

# CARACTERIZACIÓN DE LOS DEPÓSITOS ESTRATIFICADOS DE JACOBSITA Y CALCITA DE LA CUEVA DE AIXA POR MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (SEM) Y ESPECTROSCOPÍA POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA (EDS)

Characterization of the bedded deposits of Jacobsite and calcite of the Aixa Cave by scanning electron microscope (SEM) and spectroscopy of energy dispersion (EDS)

#### Carlos GALÁN 1 & 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

Mayo 2011.

### **RESUMEN**

Hace poco presentamos el descubrimiento de espeleotemas y depósitos estratificados con capas alternas negras y blancas (de Jacobsita y calcita, respectivamente), las cuales sellan rellenos de sedimentos antiguos que colmataron las galerías de un amplio sector de la cueva de Aixa (Gipuzkoa, País Vasco). Análisis por difracción de rayos-X (DRX) y espectroscopía por dispersión de energía (EDS) permitieron identificar un óxido de Mn y Fe cuyo difractograma es muy afín a los de la Jacobsita e lwakiita. Los espectrogramas DRX no coinciden exactamente con ninguno de los dos, pero en forma cualitativa las intensidades de los picos muestran mayor coincidencia con la Jacobsita. De modo preliminar consideramos que se trata de una nueva variedad mineral de Jacobsita, y primer reporte de este mineral para el ambiente de cuevas.

En este trabajo presentamos una caracterización del mineral por microscopio electrónico de barrido (SEM) y espectroscopía por dispersión de energía (EDS). Las capas negras están constitituidas por agregados granulares de Jacobsita embebidos en una matriz de calcita, de compleja e inusual ultrastructura. No han sido detectadas trazas de actividad biogénica, lo que sugiere que los precipitados tienen un origen químico.

Palabras clave: Geoespeleología, mineralogía, espeleotemas, cuevas, depósitos de hierro y manganeso, jacobsita, iwakiita, País Vasco.

## **ABSTRACT**

Not long ago we presented the discovery of speleothems and bedded deposits with alternate black and white coats (of Jacobsite and calcite, respectively). The deposits seal gathering of ancient sediments that fulfilled galleries in a broad sector of the Aixa Cave (Gipuzkoa, Basque Country).

Analysis by spectroscopy of energy dispersion (EDS) and X-rays diffraction (DRX) have allowed to identify a Mn-Fe oxide which difractogram is very contiguous to Jacobsite and Iwakiite. The DRX spectrograms don't coincide exactly with none of them, but in a cualitative form the peak intensities show a greater coincidence with the Jacobsite. We believe in a preliminary way that this is a new mineral variety of Jacobsite, and first report of this mineral for caves environment.

In this work we present a characterization by scanning electron microscope (SEM) and spectroscopy of energy dispersion (EDS). The black coats are formed by granular aggregates of Jacobsite, embeded in a calcite matrix, of complex and unusual ultrastructure. Traces of biogenic activity have not been detected, that's why we believe that the precipitates have a chemical origin.

Key words: Geospeleology, mineralogy, speleothems, caves, iron and manganese deposits, jacobsite, iwakiite, Basque Country.

## INTRODUCCION

La cueva de Aixa se localiza en la parte norte del karst de Izarraitz a 1 km al W de Itziar (Gipuzkoa, País Vasco) y es una de las cavidades más extensas de la región, con 8 km de desarrollo de galerías y -167 m de desnivel.

Exploraciones geo y biológicas efectuadas en 2010 permitieron el descubrimiento de espeleotemas y depósitos estratificados, en capas alternas negras y blancas, bien cristalizadas, de una nueva variedad mineral de Jacobsita y de calcita, respectivamente (Galán et al, 2011). Estos depósitos, de 20-50 cm de espesor, forman una especie de pavimentos estalagmíticos que recubren y sellan rellenos de sedimentos detríticos antiguos, los cuales colmataron las galerías de un amplio sector de la Cueva de Aixa en una fase pasada (0,5 á 1 millón de años AP). En esa época el nivel piezométrico estaba situado 100 m por encima del nivel actual y la red inferior de galerías (lo que hoy conocemos como el río subterráneo de Aixa y su red de afluentes) aún no se había formado. Fases posteriores, de mayor actividad hídrica, reexcavaron los rellenos antiguos, formaron nuevas galerías y dejaron colgados testigos de los depósitos estratificados que recubrían los rellenos. Son estos depósitos los que han sido objeto de estudio.

La serie alterna capas bien cristalizadas, de 2 á 15 mm de espesor cada una, con intercalaciones menores de capitas arcillosas. Las capas blancas están compuestas exclusivamente de calcita y algunas venas de este mineral interpenetran las capas negras. La superficie de estas capas tienen el aspecto y textura típicos de las coladas estalagmíticas. Las capas negras están compuestas mayoritariamente por Jacobsita, con cantidades menores de calcita y trazas de otros elementos (Si, Al, K). La Jacobsita es un óxido de Mn y Fe relativamente raro en el mundo, de fórmula general  $(Mn^{2+}, Fe^{2+}, Mg) (Fe^{3+}, Mn^{3+})_2 O_4$ . Pero debido a que los óxidos de Mn presentan dos estados de valencia y una carga negativa neta, con frecuencia admiten sustituciones por otros elementos en su estructura. Y cada vez que esto ocurre, las posiciones de los picos DRX y sus intensidades en los difractogramas varían.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Inasmet-Tecnalia. Departamento de Biomateriales y Nanotecnología. Paseo Mikeletegi 2, Parque Tecnológico. E-20009 San Sebastián - Spain. E-mail: carolina.vera@tecnalia.com

El mineral mayoritario de las capas negras de Aixa presenta un difractograma que no coincide exactamente con los espectros DRX de la Jacobsita, existiendo también similitud con el único espectro DRX conocido para la Iwakiita, un dimorfo de la Jacobsita, de fórmula: Mn²+ (Fe³+, Mn³+)<sub>2</sub> O<sub>4</sub>. Ambos minerales tienen la misma fórmula química general, pero mientras la Jacobsita cristaliza en el sistema cúbico, la Iwakiita lo hace en el tetragonal, formando ambos minerales una serie con la magnetita.

Las intensidades de los picos DRX de las muestras de Aixa, coinciden más en forma cualitativa con los de la Jacobsita. Por lo que de forma preliminar identificamos el mineral de las capas negras como Jacobsita, pero con la posibilidad de constituir una variedad mineral nueva para ese mineral en el mundo. Además de representar un mineral nuevo para el ambiente de cuevas.

Por todo ello, revestía un gran interés obtener más información sobre el mismo, en espera de un estudio cristalográfico y químico detallado que permita su descripción mineralógica precisa (investigación que está en progreso). Mientras tanto, ha estado a nuestro alcance el poder efectuar algunas observaciones adicionales y obtener imágenes al microscopio electrónico de barrido (SEM). Dadas las características inusuales de las imágenes obtenidas, nos ha parecido de interés darlas a conocer en esta segunda nota. Ellas aportan información nueva sobre la estructura del mineral, reforzando la idea previa de estar en presencia de una nueva variedad mineral o tal vez incluso, con las debidas reservas, de un nuevo mineral.

Las observaciones al SEM también permitirían apreciar la presencia o ausencia de estructuras orgánicas, aspecto básico para dilucidar si el origen del mineral está mediado de algún modo por actividad biológica o bien se trata de un precipitado químico.

#### **MATERIAL Y METODOS**

El trabajo analiza y caracteriza las capas negras de los depósitos estratificados de Jacobsita y calcita de la Cueva de Aixa. Sobre las primeras imágenes SEM fueron obtenidos espectros EDS, en tres puntos distintos, para discriminar las fases observadas (una clara y otra gris más oscura) mediante un analizador por dispersión de energía acoplado al equipo del SEM. A las muestras, en todos los casos, se les aplicó una capita de Au (de 20 nm) para hacerlas conductoras.

Se obtuvieron en primer lugar dos imágenes de las muestras sin tratar con HCl, a 300 y 3000 aumentos, que junto a los datos EDS, mostraban que el mineral mayoritario estaba embebido en una matriz de calcita, lo que dificultaba la observación.

El resto de las muestras fue tratado con HCl al 50% para eliminar la calcita y poner de relieve el otro mineral. El extremo de las muestras sumergido durante fracciones de segundo produjo fuerte efervescencia, disolviendo parcialmente la calcita y exponiendo la Jacobsita. Mediante una imagen BES (electrones retrodifusos) se precisó que la fase oscura (que contiene los elementos menos pesados de la tabla periódica, en este caso el Ca) era de calcita y la fase de color más claro (que contiene los elementos de mayor peso atómico detectados por EDS: Mn y Fe) correspondía a la Jacobsita.

A partir de estas discriminaciones la caracterización se centró en obtener imágenes SEM centradas exclusivamente en la fase clara con Jacobsita, con magnificaciones progresivamente mayores. Se obtuvieron dos imágenes a 100 aumentos de dos puntos distintos (en las que se apreciaba similar estructura y distribución) y luego, en el sector más nítido, imágenes progresivas a 300, 1000, 3000 y 20000 aumentos, produciéndose también una imagen-índice de los puntos barridos en los espectros EDS.

Las muestras fueron analizadas en el Departamento de Biomateriales y Nanotecnología de Inasmet-Tecnalia, en San Sebastián (País Vasco), con la colaboración de José Carlos García Alonso (Dpto. Tecnológico - Tecnologías de Fundición No Férrea) y Adrián Intxaurrandieta (Dpto. Tecnológico - Caracterización de Materiales y sus Procesos), de la misma institución, a los que agradecemos su inapreciable ayuda.

## **RESULTADOS**

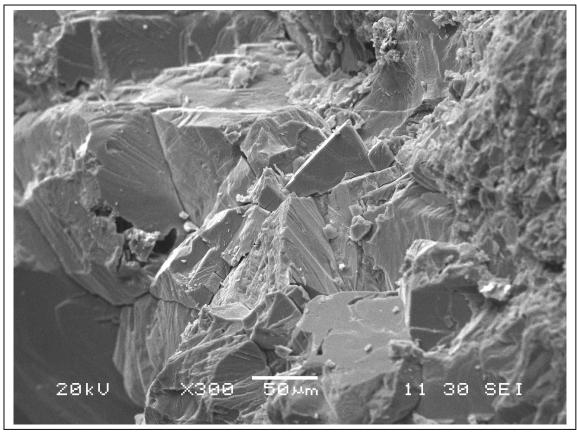
En las muestras sin tratar con HCl, se aprecia una estructura romboidal con formas en "dientes de perro" características de la calcita, la cual enmascara y hace poco discernibles los agregados cristalinos irregulares de Jacobsita (Figura 1).

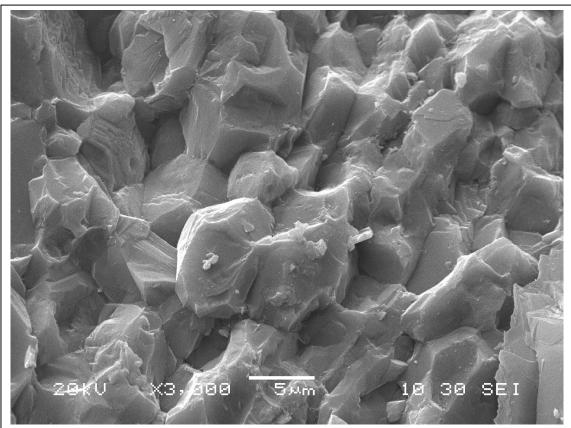
Los espectros EDS obtenidos, la imagen BES y la imagen-índice muestran que las capas negras (de los depósitos estratificados de Aixa) están constituidas por dos fases minerales distintas (Figura 2). El tratamiento con HCl al 50% hace que la calcita sea disuelta y removida en superficie, poniendo de relieve la fase clara con Jacobsita. La fase más oscura, gris, de textura suavizada, corresponde a la calcita (espectros EDS 2 y 3, Figura 2), y la clara a los agregados de Jacobsita (espectro EDS 1, Figura 2).

Puede verse que la calcita suaviza sus formas cristalinas al ser disuelta (no es su textura original) y forma una especie de matriz amorfa, con concavidades y depresiones de bordes suaves, en la que están incluidos los agregados de Jacobsita.

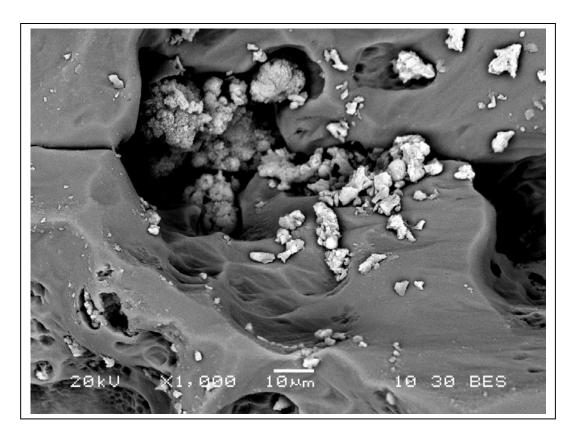
En los datos de los espectros (Figura 2), los picos de Au corresponden a residuos de la aplicación de Au y los de Cl a residuos del baño en HCl, por lo que no deben ser tomados en cuenta. Los espectros 2 y 3 contienen sólo los componentes de la calcita (Ca, C, O), mientras que el espectro 1 contiene los de la Jacobsita (Mn, Fe, O), calcita (Ca, C, O), más cierto porcentaje de Si y Al.

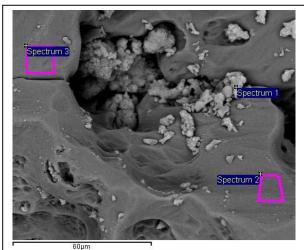
La Figura 3 muestra el aspecto general de la muestra tratada a 100 aumentos, en dos puntos distintos. Las Figuras 4 y 5 magnificaciones progresivas (de 300 a 20000 aumentos). Los gránulos de Jacobsita, mayoritarios en % en peso y en % atómico (Galán et al, 2011), están incluidos en una matriz de calcita (de aspecto amorfo en las imágenes de la muestra tratada con HCl) cuyo volumen es no obstante considerable. Los gránulos de Jacobsita son discernibles en la medida en que es disuelta la matriz. La Jacobsita presenta en superficie una ultraestructura compleja, con un intrincado patrón de aristas y celdas (Figura 5).

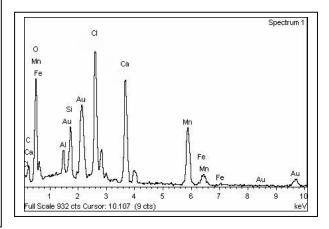


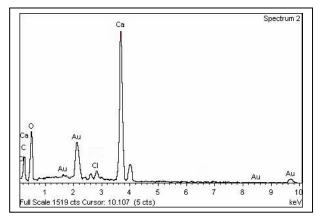


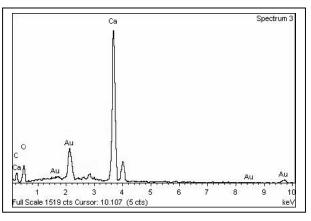
**Figura 1.** Imágenes MEB de la superficie de las capas negras de Aixa de la muestra sin tratar. Las imágenes han sido tomadas perpendiculares a la estratificación de la capa. Magnificaciones: x300 (superior), x3000 (inferior). Se aprecia una estructura romboidal, con los "dientes de perro" típicos de la calcita, junto a agregados complejos.



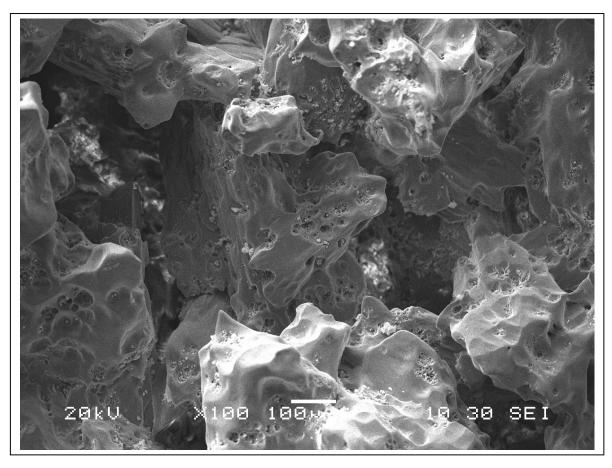


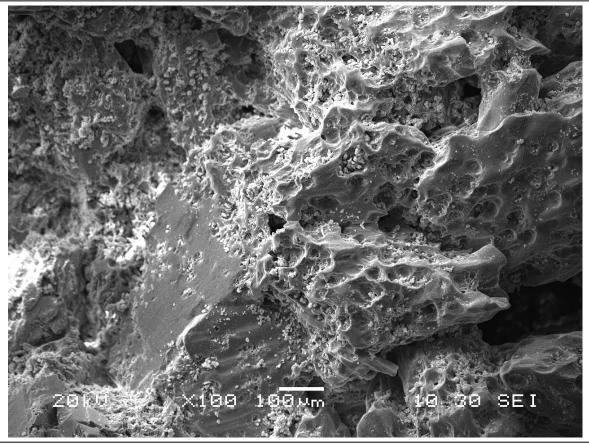




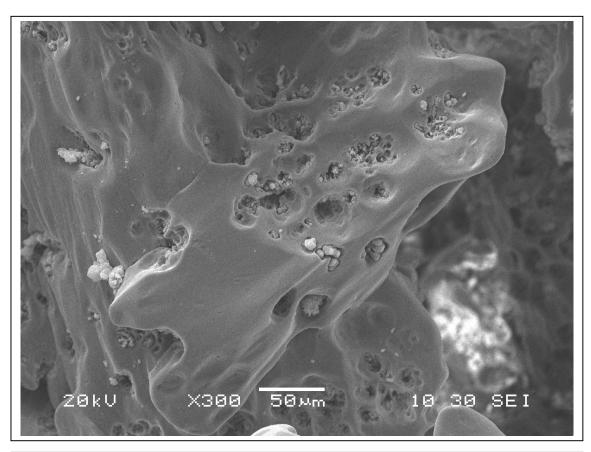


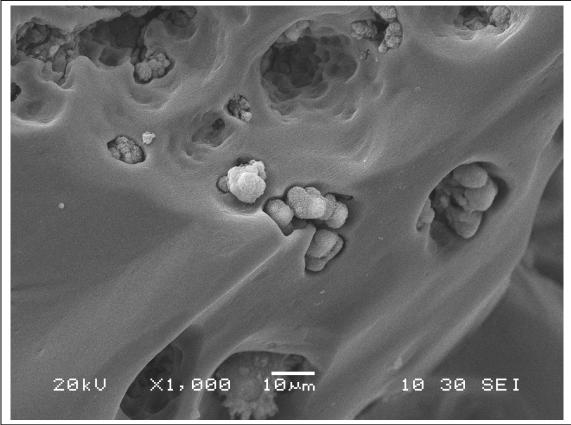
**Figura 2.** Capas negras de los depósitos estratificados de Aixa. Imágenes al microscopio electrónico de barrido tras tratar la muestra con HCl al 50%. Arriba: Imagen BES (electrones retrodifusos), con falso color, donde la fase clara corresponde a los minerales con elementos de mayor peso atómico (Mn, Fe, de la Jacobsita) y la fase oscura a los de menor peso atómico (Ca, de la calcita). Debajo: Imagen-índice en la que se indica la localización de las zonas barridas al MEB en las cuales se obtuvieron los espectros EDS 1 á 3, con el espectro 1 centrado en la fase clara (Jacobsita) y los espectros 2 y 3 (que son prácticamente iguales) de las superficies de la fase oscura (en la que sólo se detecta calcita).



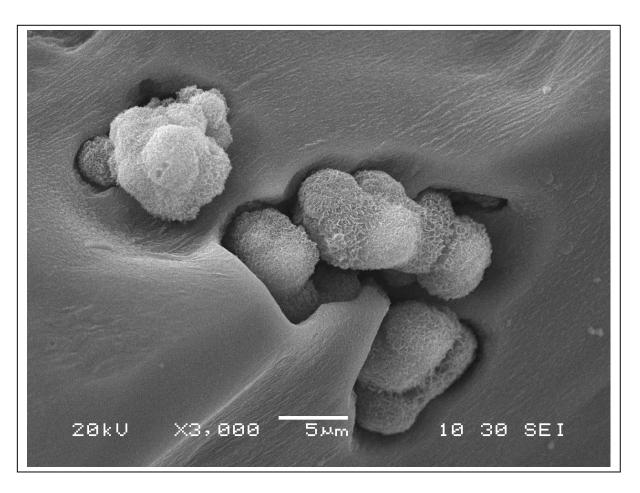


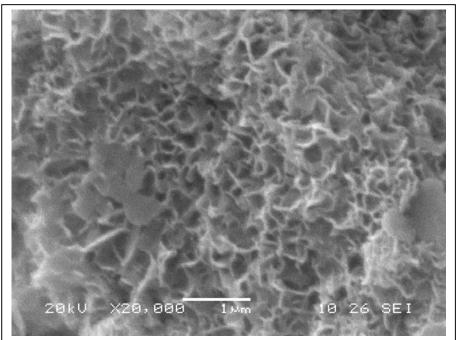
**Figura 3.** Imágenes al microscopio electrónico de barrido (MEB) de las capas negras de los depósitos estratificados de Aixa. Las muestras fueron sumergidas previamente en HCl al 50%, para disolver la calcita (fase oscura) y destacar los agregados granulares de jacobsita (fase clara). La calcita disuelta muestra superficies suavizadas, con aristas y bordes redondeados, y depresiones en las zonas en torno a los agregados de jacobsita, los cuales son progresivamente discernibles tras disolución de la matriz de calcita. A pesar de la apariencia, la jacobsita es el mineral mayoritario, pero resulta enmascarado por la matriz de calcita en que está incluido. Las imágenes corresponden a dos puntos distintos de la muestra, a 100 aumentos.





**Figura 4.** Imágenes MEB de la muestra tratada con HCl al 50%, con magnificaciones de x300 y x1000. La fase oscura (de color gris) de calcita muestra formas suaves por la disolución con el HCl (no es su textura original) y forma concavidades y vacíos en torno a los agregados claros de Jacobsita, los cuales van siendo puestos de relieve en la medida en que es disuelta la matriz de calcita. La Jacobsita es el mineral mayoritario en % en peso y % atómico, pero, volumétricamente, la calcita supone un porcentaje importante. La Jacobsita forma agregados cristalinos globulares, embebidos en la matriz.





**Figura 5.** Imágenes MEB de la muestra tratada con HCl al 50%, con magnificaciones de x3000 y x20000 aumentos (en el límite de detección del equipo). La Jacobsita forma agregados de formas globulares, cuya ultraestructura en la superficie tratada con HCl presenta un intrincado patrón de aristas y celdas.

#### INTERPRETACION DE RESULTADOS

En un trabajo previo mostramos que los depósitos estratificados de Aixa correspondían a capas alternas centimétricas a milimétricas de calcita (las capas blancas) y de jacobsita y calcita (las negras), con intercalaciones menores de nivelitos de arcilla, con un espesor total de 20 á 60 cm (Galán et al, 2011). Los análisis DRX identificaron la presencia de calcita en las capas blancas (con aspecto de pavimento estalagmítico) y de un mineral rico en un óxido de Mn y Fe (bien cristalizado, sólido y duro) en las capas negras (Figura 6), cuyo difractograma es muy afín a los de la Jacobsita e lwakiita. Ambos minerales tienen la misma fórmula química, pero el primero es del sistema cristalino tetragonal y el segundo es cúbico, es decir, son dimorfos.



**Figura 6.** Aspecto macroscópico de dos de las muestras analizadas. El fragmento pequeño tiene 85 mm de largo y 17 mm de espesor. El fragmento grande tiene 132 mm de largo y 22 mm de espesor máximo. Las capas negras corresponden a Jacobsita y las blancas a calcita. Las superficies de las muestras tienen el aspecto típico de las coladas estalagmíticas, aunque en la serie están intercaladas con capitas arcillosas.

Los espectrogramas DRX no coinciden exactamente con ninguno de los dos, pero en forma cualitativa las intensidades de los picos muestran mayor coincidencia con la Jacobsita. Consideramos de modo preliminar que se trata de Jacobsita, con la posibilidad potencial de tratarse de una variedad mineral nueva.

En esa primera nota, los análisis EDS mostraban que las capas negras poseían un alto contenido en Mn, con unos valores medios por elementos químicos en % en peso de: Mn (18%), Fe (3,3%), Ca (15%), Si (4,5%), Al (2,7%), K (0,5 %), y O (56%). Es decir, con una proporción Mn-Fe / Ca (21,3% / 15%) = 1,42. La presencia de Si, Al, y K era interpretada como debida a impurezas detríticas de arcilla y/o minerales con algún óxido de Al, sin descontar la posibilidad de algunas sustituciones de elementos en la estructura del mineral mayoritario. La presencia de Ca era considerada como debida a penetración de venas de calcita procedentes

de las capas blancas de calcita en las capas negras. Sin embargo ahora vemos que la situación es algo distinta.

Los datos e imágenes MEB obtenidos muestran que las capas negras están formadas por dos fases distintas que contienen, respectivamente, calcita y jacobsita. La jacobsita se dispone en agregados granulares cristalinos que están incluidos en una matriz de calcita con cristales más grandes de estructura romboédrica. Así, no se trata de venas de calcita que interpenetran las capas negras de Jacobsita. Sino de agregados de Jacobsita embebidos en una matriz de calcita.

Los similares porcentajes por elementos en ambos trabajos y en las distintas muestras (según los espectros EDS), permiten afirmar que el mineral mayoritario (en % en peso y atómico) es la variedad de Jacobsita. Pero volumétricamente es de similar importancia la calcita. De hecho, para actuar como una matriz que cementa el conjunto, su volumen debe ser significativo (tal como lo muestran las imágenes MEB). Teniendo en cuenta de modo aproximado la densidad y el porcentaje en peso deducible para ambos minerales, resulta un volumen de calcita ligeramente mayor que el volumen ocupado por la Jacobsita (proporción 1,23:1).

Lo que más sorprende en las imágenes MEB es la estructura en gránulos cristalinos irregulares (formados por agregados menores de formas seudo-globulares) de Jacobsita, y la ultraestructura de su superficie, con un intrincado patrón de aristas, la cual difiere considerablemente de la conocida para minerales próximos (compárese imágenes de distintas muestras en Figura 7).

Por otro lado, no hay evidencia de la presencia de carbono orgánico. Tampoco encontramos formas típicas de microorganismos (tales como esferas, bastoncillos, formas ovoides, tubos, filamentos o espirales), ni estructuras aisladas del orden de 1-2 μm, que son los tamaños promedio para bacterias (Baskar et al, 2007; Barton & Northup, 2007; Chirienko, 2004; Forti, 2001; Hill & Forti, 1997; Juberthie & Decu, 1994; Northup et al, 2000; Northup & Lavoie, 2001; Melim et al, 2008). Aunque la ausencia de una estructura más geométrica en estos agregados cristalinos de Jacobsita pueda sugerir la posibilidad de un origen biogénico, las morfologías observadas no resultan concluyentes y pueden ser atribuidas tanto a procesos inorgánicos como orgánicos.

De corresponder el conjunto de las formas globulares a vestigios fósiles de colonias de microorganismos, que concentraron y precipitaron el Mn, no encaja que en su parte interna cristalice la Jacobsita y la parte externa sea de calcita; en tal caso deberían encontrarse los precipitados de Mn en el exterior o en su perímetro externo, con vacíos internos, u otras formas de ocurrencia. Por lo que concluimos que hasta el momento no hay evidencias para sostener un hipotético origen orgánico, o mediado por la actividad metabólica de microorganismos, y a falta de ellas debe ser considerado un depósito de origen químico. Al igual que el de la calcita que lo acompaña. El pequeño tamaño cristalino de los agregados globulares de Jacobsita, así como su extraño patrón de ocurrencia, embebido en una matriz de calcita, refuerza la impresión de estar en presencia de un nuevo mineral.

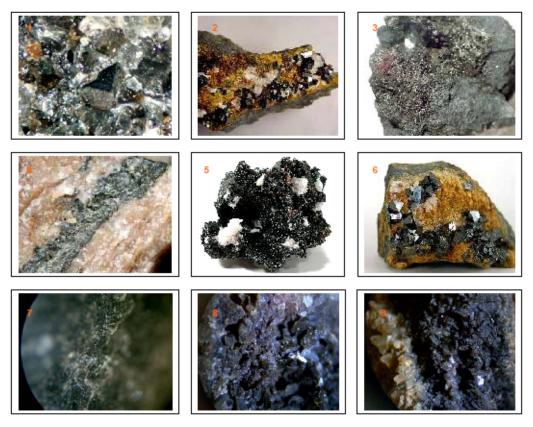


Figura 7. Imágenes de muestras de Jacobsita, con diversos hábitos cristalinos. (1) Cristales negros de Jacobsita; ancho 3 mm; Jacobsberg, Suecia. (2) Aunque generalmente los cristales de Jacobsita son submilimétricos, estos alcanzan 3 mm y están en una matriz de Lizardita y diminutos Granates; Mina Wessel, campos de Mn de Kalahari, South Africa. (3) Cristales brillantes de Jacobsita en una matriz mate del mismo mineral; ancho 2 cm; Iron Monarch open cut, Iron Knob, Australia. (4) Típica vena de Jacobsita en Rhodocrosita; 2,5 mm; Monte Friedkogel, Mitterdorf, Austria. (5) Cristales negros octaedrales de Jacobsita; Mina № Chwaning, South Africa. (6) Otra muestra con grandes cristales de Jacobsita de la localidad de Mina Wessel, South Africa.

Imágenes (7) a (9): Muestras de la cueva de Aixa, con cristales de Jacobsita y calcita, tal como se ven al microscopio óptico, con magnificaciones de 40 á 80 aumentos. (Fuente Imágenes 1 á 6: página web de Mindat.org - Jacobsite Gallery).

# **DISCUSION Y CONCLUSIONES**

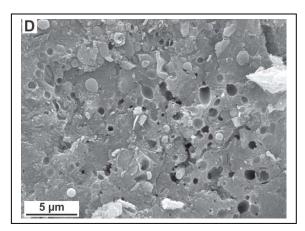
La mineralogía de espeleotemas ha puesto de relieve la ocurrencia de una considerable variedad de minerales secundarios en ambientes de cueva (ver por ejemplo revisiones en: Urbani, 1996; Hill & Forti, 1997; Gunn, 2003; Chirienko, 2004), incluyendo la descripción de minerales nuevos descritos y sólo conocidos de estos ambientes. Sin embargo, la ocurrencia de espeleotemas con alto contenido en Mn es rara.

La intervención de microorganismos en la formación de espeleotemas es conocida desde fechas tempranas, especialmente para el moconmilk, pero ha sido el desarrollo de estudios geomicrobiológicos en las dos últimas décadas la que ha ido produciendo un conjunto sustancial de evidencia (un amplio resumen ha sido presentado, entre otros, por: Forti, 2001; Northup & Lavoie, 2001; Barton & Northup, 2007), tanto de la acción orgánica en la génesis de espeleotemas como en procesos de alteración y destrucción de las mismas, o incluso en la propia formación de cavidades.

La presencia de pátinas y coloraciones negras sobre la superficie de rocas en las cuevas y en espeleotemas de calcita no es infrecuente, pero a la vez no es común el desarrollo de espeleotemas con niveles bien cristalizados de minerales de Mn (Hill & Forti, 1997; Gunn, 2003; Northup et al, 2000; Tebo et al, 2004). Generalmente se trata de residuos de corrosión por acción biogénica con oxi-hidróxidos de Mn y Fe (todorokita, goethita, hematita), recubrimientos y films sobre paredes y espeleotemas, depósitos suaves en depósitos clásticos, cortezas consolidadas con birnessita (un óxido hidratado de Mn, de fórmula química: (Ca, Na)  $(Mn^{2+}, Mn^{4+})_7$   $O_{14}$  . 3  $H_2O$ ) y otros precipitados diversos. Para muchos de los cuales ha sido postulado un origen biogénico, producido o mediado por actividad biológica (Barton & Northup, 2007).

Los depósitos estratificados de óxidos de Mn en cuevas son mucho más raros y generalmente se trata de depósitos amorfos o de baja cristalinidad. Entre los reportados cerca de Gipuzkoa se encuentran los de la cueva de Lazalday (Alava) y cueva de El Soplao (Cantabria). Los primeros constituidos por capas alternas submilimétricas de Mn-Al-Fe de baja cristalinidad a amorfos (oxihidróxidos de Mn de tipo todorokita, asociados a niveles blancos de alofana o halloysita), así como estalactitas negro-ocres de goethita (Yusta et al, 2010).

Más sorprendentes e interesantes han resultado ser los depósitos estratificados de óxidos de Mn de El Soplao, cuya estructura recuerda a estromatolitos (Rossi et al, 2010). Aunque la difusión periodística del hallazgo resultó sensacionalista, por lo que fue objeto de crítica, la publicación de los autores (de diciembre 2010, ahora difundida) es por demás precisa y de gran interés científico. Rossi et al (2010) muestran que esos depósitos estratificados ricos en óxido de Mn consisten en capas milimétricas alternas, laminares y dendríticas, que incluyen material detrítico disperso a través del depósito. Las bandas dendríticas son cementadas por norestrandita y carbonatos. Las capas dendríticas están formadas por una red de cilindros con microlaminaciones



**Figura 8.** Detalle de una imagen SEM de los depósitos de Mn de El Soplao, en los que se aprecia abundantes fósiles de microbios. Fuente: tomada de Rossi et al, 2010, Figura 4-D, p 1121.

que contienen abundantes poros micrométricos ovoidales, alineados en paralelo a la laminación. Las imágenes SEM revelan que los microporos representan fósiles de microbios (Figura 8; compárese con Figura 5), con una gran diversidad de formas y tamaños. Los más comunes consisten en cuerpos elipsoidales, de 0,7-2,5 μm de longitud (con protuberancias cilíndricas polares), localmente asociados a cuerpos baciliformes más grandes. Los análisis EDS indican que los fósiles microbiales son preservados en un material rico en óxido de Mn. Los espectros DRX del material negro, tanto en las capas laminares como en las dendritas, poseen picos aminorados, una característica que comparten muchos minerales amorfos de óxido de Mn la cual es atribuida al tamaño nanométrico de las partículas y a su desorden estructural. Localmente, han sido detectadas por DRX, trazas de hausmanita y goethita.

El espectro infrarrojo (IR) del material negro es típico de óxidos hidratados de Mn y consistente con el predominio de birnessita. Igualmente los autores hayan la presencia de materia orgánica. La

concentración por elementos en estos depósitos es de: O 30,7%, Mn 20,7%, Zn 10,4%, Al 7,8%, Fe 5,1%, Si 1,5%, Ca 1,2%, Pb 1,2%, y Mg 0,6% (Rossi et al, 2010).

En ambos casos sus características y mineralogía difieren considerablemente de los depósitos estratificados de Jacobsita de la cueva de Aixa. Sin embargo, los depósitos de El Soplao comparten con los de Aixa el haber sido formados en fases pasadas, de considerable antigüedad (0,5-1 millón de años AP), cuando el nivel piezométrico estaba al menos un centenar de metros más alto. Mientras los depósitos de El Soplao parece haber sido formados en régimen inundado, bajo condiciones de flujo, los de Aixa tienen un carácter sub-aéreo, tratándose de pavimentos de tipo estalagmítico (aunque con intercalaciones detríticas de arcillas) que recubrieron rellenos heterométricos de clastos angulosos, guijarros, arcillas y gravas, los cuales colmataron gran parte de la red de galerías entonces existente. Así que se trata de la fase final de episodios de colmatación, a la que siguieron fases de mayor actividad hídrica, las cuales re-excavaron y removieron dichos rellenos.

En otras partes de la cueva de Aixa hay también ejemplos de depósitos estratificados exclusivamente de calcita, de gran espesor (varios metros), y ejemplos de capas de coladas y suelos estalagmíticos recubriendo espesos rellenos detríticos (ver varios ejemplos en Galán et al, 2011: figuras 8-9).

Tanto en los depósitos en capas de Lazalday como en El Soplao, hay evidencias de un origen biogénico, donde han intervenido microorganismos quimiosintéticos para generar los depósitos en oscuridad total en las cuevas. La actividad metabólica orgánica concentró el Mn disuelto en las aguas y permitió o cooperó en su deposición.

En el caso de Aixa las espeleotemas de jacobsita y calcita se presentan bien cristalizadas. Y su depósito constituye la fase final de episodios de colmatación de antiguas galerías (Figura 9). Las muestras no contienen estructuras que evidencien actividad biogénica, como puede apreciarse en las imágenes MEB, pero su estructura de conjunto resulta por demás peculiar. Sus características sugieren un origen químico, que puede ser explicado bajo condiciones hidroquímicas del ambiente local. La caliza Urgoniana (de edad Cretácico temprano) en que está excavada la cavidad localmente contiene pequeñas cantidades de pirita, y está parcialmente recubierta a techo por materiales siliciclásticos del complejo Supraurgoniano (Cretácico tardío) (areniscas, limolitas margo-arenosas y lutitas, con cierta cantidad de pirita y siderita, que a menudo es alterada a oxi-hidróxidos de Fe) (Galán, 1992). La disolución y alteración de estos materiales por las aguas meteóricas que ingresan a la cueva, permite explicar el transporte y concentración del Mn y Fe disueltos que aparecen en las capas de jacobsita. También se encuentra en estos sectores de la cavidad espeleotemas de óxidos de Fe (goethita, hematita) y pátinas negras de probable todorokita (Galán et al, 2011).

La fuente de estos materiales está así muy próxima y su depósito en capas alternas puede responder a la ciclicicidad de los aportes hídricos, donde cambios de pH y Eh pueden determinar que precipiten alternativamente unos u otros minerales. Autores como Cornell & Giovanoli (1987) han mostrado que la ferrohidrita puede transformarse en presencia de Mn(II) en Mn-goethita y/o jacobsita, en medio alcalino. La Mn-goethita es nucleada en solución, mientras que la jacobsita parece formarse por interacción de especies de Mn(II) disuelto con ferrohidrita (Cornell & Giovanoli, 1987). Existen así mecanismos exclusivamente químicos que pueden explicar la génesis de las espeleotemas y depósitos estratificados de Mn hallados en la cueva de Aixa.

El hábito cristalino que presentan habitualmente los cristales de Jacobsita es octaédrico y, por tanto, congruente con el también hábito octaedral de la calcita, lo que podría facilitar su precipitación conjunta, o el de los minerales de Mn en la matriz de calcita.

Lo más interesante a nuestro entender es que se trata de un tipo de ocurrencia de minerales secundarios de Mn que difiere de los conocidos, conteniendo una variedad de Jacobsita cuya estructura al MEB resulta inusual, reforzando la impresión de que probablemente se trata de un mineral nuevo. La ocurrencia de Jacobsita constituye una novedad reportada por primera vez para el ambiente de cuevas.

#### **AGRADECIMIENTOS**

Los autores expresan su agradecimiento a Marian Nieto, Iñigo Herraiz, Jose Manuel Rivas, Daniel Arrieta (Sociedad de Ciencias Aranzadi), sin cuya ayuda en las exploraciones y trabajos de campo no hubiera sido posible este hallazgo. A José Carlos García Alonso y Adrián Intxaurrandieta (Inasmet-Tecnalia), por su continua colaboración y ayuda en la analítica con DRX, SEM y EDS. A Franco Urbani (Sociedad Venezolana de Espeleología & Escuela de Geología, Minas y Geofísica, Universidad Central de Venezuela), por sus valiosos aportes críticos, revisiones y sugerencias.

## **BIBLIOGRAFIA**

Baskar, S.; R. Baskar & A. Kausnik. 2007. Evidence for microbial involvement in the genesis of speleothem carbonates, Borra Caves, Visakhapatnam, India. Current Science, 92 (3): 350-355.

Barton, H.A. & D. Northup. 2007. Geomicrobiology in cave environments: past, current and future perspectives. Journal of Cave and Karst Studies, 69 (1): 163-178.

Chirienko, M. 2004. The crystalline phase of the carbonate moonmilk: a terminology approach. Acta Carsologica, 33/1 (17): 257-264.

Cornell, R.M. & R. Giovanoli. 1987. Effect of manganese on the transformation of ferrihydrite into goethite and jacobsite in alkaline media. Clays and Clay Minerals, 35 (1): 11-20.

Forti, P. 2001. Biogenic speleothems: an overview. Internat. Journal Speleol. 30A (1/4): 39-56.

Galán, C. 1992. Estudio hidrogeológico de los macizos kársticos de Izarraitz y Arno (Gipuzkoa, País Vasco). Pág. Web aranzadi-science.org, Archivo PDF: 37 pp.

Galán, C.; M. Nieto & C. Vera Martin. 2011. Descubrimiento de espeleotemas y depósitos estratificados de Jacobsita en la cueva de Aixa. Pag web aranzadi-sciences.org, Archivo PDF, 21 pp.

Gunn, J. (Ed.). 2003. Encyclopaedia of Caves and Karst Science. Publ. Fitzroy Dearborn, London & New York, 902 pp.

Hill, C.A. & Forti, P. 1997. Cave minerals of the world. 2nd ed. Huntsville, Alabama. National Speleological Society, 463 p.

Juberthie C. & V. Decu (editors). 1994. Encyclopedia Biospeologica. Vol. 1, Moulis and Bucharest: Société de Biospéleologie.

Melim, L.A.; D. Northup; M. Spilde; B. Jones; P. Boston & R. Bixby. 2008. Reticulated filaments in cave pool speleothems: microbe or mineral? Journal of Cave and Karst Studies, 70 (3): 135-141.

Northup, D.E. & K.H. Lavoie. 2001. Geomicrobiology of caves: a review. Geomicrobiology Journal, 18(3): 199-222.

Northup, D.E., Dahm, C.N., Melim, L.A., Spilde, M.N., Crossey, L.J., Lavoie, K.H., Mallory, L.M., Boston, P.J., Cunningham, K.I. & S.M. Barns. 2000. Evidence for geomicrobiological interactions in Guadalupe caves. Journal of Cave and Karst Studies, 62: 80-90.

Rossi, C.; R.P.Lozano; N. Isanta & J. Hellstrom. 2010. Manganese stromatolites in caves: El Soplao (Cantabria, Spain). Geology, 38 (12): 1119-1122.

Tebo, B.; Bargar, J.R.; Clement, B.G.; Dick, G.J.; Murray, K.J.; Parker, D.; Verity, R. & S.M. Webb. 2004. Biogenic manganese oxides: Properties and mechanisms of formation. Ann. Rev. Earth & Planet Sciences, 32: 287-328.

Urbani, F. 1996. Venezuelan cave minerals: a review. Bol. Soc. Venezol. Espeleol., 30: 1-13.

Yusta, I.; Sánchez-España, J.; Castellano, A.; Aranburu, A. & F. Velasco. 2010. Microestructuras en espeleotemas de Mn-Al-Fe de la Cueva de Lazalday: ¿Evidencias de un origen biogénico? Macla, Rev. Soc. Español. Mineralogía, 13: 227-228.

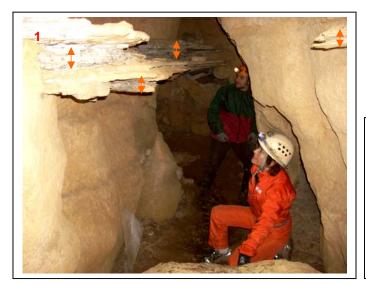




Figura 9. Testigos de depósitos estratificados de Jacobsita y calcita en una galería de la cueva de Aixa. Estos depósitos recubrían rellenos detríticos que colmataron casi totalmente la galería (1). Bajo los mismos (vista desde abajo) quedan soldados clastos angulosos del relleno, que resultó removido por la actividad hídrica erosiva posterior (2). La serie de Jacobsita es poco discernible, por estar parcialmente recubierta por películas de arcilla. Los niveles más ricos en Mn y calcita son los intervalos señalados entre flechas (color naranja).