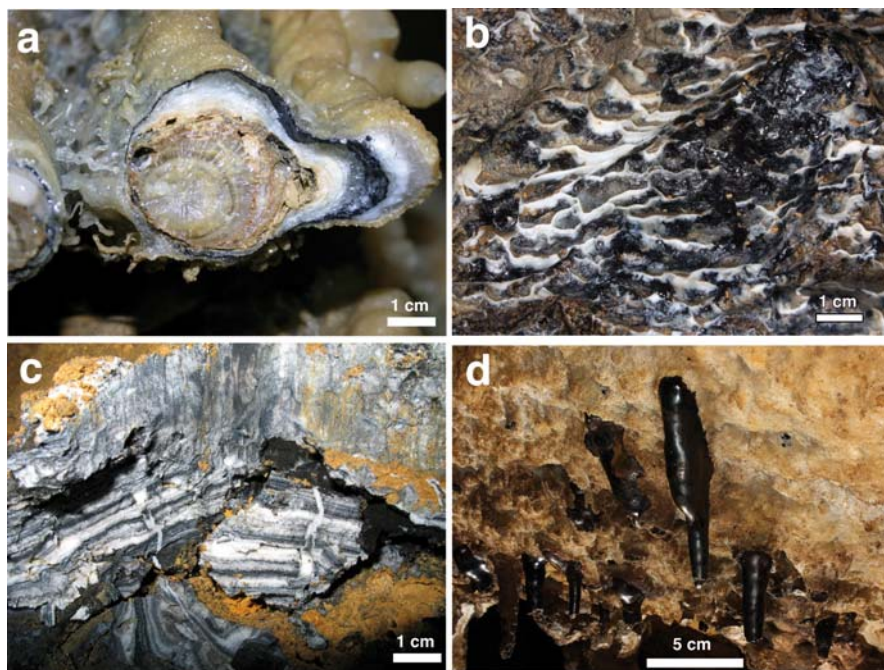


Fig. 2.- Aspectos de detalle de espeleotemas de Mn-Al y Fe de la Cueva de Lazalday (Zarate, Alava): A: seccion transversal de una estalactita de calcita con capas ricas en óxidos de Mn, geles de Al-Si (alofana o halloysita) y arcillas; B: microgours de alofana rellenos de óxidos de Mn; C: alternancia de niveles enriquecidos en alofana (blanco) y asbolana (negro) en sedimentos de lecho; D: estalactitas de goethita.

Fig. 2.- Mn- and Fe-rich speleothems of Lazalday Cave (Zarate, Alava): A: transverse section of calcite stalactite showing levels rich in Mn-oxides, Al-Si gels (allophane or halloysite) and clays; B: black Mn deposits filling allophane microgours; C: asbolane- and allophane-rich levels in cave bottom sediment; D: goethite stalactites.

arenisca, septarias de calcita y concreciones de siderita, a menudo alteradas a oxihidróxidos de Fe.

Calizas margosas: en bancos tabulares de potencia métrica, con abundantes fósiles (corales tabulares, rudistas, orbitolinas y bivalvos) embutidas en facies micríticas. Localmente aparecen sustituciones de siderita y/o ankerita por calcita. El residuo insoluble contiene cuarzo, illita y caolinita.

Los estratos forman una serie monoclin aligeramente buzante hacia el sur; si bien próximo a las fracturas principales se refleja la influencia del Diapiro de Murgia mediante variaciones de buzamiento, dirección, y formación de pliegues. El exterior no presenta morfologías exokársticas destacables a excepción de varias dolinas y son escasos los afloramientos rocosos debido a la densa vegetación.

Tabla I.- Composición química y mineralógica de depósitos endokársticos, rocas y suelos del entorno de la Cueva de Lazalday (Zarate, Alava).

Table I.- Chemical and mineralogical composition of endokarstic deposits, rocks and soils from Lazalday Cave and surroundings (Zarate, Alava).

Tipo de muestra, Mayoritarios (%)	elementos traza (mg/kg)															
	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	TiO2	P2O5	Co	Cu	Ni	Pb	Zn	S
Pátinas y niveles de color negro enriquecidos en Mn-Al (n=11): asb, gib, qz, (ill, \pmkaol, \pmca, \pmgt), mat. amorf.																
mdn.	31.05	21.59	4.47	2.688	0.37	1.98	0.08	0.62	0.184	0.173	888	136	2492	80	5785	376
min.	13.88	10.74	0.17	0.231	0.12	0.17	0.01	0.09	0.023	0.024	86	13	486	1	561	5
máx.	75.27	30.04	10.59	21.493	1.18	35.07	0.28	2.36	0.409	1.265	8620	2034	24814	237	51373	2681
Niveles de color blanco enriquecidos en Al-Si (n=6): alof, hall, gib, (\pmqz, \pmca, \pmgt), mat. amorf.																
mdn.	30.89	26.87	0.21	0.084	0.16	2.11	0.12	0.10	0.015	0.068	22	2	265	38	726	201
min.	24.96	18.25	0.01	0.000	0.10	0.22	0.01	0.05	0.001	0.011	1	0	46	1	60	5
máx.	44.54	39.93	6.77	1.286	1.18	4.23	0.52	0.25	0.119	0.360	245	165	3046	208	6741	1256
Espeleotemas ricos en OxFe (n=4): gt.																
mdn.	4.67	0.43	77.72	0.149	0.26	0.20	0.02	0.02	0.014	0.023	315	20	1298	39	4559	10
min.	3.06	0.06	72.92	0.098	0.15	0.06	0.01	0.00	0.006	0.017	162	8	1107	3	2425	7
máx.	6.34	3.10	80.60	0.241	0.30	0.34	0.03	0.11	0.031	0.040	547	62	1365	89	7269	19
Nódulos y concreciones alteradas ricos en OxFe (n=16): gt, qz, (\pmhem, \pmill, \pmlep)																
mdn.	23.89	5.07	57.19	0.247	0.55	0.01	0.11	0.95	0.311	0.103	7	40	69	102	260	160
min.	11.46	1.66	21.99	0.027	0.27	0.00	0.02	0.50	0.187	0.045	1	7	2	0	53	14
máx.	49.65	16.17	73.12	0.556	1.48	0.18	0.54	3.29	0.747	0.264	85	341	330	162	1712	4087
Nódulos y calizas con siderita (n=7): sid, qz, ca, (ill, \pmkaol, \pmank, \pmgt)																
mdn.	30.86	6.65	16.01	0.108	2.10	20.91	0.17	0.97	0.395	0.117	7	26	25	33	47	1554
min.	9.28	2.99	11.12	0.031	0.26	7.11	0.01	0.62	0.121	0.061	3	1	11	0	19	100
máx.	42.16	11.57	38.71	0.237	3.56	34.61	0.46	1.82	0.536	0.376	31	181	77	56	68	3197
Calizas, septarias de calcita (n=8): ca, qz, (\pmill, \pmkaol, \pmdo, \pmpy)																
mdn.	16.37	3.86	2.18	0.033	0.93	40.24	0.02	0.67	0.174	0.066	19	8	7	5	13	1661
min.	0.53	1.38	1.15	0.004	0.13	21.12	0.00	0.01	0.020	0.030	3	2	1	0	4	74
máx.	46.36	11.30	3.28	0.115	1.82	54.83	0.19	1.52	0.576	0.119	31	151	14	31	71	5880
Areniscas (n=4): qz, (ill, kao)																
mdn.	88.97	5.91	2.13	0.004	0.20	0.00	0.05	0.79	0.592	0.074	17	58	38	70	41	29
min.	85.03	5.43	1.73	0.000	0.15	0.00	0.03	0.61	0.117	0.036	6	0	5	40	19	1
máx.	91.18	7.26	2.50	0.044	0.23	0.08	0.08	2.08	0.904	0.094	23	96	574	83	91	71
Lutitas (n=6): qz, ill, (\pmca, kao, \pmpy, \pmyeso)																
mdn.	67.57	18.14	3.21	0.017	0.47	0.18	0.58	3.82	0.878	0.095	32	42	19	75	44	386
min.	61.71	13.26	0.98	0.000	0.45	0.00	0.31	3.15	0.843	0.072	8	2	5	12	5	30
máx.	74.03	20.66	4.63	0.033	0.73	2.43	0.95	4.10	0.939	0.118	60	84	67	98	129	11100
Suelos (n=7): qz, ill, (kao)																
mdn.	70.52	11.15	4.55	0.014	0.41	0.34	0.31	2.36	1.000	0.098	2	115	9	41	45	43
min.	59.88	9.81	3.18	0.004	0.28	0.13	0.14	1.68	0.841	0.069	1	30	5	5	27	10
máx.	74.69	14.56	5.84	0.103	0.47	0.49	0.46	2.71	1.058	0.175	10	265	23	140	88	274
Ofitas triásicas (n=2): cpx, fd, clo.																
mdn.	51.22	15.56	10.56	0.197	7.76	4.54	2.86	3.98	1.034	0.120	16	274	92	114	122	88
Zaof1	51.51	15.04	10.13	0.209	7.63	4.62	2.28	4.94	1.088	0.121	18	229	89	125	139	5
Zaof2	50.93	16.09	10.99	0.184	7.90	4.45	3.45	3.01	0.979	0.119	15	318	94	103	105	170

mdn: mediana; min: mínimo; máx: máximo; n: número de muestras; Fe expresado como Fe2O3. Mineralogía: entre paréntesis, minoritario; \pm , anecdótico; alof: alofana, ank: ankerita, asb: asbolana, ca: calcita, clo: clorita, cpx: clinopiroxeno, do: dolomita, fd: feldespatos, gib: gibbsite, gt: goethita, hall: halloysita, hem: hematites, ill: illita-moscovita, kao: kaolinita, lep: lepidocrocita, mat. amorf.: materia amorfa, py: pirita, qz: cuarzo, sid: siderita.

Las red de galerías (Fig. 1) se desarrolla a favor de la estratificación y fracturación generales (N-S, N55E, N120E y N165E). Las galerías N55E, (4m ancho x 7m de alto), actualmente están inactivas y contrastan con las activas, de dirección N-S, que son de reducidas dimensiones (0.6m x 0.7m).

Materiales y métodos

En las galerías de Lazalday podemos encontrar una amplia variedad de depósitos endokársticos, tanto detríticos (la mayoría alóctonos: rellenos de arenas y conglomerados fluviales) como químicos que abarca desde los más comunes de calcita y/o aragonito a otros que destacan por su color rojizo a negro (Fig. 2).

Los espeleotemas recogidos comprenden estalactitas, gours, coladas, flores de yeso, cristales fibrosos, «frostwork» y banderas. Los espeleotemas más atípicos consisten en pátinas (<1 mm) de color negro sobre cualquier superficie (Fig. 2A, B), precipitados laminares alternantes (Fig. 2C), o incluidos dentro de las formaciones de estalactitas (Fig. 2A). Estos depósitos se presentan como agregados tipo gel, de polvo ultrafino o compactos con grietas de retracción.

Con el fin de valorar el origen de los metales precipitados, se han analizado 50

muestras de rocas (calizas, areniscas, lutitas, ofitas, concreciones de siderita en distintos estadios de alteración) y suelos del entorno de la cueva. La mineralogía y composición química de las muestras se ha determinado por difracción y fluorescencia de rayos X (XRD, XRF).

Resultados y discusión

Depósitos ricos en Fe

Destacan las estalactitas de color negro brillante de hasta 30 cm de largo (Fig. 2D), y en menor medida microgours de goethita (Tabla I). De forma anecdótica se ha detectado ferrihidrita transformándose a goethita de baja cristalinidad en sedimentos tipo gel de color naranja, alternantes con capas de color blanco y gris, similares a los de la Fig. 2C. Estos depósitos concentran además metales (0,73% Zn, 0,14% Ni, 0,05% Co, valores máximos analizados, Tabla I), pero no superan el 0,25% en MnO. No es común en estos espeleotemas que coincida el depósito simultáneo de sedimentos ricos en Fe y en Mn.

Depósitos ricos en Mn-Al

En el lecho de la cueva se exponen depósitos laminares alternantes (Fig. 2C) en los que las capas de color oscuro son siempre ricas en Mn mientras que las claras son muy ricas en Al. En ocasiones, los depósitos oscuros aparecen (i) como niveles homogéneos de hasta 0,5 mm de espesor en el interior de algunas estalactitas (hasta 3 generaciones), (ii) como depósitos terrosos en huecos de sedimentos terrígenos de cuarzo, (iii) formando pátinas que cubren cualquier superficie, o (iv) como pequeñas partículas de color oscuro que tiñen la superficie de espeleotemas, rocas y sedimentos sin llegar a formar capas continuas. Por difracción se comprueba que están compuestos por oxi-hidróxidos de Mn de baja cristalinidad, del tipo asbolana (Fig. 3), asociados a alofana o halloysita (niveles blancos), y con impurezas de cuarzo, calcita y arcillas según el punto de muestreo (Tabla I). También aparece todorokita, si bien su identificación por XRD es dudosa por solapamiento con otras fases.

Todos los niveles y pátinas de Mn (mediana: 2,69% MnO, máx.: 21,49%) concentran metales, alcanzando valores máximos en Zn de 5% y Ni de 2,5% (Tabla I). El orden de enriquecimiento es similar al observado en los espeleotemas de goethita (Zn>Ni>Co>Cu). El factor de enriquecimiento en Mn, Zn, Ni y Co respecto de la lutita media muestreada es de

2-3 órdenes de magnitud, siendo el Cu y Pb los menos enriquecidos.

Depósitos blancos ricos en Al-Si

Aparecen en láminas (< 1 mm, Fig 2C) y en capas concéntricas en el interior de estalactitas alternando con óxidos de Mn, formando gours en las paredes de la cavidad, o bien cementando conglomerados

situados a 1m de altura del lecho actual. En estos productos se ha identificado alofana utilizando las dos amplias bandas de difracción a 3,3 y 2,25 Å y la relación molar SiO₂/Al₂O₃ entre 1-2 (Fig 3, Tabla II). En el interior de estalactitas también aparece halloysita hidratada y halloysita. Algunos picos de escasa intensidad son compatibles con la presencia de

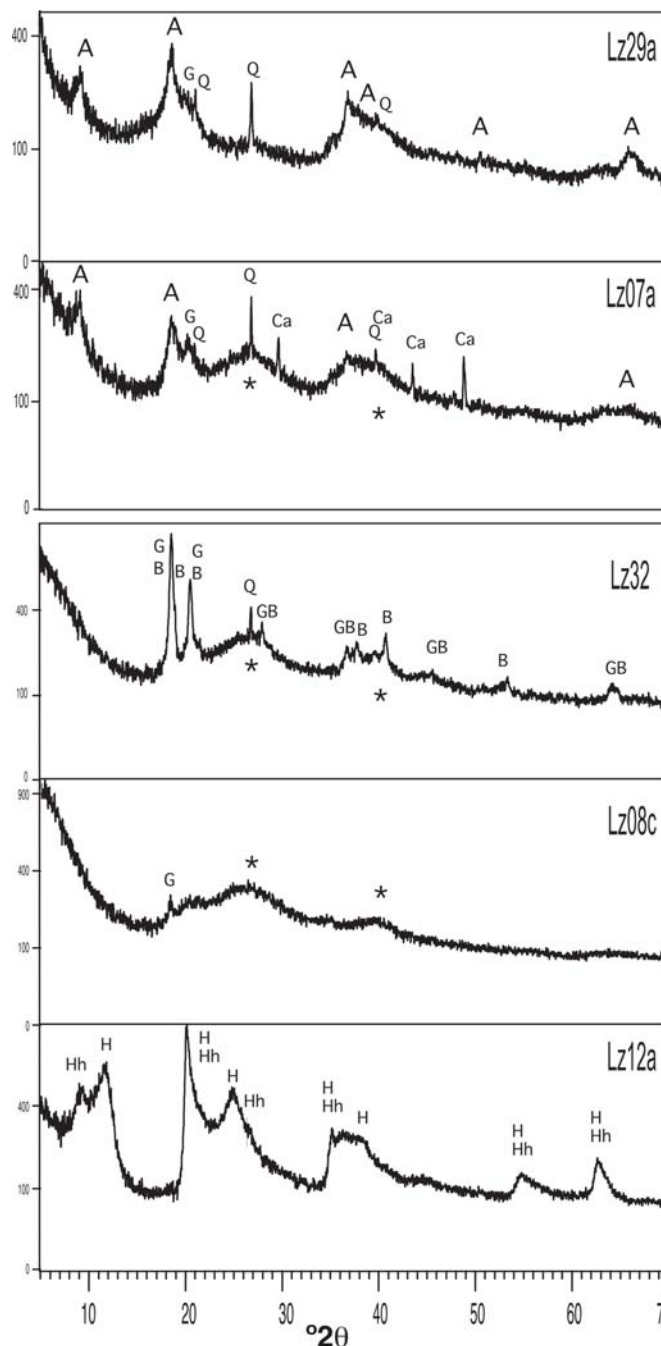


Fig. 3.- Diagramas de DRX de precipitados de color negro (29a y 7a) y blanco (32, 8c y 12a), con indicación de los picos principales de asbolana (A), alofana (*), gibbsita (G), bayerita (B), cuarzo (Q), calcita (Ca), halloysita hidratada (Hh) y halloysita 7Å (H).

Fig. 3.- XRD diagrams of black (29a y 7a) and white (32, 8c and 12a) deposits showing major peaks of asbolane (A), allophane (*), gibbsite (G), bayerite (B), quartz (Q), calcite (Ca), hydrated halloysite (Hh) and halloysite 7Å (H).

Muestra	MnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Zn	Ni	Co	Cu
LZ29a	21,493	22,54	13,88	0,54	1,98	51373	24814	8620	2034
LZ07a	7,832	24,70	26,48	0,17	3,06	20002	7314	1969	59
LZ32	0,132	39,93	24,96	0,17	2,07	1008	194	40	3
LZ08c	0,035	27,39	32,38	0,23	3,14	327	46	4	0
LZ12a	0,000	35,81	44,54	0,24	0,22	60	335	3	41

Tabla. II.- Composición química de precipitados de color negro (29a y 7a) y blanco (32, 8c y 12a).

Table II.- Chemical composition of black (29a, 7a) and white (32, 8c,12a) deposits.

gibbsita que precipita en condiciones ácidas, y con bayerita que se habría formado por envejecimiento de los geles de alofana.

Aunque en los niveles blancos el enriquecimiento en metales no es tan notable como en los geles de Mn y Fe, hay muestras puras con valores altos en Ni y Zn (0,23%). Estos datos concuerdan con la capacidad de absorción de metales observada, tanto en ambientes kársticos como en precipitados del drenaje ácido de mina, en geles ricos en alofana y Al(OH)₃ (hasta 0,18% Zn y 0,05% Co, White *et al.*, 1985; Furrer *et al.*, 2002, y en óxidos de Mn (hasta 0,45% Ni y 0,08% Co, Onac *et al.*, 1997; hasta 3,1% Ni, Bosak *et al.*, 2002; 1,6% Co y 1,5% Ni, Zn, White *et al.*, 1985).

Otros minerales neoformados

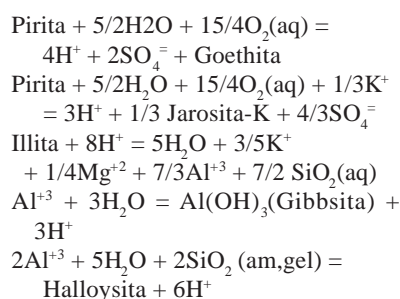
Además de la calcita (y aragonito), está ampliamente distribuido el yeso, formando agregados coraloides, flores, y en agregados de cristales de hasta 50 mm en el interior de arenas fluviales. También se ha formado halloysita y jarosita en las zonas secas de la cueva donde afloran las lutitas ricas en materia orgánica y piritita.

Origen de los metales y condiciones de formación

Los datos de la Tabla I indican que las rocas más ricas en Mn y otros metales son los nódulos de siderita y las ofitas triásicas que afloran en el cercano diapiro de Murgía. Por su carácter proximal serían los nódulos de siderita y las calizas parcialmente reemplazadas por siderita las que mejor explicarían la fuente del Fe y Mn encontrados en los sedimentos de la cueva. De todas formas, estas rocas no muestran valores especialmente enriquecidos en otros metales respecto al de las areniscas, lutitas o suelos del entorno. Ahora bien, estos nódulos alterados sí tienen mayor contenido en algunos metales (260 ppm Zn, 69 ppm Ni), pero en cambio inferior en Co (7 ppm). Los altos valores en Ni y otros metales podrían explicarse por la cercanía de indicios de

mineralizaciones Fe-Zn-Pb asociadas a fracturas alrededor del diapiro. No obstante, es bien conocido que se han medido valores altos en Co y Ni en niveles de Mn en cuevas kársticas sin que en estas localidades se conozca la presencia de rocas ígneas cercanas (White *et al.*, 1985). Quizás, el enriquecimiento en Ni y Co sea simplemente el resultado de la retención (absorción) selectiva de metales que eficazmente realizan los geles de Mn-Fe. En cualquier caso, en los ejemplos bibliográficos recopilados son frecuentes los enriquecimientos en Mn y Fe en los ambientes kársticos que aparecen dentro de formaciones donde se han dado dolomitizaciones o/y reemplazamientos que incorporan metales base (Fe, Zn, Pb). Aunque en Lazalday no afloran dolomías, sí son frecuentes los niveles y nódulos ricos en siderita y las lutitas con piritita.

En Lazalday, la alteración supergénica de los sulfuros que impregnan las rocas sedimentarias donde encaja la cueva (lutitas y nódulos de siderita±pirita±materia orgánica) ha sido obviamente la fuente de acidez, capaz de generar el drenaje ácido que se observa a escala local. Esto explica la aparición de estalactitas de goethita y el hallazgo errático de jarosita-K en la intersección de las fracturas por donde circularon los fluidos y la caverna. La acción de los fluidos ácidos sobre los minerales de la roca de caja, fácilmente puede generar los minerales que se han descrito y que se resumen en las ecuaciones siguientes:



Claramente, estas reacciones se producen en ambientes circulados por aguas ricas en oxígeno, capaces de desplazar las condiciones desde pH neutros a extremadamente ácidos. Estas condiciones habrían facilitado el transporte de los metales que aparecen tanto en los niveles de Mn (Zn, Ni, Co), como en menor medida en los precipitados ricos en Al (Zn, Ni).

Para explicar la alternancia de niveles ricos en Mn y en Al se pueden proponer varios mecanismos: sobresaturación, variaciones en el pH, Eh, temperatura, etc, posiblemente conectados con cambios en la climatología (e.g., alternancia de perio-

dos húmedos y secos). En cualquier caso, la formación de una mineralogía tan compleja como la observada requiere que las aguas que entran en el karst a través de fracturas, transporten metales lixiviados del suelo/rocas para que, posteriormente, precipiten-floculen ante cambios en las condiciones ambientales. De esta manera, la repetición rítmica del proceso explicaría las alternancias de depósitos de Mn-(Al) en condiciones neutras o ligeramente básicas, mientras que los precipitados ricos en Al (de color blanco) coincidirían con periodos donde el pH se desplaza hacia valores más bajos. En estas últimas condiciones, además de ser más estables los precursores de los hidróxidos de aluminio, la SiO₂(aq) reduce su solubilidad favoreciendo la formación de halloysita y alofana. Del mismo modo, el sulfato liberado por la piritita favorecería la formación de yeso en la cueva, mientras que el Fe precipitaría como ferrihidrita en techo y paredes directamente conectadas a las fracturas. Finalmente, estos oxihidróxidos de hierro se transformarían posteriormente a goethita por un fenómeno de envejecimiento (aging).

Agradecimientos

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

Referencias

- Bosak, P., Bella, P., Cilek, V., Ford, D., Hercman, H., Kadlec, J., Osborne, A. y Pruner, P. (2002). *Geologica Carpathica*, 53(6), 399-410.
- Castellano, A. y González, P. (2007). *Karaitza*, 15, 42-51.
- Furrer, G., Phillips, B.L., Ulrich, K.U., Pöthig, R. y Casey, W.H. (2002). *Science*, 297, 2245-2247.
- Gradzinski, M., Banas, M. y Uchman, A. (1995). *Annales Societatis Poloniae Geologorum*, 65, 19-27.
- Martini, J.E. Wipplinger, P. y Moen, H. (1997). En: *Cave Minerals* (C. Hill y P. Forti Eds), 336-339.
- Onac, B.P., Pedersen, R.B., y Tysseland, M. (1997). *Journal of Caves and Karst Studies*, 59(3), 128-131.
- Spilde, M.A., Northup, D.E., Boston, P.J., Schelble, R.T., Dano, K.E., Crossey, L.J. y Dahm, C.N. (2005). *Geomicrobiology Journal*, 22, 99-116.
- White, W.B.; Scheetz, B.E.; Atkinson, S.D.; Ibberson, D. y Chess, C.A. (1985). *The NSS Bulletin*, 47-1, 17-27.