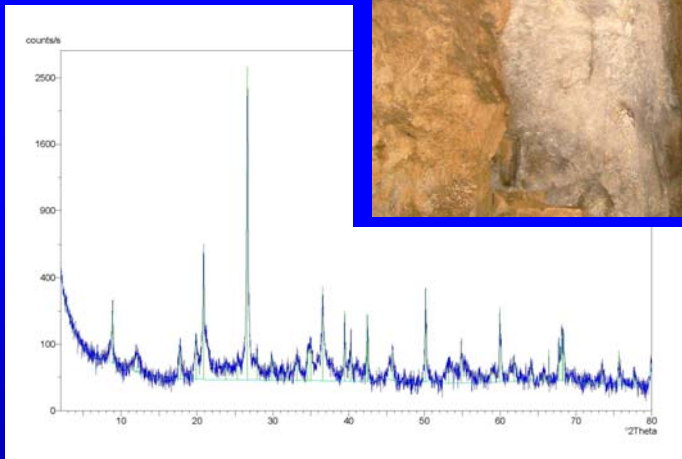


**ESPELEOTEMAS ESTRATIFICADAS DE GOETHITA Y CALCITA, CON CUARZO DETRÍTICO Y MINERALES DE LA ARCILLA (ILLITA, CAOLINITA), EN UNA CUEVA DE GIPUZKOA (PAÍS VASCO)**

Goethite and calcite stratified speleothems, with detrital quartz and clay minerals (illite, caolinite), in a cave of Gipuzkoa (Basque Country)



**Carlos GALÁN.** Laboratorio de Bioespeleología. Sociedad de Ciencias Aranzadi.  
E-mail: [cegalham@yahoo.es](mailto:cegalham@yahoo.es) Diciembre 2013.

# ESPELEOTEMAS ESTRATIFICADAS DE GOETHITA Y CALCITA, CON CUARZO DETRÍTICO Y MINERALES DE LA ARCILLA (ILLITA, CAOLINITA), EN UNA CUEVA DE GIPUZKOA (PAÍS VASCO)

Goethite and calcite stratified speleothems, with detrital quartz and clay minerals (illite, caolinite), in a cave of Gipuzkoa (Basque Country)

**Carlos GALÁN.**

Laboratorio de Bioespeleología. Sociedad de Ciencias Aranzadi.

Alto de Zorroaga. E-20014 San Sebastián - Spain.

E-mail: cegalham@yahoo.es

Diciembre 2013.

## RESUMEN

Se presentan datos sobre espeleotemas compuestas de goethita y calcita en capas estratificadas, con intercalaciones menores de minerales de la arcilla y cuarzo detrítico. Estas forman depósitos cuya morfología y aspecto recuerda a la de otras espeleotemas bien cristalizadas con minerales de hierro y manganeso. En este caso los materiales son más porosos y se disgregan con mayor facilidad. En general estas espeleotemas son testigos de una antigua fase de relleno que llegó a colmar de sedimentos varias partes de la red de galerías de la cueva y que han sido re-excavados en fases posteriores. Se describen sus características, modo de ocurrencia y probable génesis.

*Palabras clave:* Karst, Geoespeleología, espeleotemas, goethita, calcita, jacobsita, minerales de la arcilla, óxidos de Fe y Mn.

## ABSTRACT

Data are presented on goethite and calcite speleothems in stratified layers, with minor interbedded of clay minerals and detrital quartz. These are deposits whose morphology and appearance reminiscent of other speleothems well crystallized with iron and manganese minerals. In this case the materials are more porous and more easily disintegrate. In general these speleothems are witnessing an old packing phase that reached to silt up of sediments various parts of the network of galleries of the cave and have been re-excavated in later phases. Characteristics, mode of occurrence and probable genesis are described.

*Key words:* Karst, Geospeleology, speleothems, goethite, calcite, jacobsite, clay minerals, Fe and Mn oxides.

## INTRODUCCION

La ocurrencia de espeleotemas con minerales de hierro es poco frecuente en cuevas en caliza en el País Vasco. Principalmente es debida a la presencia de pirita en las series calcáreas y/o en litologías suprayacentes contiguas, desde las cuales el hierro puede ser aportado en solución por las aguas de infiltración, precipitando como óxido de hierro en las cavidades.

En estos casos los minerales de hierro más frecuentes suelen ser óxidos de hierro (hematita y limonita), de coloraciones rojizas, amarillentas y ocreas. También ha sido reportada la ocurrencia de espeleotemas con coloraciones negras compuestas de oxihidróxidos de hierro (goethita) o de óxidos de manganeso (todorokita) o trazas de los mismos.

La asociación de éstos con calcita no es infrecuente, pero habitualmente la calcita y la goethita se presentan formando espeleotemas separadas, de distinta composición. De igual modo han sido halladas espeleotemas "blandas" en capas concéntricas que alternan calcita con minerales de la arcilla. Muchas minas del País Vasco en las que se explotaba minerales de hierro se encuentran en la periferia de macizos kársticos y en ellas (a diferencia de las cuevas naturales) son frecuentes las espeleotemas tanto de minerales de hierro como de calcita, yeso, y muchos otros minerales inusuales en el endokarst.

En este trabajo reportamos la ocurrencia, en una cueva natural en caliza Urgoniana (de edad Cretácico temprano), de espeleotemas que forman depósitos estratificados horizontales, con capas alternas de calcita y goethita, e intercalaciones menores de arcillas y cuarzo detrítico. Su modo de ocurrencia también es atípico, ya que las espeleotemas no forman las típicas estalactitas y estalagmitas, sino recubrimientos de varios centímetros de espesor sobre sedimentos que rellenaron antiguas galerías. Estas espeleotemas cementaron la parte superior del relleno sedimentario (una mezcla heterométrica de cantos angulosos, gravas y fragmentos detríticos arcillo-arenosos), el cual fue re-excavado y removido en fases posteriores de erosión hídrica, quedando como testigos colgados y adheridos a las paredes las espeleotemas que cementaban su superficie.

Las muestras analizadas trataban de determinar si estas espeleotemas eran de la misma naturaleza o tenían relación con otras de aspecto parecido compuestas de una nueva variedad de jacobsita y calcita, así como la extensión y distribución de los distintos depósitos. Los resultados, además de la descripción de los nuevos hallazgos, han dado lugar a interrogantes, nuevas hipótesis y a una re-interpretación de conjunto, aspectos que serán tratados a lo largo de este trabajo.

## **MATERIAL Y METODOS**

Las muestras de espeleotemas fueron colectadas en distintos puntos de la cavidad. Un primer set de dos muestras fue analizado por difracción de rayos-X (DRX), con diversos refinamientos, por el Dr. Bogdan P. Onac (experto en la mineralogía de espeleotemas de hierro y manganeso), en los laboratorios del Department of Geology, University of South Florida, en Tampa, USA. Los resultados mostraron hasta un 90% de calcita, estando los componentes minoritarios en tan baja proporción que no resultaba posible su identificación mineralógica sin eliminar la fuerte señal de la calcita.

Tras tomar nuevas muestras en la cavidad, en cantidad suficiente para eliminar toda la calcita, las muestras fueron finamente molidas y tratadas a lo largo de varios días con ácido clorhídrico (HCl) diluido al 10%, hasta el cese final de toda efervescencia, para eliminar la totalidad de la calcita presente. El residuo fue lavado con agua hasta pH neutro (para eliminar restos de ácido) y secado lentamente a temperatura ambiente. De los 770 gramos de las muestras molidas quedó un residuo de 59 gramos, es decir, el 92.3% en peso de las muestras (correspondientes a la calcita y/u otros elementos solubles en HCl) fue eliminado por la disolución con HCl y el lavado repetido (que pudo llevarse también fracciones finas en suspensión).

Submuestras de ese residuo (que representa el 7.7% en peso de la muestra total) fueron analizadas por difracción de rayos-X, por el Dr. Franco Urbani en los laboratorios de la Escuela de Geología, Minas y Geofísica de la Universidad Central de Venezuela, en Caracas. Los resultados muestran la presencia mayoritaria de goethita, cuarzo detrítico y minerales de la arcilla (illita, caolinita), sin traza alguna de calcita, por lo que, efectivamente, los componentes carbonáticos fueron eliminados en su totalidad.

Los resultados indican que se trata de una espeleotema compuesta de goethita y calcita, con capas intercaladas menores de minerales de la arcilla y cuarzo.

## **RESULTADOS**

### **CONTEXTO GEOLOGICO**

Las espeleotemas objeto de estudio fueron colectadas en un sector de la extensa red de galerías de la cueva de Aixa, la cual posee 8 km de desarrollo de galerías y -170 m de desnivel. La cavidad se localiza en el límite Norte-central del macizo kárstico de Izarraitz (Gipuzkoa, País Vasco). Su boca se abre en el fondo de una profunda dolina próxima a la localidad de Itziar.

La cavidad se desarrolla en calizas arrecifales Urgonianas (de edad Aptiense-Albiense, Cretácico temprano), en una zona de contacto con materiales Supraurgonianos, compuestos de margas y limolitas margoarenosas. Las galerías que perforan la serie calcárea están parcialmente recubiertas a techo por los materiales Supraurgonianos de baja permeabilidad, que avanzan a modo de cuña de Norte a Sur, recubriendo en parte a las calizas. La zona de contacto está a su vez muy deformada tectónicamente, presentando grandes sistemas de fallas en tijera y fracturas verticales.

Una descripción detallada de la cavidad y de la ocurrencia de espeleotemas en ella fue presentada en Galán et al (2011). En dicho trabajo y en Galán & Vera Martin (2011) describimos y caracterizamos por DRX, MEB y EDS la presencia en la cavidad de una espeleotema de una variedad de jacobsita nueva para el ambiente de cuevas y potencialmente nueva para la Ciencia, así como otras espeleotemas inusuales de calcita, óxidos de hierro y de manganeso, arcillas y cuarzo detrítico.

Precisamente, el objetivo de los nuevos muestreos, era obtener más datos sobre la composición mineralógica de estas espeleotemas, y su ocurrencia y modo de distribución en la cavidad. Entonces pensábamos que la determinación de jacobsita en los horizontes negros (bien cristalizados, entre capas estalagmíticas de calcita) de las muestras analizadas en dichos trabajos, podía extrapolarse a otras espeleotemas estratificadas encontradas en la cavidad, que si bien eran más porosas y disgregables, incluían también capas negras, junto a otras claras de calcita, así como intercalaciones de nivelitos arcillo-arenosos. Los resultados obtenidos, como veremos a continuación, muestran por el contrario que las espeleotemas mayoritarias de este tipo están compuestas de goethita y calcita, resultando física y mineralógicamente diferentes a las de jacobsita del primer estudio. Esto ha conducido a su vez a una re-interpretación del conjunto de los datos, que será presentada tras exponer los datos analíticos.

### **ANALISIS DE MUESTRAS DE LAS ESPELEOTEMAS**

Las muestras corresponden a 770 gr de fragmentos obtenidos de los depósitos estratificados de espeleotemas con horizontes negros, entre otros claros de calcita, con niveles intercalados arcillosos, los cuales recubrieron sedimentos de clastos angulosos heterométricos que colmataron parcialmente la parte más antigua de la red de galerías de la cueva.

A simple vista (y al microscopio binocular) ahora sabemos que difieren de las espeleotemas de jacobsita y calcita previamente estudiadas, ya que en éstas tanto las capas claras de calcita como las negras de goethita presentan un aspecto y textura poroso o cavernoso, siendo mucho más frágiles y disgregables, por lo que resultaron más fáciles de extraer con martillo y cincel.

Las muestras tomadas se localizaban por debajo del punto muestreado con espeleotemas bien cristalizadas de jacobsita y calcita, a una distancia de 2 a 20 m del hallazgo original. Depósitos porosos similares se encuentran sobre un área más amplia de la

cueva, en galerías que ocupan posiciones topográficas más bajas. Conviene destacar que estos últimos no han sido analizados, y su similitud es aparente, basada sólo en su aspecto y características físicas observadas in situ en la cavidad.

De igual modo, convendría precisar que los datos obtenidos corresponden sólo a las muestras analizadas, e incluso dentro de éstas, a las porciones efectivamente empleadas en los análisis DRX.

Como ha sido indicado en Material y Métodos, de las primeras muestras, en baja cantidad, sólo se pudo identificar mineralógicamente la calcita, estando los componentes minoritarios fuera del alcance de detección del equipo. Aunque sí se pudo descartar por la posición de los picos del difractograma que no había ninguna evidencia que concordara con los picos más característicos de la iwakiita y jacobsita (Dr. Bogdan Onac, com. pers.). A su vez la analítica mostraba que, de la fracción analizada, el 90% o más debía corresponder exclusivamente a calcita.

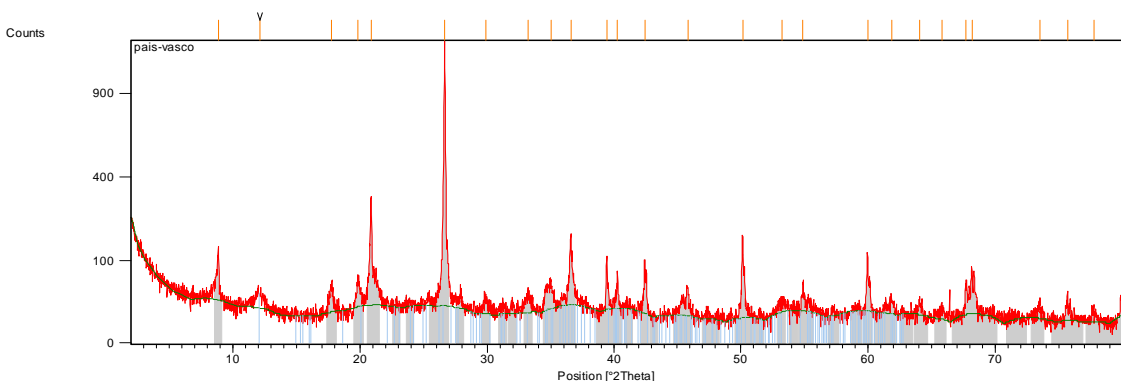
Ello llevó a la toma de nuevas muestras en la cavidad, en cantidades más importantes, para poder descartar todos los componentes carbonáticos mediante tratamiento con HCl, de modo de poder centrar los análisis en los componentes minoritarios.

También hay que indicar que sobre estas espeleotemas estratificadas (en capas milimétricas, sobre un espesor total de unos pocos a más de 20 cm) no resultó posible extraer en campo sólo fragmentos de los horizontes negros (dada la dureza y fuerte cementación del conjunto) por lo cual las muestras obviamente incluyeron capas blanco-grisáceas de calcita (también de aspecto poroso) y nivelitos ocre y rojizos arcillo-arenosos.

De los 770 gr de las muestras tomadas, una vez molidas, tratadas con HCl, y lavadas con agua hasta pH neutro, se obtuvo un residuo, de 59 gr de peso seco, de un color gris-marrón y grano fino, muy homogéneo. Esta es la fracción analizada en los laboratorios de la UCV por el Dr. Franco Urbani, con un equipo DRX Philips-binary (scan), tipo PW3710, con ánodo de Cu. En el anexo 1 se presentan detalles del equipo utilizado, condiciones de medida, y lista patrón de los picos DRX (Bookmarks 1 y 4).

A continuación, el resultado sintético, con gráfico del difractograma y los minerales identificados (Bookmarks 2 y 3).

**Main Graphics, Analyze View:** (Bookmark 2)



**Peak List:** (Bookmark 3)

Mineral Name	Chemical Formula	SemiQuant [%]	Ref. Code	Compound Name	RIR
Quartz low	Si O2	-	01-086-1560	Quartz low	3,030
Illite-2\ITM#1\RG	( K , H3 O ) Al2 Si3 Al O10 ( O H )2	-	00-026-0911	Illite-2\ITM#1\RG	0,000
Goethite, syn	Fe O ( O H )	-	01-081-0462	Goethite, syn	2,960

Los resultados muestran la presencia de cuarzo, goethita (oxi-hidróxido de hierro) y minerales de la arcilla, estando muy bien diagnosticados todos sus picos. La ausencia total de calcita indica que la disolución con ácido fue completa. La fracción arcillosa parece ser una combinación de illite y caolinita (Franco Urbani, com., pers.). Adicionalmente está en proceso, para mejorar la caracterización, un análisis de la composición química de la fracción no-carbonática y una separación cuidadosa de la fracción menor de 2 micras (tamaño de las arcillas).

Efectivamente, como infirió Bogdan en los primeros análisis, la interferencia de los numerosos picos de la calcita enmascaraba la verdadera mineralogía de las capas negras. El color muy oscuro de las muestras, precisamente, debe atribuirse principalmente a la goethita.

Puede concluirse que se trata de una espeleotema compuesta de goethita y calcita, con intercalaciones menores en el depósito estratificado de minerales de la arcilla y cuarzo detrítico. Esta combinación resulta novedosa para cuevas en caliza en el País Vasco y amplía el rango de diversidad mineralógica reportada para espeleotemas en las cuevas del país.

## INTERPRETACION DE RESULTADOS

Pudiéramos quedarnos con este simple resultado, confirmado analíticamente por DRX. Pero las observaciones de conjunto efectuadas en la red de galerías de la cavidad (con cierto grado de detalle) sobre espeleotemas estratificadas de este tipo o de parecida naturaleza, nos inclina a considerar que otras posibilidades están abiertas y/o suscitan algunos interrogantes.

Los análisis DRX de este set de muestras indican la presencia mayoritaria de calcita y, tras el tratamiento con HCl la presencia de cuarzo, goethita y minerales de la arcilla. El color de las capas negras es atribuible a la goethita. Sin embargo, existe la posibilidad de que otros componentes, como óxidos de Mn u otros minerales solubles en HCl hayan resultado disueltos y evacuados en solución tras el lavado del residuo.

Químicamente, la reacción iónica del óxido de manganeso  $MnO_2$  con el HCl produce cloro gaseoso  $Cl_2$ , cationes  $Mn^{2+}$  (que serán compensados molecularmente por el ión cloruro como cloruro de manganeso  $MnCl_2$ ) y agua. Aunque la mayoría de los óxidos e hidróxidos de Fe y Mn son muy poco solubles en agua, diversos óxidos de Mn resultan susceptibles de reaccionar con HCl. Particularmente la hausmannita (un óxido complejo que contiene manganeso di- y tri-valente ( $Mn^{2+}Mn^{3+}_2O_4$ )) es soluble de HCl (Krauskopf, 1967). En condiciones naturales (suelos y aguas naturales) los metales de transición como el Fe y el Mn poseen una movilidad intermedia entre los metales alcalino-térreos y los considerados de escasa movilidad. El Mn y Fe son movilizados en condiciones reductoras (Walton-Day *et al.*, 2001). Mientras que en condiciones oxidantes los índices de movilidad de estos elementos son muy bajos. El Mn ocurre en suelos como Mn intercambiable, orgánico, formando óxidos o parte de minerales silicatados ferromagnésicos. Por tener radio iónico similar al Mg y al Fe, puede sustituirlos en sus óxidos y minerales. En suelos con materia orgánica y  $pH > 6,5$  la disponibilidad puede disminuir por formación de complejos (Schulte & Kelling, 1999).

En todo caso, queda abierta la posibilidad de que la espeleotema contenga algún otro componente soluble en HCl, sobre todo óxidos o hidróxidos de Mn, que también contribuirían a otorgar a la espeleotema coloraciones negras. Nuestra hipótesis al respecto es que ésta pudiera contener algo de óxido de manganeso bajo la forma de hausmannita, la cual sería perdida en la solución ácida.

## DISTRIBUCION DE LOS HALLAZGOS

Las espeleotemas encontradas se distribuyen en la cavidad en un área localizada topográficamente por debajo del hallazgo previo de jacobscita y calcita (Galán *et al.*, 2011; Galán & Vera Martin, 2011). Tras la obtención de estos nuevos resultados, que indican la ocurrencia de otras espeleotemas estratificadas con goethita y calcita, tratamos de discriminar en campo las similitudes entre unas y otras.

Por las características físicas y aspecto, apreciables a simple vista, discriminamos que las que contienen jacobscita están muy bien cristalizadas, no son porosas, la superficie de corte es lisa, y resultan muy duras y difíciles de fragmentar; las capas de calcita son de un blanco brillante intenso, de apariencia estalagmítica. Y de hecho destaca la alternancia de horizontes alternos blancos y negros por su brillo, aspecto cristalino y homogeneidad (Figura 1). Estas espeleotemas de jacobscita se localizan en un único punto en la parte alta de una sala en el extremo N de la cavidad y son de poco espesor.

En la misma sala, por debajo de las anteriores, hay otras espeleotemas estratificadas blancas y negras, de goethita y calcita, que son las que muestreamos en este trabajo por resultar más fáciles de extraer. Estas son mucho más porosas y opacas, la superficie de corte es irregular (con numerosas cavernosidades), y resultan menos duras y fáciles de fragmentar. Los horizontes negros no tienen el brillo y aspecto homogéneo de las primeras, e incluso las capas de calcita son menos brillantes, de un color blanco-sucio a grisáceo o marrón. Normalmente se presentan en espesores más considerables, formando una serie alterna de hasta 20-30 cm de espesor (Figura 2).

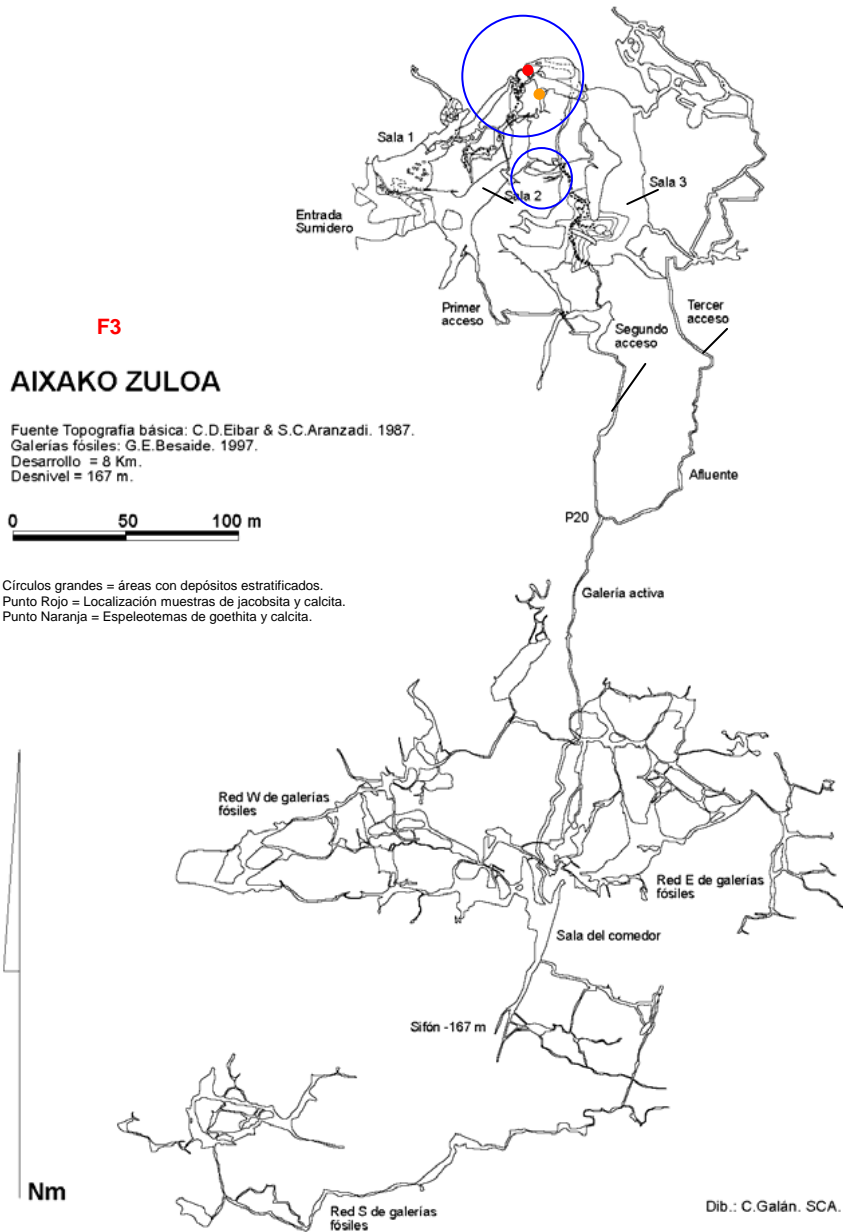
Espeleotemas estratificadas similares a estas últimas se encuentran en dos salas inferiores adyacentes y en un conjunto de galerías entre las grandes salas 2 y 3 de la cavidad (ver plano de la cueva en Figura 3). Algunas de ellas han quedado formando plataformas colgadas o falsos techos entre la parte superior e inferior de la galería, por remoción de los sedimentos que rellenaron o colmataron la parte inferior de la misma, cementando su parte superior. En estos sitios hay espeleotemas estratificadas de este tipo (compuestas por goethita y calcita) similares a las de las muestras analizadas en esta nota y otras incluso aún más porosas, hojosas y deleznable, con mayores intercalaciones arcillosas y pulverulentas, las cuales se disgregan con mayor facilidad (Figura 4). Suponemos por comparación que estas espeleotemas pueden ser también de goethita y calcita, pero con distintas proporciones de sus componentes, o bien pueden ser de un tipo diferente que involucre a otros óxidos de Fe y/o de Mn.

En resumen, en la cavidad existe una gran diversidad de espeleotemas estratificadas de estos tipos, compuestas de una alternancia de capas de calcita, con otras negras que incluyen óxidos de Fe y/o Mn, de variable composición mineralógica.

## DISCUSION Y CONCLUSIONES

Los datos anteriores permiten en primer lugar re-interpretar que la ocurrencia de jacobscita en la cueva de Aixa es muy limitada. Y que la mayoría de las espeleotemas estratificadas blancas y negras están compuestas de goethita y calcita, en unos casos, o de variables concentraciones de oxi-hidróxidos de Fe y Mn, en otros casos.





**F3**  
**AIXAKO ZULOA**

Fuente Topografía básica: C.D.Eibar & S.C.Aranzadi. 1987.  
Galerías fósiles: G.E.Besaide. 1997.  
Desarrollo = 8 Km.  
Desnivel = 167 m.

0 50 100 m

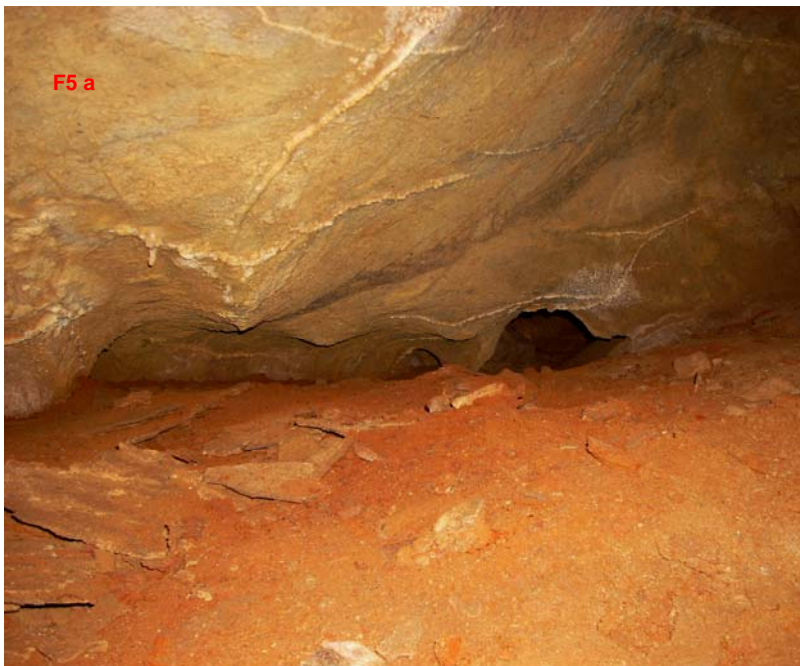
Círculos grandes = áreas con depósitos estratificados.  
Punto Rojo = Localización muestras de jacobsonita y calcita.  
Punto Naranja = Espeleotemas de goethita y calcita.

Nm

Dib.: C. Galán. SCA.

**Figuras 1 á 3.** Cueva de Aixa. F1 = Espeleotemas de jacobsonita y calcita (ancho de la muestra mayor = 13.2 cm). F2 = Espeleotemas de goethita y calcita. F2 a = Aspecto general (ancho de la imagen = 50 cm). F2 b = Vista de la superficie de corte de la muestra al microscopio binocular (ancho aproximado de la imagen = 2 cm). F3 = Plano en planta de la cueva de Aixa, indicando la localización de las áreas con espeleotemas y depósitos estratificados de jacobsonita y calcita, goethita y calcita, y otras espeleotemas con óxidos de Fe y Mn.





**Figuras 4 y 5.** Cueva de Aix. F4 a-c = Testigos colgados con espeleotemas estratificados de óxidos de Fe y Mn (en galerías que se extienden entre las grandes salas 2 y 3 de la cavidad). F5 a-b = Pequeñas galerías, situadas sobre el sector con espeleotemas de jacobsita y calcita, con rellenos de sedimentos arcillo-arenosos de colores rojizos y ocre.

La jacobsita ( $\text{Mn}^{2+}(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$ ) forma una serie de solución sólida con la magnetita ( $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$ ), en la que la sustitución gradual del manganeso  $\text{Mn}^{2+}$  por hierro  $\text{Fe}^{2+}$  va dando los distintos minerales de la serie. Los cristales de jacobsita, de hábito octaédrico, raramente forman cristales grandes, siendo normalmente su hábito granular masivo. La jacobsita puede tener epitaxis con el mineral hausmannita ( $\text{Mn}^{2+}(\text{Mn}^{3+})_2\text{O}_4$ ), es decir, presentar intercrecimientos de cristales de ambos minerales.

Los análisis por MEB y EDS de las capas negras de las espeleotemas de jacobsita y calcita mostraban hasta un 18% en peso de Mn, frente a un 3.4% de Fe y 15% de Ca. En % atómico los porcentajes respectivos son de 7.3% de Mn, 1.3% de Fe y 8.5 % de Ca (Galán et al, 2011). Este alto porcentaje de Mn en las muestras de las capas negras de jacobsita (embebidas en este caso en una matriz de calcita) (Galán & Vera Martin, 2011) nos hacen pensar que el desplazamiento de algunos picos en el difractograma o su no completa coincidencia, pudieran deberse también a la presencia de alguna pequeña cantidad de hausmannita en epitaxis con la jacobsita en dichas muestras. De modo inverso, la presencia de algo de Mn (probablemente bajo la forma de hausmannita) en las espeleotemas descritas en este trabajo, de goethita y calcita, pudiera no haberse detectado por resultar disuelta por el tratamiento con HCl. Nosotros nos inclinamos a pensar que puede existir una extensa gradación en las espeleotemas estratificadas de estos tipos, pudiendo contener minerales con óxidos e hidróxidos tanto de Fe como de Mn en variables combinaciones, aunque las condiciones y momentos bajo las cuales se precipitaron aparentan ser muy semejantes.

Otro aspecto a comentar es su probable génesis. Cornell & Giovanelli (1987), entre otros, han mostrado que la jacobsita puede formarse como producto de alteración de otros minerales portadores de manganeso y hierro, por concentración de estas sustancias en las aguas de infiltración en ambientes de temperatura y presión atmosférica normales, además como transformación de la ferrohídrata, el cual es un mineral producto de alteración de otros minerales de hierro. La goethita a su vez es un hidróxido de Fe muy común en cuevas, derivado principalmente de otros minerales portadores de Fe, tales como pirita y marcasita, incluidos con frecuencia en la roca-caja caliza o en litologías adyacentes con drenaje hacia las cavidades (Urbani, 1996; Hill & Forti, 1997). La hausmannita tiene muy pocos reportes para cuevas (Grotte du Vent, Roumanie), procediendo el Mn de depósitos de arcilla ricas en Fe (incluidas en la caliza) que a su vez contienen algo de Mn, el cual resulta movilizado y subsecuentemente precipita como hausmannita (Diaconu & Morar, 1996). En otros estudios sobre el origen de estos minerales, Cornell & Giovanoli (1987) han señalado que la ferrohídrata 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) disueltas con ferrohídrata. El Mn suprime la formación de hematita en estos sistemas (Cornell & Giovanoli, 1987). Por su parte en un estudio sobre espeleotemas en laminaciones submilimétricas de Mn-Al-Fe en la Cueva de Lazalday, Alava (País Vasco), Yusta et al (2010) atribuyen la estratificación de los depósitos laminares a ciclicidad estacional, en condiciones naturales, ya que las aguas de infiltración presentan en invierno valores de saturación o sobresaturación con respecto a un buen número de fases minerales de estos elementos.

Cabe señalar que justo inmediatamente por encima de los depósitos con jacobsita existen pequeñas galerías con importantes rellenos arcillosos de colores rojizos, que indican su riqueza en minerales de hierro (Figura 5). Este sector ocupa una posición topográfica alta, en la proximidad del contacto con materiales Supraurgonianos que recubren a la caliza. A partir de estas fuentes, las aguas de infiltración local pueden haber generado diversas fases minerales con óxidos e hidróxidos tanto de Fe como de Mn, que darían origen a los minerales secundarios que encontramos en las espeleotemas.

Una hipótesis alterna es que la ocurrencia de algunas de estas espeleotemas se deba a actividad hidrotermal. De hecho frecuentemente la jacobsita tiene un origen hidrotermal, y la hausmannita junto a otros óxidos de Fe y Mn ha sido encontrada en travertinos precipitados a partir de aguas termales, en diferentes circunstancias (ver p.ej. García del Cura et al, 2008). En el macizo de Izarraitz hay una surgencia de aguas termales, en el límite SW de la unidad calcárea de Alzola (monte Etún), a orillas del Deba. Podría pensarse que en el límite N, muy afectado por fallas y fracturas profundas, pudieron haberse producido eventos hidrotermales que en algún momento involucraron la zona en que se encuentra la cueva. Estos podrían haber generado depósitos minerales a partir de los cuales precipitaran las espeleotemas halladas. Pero no es conocida ninguna evidencia o indicio geológico que permita confirmar esta hipótesis.

Lo llamativo de los depósitos estratificados de jacobsita y calcita, o de goethita y calcita, en Aixa, es que ocurrieron en fases tempranas en la evolución de la cavidad. Seguramente cuando la cobertura Supraurgoniana era más extensa y se desarrollaba en la caliza infrayacente una red de pequeños conductos, con el nivel piezométrico un centenar de metros por encima de su posición actual. En estas fases tempranas, numerosas evidencias sugieren que las galerías quedaron parcialmente colmatadas por importantes espesores detríticos, que en muchos casos resultaron recubiertos por espeleotemas formadas en la zona vadosa. En fases posteriores la actividad hídrica renovada re-excavó y removió la mayor parte de estos rellenos, dejando como testigo a las espeleotemas que recubrían los rellenos, a la vez que se fueron formando nuevas galerías a medida que se encajaba el drenaje subterráneo acompañando al descenso del nivel piezométrico en el macizo, hasta alcanzar su posición actual.

Por último, cabe discernir que las espeleotemas halladas pueden contener proporciones variables de distintos minerales, y que la analítica de las muestras puede confirmar la composición química y mineralógica de las porciones efectivamente analizadas, pero resulta mucho más inexacto tratar de clasificar a partir de ellas todo el conjunto de espeleotemas de estos tipos observables en la cavidad. Sin duda, es plausible y muy probable que estudios más detallados pudieran aportar otras novedades.

Nuestra principal conclusión es que la cavidad posee una interesante diversidad de espeleotemas de Fe y Mn, inusuales en cuevas en caliza, sumando al reporte de jacobsita el hallazgo para el País Vasco de este nuevo tipo de espeleotema estratificada constituida por goethita y calcita, con intercalaciones de cuarzo y minerales de la arcilla (illita y caolinita).



## AGRADECIMIENTOS

Al Prof. Dr. Franco Urbani (Sociedad Venezolana de Espeleología & Escuela de Geología, Minas y Geofísica de la Universidad Central de Venezuela) y al Dr. Bogdan Onac (Department of Geology, University of South Florida, USA), por su invaluable ayuda con la analítica DRX, sus observaciones y sugerencias. A Carlos Oyarzabal (SCA & Cementos Rezola - Italcementi Group) por su ayuda para moler las muestras y su procesamiento con HCl. A los compañeros del Laboratorio de Bioespeleología de la SCA que colaboraron en las distintas salidas de prospección y toma de muestras en la cavidad, y en especial a: Marian Nieto, Iñigo Herraiz, Daniel Arrieta, David Arrieta, Patricia Wolny, Robert Ionescu, José M. Rivas y Carolina Vera Martin.

## BIBLIOGRAFIA

- Cornell, R.M. & R. Giovanoli. 1987. Effect of manganese on the transformation of ferrihydrite into goethite and jacobite in alkaline media. *Clays and Clay Minerals*, 35 (1): 11-20.
- 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. Re-editado en Pag web cota0.com
- Galán, C. & C. Vera Martin. 2011. Caracterización de los depósitos estratificados de Jacobsita y calcita de la cueva de Aixa por microscopio electrónico de barrido (MEB) y espectroscopía por dispersión de energía (EDS). Pag web aranzadi-sciences.org, Archivo PDF, 12 pp.
- Diaconu, G. & M. Morar. 1996. Nouveaux minéraux de fer et de manganèse dans la Grotte du Vent (Monts Pádurea Craiului, Roumanie). *Karstologia*, 25-4 : 12-18.
- García del Cura, M.A.; La Iglesia, A.; Ordoñez, S.; Sanz-Montero, M.E. & D. Benavente, 2008. Óxidos de hierro y manganeso en travertinos de Alhama de Almería. *Macla, Rev. Soc. Español. Mineralogía*, 9: 107-108.
- Hill, C.A. & Forti, P. 1997. *Cave minerals of the world*. 2nd ed. Huntsville, Ala., National Speleological Society, 463 p.
- Krauskopf, K., 1967. *Introduction to Geochemistry*. McGraw-Hill Book, Inc., New York, 721 pp.
- Schulte, E.E. & Kelling, K.A., 1999. *Soil and Applied Manganese (A2526)*. Publications in Understanding Plant Nutrients, University of Wisconsin-Extension, Madison, Wisconsin.
- Urbani, F. 1996. Venezuelan cave minerals: a review. *Bol. Soc. Venezol. Espeleol.*, 30: 1-13.
- Walton-Day, K.; Smith, K.S. & J.F. Rainville. 2001. Control of iron and trace-metal mobility in an alluvial aquifer affected by acidic rock drainage. *Geological Society of America Annual Meeting*. Paper No. 118-0.
- Yusta, I.; Sánchez-España, J.; Castellano, A.; Aranburu, A. & F. Velasco. 2010. Microestructuras en espeleotemas de Mn-Al-Fe de la Cueva de Lazaldy: ¿Evidencias de un origen biogénico? *Macla, Rev. Soc. Español. Mineralogía*, 13: 227-228.

**ANEXO 1. Datos del equipo utilizado, condiciones de medida, y lista patrón de los picos DRX.**

**Measurement Conditions:** (Bookmark 1)

Dataset Name	Espeleotemas cueva Pais-Vasco
Sample Identification	Prof. Urbani. Exported by X'Pert SW. Lab. UCV. Geología, Minas y Geofísica.
Measurement Date / Time	19/07/2013. 08:15:00 a.m.
Raw Data Origin	PHILIPS-binary (scan) (.RD)
Scan Axis	Gonio
Start Position [°2Th.]	2,0100
End Position [°2Th.]	79,9900
Step Size [°2Th.]	0,0200
Scan Step Time [s]	0,5000
Scan Type	Continuous
Offset [°2Th.]	0,0000
Divergence Slit Type	Fixed
Divergence Slit Size [°]	1,0000
Specimen Length [mm]	10,00
Receiving Slit Size [mm]	0,1000
Measurement Temperature [°C]	0,00
Anode Material	Cu
K-Alpha1 [Å]	1,54060
K-Alpha2 [Å]	1,54443
K-Beta [Å]	1,39225
K-A2 / K-A1 Ratio	0,50000
Generator Settings	10 mA, 10 kV
Diffraction Type	PW3710. Number 1
Goniometer Radius [mm]	173,00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]	91,00
Incident Beam Monochromator	No

**Pattern List:** (Bookmark 4)

Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	Height [cts]	Rel. Int. [%]	FWHM [°2Th.]	Tip width [°2Th.]	Matched by
8,8718	9,96762	108,36	8,26	0,0787	0,0945	00-026-0911
12,1113	7,30785	17,73	1,35	0,7872	0,9446	
17,7852	4,98721	38,20	2,91	0,1968	0,2362	00-026-0911; 01-081-0462
19,8462	4,47370	39,16	2,99	0,3149	0,3779	00-026-0911
20,8648	4,25754	292,88	22,34	0,0984	0,1181	01-086-1560
26,6394	3,34631	1311,19	100,00	0,1378	0,1653	01-086-1560; 00-026-0911
29,9079	2,98764	16,59	1,27	0,4723	0,5668	00-026-0911
33,1918	2,69917	18,59	1,42	0,5510	0,6612	01-081-0462
34,9993	2,56381	35,62	2,72	0,2362	0,2834	00-026-0911; 01-081-0462
36,5621	2,45773	149,80	11,42	0,1181	0,1417	01-086-1560; 00-026-0911; 01-081-0462
39,4554	2,28392	95,01	7,25	0,0787	0,0945	01-086-1560
40,3075	2,23758	40,96	3,12	0,1181	0,1417	01-086-1560; 00-026-0911; 01-081-0462
42,4440	2,12976	90,58	6,91	0,0590	0,0708	01-086-1560
45,8481	1,97925	29,47	2,25	0,1574	0,1889	01-086-1560
50,1454	1,81925	160,11	12,21	0,0787	0,0945	01-086-1560; 01-081-0462
53,2469	1,72036	10,96	0,84	0,7872	0,9446	01-081-0462
54,8446	1,67397	31,15	2,38	0,1574	0,1889	01-086-1560
59,9563	1,54289	103,16	7,87	0,0787	0,0945	01-086-1560
61,8348	1,50046	12,93	0,99	0,7872	0,9446	00-026-0911
64,0576	1,45365	10,54	0,80	0,4723	0,5668	01-086-1560; 01-081-0462
65,7928	1,41946	7,73	0,59	0,9446	1,1336	01-086-1560; 01-081-0462
67,7113	1,38383	44,38	3,38	0,1181	0,1417	01-086-1560; 01-081-0462
68,1680	1,37567	61,97	4,73	0,1181	0,1417	01-086-1560; 01-081-0462
73,4938	1,28859	9,64	0,74	0,4723	0,5668	01-086-1560; 01-081-0462
75,6830	1,25666	15,57	1,19	0,3149	0,3779	01-086-1560; 01-081-0462
77,7519	1,22730	7,46	0,57	0,5760	0,6912	01-086-1560; 01-081-0462