

**ESPELEOTEMAS SUBACUÁTICAS DE YESO Y GIBSITA EN EL RÍO SUBTERRÁNEO DE MOONMILK DE ALZOLA:
CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y ESTRUCTURAL POR MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (SEM),
MICROSCOPIO DE FUERZAS ATÓMICAS (AFM), ESPECTROSCOPIA RAMAN
Y ESPECTROSCOPIA POR FOTOELECTRONES DE RAYOS X (XPS).**

Underwater speleothems of gypsum and gibbsite in the Alzola subterranean river of moonmilk: Chemical and structural characterization by scanning electron microscope (SEM), atomic forces microscope (AFM), Raman spectroscopy and X-rays photoelectron spectroscopy.



Carlos GALAN & Carolina VERA MARTIN
Sociedad de Ciencias Aranzadi. Alto de Zorroaga. E-20014 San Sebastián - Spain.
E-mail: cegaltham@yahoo.es
(Noviembre 2009)

ESPELEOTEMAS SUBACUÁTICAS DE YESO Y GIBSITA EN EL RÍO SUBTERRÁNEO DE MOONMILK DE ALZOLA: CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y ESTRUCTURAL POR MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (SEM), MICROSCOPIO DE FUERZAS ATÓMICAS (AFM), ESPECTROSCOPIA RAMAN Y ESPECTROSCOPIA POR FOTOELECTRONES DE RAYOS X (XPS).

Underwater speleothems of gypsum and gibbsite in the Alzola subterranean river of moonmilk: Chemical and structural characterization by scanning electron microscope (SEM), atomic forces microscope (AFM), Raman spectroscopy and X-rays photoelectron spectroscopy.

Carlos GALAN & Carolina VERA MARTIN

Sociedad de Ciencias Aranzadi. Alto de Zorroaga. E-20014 San Sebastián - Spain.

E-mail: cegalham@yahoo.es

(Noviembre 2009)

RESUMEN

Se describen espeleotemas subacuáticos de yeso y gibbsite halladas en brazos laterales del río subterráneo de moonmilk de la sima-mina de Alzola (macizo de Ernio, Gipuzkoa, País Vasco). Esta cavidad resulta notable por poseer un río de leche de luna en estado líquido constituido esencialmente por nanopartículas de gibbsite (un caso único a nivel mundial). Se realiza una caracterización química y estructural de las espeleotemas subacuáticas mediante microscopio electrónico de barrido (SEM), microscopio de fuerzas atómicas (AFM), espectroscopía por fotoelectrones de rayos X (XPS) y espectroscopía Raman. Se discute las relaciones en la cueva entre el río de moonmilk de gibbsite y estas espeleotemas de gibbsite y yeso.

Palabras clave: Espeleología, Karst, Geología, Minerales de cuevas, Espeleotemas, Leche de luna.

ABSTRACT

Underwater speleothems of gypsum and gibbsite are found in lateral branches of the subterranean river of moonmilk in the Alzola abyss-mine (Ernio massif, Gipuzkoa, Basque Country). This cavern is remarkable by his moonmilk river in liquid physic state, essentially formed by gibbsite nanoparticles (the only case worldwide known). A chemical and structural characterization of the underwater speleothems is realized by means of scanning electron microscope (SEM), atomic forces microscope (AFM), X-rays photoelectron spectroscopy and Raman spectroscopy.

Key words: Speleology, Karst, Geology, Cave-minerals, Speleothems, Moonmilk.

INTRODUCCION

La sima-mina de Alzola posee una red de galerías de 1 km de desarrollo y -90 m de desnivel. La roca caja en la que se desarrolla la cavidad es caliza carbonácea, con pequeñas capas de lignito interestratificadas, de edad Aptiense-Albiense (Cretácico temprano). La cavidad resulta notable por poseer un río subterráneo de leche de luna (moonmilk) en estado líquido (un caso único a nivel mundial) (Figura 1). La sustancia que forma el moonmilk es una dispersión de gibbsite criptocristalina en agua, con un tamaño de partículas extraordinariamente pequeño (nanopartículas). La presencia de gibbsite como constituyente esencial del moonmilk es también un caso único. Adicionalmente, la cavidad presenta toda una serie de espeleotemas inusuales para cuevas en caliza, constituidas por combinaciones de hasta siete minerales secundarios (calcita, goethita, mica-illita, cuarzo, yeso, chamosita, y brushita) (Figura 2). Una descripción detallada de la cavidad y sus espeleotemas ha sido presentada en sucesivos trabajos (GALAN, 2003a, 2003b, 2006a; GALAN & LEROY, 2003, 2005, 2006).

La cavidad también alberga una interesante representación de fauna cavernícola y poblaciones bacteriales, con diversas especies troglobias y una especie nueva para la Ciencia de pseudoscorpión troglobio *Neobisium* del subgénero *Blothrus* (Pseudoscorpiones: Neobisiidae) (GALAN, 2006b; ZARAGOZA & GALAN, 2007).

El río subterráneo de moonmilk de gibbsite de Alzola es de flujo lento y posee toda una serie de brazos laterales que forman lagos separados en aguas bajas, pero que entran en contacto y tributan al curso principal del río en aguas altas. Otros pequeños tramos lagunares están situados por encima del nivel del río, pero igualmente pueden tributar al mismo en épocas de fuertes lluvias y por filtraciones dispersas. Algunos de ellos contienen espeleotemas y coloides diversos, principalmente de calcita flotante (y precipitada en hojuelas), soluciones de yeso, goethita e hidróxidos de hierro y aluminio (GALAN, 2006a). Por consiguiente, todo un conjunto de brazos laterales, lagunas y charcas, contribuyen con aportes de minerales secundarios al curso principal del río de moonmilk.



Figura 1. Río de moonmilk de gibsita. Se aprecia una acera o espeleotema marcadora de moonmilk plástico con alto contenido de calcita y turbidez en aguas altas debido a la remoción de una capa de materiales arcillosos del fondo.



Figura 2. Espeleotemas diversas en galería lateral con combinaciones de hasta siete minerales secundarios distintos (calcita, goethita, mica-illita, cuarzo, yeso, chamosita, y brushita).

En estos cuerpos lagunares encontramos espeleotemas subacuáticos que llamaron nuestra atención por encontrarse en tramos de aguas cristalinas, recubriendo el fondo con un aspecto algodonoso y un llamativo color blanco. Cerca de la mitad de la columna de estos estanques es de agua transparente y su fondo está recubierto por materiales arcillosos finos, de color ocre-amarillento, que a su vez están recubiertos por las espeleotemas subacuáticas de yeso. En este trabajo analizamos una muestra tomada en la masa blanca algodonosa que, como luego veremos, resultó estar constituida por dos fases distintas, conteniendo altas concentraciones de yeso y de gipsita, con cantidades minoritarias de calcita y sustancias orgánicas.

MATERIAL Y METODOS

Se realizó una caracterización estructural y química, mediante técnicas analíticas SEM, AFM, XPS y Raman, de una muestra de espeleotemas subacuáticas de lo que aparentaba ser yeso. La muestra fue tomada en Agosto de 2009 en un brazo lagunar lateral del río de moonmilk de Alzola.

Detalles de los procedimientos metodológicos utilizados son dados en los respectivos apartados. Fueron tomadas fotografías en campo y laboratorio para describir el contexto en que se sitúa la muestra.

RESULTADOS

LOCALIZACION, CARACTERISTICAS Y ASPECTO

La muestra se localiza en un brazo lagunar lateral del río de moonmilk, en la cota -40 m de la sima de Alzola (Figura 3). Las condiciones hidrológicas son de aguas bajas, por tratarse de la época de verano. En el punto de muestreo la columna tiene como promedio una capa superior de 30 cm de agua transparente, 20 cm del recubrimiento intermedio de espeleotemas subacuáticas, y 20 cm de una capa de fondo de materiales arcillosos finos de coloraciones ocre y amarillentas, con probable alto contenido de minerales de hierro. La parte aérea de la galería posee pequeñas estalactitas isotubulares de calcita.

La muestra fue tomada sumergiendo un envase plástico estéril en la capa intermedia. En laboratorio fueron trasvasadas submuestras a frascos menores (Figura 4). El contenido, extremadamente hidratado, produjo en condiciones naturales una decantación en dos fases: (a) Una fase ligera, con aspecto de agua transparente, superior, ocupando el 60 % de la columna, y (b) Una fase pesada, con aspecto coloidal y color blanco, ocupando el 40% inferior de la columna (Figura 4). En la cavidad la capa de espeleotema subacuática analizada presentaba una superficie algodonosa irregular, con ondulaciones y oquedades en los puntos de goteo (Figura 3).



Figura 3. Espeleotemas subacuáticos de yeso y gipsita en el brazo lagunar objeto de muestreo. Nótese el aspecto algodonoso, como nieve recién caída, y los hoyuelos en su superficie bajo los puntos de goteo de espeleotemas de calcita.



Figura 4. Submuestra decantada donde se aprecia los porcentajes relativos de las fases ligera y pesada.

CARACTERIZACION ESTRUCTURAL

Se caracterizó la muestra mediante Microscopio electrónico de barrido SEM, para determinar el tamaño y morfología de las partículas que conforman la suspensión. Se tomó una alícuota de la fase ligera (transparente) y de la fase pesada (blanca) y se depositaron sobre obleas de acero inoxidable. Se sometieron a bajo vacío durante 5 minutos, para eliminar rápidamente el medio (agua), y se introdujeron en la cámara del SEM.

Las imágenes obtenidas se muestran a continuación:

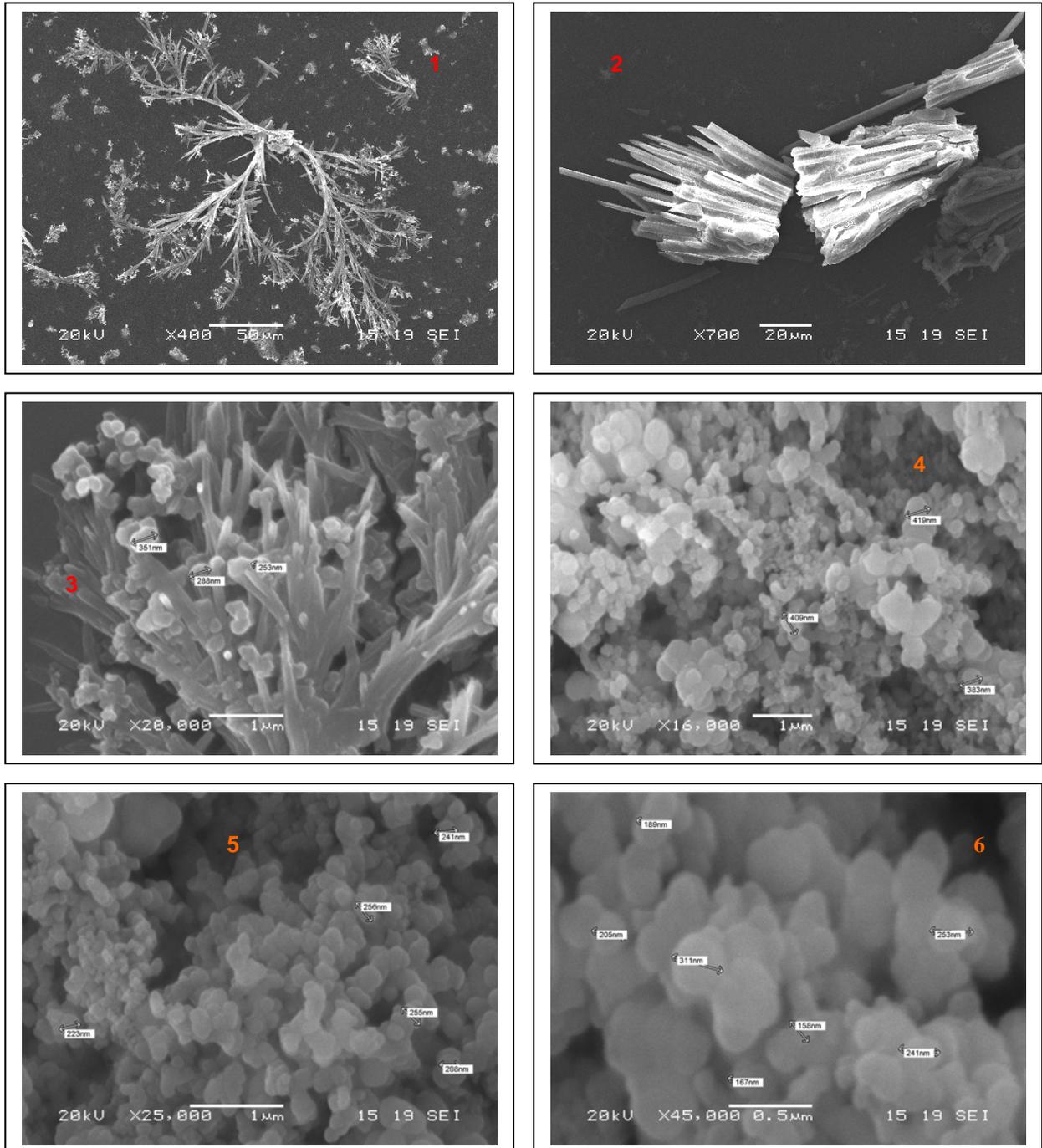


Figura 5. Imágenes SEM de la muestra. Fase ligera (1 á 3) y Fase pesada (4 á 6), con progresivos aumentos. Nótese en 3 la unión de las partículas redondas en el extremo arborescente de las formas aciculares.

Se caracterizó la fase ligera mediante el Microscopio de fuerzas atómicas (AFM) con el fin de determinar la morfología de las partículas en suspensión a una mayor resolución. Se tomó una alícuota de la suspensión y se depositó sobre mica, a continuación se eliminó el medio (agua) en una estufa a 50 °C durante 15 minutos. La muestra se introdujo en el microscopio. Las imágenes obtenidas (Figura 6) se han realizado en Tapping mode. La fase pesada no se ha caracterizado debido a limitaciones de la técnica (una elevada concentración de partículas sin adhesión al sustrato puede contaminar la punta del microscopio).

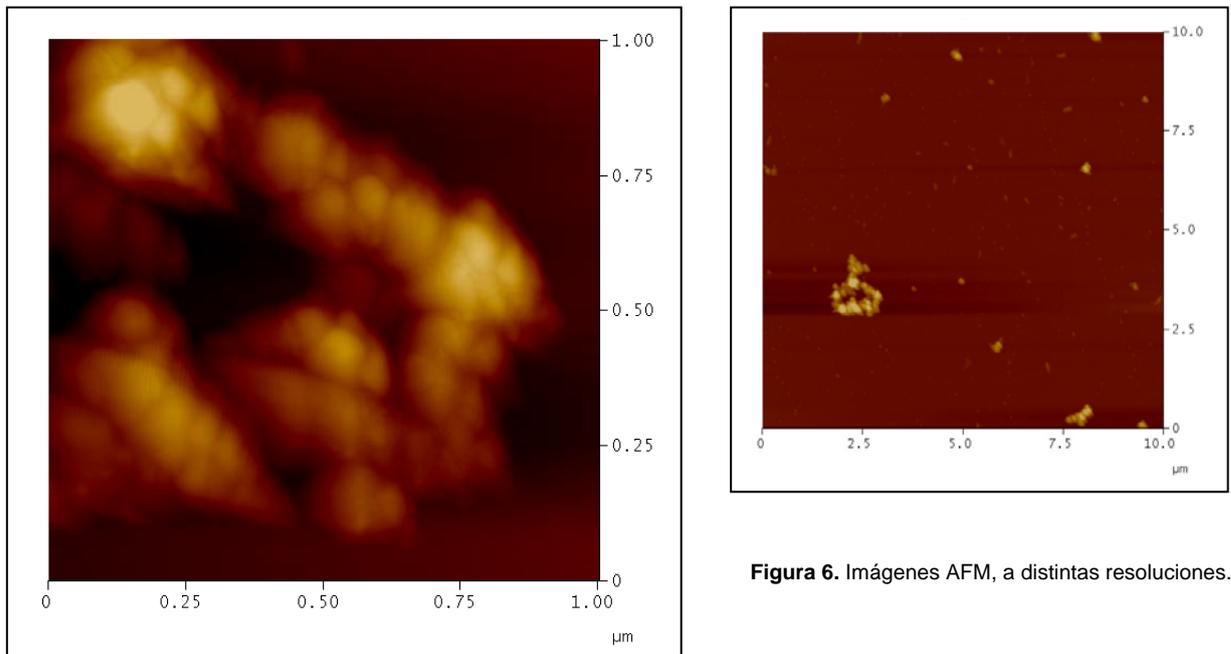
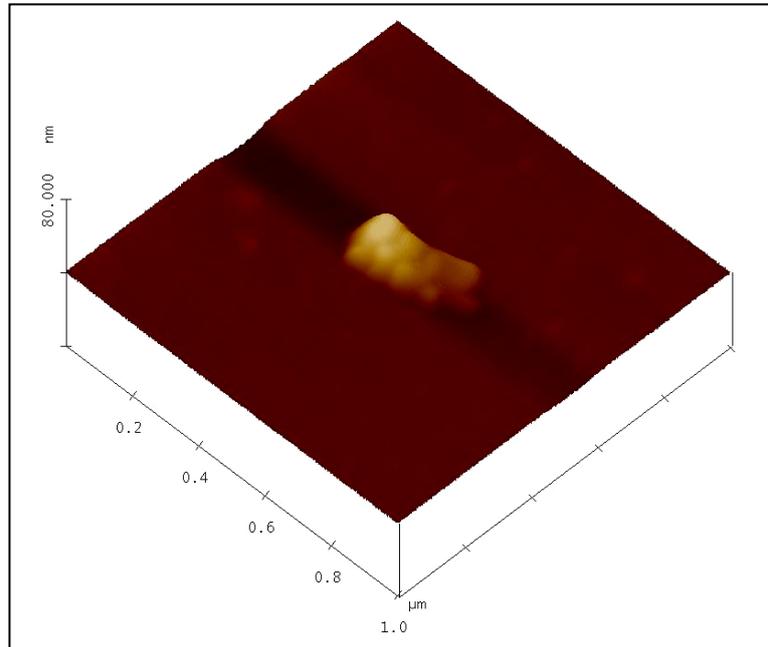


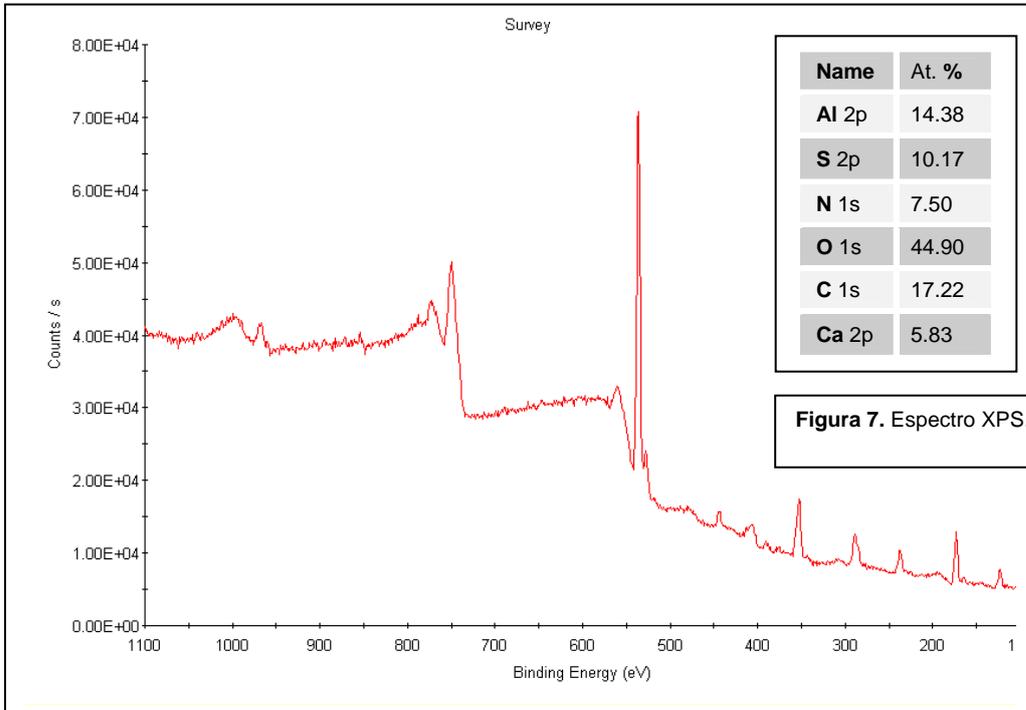
Figura 6. Imágenes AFM, a distintas resoluciones.



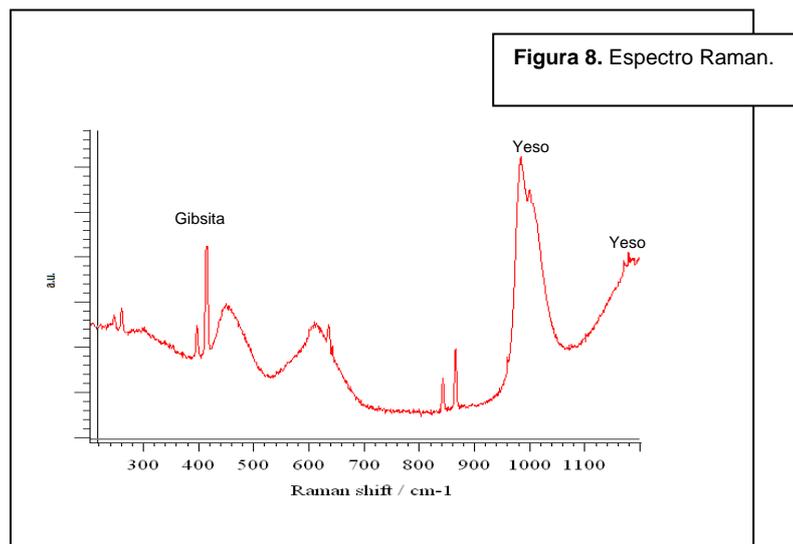
Como conclusiones de la caracterización estructural se obtienen: (1) Se observan diferencias morfológicas entre las partículas existentes en la fase ligera y pesada. (2) En la fase ligera se observan partículas de morfología acicular y esférica. Las partículas aciculares de mayor tamaño (longitud mayor de 100 μm y diámetro aproximado de 5 μm) se identifican como yeso. Las partículas aciculares de menor tamaño (diámetro aproximado 250nm) poseen adherida en un extremo una partícula esférica de diámetro 250-350 nm. Imágenes de mayor resolución obtenidas mediante AFM muestran que estas partículas aciculares de menor tamaño son en realidad racimos de partículas esféricas. (3) En la fase pesada solamente se observa partículas esféricas con una distribución de tamaños entre 100 y 500 nm de diámetro.

CARACTERIZACION QUIMICA

Se caracterizó la suspensión mediante espectroscopía por fotoelectrones de rayos X (XPS), con el objeto de determinar la composición por elementos químicos. Se agitó la suspensión y se tomó una alícuota que se depositó sobre un holder de acero inoxidable. El medio (agua) se eliminó mediante evaporación en vacío. El análisis se ha realizado mediante el ánodo de MgK α con una corriente de 14 kV y 20 mA a una presión de $1 \cdot 10^{-8}$ mbar. Se realizó un barrido general de 100-1100 eV en el que se identifican los elementos químicos y su proporción aproximada (Figura 7).



Se caracterizó la muestra mediante espectroscopía Raman para determinar el compuesto que forman los elementos previamente determinados. Se utilizó la misma muestra que para el análisis XPS. El ensayo se realiza con un láser de 514 nm^{-1} (verde) a una potencia de 100 % durante 10s y 5 acumulaciones (Figura 8).



Como conclusiones de la caracterización química se obtienen: (1) Se confirma el contenido en yeso mediante el espectro Raman así como mediante XPS debido a la presencia de S y Ca. (2) La muestra posee un alto contenido de Al y O, que al estar en medio húmedo indica que se encuentra en forma de hidróxido de aluminio (gipsita). (3) El calcio se encuentra en forma de CaCO_3 ya que la muestra se recogió en una zona con goteo de espeleotemas de calcita. (4) La presencia de nitrógeno en muestras naturales se atribuye a la existencia de materia orgánica viva y muerta.

RESULTADOS DE LA CARACTERIZACION ESTRUCTURAL Y QUIMICA

Se confirma que la muestra posee altos contenidos en yeso y gipsita. Cuantitativamente, el aluminio representa por sí solo el 14%. El azufre y el calcio: 10,18% y 5,83%, respectivamente. Dado que una parte del calcio debe estar en forma de calcita, el contenido en yeso debe ser aproximadamente igual al de gipsita.

Ha sido dicho que la muestra es atípica debido al bajo nivel del río en verano (período de aguas bajas). En épocas normales o lluviosas el contenido de la columna superior de agua debe ser mayor. Por otro lado, la capa de espeleotemas subacuáticas contiene dos fases, siendo la fase ligera (de aspecto acuoso) la más rica en formas aciculares de yeso, mientras que en la fase pesada la gipsita es predominante.

Las partículas aciculares de yeso se ramifican en forma arborescente; las de menor diámetro poseen adheridas en sus terminaciones partículas esféricas de 250-350 nm de diámetro, las cuales constituyen racimos de partículas esféricas menores. En la fase pesada solamente se observaron partículas esféricas con una distribución de tamaños muy variable, de entre 100 y 500 nm de diámetro. De modo similar, muchas de ellas constituyen racimos de particulares menores, con zonas cristalinas de 100 nm o inferiores (nanopartículas), similares a las reportadas previamente para el moonmilk de gipsita (GALAN & LEROY, 2005). La presencia de materia orgánica es concordante con el hallazgo en el río de moonmilk de Alzola de poblaciones de bacterias quimio-organótrofas, cuyo metabolismo es de tipo heterotrófico (Actinobacterias, Gamma-Proteobacterias, Firmicutes y Thermo-Deinococcus) (ver al respecto: GALAN, 2006b).

DISCUSION Y CONCLUSIONES

Las espeleotemas subacuáticas analizadas están constituidas mayoritariamente por yeso y gipsita, y presentan algunas semejanzas con el moonmilk líquido de gipsita de Alzola. En el río de moonmilk la gipsita ocupa prácticamente toda la columna líquida (unos 60 cm en promedio), estando sobrenadada por una delgada capa transparente de agua de apenas 2 cm; en algunos tramos el fondo también posee rellenos arcillosos finos, del orden de 10 cm de altura. En los análisis efectuados con SEM y microanálisis por dispersión de energía EDX, en muestras del moonmilk de gipsita, se detectaron a su vez cantidades accesorias de yeso, sílice y carbono, que no alcanzaban el 5% (GALAN & LEROY, 2005), por lo que el río de moonmilk puede caracterizarse como una dispersión de gipsita criptocristalina en agua, la cual abarca la casi entera totalidad de la columna, con un flujo lento en condiciones hídricas normales. Su aspecto general es la de leche o yogurt líquido (ver distintas imágenes en Figuras 9 a 16), con leve heterogeneidad superficial debida a su flujo y a goteos dispersos, y de color blanco brillante con brillo nacarado, debido al alto contenido en aluminio.

En las espeleotemas subacuáticas de yeso y gipsita el porcentaje de gipsita es mucho menor, su aspecto es níveo, sin brillo metálico, y predomina el yeso en la fase ligera. Su aspecto es la de un material semi-sólido (extremadamente hidratado si se quiere) que se encuentra depositado sobre el sedimento del fondo, recubriendo a éste. En las muestras tomadas la fase pesada se decanta de la ligera con rapidez, en pocas horas, mientras que en el moonmilk de gipsita no se produce decantación natural incluso bajo períodos largos de tiempo (meses). El tamaño de las partículas de la fase pesada es mayor que el de las partículas del moonmilk de gipsita (aunque ya ha sido mencionado que las primeras forman racimos o agregados de partículas menores).

Todo ello nos hace suponer que las espeleotemas subacuáticas de yeso y gipsita, así como otras sustancias coloidales que ocupan brazos laterales del río (ejemplos en Figuras 9 a 16), tributan hacia éste y le aportan su contenido en minerales secundarios. La presencia de hidróxidos de aluminio y de hierro, existente en vetas y entre los materiales de alteración en las galerías de la cueva, constituyen los minerales secundarios que originan el moonmilk de gipsita (GALAN, 2006a). Pero además es plausible suponer que las espeleotemas subacuáticas de gipsita y yeso (reportadas en este trabajo) también pueden contribuir (a partir de su fase pesada, rica en aluminio) al enriquecimiento en gipsita del río de moonmilk.

Al respecto postulamos el siguiente modelo: (1) En aguas altas, al entrar los cuerpos lagunares en comunicación con el río y aumentar el flujo hídrico, el conjunto de espeleotemas subacuáticas pasaría al curso principal. (2) Las fases ligeras, ricas en yeso, así como otros aportes de coloides de goethita y calcita, fluirían más fácilmente y resultarían removidas. (3) Las fases pesadas, ricas en gipsita, tenderían a decantarse, desagregarse en partículas menores y acumularse como dispersión, aumentando la concentración de gipsita a lo largo de toda la columna líquida. Para una mejor comprensión del contexto, se incluyen imágenes comentadas de diversas espeleotemas halladas en el río subterráneo de Alzola (Figuras 9 a 16), tomadas durante el muestreo.

El término moonmilk es usado en Geoespeleología y mineralogía de cuevas para describir agregados de sustancias microcristalinas de variada composición, generalmente de carbonatos de calcio y magnesio. El moonmilk es plástico y pastoso en húmedo y polvoriento cuando está seco. Siempre consiste en partículas de grano muy fino las cuales, en presencia de agua, forman suspensiones que dan al depósito la apariencia de leche y un alto grado de plasticidad, debido a que habitualmente poseen un alto contenido de agua intersticial y una alta capacidad para retener agua. El moonmilk es un término que designa un tipo de espeleotemas, no un mineral específico (GUNN, 2003; HILL & FORTI, 1997).



Figura 9. Diversidad de espeleotemas en galerías laterales. Muchas de ellas, sólidas, poseen estructuras internas con capas de materiales arcillosos, resultando de consistencia blanda. Son frecuentes combinaciones de goethita, calcita, cuarzo y mica-illita, y más raras las de chamosita, brushita y yeso.



Figura 10. Un brazo afluente del río de moonmilk. Nótese también el aporte de soluciones coloidales de goethita.



Figura 11. Otro brazo lateral, con coloides de goethita, calcita y yeso, de aspecto opaco.



Figura 12. Al lado del tramo con espeleotemas subacuáticos de yeso y gipsita, se encuentra esta laguna con coloides de goethita, yeso y algo de gipsita, los cuales forman una especie de volcán sumergido. La imagen tiene 2 m de ancho.



Figura 13. En primer plano, la laguna con el “volcán sumergido” de la Figura 12, y al fondo el tramo con espeleotemas subacuáticos de gipsita y yeso, estudiadas en este trabajo.



Figura 14. Charcas con soluciones coloidales de yeso y calcita en galerías laterales superiores.



Figura 15. Aspecto general del río de moonmilk de gibsita en condiciones hidrológicas normales. Nótese que prácticamente toda la columna líquida está ocupada por la dispersión de gibsita criptocristalina.



Figura 16. Otro aspecto del río de moonmilk de Alzola, el cual se extiende sobre más de 300 m de galerías.

Aunque generalmente el moonmilk está formado por carbonatos (siendo la calcita el constituyente más común en cuevas en caliza y la hidromagnesita en cuevas en dolomía), en raros casos aparece acompañado de sulfatos, fosfatos, silicatos y otros minerales. Con respecto a la presencia de yeso en su composición, han sido citados ejemplos de cuevas en Noruega y Rumania con moonmilks compuestos por una combinación yeso-calcita.

El moonmilk es de origen subaéreo, de modo general, existiendo algunos raros reportes de moonmilk subacuático. Entre los recopilados a nivel mundial por HILL & FORTI (1997) existen las siguientes ocurrencias: (1) Formas subacuáticas de aspecto fungiforme, esponjosas y algodonosas, de una cueva en la isla Prince of Wales (SE de Alaska). Estos depósitos (denominados informalmente "cottonballs" o "bolas de algodón") se encuentran en dos pequeñas lagunas en la cueva y alcanzan 5-10 cm en diámetro y 2-5 cm de altura, habiéndose formado sobre los lados y el fondo de estas lagunas someras en un área donde el moonmilk subaéreo reviste las paredes y bóvedas. Los cottonballs tienen la apariencia y consistencia de bizcochos empapados en agua y se deshacen si son presionados. (2) Cottonballs blanco-azulados en una laguna de Groaning Cave (Colorado), con temperatura del agua de 4°C. (3) Moonmilk de tipo cottonball en la cueva Faustlöch (Suiza), con temperatura del agua de 6°C. (4) Aunque las tres ocurrencias anteriores sugieren la precipitación en aguas frías (o incluso cercanas al punto de congelación), han sido también reportadas ocurrencias de moonmilk subacuático en la caverna Santana (Brasil), bajo clima tropical. Por ello el agua fría no parece ser esencial para la formación del moonmilk.

Si consideramos que las espeleotemas subacuáticas descritas, de yeso y gipsita, podrían también considerarse un tipo de moonmilk subacuático (por su carácter extremadamente hidratado y pequeño tamaño de partículas), el reporte de Alzola resulta también novedoso entre los tipos conocidos en el globo, tanto por su composición como por sus características físicas.

Conclusión general: se ha descrito y caracterizado la ocurrencia de espeleotemas subacuáticas de yeso y gipsita en brazos laterales del río de moonmilk de Alzola, las cuales también presentan singulares características, que resultan novedosas para la mineralogía de espeleotemas a nivel mundial (HILL & FORTI, 1997; URBANI, 1996). Se ha discutido su probable aporte al enriquecimiento en gipsita del curso principal del río de moonmilk. Se concluye que la sima-mina de Alzola alberga raras espeleotemas, de singulares características, y de notable interés científico.

AGRADECIMIENTOS

A Marian Nieto, Aize García, e Iñigo Herraiz, por su ayuda en el trabajo de campo, recolección de muestras, y toma de fotografías. De modo especial al centro de Caracterización Superficial del Departamento de Biomateriales y Nanotecnología de Inasmet-Tecnalia, por su desinteresada ayuda para procesar las muestras por SEM, AFM, espectrometría Raman y XPS.

BIBLIOGRAFIA

- GUNN, J. (Ed.). 2003. *Encyclopaedia of Caves and Karst Science*. Publ. Fitzroy Dearborn, London & New York, 902 pp.
- GALAN, C. 2003a. Hallazgo de un río subterráneo de leche de luna (mondmilch) en la sima-mina de Alzola (Gipuzkoa): descripción de la cavidad y de sus espeleotemas. Página web: www.aranzadi-sciences.org, Archivo PDF: 15 pp.
- GALAN, C. 2003b. Sima-mina de Alzola (Gipuzkoa): Hallazgo de un río subterráneo de leche de luna (mondmilch). *Lapiaz*, Federación de Espeleología Comunidad Valenciana, 30: 12-26.
- GALAN, C. 2006a. Prospecciones en la región de la sima-mina de Alzola (Gipuzkoa), con notas sobre la génesis del río de mondmilch de gipsita y otros espeleotemas sólidos y coloidales. Pág. web aranzadi-sciences.org, Archivo PDF, 17 pp.
- GALAN, C. 2006b. Fauna hipógea y poblaciones bacteriales de la sima y río subterráneo de mondmilch de Alzola (Gipuzkoa). Pág. web aranzadi-sciences.org, Archivo PDF, 13 pp.
- GALAN, C. & E. LEROY. 2003. Découverte d'un lac de lait de lune (mondmilch) dans le gouffre d'Alzola (Pays Basque, Espagne). *Spelunca*, Fédération française de spéléologie, 91: 21-26.
- GALAN, C. & E. LEROY. 2005. Novedades sobre el río subterráneo de leche de luna (mondmilch) de la sima-mina de Alzola (País Vasco). Pág. web aranzadi-sciences.org, Archivo PDF, 8 pp. + Reeditado en Pág. web Cota0.com.
- GALAN, C. & E. LEROY. 2006. Mondmilch de gipsita de la Sima-mina de Alzola (Determinaciones en MEB y microanálisis EDX). *Bol. Sedeck*, 6: 66-71.
- HILL, C. & P. FORTI. 1997. *Cave minerals of the world*. National Speleological Society, 2da. Ed., USA, 463 pp.
- URBANI, F. 1996. Venezuelan cave minerals: a review. *Bol. Soc. Venezol. Espeleol.*, 30: 1-13.
- ZARAGOZA, J. & C. GALAN. 2007. Pseudoscorpionos cavernícolas de Gipuzkoa y zonas próximas. Pag web aranzadi-sciences.org, Archivo PDF, 14 pp + Re-editado en página web Cota0.com.