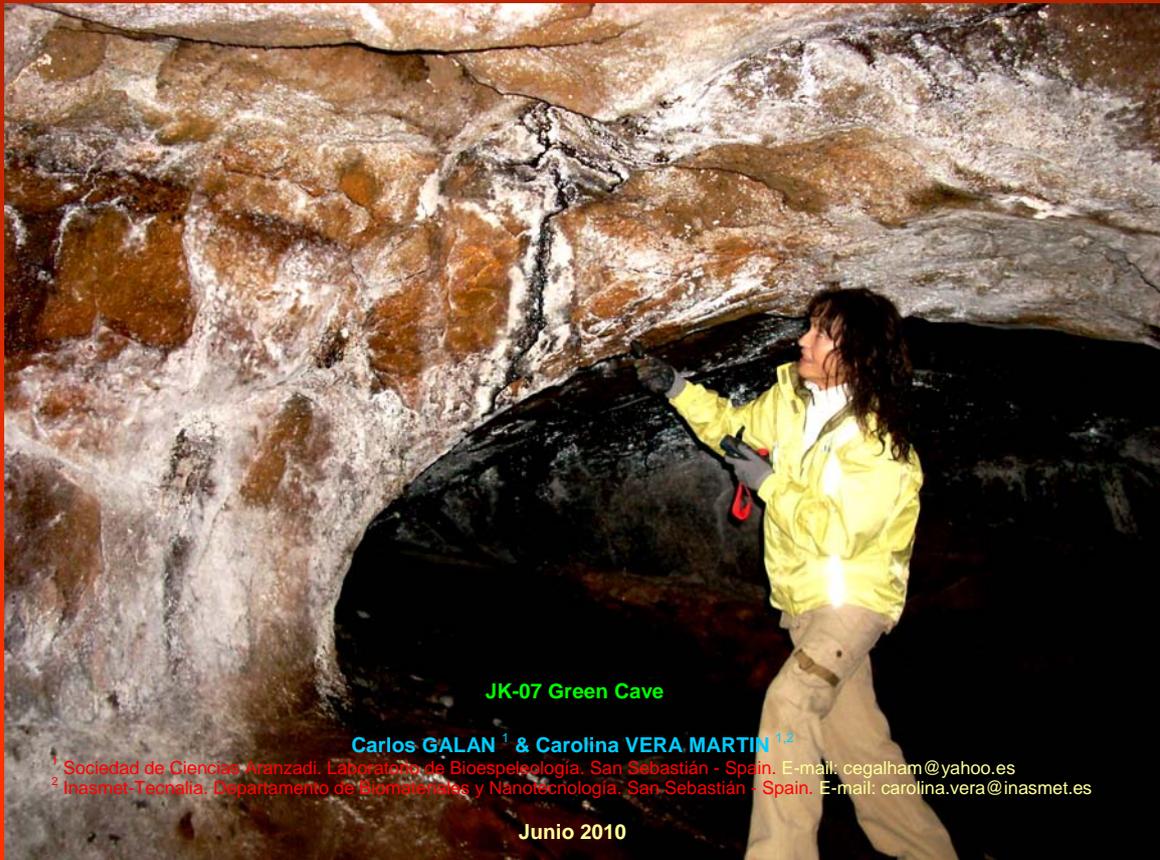


ESPELEOTEMAS DE MAGNETITA, HEMATITA, YESO, ÓPALO-A, Y OTROS MINERALES SECUNDARIOS EN UNA CUEVA DEL PSEUDOKARST DE JAIZKIBEL: CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA RAMAN, DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) Y ESPECTROMETRÍA POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA (EDS).

Speleothems of magnetite, hematite, gypsum, opal-A, and other secondary minerals in a cave of the Jaizkibel pseudokarst: Characterization by Raman spectroscopy, x-ray diffraction (DRX), and Energy Dispersion Spectrometry (EDS).



JK-07 Green Cave

Carlos GALAN¹ & Carolina VERA MARTIN^{1,2}

¹ Sociedad de Ciencias Aranzadi, Laboratorio de Bioespeleología, San Sebastián - Spain. E-mail: cegalham@yahoo.es

² Inasmet-Teonalia, Departamento de Biomateriales y Nanotecnología, San Sebastián - Spain. E-mail: carolina.vera@inasmet.es

Junio 2010

ESPELEOTEMAS DE MAGNETITA, HEMATITA, YESO, ÓPALO-A, Y OTROS MINERALES SECUNDARIOS EN UNA CUEVA DEL PSEUDOKARST DE JAIZKIBEL: CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPÍA RAMAN, DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) Y ESPECTROMETRÍA POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA (EDS).

Speleothems of magnetite, hematite, gypsum, opal-A, and other secondary minerals in a cave of the Jaizkibel pseudokarst: Characterization by Raman spectroscopy, x-ray diffraction (DRX), and Energy Dispersion Spectrometry (EDS).

Carlos GALAN¹ & Carolina VERA MARTIN^{1,2}

¹ Sociedad de Ciencias Aranzadi. Laboratorio de Bioespeleología. Alto de Zorroaga. E-20014 San Sebastián - Spain. E-mail: cegalham@yahoo.es

² Inasmet-Tecnalia. Departamento de Biomateriales y Nanotecnología. Paseo Mikeletegi 2, Parque Tecnológico. E-20009 San Sebastián - Spain. E-mail: carolina.vera@inasmet.es

Junio 2010.

RESUMEN

Se describen espeleotemas halladas en una cueva hidrológicamente activa formada en arenisca carbonática de la Formación Jaizkibel (de edad Eoceno). Se tomaron muestras y la composición química fue analizada por espectroscopía Raman, difracción de rayos X (DRX) y espectrometría por dispersión de energía (EDS). Las espeleotemas están formadas mayoritariamente por magnetita, hematita, yeso, y ópalo-A. En forma minoritaria contienen otros elementos, tales como: bario, calcio, aluminio, titanio y magnesio.

Los resultados muestran que la disolución de la roca, además de afectar al cemento carbonático, involucra la disolución parcial de los granos de cuarzo y de otros minerales minoritarios, los cuales contienen aluminio, hierro, titanio y otros elementos. La disolución de la arenisca es un proceso multicomponente en su química y mineralogía. Esto puede explicar la formación de patrones de precipitación por mecanismos de disipación de energía propios de sistemas complejos.

Palabras clave: Espeleología física, pseudokarst, cuevas, arenisca, espeleotemas, mineralogía, espectroscopía Raman, sistemas complejos.

ABSTRACT

Speleothems found in a hydrologically active cave in carbonatic sandstone of the Jaizkibel Formation (of Eocene age) are described. We took samples and analyzed their chemical composition by Raman spectroscopy, x-ray diffraction (DRX), and Energy Dispersion Spectrometry (EDS). The speleothems are mainly formed by magnetite, hematite, gypsum, and opal-A. They scarcely content other elements, such as barium, calcium, aluminum, titanium, and magnesium.

The results reveal that, apart from affecting the carbonatic cement, the rock dissolution also involves the partial dissolution of quartz grains and other scarce minerals, with aluminum, iron, titanium and other elements. The dissolution of sandstone is a multicomponent process in its chemistry and mineralogy. This matter may explain the formation of precipitation patterns by mean of energy dissipation mechanisms typical of complex systems.

Key words: Physical Speleology, pseudokarst, caves, sandstone, speleothems, mineralogy, Raman spectroscopy, complex systems.

INTRODUCCION

El pseudokarst de Jaizkibel posee gran número de cavidades y muchas de ellas albergan notables geofomas, como delicadas estructuras en panal de abejas, boxworks, formas cordadas, anillos de Liesegang, bandas de Moebius, etc. (Galán, 2010; Galán & Nieto, 2010; Galán et al, 2009a). La mayoría de estas cuevas no poseen espeleotemas y son de atmósfera relativamente seca. El progreso del proceso de arenización (Urbani, 1986) sobre las superficies de roca de sus paredes y bóvedas probablemente dificulta o impide la formación de espeleotemas, tan frecuentes en el karst clásico. Pero algunas cavidades en la arenisca de Jaizkibel se apartan de esta condición general, son hidrológicamente activas, de atmósfera húmeda, y poseen singulares espeleotemas.

Una de ellas es Green Cave (JK-07), cavidad de 85 m de desarrollo, descrita en un trabajo previo (Galán & Vera Martín, 2010). En dicho trabajo, además de describir la cavidad y su contexto geológico, fueron analizadas tres muestras de espeleotemas blancas que forman extensos recubrimientos en la galería del río (Figura 1). Estas resultaron estar compuestas mayoritariamente por cuarzo, silicatos de aluminio y silicatos de hierro, conteniendo también pequeñas cantidades de yeso (Figura 2). Pero en la sala central de la cueva y en una galería lateral superior, existen muchas otras espeleotemas, de distintos colores y formas. Predominan las que forman films de colores negros y ocre, pero hay también recubrimientos cristalinos blancos, flujos de soluciones coloidales negras, formas cristalinas blanco-translucidas arborescentes, recubrimientos arcillosos anaranjados con formas tubulares cristalinas negras en su superficie, y otras ocurrencias de espeleotemas inusuales de extraño aspecto (Figuras 3 y 4). A partir de cuatro muestras tomadas en la cavidad, de las espeleotemas más representativas, se estudia en este trabajo su composición química y mineralógica.

Los minerales secundarios que forman las espeleotemas proceden de la disolución, reactividad química y precipitación de componentes minerales presentes en la roca-caja. Además de conocer su composición, el mayor interés que presenta el estudio consiste en que suministra valiosa información para entender el funcionamiento hidrogeológico del sistema, cómo ocurre su karstificación y la génesis de cavidades, espeleotemas y geofomas.

Particularmente, la comprensión de los procesos geoquímicos que tienen lugar en el interior del acuífero, puede permitir elucidar cómo ocurre la formación de patrones poligonales y bandeados rítmicos de coloración, tan frecuentes entre las geofomas del pseudokarst de Jaizkibel, pero que son desconocidas para el karst clásico en caliza y para el karst en cuarcita.

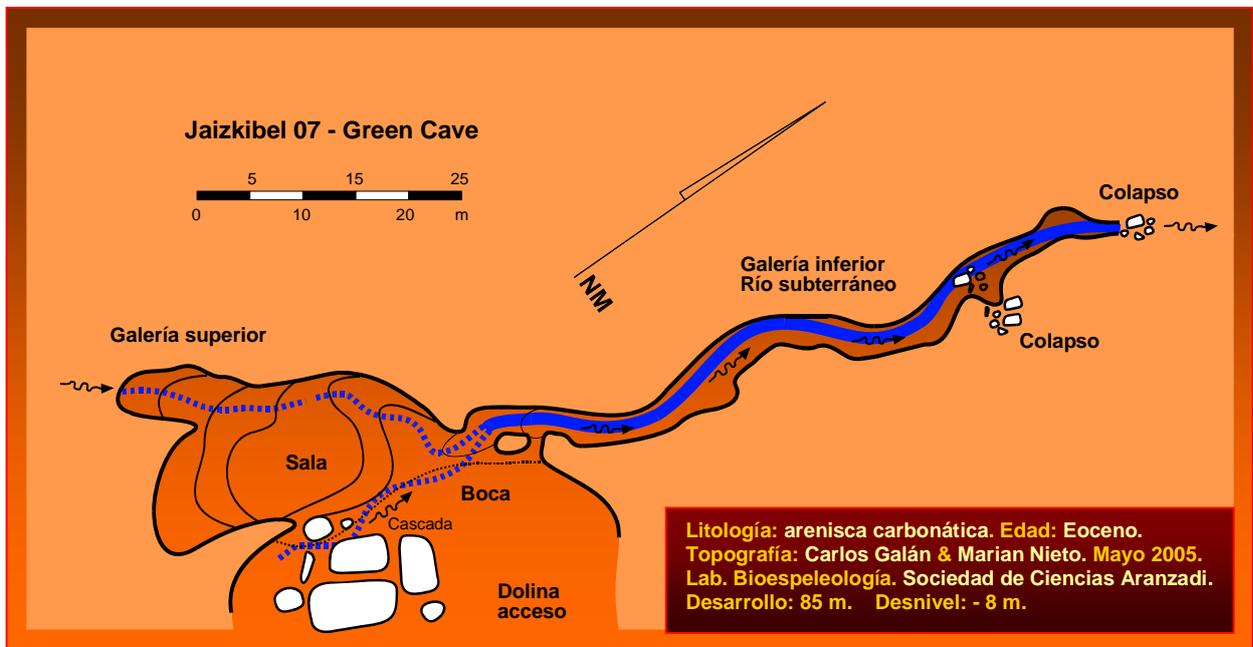


Figura 1. Plano simplificado de la cavidad, en planta.

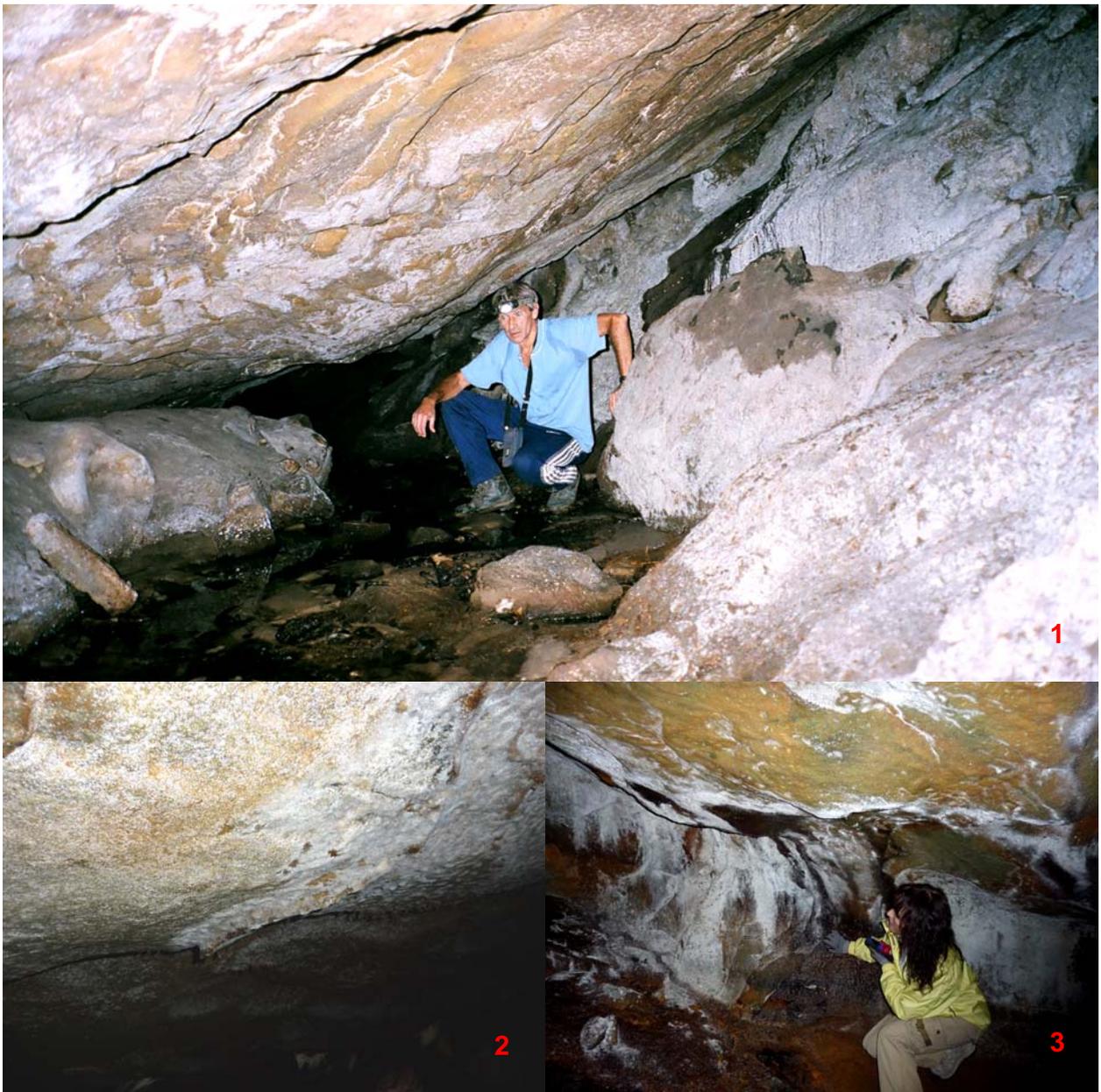


Figura 2. Recubrimientos de espeleotemas blancas compuestas por materiales amorfos con Al y Fe, cuarzo, silicatos de aluminio y de hierro. Predominan en la galería del río (1), pero se extienden también a la sala de entrada (2) y resto de la cavidad (3).

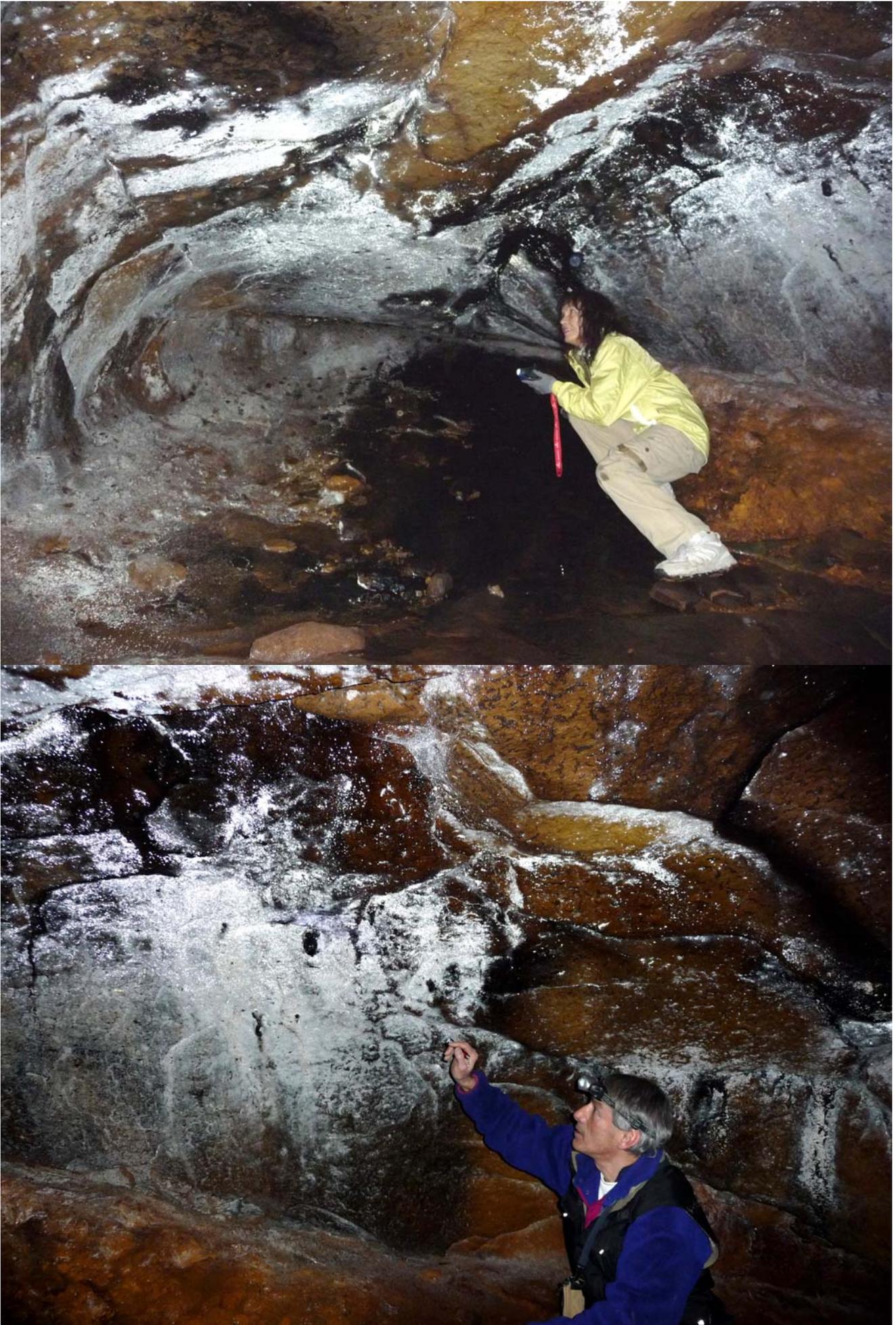


Figura 3. Diversidad de espeleotemas de contrastantes coloridos en la galería superior de Jaizkibel 07 - Green cave.

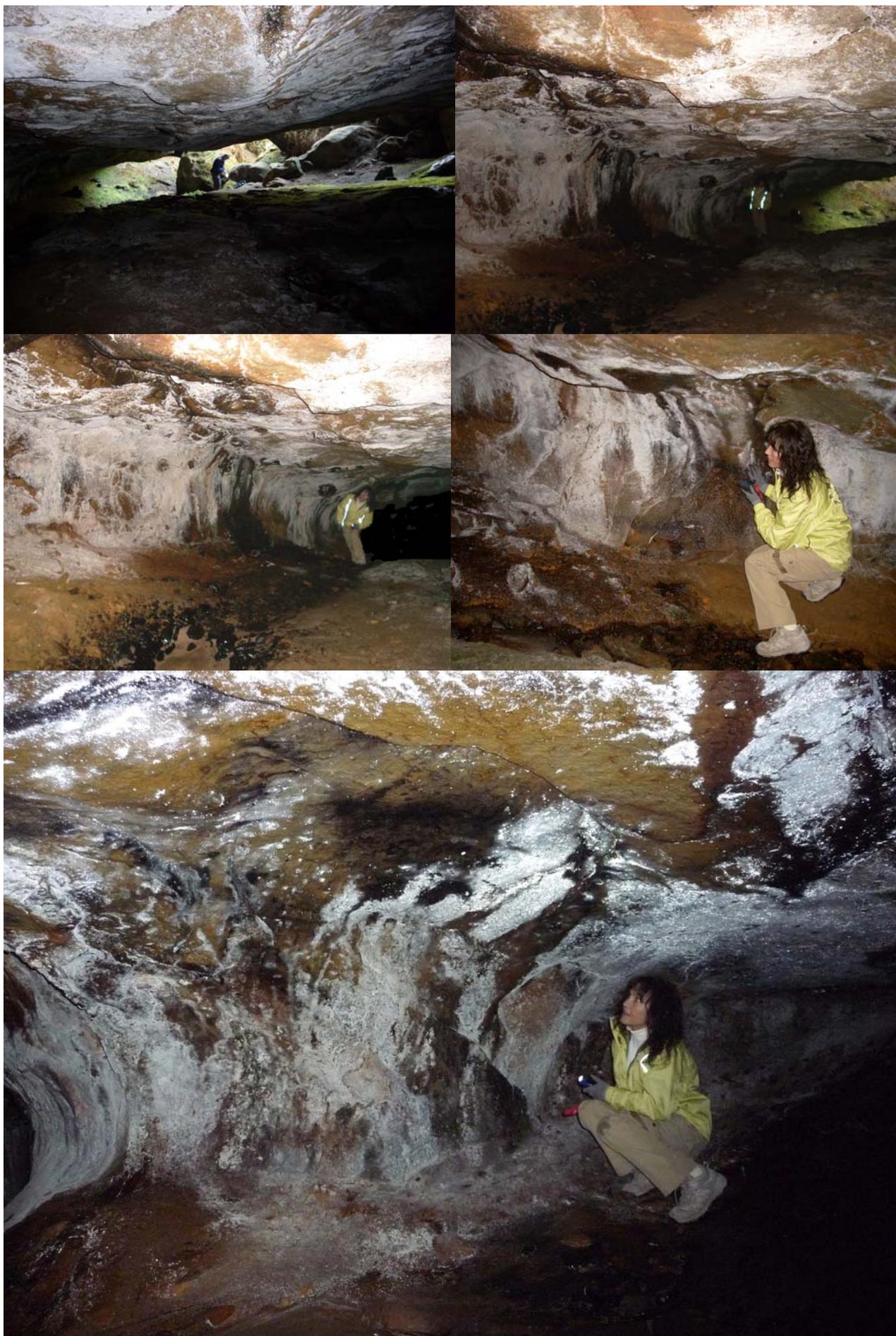


Figura 4. Desde la sala de entrada la cavidad presenta una gran cantidad de espeleotemas, sobre todo en forma de delgados films de contrastantes colores. Su diversidad se incrementa sobre las paredes internas y en la galería superior.

MATERIAL Y METODOS

La cavidad fue explorada y topografiada previamente, en 2005. Los muestreos de espeleotemas, al igual que los de un trabajo previo (Galán & Vera Martin, 2010), fueron efectuados el 14 de marzo de 2010 por: Carlos Galán, Marian Nieto y José Mari Beobide (Laboratorio de Bioespeleología, Sociedad de Ciencias Aranzadi).

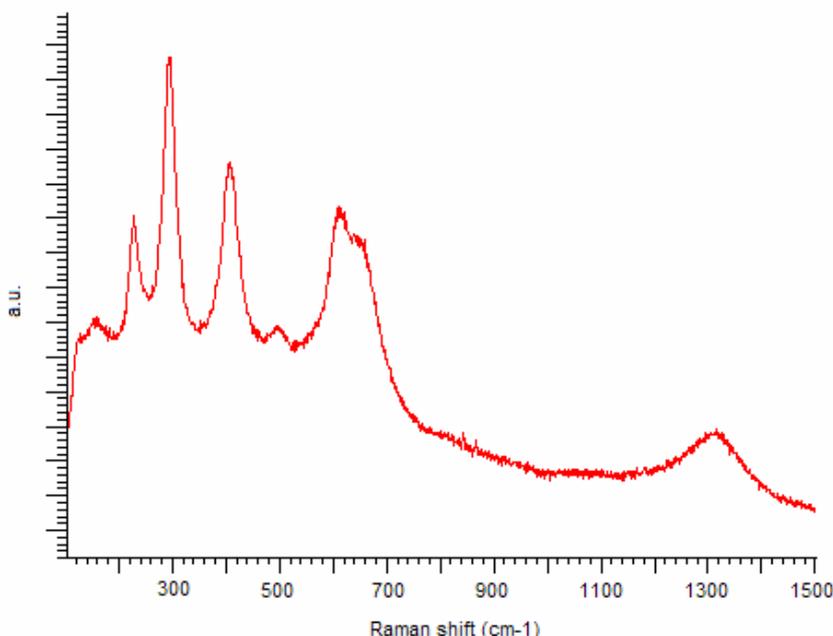
Con el fin de determinar la composición de las diferentes muestras se utilizaron técnicas espectroscópicas como Difracción de rayos X (DRX), espectroscopía Raman y espectrometría por dispersión de energía (EDS). Pevio al análisis se eliminó la humedad de las muestras mediante un desecador a temperatura ambiente durante 3 semanas aproximadamente. Las muestras fueron analizadas en el Centro de Caracterización Superficial del Departamento de Biomateriales y Nanotecnología de Inasmet-Tecnalia, en San Sebastián (País Vasco).

En los análisis se contó con la colaboración de José Carlos García Alonso (Dpto. Tecnológico - Tecnologías de Fundición No Férrica) y Adrián Intxaurrendieta Aizpurua (Dpto. Tecnológico - Caracterización de Materiales y sus Procesos), de Inasmet-Tecnalia, institución a la que agradecemos su continuada ayuda. Un amplio comentario comprensivo sobre las técnicas Raman y EDS puede consultarse en: Galán et al (2009b).

En Galán & Vera Martin (2010) se presentó una descripción general de la cavidad (Jaizkibel 07 - Green Cave) y su contexto geológico, y una caracterización de las espeleotemas blancas muestreadas en la Galería del Río (Muestras 1 á 3 - Río), por lo que no repetiremos dichos datos aquí. El presente trabajo incluye el análisis de cuatro muestras (Muestras 4 á 7) de espeleotemas de la misma cavidad, pero de otras características y coloraciones.

RESULTADOS ANALITICOS POR ESPECTROSCOPIA RAMAN, DRX y EDS.

MUESTRAS 4 y 5 - GALERIA SUPERIOR. Las muestras corresponden a películas negras que recubren extensas superficies sobre bóvedas y paredes (Figura 5). También forman pequeñas estalactitas (1-2 cm) de consistencia arcillosa blanda, enteramente negras y con brillo metálico en su superficie. Vistas al microscopio las muestras son agregados microcristalinos negros y blancos.



En el espectro Raman se observan picos característicos de la hematita (Fe_2O_3) a 220, 300, 410, 610 y 1300 cm^{-1} . A 700 cm^{-1} se observan el pico característico de la magnetita (Fe_3O_4).

Este último mineral es un óxido de hierro II-III, habitualmente denominado óxido ferroso-férrico, de fórmula química general Fe_3O_4 . Es un mineral ferromagnético, miembro del grupo del espinel. Su fórmula puede también ser escrita como $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, en la cual una parte es wüstita (FeO) y otra parte hematita (Fe_2O_3). Esto hace referencia a diferentes estados de oxidación del hierro en su estructura. Su color es negro a grisáceo, con brillo metálico, y su hábito cristalino es típicamente octaédrico, desde gránulos finos a masivo.

Adicionalmente, otras ocurrencias de espeleotemas negros tienen el aspecto de flujo coloidales negros (Figura 6), por lo que, además de óxidos de hierro, probablemente contengan hidróxidos de hierro en forma de goethita ($\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$). Este mineral se encuentra entre las principales espeleotemas de hierro presentes en cuevas en caliza, donde procede habitualmente de hierro contenido en granos de pirita incluidos en la roca caja; puede formar estalactitas de colores negros y marrones y geles rojizos (Urbani, 1996). Tales coloides de hidróxidos de hierro, dado su intenso color negro, es probable que contengan también algunos óxidos-hidróxidos de manganeso, así sea en cantidades de trazas (Urbani, 2010: com.pers), lo que da teñidos negros muy intensos.



Figura 5. Espeleotemas negras compuestas de hematita y magnetita. Detalle de los muestreos. Nótese que además de formar películas de recubrimiento, en diversos puntos forman pequeñas estalactitas (flechas azules en imágenes superior e inferior). Su superficie presenta brillos metálicos (foto de detalle, fila 2). Igualmente pueden estar intercaladas con espeleotemas blancas.



Figura 6. Entre las espeleotemas negras de hematita y magnetita, hay ocurrencias de flujos coloidales de hidróxidos de hierro, probablemente en forma de goethita, y que también pueden contener trazas de óxidos o hidróxidos de manganeso.

MUESTRA 6 - BORDE EXTERNO SALA CENTRAL.

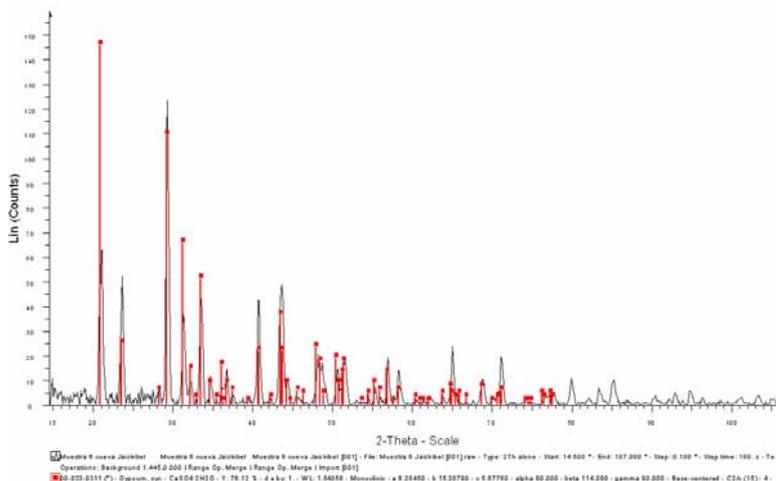
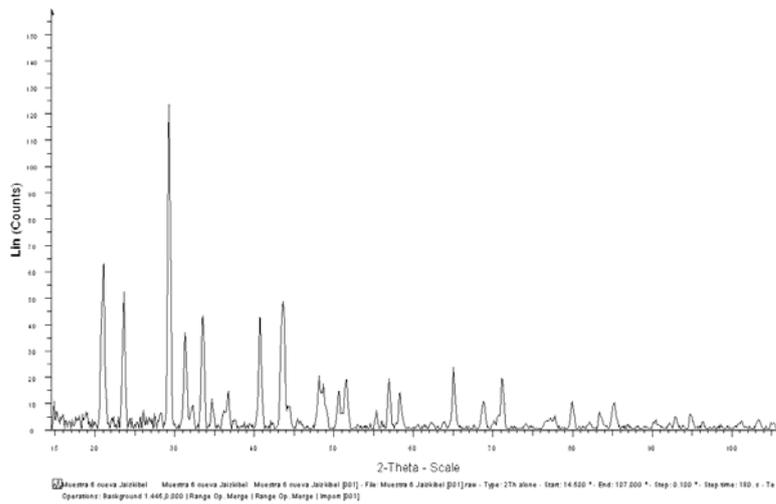
Las bóvedas de la amplia sala central de la cueva presentan pequeñas estalactitas cristalinas, de formas arborescentes y color blanco translúcido. Su aspecto general es coraloides, pero vistas en detalle poseen un tronco cilíndrico más delgado (que las une a los techos) y una copa distal arborescente que se ramifica en formas aciculares más blancas. La muestra analizada se presenta en forma de cristales aciculares de color blanco translúcido. Ver imágenes A y B, debajo. Alcanzan un tamaño máximo de 7-8 mm.



A. Aspecto de la muestra analizada en laboratorio.



B. Aspecto de las espeleotemas en la cavidad.



La muestra fue analizada por difracción de rayos X (DRX). Los resultados obtenidos indican que la muestra se compone mayoritariamente de yeso cristalizado. Las espeleotemas coraloides de este tipo (Figura 7), diferentes a los recubrimientos blancos de la galería del río (Galán & Vera Martin, 2010) y de otras partes de la cueva, alcanzan su mayor desarrollo en las zonas más ventiladas de la sala, próximas al borde externo. Las condiciones de ventilación parecen por tanto influir considerablemente en la precipitación de yeso.

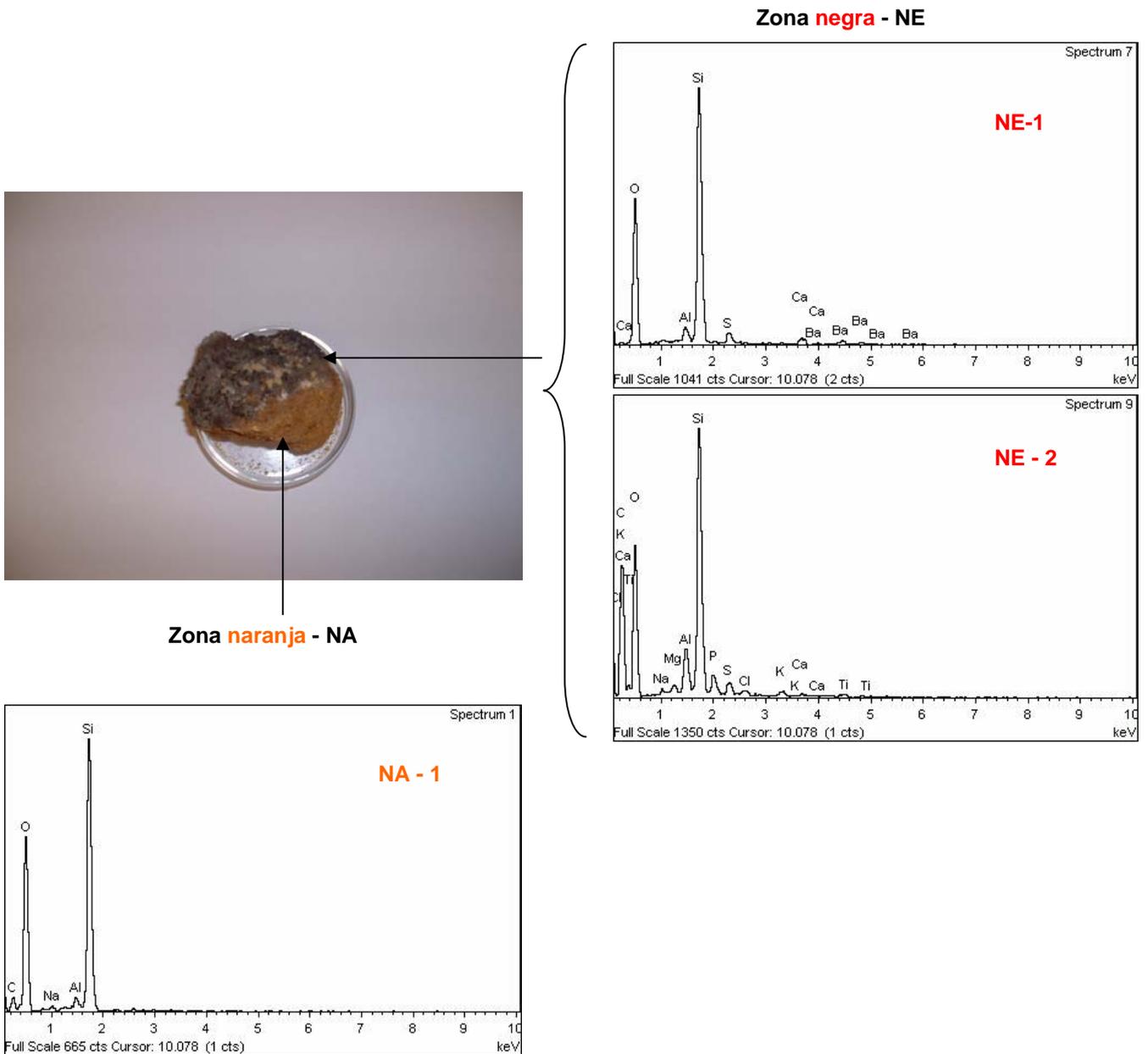


Figura 7. Estalactitas cristalinas de yeso. Se localizan en las zonas más ventiladas, próximas al borde externo de la sala de entrada, pero también sobre aristas prominentes en el interior de la cueva. Sus formas son coraloides, arborescentes, y terminan distalmente en ramas aciculares.

MUESTRA 7 - SALA CENTRAL.

Este tipo de espeleotemas, diferente a los anteriores, forma recubrimientos de cierta extensión en las bóvedas. Su parte basal, adherida a los techos, es de consistencia arcillosa blanda y color naranja, mientras que su superficie es mucho más sólida y cristalina poseyendo agregados cristalinos con formaciones tubulares de colores grises a negros (debajo y Figura 8).

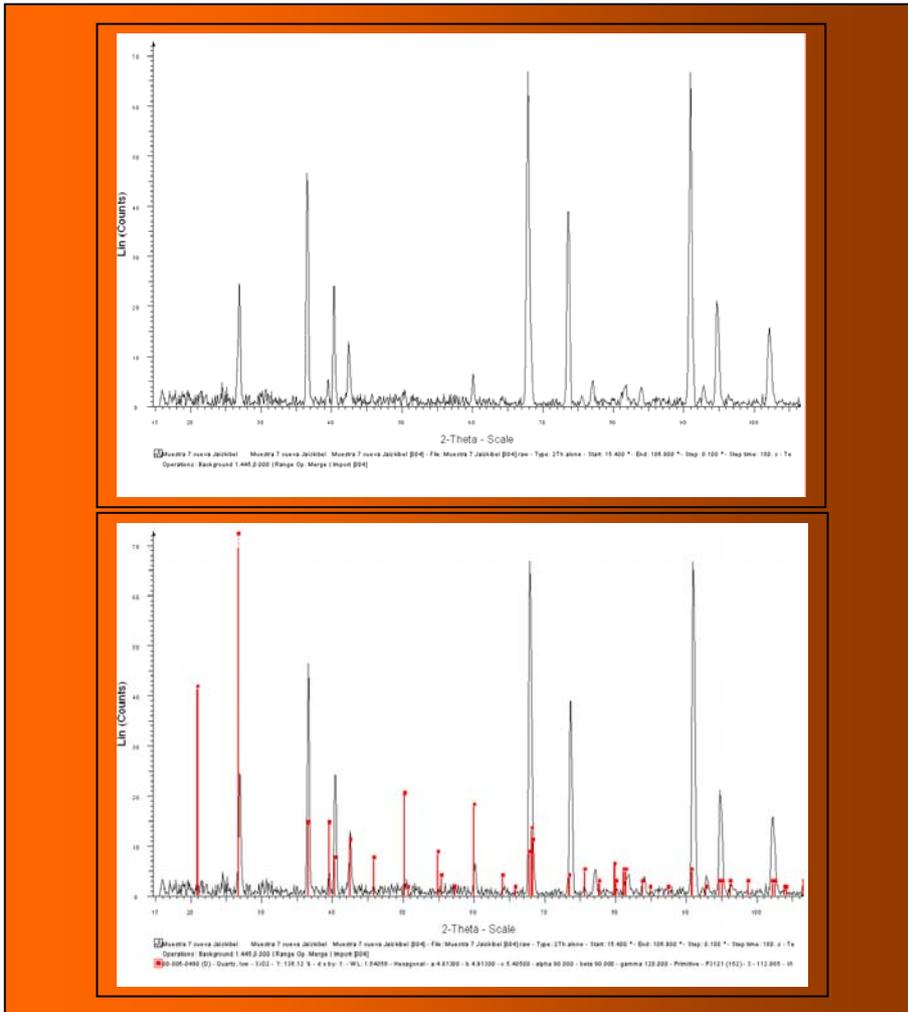
Se caracterizó la muestra mediante EDS con el fin de conocer su composición por elementos químicos. Se analizaron dos zonas: la zona naranja basal más disgregable y la zona negra más compacta y con formaciones tubulares de 1-2 mm.



Se observa que en ambas zonas los elementos mayoritarios son el silicio y el oxígeno. En adición se detectaron pequeñas cantidades de otros elementos. En la zona naranja: aluminio, sodio y carbono. En la zona negra, dada su mayor heterogeneidad, se obtuvieron dos espectros; en el primero (NE-1) se detectó la presencia de: aluminio, bario, calcio y azufre; en el segundo (NE-2) se detectó: aluminio, titanio, magnesio, potasio, calcio, sodio, cloro y carbono.

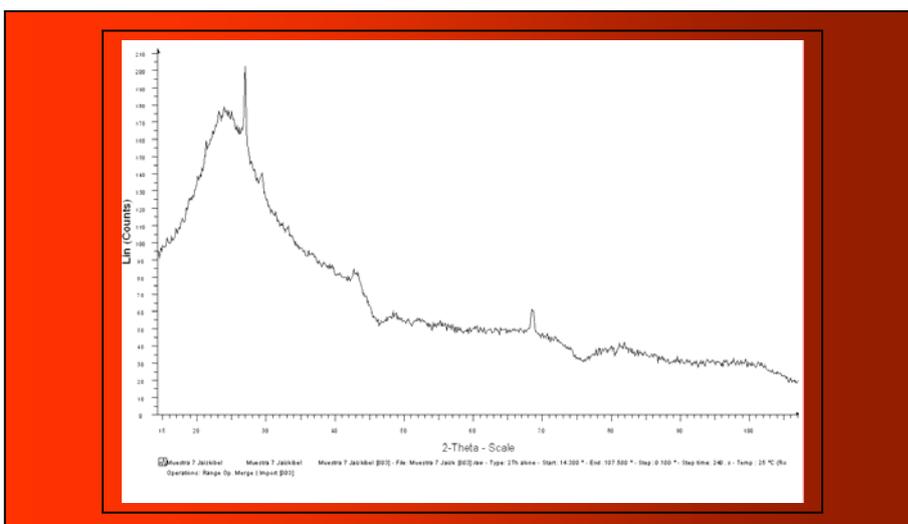
Para tratar de determinar los compuestos que forman dichos elementos, se utilizó DRX. Se analizaron por DRX dos muestras, una de la zona naranja (NA) y otra de la zona negra (NE). A continuación los resultados:

Muestra 7 - Zona naranja - NA:



El espectro DRX corresponde a la zona de la muestra de color naranja o pardo. Los resultados indican que la muestra está compuesta en su mayor parte por cuarzo. Su aspecto sugiere que se trata de la roca caja (arenisca) lateritizada y en consecuencia está formada casi íntegramente del cuarzo de la roca original, es decir, no es una espeleotema.

Muestra 7 - Zona negra - NE:



La muestra de la zona negra es típicamente ópalo-A. Esta sí es una verdadera espeleotema, cuya característica es el amplio lomo centrado en 23 grados, mientras que el otro pico prominente y agudo en 26 grados es de cuarzo (de algún grano detrítico mezclado en el ópalo). Por medio del difractograma obtenido la muestra se identifica como ópalo-A, el cual es un óxido de silicio hidratado. El ensanchamiento de picos en ángulos bajos indica fases amorfas. La técnica DRX no permite definir la mineralogía de los componentes minoritarios, cuando se encuentran en muy pequeñas cantidades, como así parece ocurrir en el presente caso.



Figura 8. Espeleotemas compuestas por una parte basal naranja, de consistencia arcillosa, y una superficie bien cristalizada con agregados cristalinos y formaciones tubulares de colores grises a negros. Mayoritariamente están compuestas de cuarzo detrítico (arenisca lateritizada) en la parte basal, y de ópalo-A en la superficie cristalina (espeleotemas), conteniendo además aluminio, titanio, bario, magnesio, potasio, y otros elementos, en muy pequeñas cantidades. Nótese que a menudo se presentan cubriendo franjas entre otros tipos de espeleotemas blancas y negras (flechas rojas).

INTERPRETACION DE CONJUNTO

Los datos obtenidos muestran que en la cavidad existen cuatro tipos principales de espeleotemas:

(1) Espeleotemas blancas, formando recubrimientos de espesores milimétricos, que no analizamos en el presente trabajo por haber sido objeto de análisis por espectroscopía Raman y DRX en un trabajo previo (Muestras 1 á 3: Galán & Vera Martin, 2010). Están presentes en toda la cavidad, pero predominan ampliamente en la galería del río. Están compuestas mayoritariamente por materiales amorfos con Fe y Al, cuarzo, silicatos de aluminio y de hierro, incluyendo algo de yeso en muy pequeñas cantidades.

(2) Espeleotemas negras, formando recubrimientos también de espesores milimétricos y pequeñas estalactitas blandas de hasta 1-2 cm de longitud (Muestras 4 y 5). Están compuestas de óxidos de hierro, en forma de hematita y magnetita. Son predominantes en la galería superior y a lo largo de las paredes internas de la sala central. Adicionalmente existen en las mismas zonas algunas espeleotemas negras que percolan en algunos puntos con aspecto de flujos coloidales, probablemente constituidas por hidróxidos de hierro en forma de goethita y trazas de óxidos-hidróxidos de manganeso.

(3) Espeleotemas coraloides o arborescentes, de color blanco translúcido, con terminaciones aciculares más blancas (Muestra 6). Son sólidas y cristalinas. Se presentan en las zonas más ventiladas y menos húmedas del techo de la sala, próximas al borde externo, y alcanzan hasta 7-8 mm de longitud. Están constituidas por yeso cristalizado.

(4) Recubrimientos de colores entre grises y negro-claro, con intercalación de partículas más claras a blancas, de cierto espesor, y sin la intensidad negra de las espeleotemas de óxidos de hierro. Al tomar las muestras se aprecia que su base es un material arcilloso de color naranja (hasta ocre) mientras que su superficie es mucho más sólida y cristalina, poseyendo formas cristalinas tubulares grises de espesores milimétricos (Muestra 7). En ambos casos el componente mayoritario es el óxido de silicio, en forma de cuarzo de origen detrítico (arenisca lateritizada) en la parte basal naranja, y en forma de ópalo-A en la costra cristalina externa gris a negra (verdadera espeleotema). Adicionalmente, en la zona negra externa, además de sílice, hay muchos otros componentes minoritarios, principalmente aluminio, bario, calcio, azufre, titanio, magnesio, potasio, sodio, cloro y carbono.

Por analogía con las muestras anteriores y con otras muestras analizadas en envolturas o gangas de separación de paramoudras, de consistencia arcillosa, presentes en la misma Formación Jaizkibel (Galán et al, 2010), pensamos que: (a) el calcio y el azufre pueden estar combinados formando yeso (sulfato de calcio); (b) el aluminio podría estar también en forma de aluminita (sulfato de aluminio hidratado) o en forma de silicatos de aluminio, como en las espeleotemas blancas de tipo 1; (c) probablemente el titanio ocurra en forma del mineral anatasa (dióxido de titanio), como ocurre en gangas de paramoudras; (d) el bario podría ocurrir en forma de sulfato de bario, por reactividad química a partir de cloruro de bario; (e) otros elementos podrían estar en forma de silicatos o argilo-minerales formados por alteración de micas y/o feldspatos, como probablemente ocurra para el magnesio, sodio y potasio, que se encuentran en muy pequeñas cantidades; por último (f) creemos poco probable que el carbono ocurra en forma de carbonatos, ya que no ha sido detectado en los análisis, y que simplemente se trate de carbono orgánico, importado por las aguas de infiltración a partir de materia orgánica del suelo superior.

En todo caso, lo expuesto es simplemente una hipótesis, que requeriría estudios ulteriores más finos para confirmarlo. El examen de la muestra 7 al microscopio sugiere una mezcla heterogénea de agregados micro a cripto cristalinos, que pueden por tanto contener diversas especies minerales. No obstante, no se descarta que varios de los elementos químicos citados puedan estar formando algún mineral complejo, que incluso pudiera constituir una novedad mineralógica. Desde luego, las espeleotemas halladas (excepto las de yeso) se apartan considerablemente de las reportadas para cuevas del karst clásico (Hill & Forti, 1997). Espeleotemas de ópalo-A son comunes en cuevas en cuarcita (de cemento síliceo) de la Guayana Venezolana y con frecuencia tienen un origen biogénico (Urbani, 1996, 2010: com.pers).

DISCUSION Y CONCLUSIONES

En primer lugar es interesante notar la no-detección o ausencia de espeleotemas de calcita, y la ocurrencia en diversas partes de la cavidad de franjas alternas de unas u otras espeleotemas. Es decir, que en zonas o franjas determinadas se forman espeleotemas de ópalo-A, en otras de óxidos de hierro, en otras de yeso, o de materiales amorfos con Fe y Al, cuarzo y silicatos, pero no ocurre una combinación de elementos químicos en una simple especie mineral, aún cuando la roca-caja involucrada (la arenisca de la Formación Jaizkibel) es poco variable en su composición, y menos aún en el relativamente pequeño volumen de roca en que se desarrolla la cueva.

Así como la deposición de yeso parece estar controlada (o influida) por la humedad de la atmósfera subterránea, en los otros tipos de espeleotemas su ocurrencia parece depender de la reactividad química e hidrodinámica de las soluciones en el interior del acuífero. Soluciones éstas que, dada la diversidad de espeleotemas hallada, muestran sin duda un carácter multicomponente.

La sobresaturación y precipitación de los minerales secundarios que forman las espeleotemas sugieren una concatenación de eventos, en los que, tras precipitar unos minerales, se alcanza una nueva situación de equilibrio, que conduce a la precipitación de otros. Probablemente cambios de pH y Eh determinan equilibrios que producen la precipitación de unos compuestos o la disolución de otros. En cambio, la temperatura o la composición química de las aguas superficiales que ingresan al acuífero no parecen ser factores cuya variabilidad en el área de la cueva pueda condicionar la formación de un tipo u otro de espeleotemas.

Cabe la posibilidad de que algunos cambios en el pH puedan ser inducidos, o la composición de las aguas subterráneas pueda ser parcialmente modificada, por descomposición de materia orgánica mediada por actividad bacteriana. Algunas de las imágenes incluidas en este trabajo (Figura 9) muestran que en la zona de penumbra más próxima a la boca existen áreas tapizadas de crecimientos de algas verdes, y probablemente cianobacterias y otros microorganismos, cuyo crecimiento sobre la superficie de las paredes puede influir en este sentido, y condicionar así la precipitación de unos u otros tipos de espeleotemas. En todo caso, este aspecto es tan impreciso o incierto que poco más puede añadirse para elucidar la ocurrencia de espeleotemas en la cavidad.



Figura 9. Las espeleotemas de la cueva Jaizkibel 07 presentan inusuales coloridos. Algunos diseños recuerdan a imágenes fractales. Las bandas de coloración sugieren la ocurrencia de procesos de difusión y convección, propios de sistemas complejos. Nótese en algunos de ellos la intercalación de zonas verdes e hialinas, probablemente debidas a la presencia de algas y microorganismos.

La no-detección de calcita y de carbonatos en general sugiere que las aguas que percolan y emergen en las paredes de la cueva no alcanzan la sobresaturación en carbonatos al llegar a la atmósfera subterránea, aún cuando el carbonato de calcio es el agente cementante principal de la roca-caja y resulta disuelto y removido durante el proceso de arenización. En ello tal vez intervenga el pH de las soluciones y la mayor solubilidad de la calcita.

La presencia y composición de las espeleotemas halladas en la cueva confirma que la disolución intergranular de la arenisca (causa principal de la arenización de la roca y de su karstificación) no sólo afecta al cemento carbonático, sino también parcialmente a los granos de cuarzo y otros componentes minoritarios. Esta es una primera conclusión.

A diferencia del karst en caliza, en que habitualmente sólo tratamos con soluciones de carbonatos, o del karst en cuarcita, que involucra soluciones silíceas, en la arenisca de Jaizkibel (de cemento carbonático) el sistema es multicomponente en su química y mineralogía, y su reactividad química es propia de sistemas complejos. Esto constituye una segunda conclusión.

En tercer lugar, la reactividad química e hidrodinámica en sistemas complejos puede ocasionar la formación de patrones de precipitación, impulsados por mecanismos de disipación de energía. En las cuevas de Jaizkibel son frecuentes muy diversas geoformas (boxworks, celdas poligonales, bandeados rítmicos y anillos de Liesegang) que traducen procesos de autoorganización, propios de sistemas disipativos abiertos, no-lineales (Galán, 2010; Galán & Nieto, 2010). En tales procesos la reactividad de las soluciones en el interior del acuífero produce fenómenos de difusión y convección, implicados en la creación de celdas hexagonales y precipitación rítmica en bandeados irregulares y concéntricos (Simoyi, 1999; Galán, 2010).

En sistemas químicos en solución se producen reacciones que generan ondas, las cuales se propagan a través del medio por el acoplamiento de difusión a la reacción química (Turing, 1952). Se pueden generar también gradientes de concentración que alteran la densidad de las soluciones, ocasionando convección (Simoyi, 1999; Nagy & Pojman, 1993; Semwogerere & Schaltz, 2001). Ejemplos clásicos de estructuras disipativas de este tipo son los patrones de convección de Bénard y los patrones de rizos y bandas paralelas de Belousov. Otros ejemplos de patrones de difusión y convección por reactividad química han sido expuestos en: Galán & Nieto (2010). Cabe señalar como detalle que, en trabajos experimentales sobre procesos de difusión, convección y biomorfos (Simoyi, 1999; Van Der Berg, 2009), está implicado el elemento bario (en forma de sulfato de bario o de carbonato de bario), y dicho elemento es uno de los componentes minoritarios hallado en las espeleotemas de tipo 4, en este trabajo. Así, diversos indicios resultan por demás sugerentes, para confirmar la ocurrencia de fenómenos de difusión y convección en el interior del acuífero en la arenisca. Aspecto que vincula y relaciona mecanismos implicados en la génesis tanto de espeleotemas como de geoformas.

Las espeleotemas halladas en la cueva resultan novedosas. Formadas a partir de soluciones que contienen carbonatos, sílice, óxidos e hidróxidos de hierro y de aluminio, sulfatos, silicatos, y muchos otros elementos en pequeñas cantidades. Su reactividad química es propia de sistemas complejos. Y su resultado es la formación de unos tipos de cavidades, espeleotemas y geoformas, cuya composición y diversidad es desconocida para el karst clásico y para el karst en cuarcita.

AGRADECIMIENTOS

A todos aquellos compañeros y colaboradores de la Sociedad de Ciencias Aranzadi que nos han acompañado en los trabajos de campo y exploraciones efectuadas en el pseudokarst de Jaizkibel, sus cavidades y geoformas, entre otros a: Marian Nieto, José M. Beobide, Michel Molia, Iñigo Herraiz, Aize García, Hugo Pérez Leunda, Olatz Zubizarreta, Daniel Arrieta. Agradecemos por su colaboración y ayuda en los análisis a: José Carlos García Alonso y Adrián Intxaurrendieta, de Inasmet-Tecnalia, y especialmente a esta última institución por su desinteresada y valiosa ayuda para el desarrollo de estos trabajos. A Franco Urbani, Carlos Oyarzabal e Imanol Goikoetxea, por su apoyo, recomendaciones y sugerencias.

BIBLIOGRAFIA

- Galán, C. 2010. Patrones y estructuras disipativas en cuevas y geoformas del pseudokarst de Jaizkibel. Página web aranzadi-sciences.org, Archivo PDF, 28 pp.
- Galán, C. & M. Nieto. 2010. Bandas de Moebius, Boxworks y otras raras Geoformas en arenisca de la Formación Jaizkibel. Pag web aranzadi-sciences.org, Archivo PDF, 30 pp.
- Galán, C. & C. Vera Martin. 2009. Análisis por espectroscopía Raman de una sección continua de Paramoudra (muestra 4a) en arenisca de la Formación Jaizkibel. Pag web aranzadi-sciences.org, Archivo PDF, 12 pp.
- Galán, C. & C. Vera Martin. 2010. Espeleotemas de cuarzo y silicatos de hierro y aluminio, en una cueva hidrológicamente activa en arenisca de la Formación Jaizkibel (Gipuzkoa, País Vasco): Descripción general de la cavidad y caracterización química por espectroscopía Raman y difracción de rayos X (DRX). Pag web aranzadi-sciences.org, Archivo PDF, 12 pp.
- Galán, C.; J. Rivas & M. Nieto. 2009a. Formes pseudokarstiques dans le grès du flysch éocène côtier en Guipúzcoa (Pays basque espagnol). *Karstologia, Assoc. Franc. Karstol. & Fed. Franc. Spéléol.*, 53: 27-40.
- Galán, C.; C. Vera Martin & M. Molia. 2009b. Análisis por espectroscopía Raman y XPS de muestras de Paramoudras en arenisca de la Formación Jaizkibel. Pag. Web aranzadi-sciences.org, Archivo PDF, 11 pp.
- Galán, C.; C. Vera Martin & M. Molia. 2010. Datos por espectroscopía Raman de envolturas (gangas de separación) y tubos de Paramoudras en arenisca de la Formación Jaizkibel. Pag. web aranzadi-sciences.org, Archivo PDF, 11 pp.
- Hill, C. & P. Forti. 1997. *Cave minerals of the world*. National Speleological Society, 2da. Ed., USA, 463 pp.
- Nagy, I.P. & J.A. Pojman. 1993. Multicomponent convection induced by fronts in the chlorate-sulfite reaction. *J. Phys. Chem.*, 97 (13): 3443-3449.
- Semwogerere, D. & M. Schaltz. 2001. Evolution of hexagonal patterns from controlled initial conditions in a Bénard-Marangoni convection experiment. *Cent. Nonlinear Sci. & School of Physics, Georgia Inst. Technol., Atlanta*, 2001: 1-4.
- Simoyi, R. 1999. Pattern formation and symmetry-breaking bifurcations fuelled by dissipation of chemical energy: a possible model for morphogenesis? *Pure Appl. Chem.*, 71 (6): 1007-1017.
- Turing, A. 1952. The chemical basis of morphogenesis. *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, (B) 237: 37-72.
- Urbani, F. 1986. Notas sobre el origen de las cavidades en rocas cuarcíferas precámbricas del Grupo Roraima, Venezuela. *Interciencia*, 11(6): 298-300.
- Urbani, F. 1996. Venezuelan cave minerals: a review. *Bol. Soc. Venezol. Espeleol.*, 30: 1-13.
- Van Den Berg, E. 2009. Imitando la vida: biomorfos. *National Geographic*, Diciembre 2009, Vol. 25 (6): 12 pp.