

DESCUBRIMIENTO DE ESPELEOTEMAS Y DEPÓSITOS ESTRATIFICADOS DE JACOBSITA EN LA CUEVA DE AIXA
Discovery of speleothems and bedded deposits of Jacobsite in Aix Cave



Carlos GALÁN¹, Marian NIETO¹ & Carolina VERA MARTÍN^{1,2}

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

² Inasmet-Tecnalia. Departamento de Biomateriales y Nanotecnología. E-mail: carolina.vera@tecnalia.com

Abril 2011.

DESCUBRIMIENTO DE ESPELEOTEMAS Y DEPÓSITOS ESTRATIFICADOS DE JACOBSITA EN LA CUEVA DE AIXA

Discovery of speleothems and bedded deposits of Jacobsite in Aixa Cave

Carlos GALÁN¹; Marian NIETO¹ & Carolina VERA MARTIN^{1,2}

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

² Inasmet-Tecnalia. Departamento de Biomateriales y Nanotecnología. Paseo Mikeletegi 2, Parque Tecnológico. E-20009 San Sebastián - Spain.

E-mail: carolina.vera@tecnalia.com

Abril 2011.

RESUMEN

Se presenta el hallazgo de espeleotemas y depósitos estratificados con capas alternas negras (de Jacobsita) y blancas (de calcita), 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 Iwakiita. Ambos minerales tienen la misma fórmula química, pero el primero es del sistema cristalino tetragonal y el segundo es cúbico, es decir, son dimorfos. 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, por lo que adoptamos esta identificación de modo preliminar.

El hallazgo es de gran interés ya que, bien se trate de Jacobsita o de Iwakiita, constituye un mineral nuevo para el ambiente de cuevas. Incluso con la potencialidad de constituir una variedad mineral de Jacobsita, nueva para el mundo. En la cavidad hay además otras espeleotemas en capas concéntricas, ocreas y negras, de óxido-hidróxidos de hierro. No se han detectado indicios de actividad biogénica, por lo que se considera que los precipitados tienen un origen químico. Se describe la cavidad, su probable evolución y las características de los depósitos estratificados de Mn-Fe.

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

ABSTRACT

The discovery of speleothems and bedded deposits with alternate black and white coats (of jacobsite and calcite, respectively) are presented. 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 rays-X diffraction (DRX) have allowed to identify a Mn-Fe oxide whose diffractogram is very contiguous to Jacobsite and Iwakiite. Both minerals have the same chemical formula, but the first one crystallizes in the tetragonal system and the second one is cubic, this is, they are dimorphous. The DRX spectrograms don't coincide exactly with none of them, but in a qualitative form the peak intensities show a greater coincidence with the Jacobsite, therefore we embrace this identification as preliminary.

The discovery is very interesting for either the Jacobsite or the Iwakiite, this is a new mineral for caves environment, even with the potentiality to constitute a mineral variety of Jacobsite, new for the world. In the cave there also ocher and black speleothems in concentric coats of iron oxihydroxides. There are not detected traces of biogenic activity, that's why we believe that the precipitates have a chemical origin. We describe the cave, its probable evolution and the characteristics of the bedded deposits of Mn-Fe.

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

INTRODUCCION

La cueva de Aixa (= Aixako zuloa, nº CEG 1083) se localiza en la parte N del macizo kárstico de Izarraitz (Gipuzkoa, País Vasco) y es una de las más extensas de la región, con 8 km de desarrollo de galerías y -167 m de desnivel. Posee un río subterráneo con varias simas internas en su recorrido (Figura 1).

La cavidad se desarrolla en calizas recifales del llamado complejo Urgoniano (de edad Cretácico temprano, Aptiense-Albiense), las cuales están parcialmente recubiertas por una sucesión flyschoides de areniscas, margas y lutitas del complejo Supraurgoniano (de edad Cretácico tardío). Estos materiales impermeables limitan por el N y W y recubren a techo a las calizas recifales. La cueva se abre en el fondo de una gran dolina y es el sumidero del drenaje local, el cual en parte procede de los terrenos impermeables.

La cueva ha experimentado una larga evolución policíclica, a lo largo de los últimos millones de años, con fases sucesivas de excavación y relleno, que acompañaron el progresivo hundimiento del drenaje subterráneo hasta su posición actual. Algunas galerías, hoy fósiles, son antiguos conductos que estuvieron casi completamente colmatados por rellenos de sedimentos detríticos y químiolotogénicos (= espeleotemas). La re-excavación de los mismos ha dejado testigos que muestran que estos depósitos fueron sellados en su última fase de relleno por capas estalagmíticas estratificadas, con diversos minerales secundarios. Entre ellos lechos milimétricos alternativamente blancos y negros, compuestos respectivamente de calcita y minerales ricos en óxidos de manganeso, con intercalaciones menores de materiales arcillosos. Son estas series las que estudiamos en el presente trabajo.

Adicionalmente, en algunas partes de este sector de la cavidad hay estalactitas y columnas en capas concéntricas con oxihidróxidos de Fe, Mn, calcita y arcillas, en activo crecimiento.

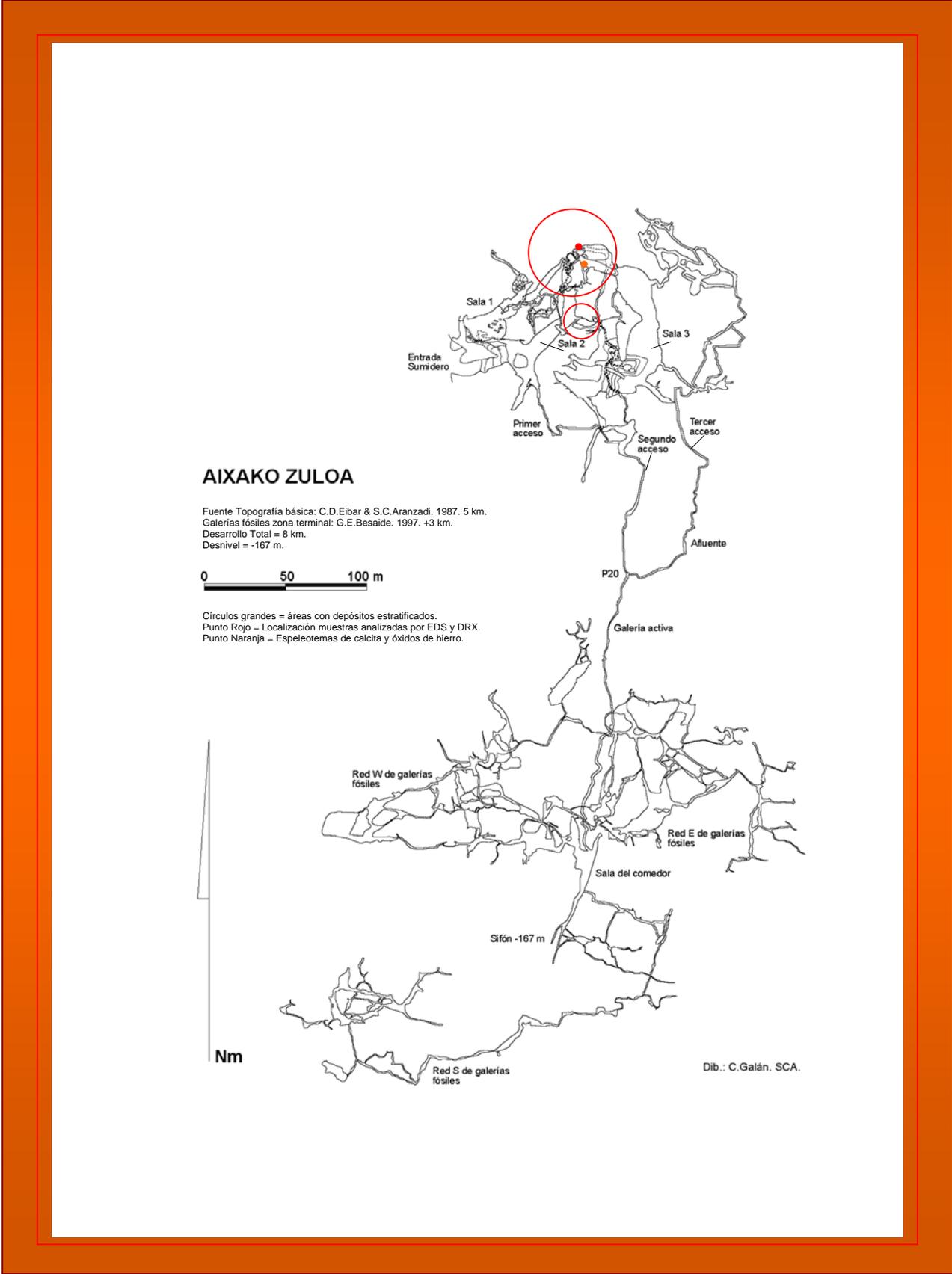


Figura 1. Plano en planta de la cueva de Aixa, indicando la localización de las áreas con espeleotemas y depósitos estratificados de jacobsita, calcita y óxidos de Fe y Mn.

Debido a que los óxidos de Mn presentan dos estados de valencia (+3, +4), la variedad de fases minerales oxidadas de Mn es mayor que la de fases oxidadas de Fe, que sólo presenta el estado +3. También es distinto el comportamiento de sus partículas coloidales, las cuales en el caso del Mn tienen una carga negativa neta, por lo que pueden admitir muy diversos cationes en su estructura. En los dos casos también ocurren fases hidratadas, con formación de oxi-hidróxidos y fases minerales complejas. Por ello, aunque los componentes químicos de estas fases y asociaciones son ampliamente comunes, en ocasiones dan lugar a especies minerales inusuales, como las que hemos hallado en Aixa y que serán descritas en este trabajo.

La presencia de pátinas y coloraciones negras sobre la superficie de rocas y espeleotemas de calcita es relativamente frecuente en cuevas. Sin embargo, no es común el desarrollo de espeleotemas con niveles bien cristalizados de minerales de Mn (Hill & Forti, 1997; Gunn, 2003). Estudios geomicrobiológicos recientes han mostrado que muchos oxi-hidróxidos de Mn en cuevas tienen un origen biogénico, mediado de manera directa o inducida por la actividad de bacterias quimiosintéticas, las cuales consiguen la oxidación del Mn disuelto en las aguas y su precipitación junto a otros metales (Northup & Lavoie, 2001; Tebo et al, 2004). Pero también pueden formarse precipitados de oxi-hidróxidos de Mn, con contenidos variables de Al, Si, Fe, y diversos metales, sin participación biológica (Northup et al, 2000). La presencia de microestructuras suele ser en estos casos un indicador de si ha intervenido o no la presencia de microorganismos en su génesis. Aspecto que también será discutido en el caso de Aixa.

MATERIAL Y METODOS

Durante exploraciones y prospecciones bioespeleológicas efectuadas en distintas zonas de la cavidad, fueron observados ejemplos que nos parecieron de interés desde el punto de vista geomorfológico y mineralógico, ya que aportaban datos para entender cómo se habían formado y evolucionado las galerías de la cueva hasta su configuración actual.

Entre los indicios más interesantes está el hallazgo de espeleotemas y depósitos estratificados, que nos parecieron de características inusuales, por contener capas bien cristalizadas, y alternas, de colores blancos y negros, lo que sugería la presencia de calcita junto a otros minerales secundarios, probablemente con cierto contenido en Mn, y que podría ser de interés analizar. Aunque su superficie quedaba en parte enmascarada por películas de arcilla, su detección permitió ir encontrando testigos similares en distintas galerías, sobre una extensión relativamente amplia. Esta especie de pavimentos estalagmíticos, como mostró un examen más minucioso, compartía la característica de haber sellado en el pasado conductos que estuvieron casi completamente colmatados por materiales detríticos. La re-excavación de estos rellenos y la formación de nuevas galerías inferiores provocó colapsos y formación de salas, dejando tan sólo vestigios de los antiguos rellenos. Unido a esto, también detectamos la presencia de espeleotemas inusuales, blandas, con capas concéntricas de materiales arcillosos, calcita y óxidos de hierro. Todo lo cual nos condujo a estudiar algunas de las muestras más representativas.

Las muestras seleccionadas fueron analizadas primero por espectroscopía por dispersión de energía (EDS) o espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), a fin de determinar su composición cualitativa y cuantitativa por elementos químicos. Dado el alto contenido en Mn hallado en las capas negras (cercano al 20%), efectuamos análisis por difracción de rayos-X (DRX) a fin de obtener mayor información de su mineralogía, estudiando tanto las capas negras como las blancas. 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 Intxaurrendieta (Dpto. Tecnológico - Caracterización de Materiales y sus Procesos), de la misma institución, a los que agradecemos su continuado apoyo. Un análisis cualitativo de los picos DRX y una revisión del conjunto de datos analíticos fue efectuada por Franco Urbani (Sociedad Venezolana de Espeleología & Escuela de Geología, Minas y Geofísica, Universidad Central de Venezuela). Detalles adicionales sobre las técnicas utilizadas pueden consultarse en: Galán et al (2009) y Galán & Vera Martín (2011).

Adicionalmente fueron tomadas fotografías para ilustrar diversas características de la cavidad, localización de los depósitos y espeleotemas hallados en la cueva, y su contexto geomorfológico. Los datos descriptivos y las fotografías permiten situar las muestras estudiadas en su contexto geológico y evolutivo, y aportan así información adicional para interpretar los resultados.

RESULTADOS OBTENIDOS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA POR DISPERSION DE ENERGIA (EDS)

Fueron analizadas por EDS muestras de las capas negras de la parte superior de una secuencia (de 50 cm de espesor) de depósitos estratificados, en capas milimétricas (de entre 2 y 15 mm de espesor c/u) alternativamente blancas y negras, bien cristalizadas, las cuales sellaban un relleno detrítico inferior de 1,5 m de espesor. El conjunto formaba un bloque colapsado durante el proceso de ampliación de una sala, quedando testigos de la misma serie colgados en la pared, y encontrándose otros similares en todo un conjunto de galerías próximas al punto de muestreo.

La localización de los sectores y puntos de muestreo son mostrados sobre el plano de la cueva en la Figura 1.

La Figura 2 presenta los espectrogramas obtenidos en dos puntos distintos de la misma muestra y los resultados cuantitativos por elementos químicos expresados en % en peso y % atómico.

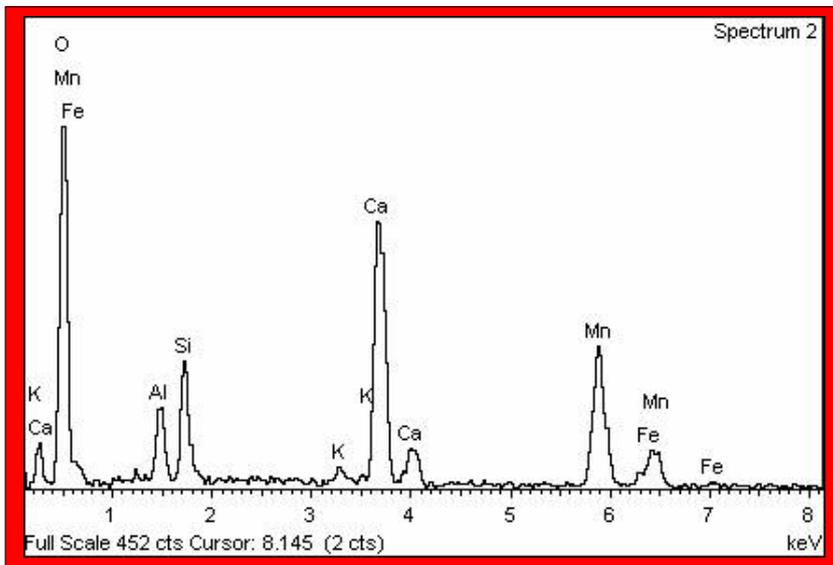
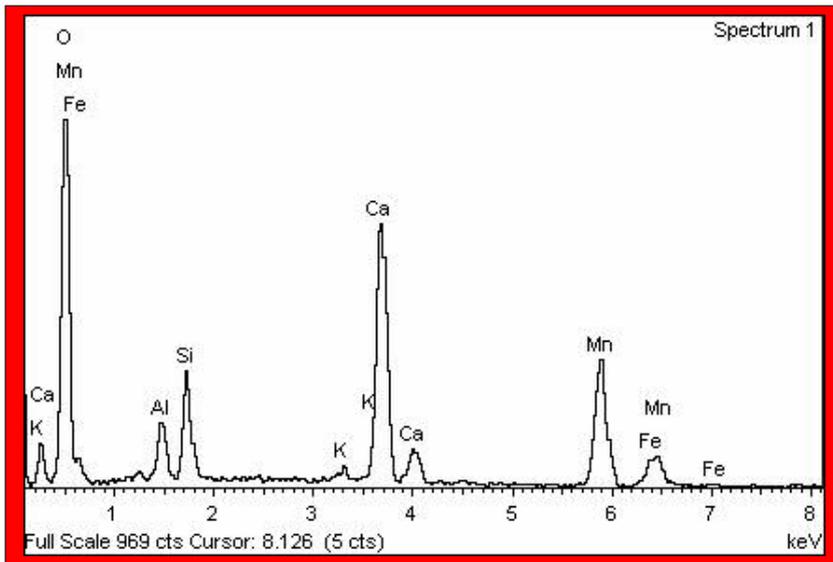


Figura 2.
Análisis EDS de las **capas negras** de las muestras de **Aixa**, en dos puntos distintos.
 Arriba: espectrogramas 1 y 2.
 Abajo: Resultados para cada elemento químico: en % en peso y % atómico.

EDS		Project 1	Sample 1	Aixa SCA					
Type: Default									
Processing option : All elements analysed (Normalised)									
All results in weight %									
Spectrum	In stats.	O	Al	Si	K	Ca	Mn	Fe	Total
Spectrum 1	Yes	57.15	2.35	4.21	0.54	14.95	17.40	3.42	100.00
Spectrum 2	Yes	54.84	3.04	4.91	0.60	15.31	18.02	3.28	100.00

EDS	At	Project 1	Sample 1	Aixa SCA					
Type: Default									
Processing option : All elements analysed (Normalised)									
All results in atomic %									
Spectrum	In stats.	O	Al	Si	K	Ca	Mn	Fe	Total
Spectrum 1	Yes	78.11	1.90	3.27	0.30	8.15	6.92	1.34	100.00
Spectrum 2	Yes	76.18	2.51	3.88	0.34	8.49	7.29	1.30	100.00

RESULTADOS OBTENIDOS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX)

Fueron analizadas por DRX dos muestras distintas, de la serie anterior. Una de ellas corresponde a la misma capa negra previamente analizada por EDS, y la otra, a una capa blanca contigua de la misma secuencia. Los difractogramas obtenidos son mostrados en la Figura 3. La Figura 4 presenta una tabla de datos de los picos del difractograma de la capa negra. Imágenes de la muestra en laboratorio son presentadas en la Figura 5.

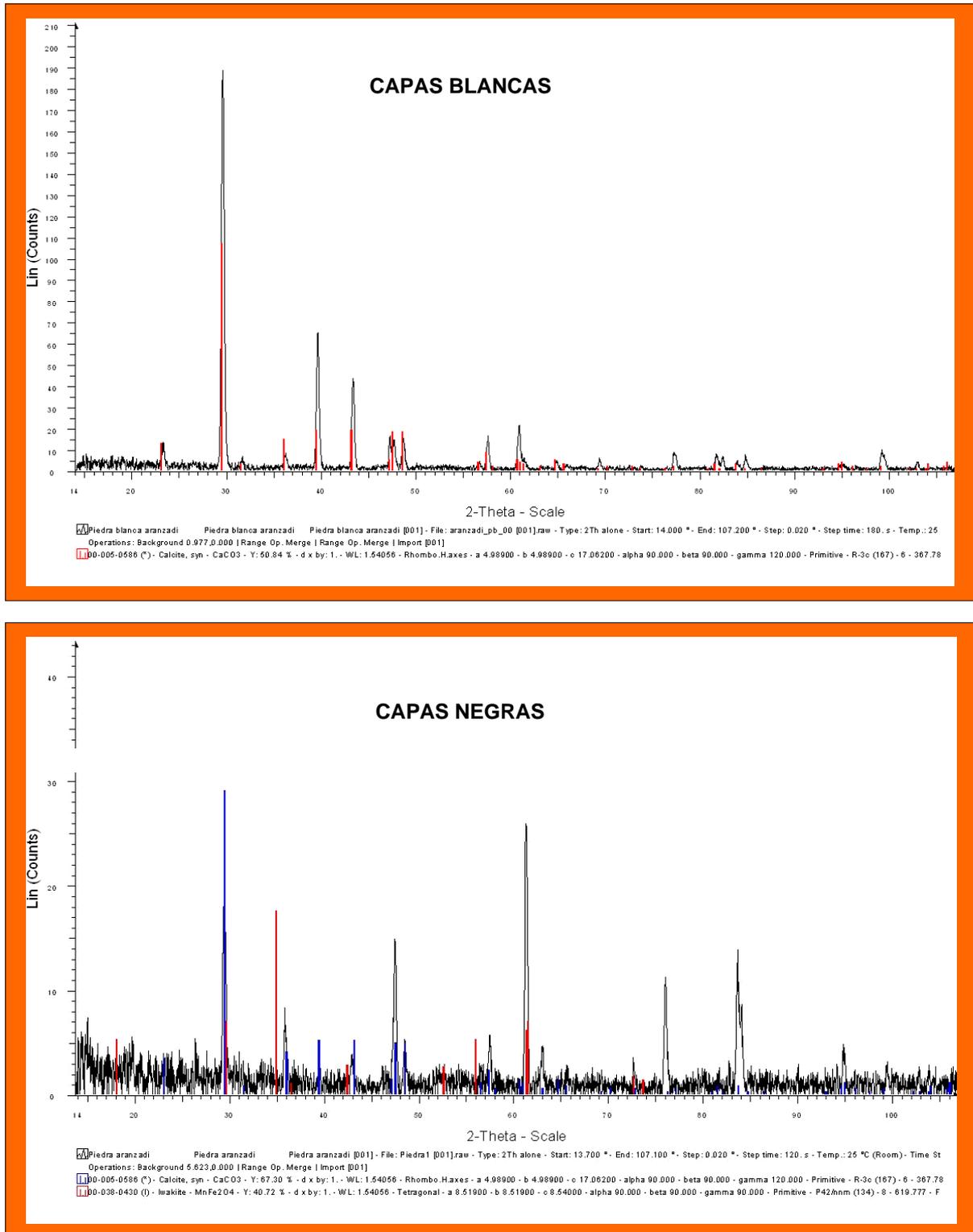


Figura 3. DRX de las capas blancas (arriba) y negras (debajo) de las muestras de Aix - SCA.

El difractograma de las capas blancas muestra que estas zonas están compuestas exclusivamente por calcita.

El difractograma de las capas negras muestra que estas zonas están compuestas mayoritariamente por jacobsita y/o iwakiita, con cantidades menores de calcita.

d value Angstrom	Angle 2-Theta°	Intensity	Intensity %
d=4.52561	19,599	05,59	21,4
d=3.03940	29,361	21,80	83,6
d=2.51688	35,642	08,35	32,0
d=2.27941	39,502	02,64	10,1
d=2.11316	42,756	03,83	14,7
d=1.91745	47,372	15,10	57,8
d=1.87520	48,507	05,40	20,7
d=1.75515	52,063	02,70	10,4
d=1.62866	56,452	02,95	11,3
d=1.60308	57,436	05,84	22,4
d=1.51107	61,296	26,10	100,0
d=1.47347	63,036	04,77	18,3
d=1.42177	65,609	02,89	11,1
d=1.30040	72,647	03,45	13,3
d=1.26652	74,917	01,95	07,5
d=1.25042	76,052	11,40	43,9
d=1.15458	83,695	14,00	53,7
d=1.14951	84,149	08,67	33,3
d=1.08885	90,051	02,95	11,3
d=1.04565	94,895	04,77	18,3
d=1.00915	99,511	03,01	11,6
d=0.97817	103,900	02,76	10,6
d=0.97316	104,656	02,51	09,6

Figura 4. Tabla de datos numéricos de los picos del gráfico DRX de las capas negras. Se indican: (1) ángulo 2-Theta, (2) d en angstroms, (3) intensidad de pico en %.

La base de datos del equipo DRX utilizado marcaba para las capas negras, en primer lugar, una alta coincidencia con la Iwakiita, con cantidades menores de calcita. La iwakiita es un óxido complejo de Mn y Fe, del grupo de la Hausmannita. Su fórmula química es: $Mn^{2+}(Fe^{3+}, Mn^{3+})_2O_4$. Está constituido por una combinación de MnO, Mn_2O_3 y Fe_2O_3 . Cristaliza en el sistema tetragonal. Su color es negro, con raya negra, brillo metálico, una densidad de 4.85 y una dureza de 6.25 en la escala de Mohs.

Este es un mineral extraordinariamente raro en el mundo, descrito de la mina Gozaisho, en Iwaki (distrito de Fukushima, Japón) (Matsubara et al, 1979). Aparte de su localidad típica en Iwaki, sólo ha sido reportado de otras pocas localidades en el mundo, como minas en Suecia y Wales (Reino Unido). Adicionalmente, sólo posee la ficha DRX de los datos originales de 1979 en Japón. En su composición química, además de los óxidos de Mn y Fe (que representan el 97%), se encuentran pequeñas cantidades de SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , MgO (que suman menos del 2%), y trazas de óxidos de Sr, Na y K. La bibliografía indica que primariamente se forma en eventos hidrotermales y metamórficos, lo que no encaja con su ocurrencia en Aixa.

Una revisión de las bases de datos DRX más recientes muestra que efectivamente se trata de un óxido de Mn y Fe, donde resaltan la Iwakiita y la Jacobsita como minerales más próximos. Ambos minerales tienen la misma fórmula química, pero mientras el primero cristaliza en el sistema tetragonal, el segundo lo hace en el cúbico, es decir, son dimorfos. Nominalmente la fórmula de ambos es $Mn^{2+}(Fe^{3+})_2O_4$. Es decir el Mn en el sitio estructural de valencia 2 y el Fe en el sitio de valencia 3. Pero en realidad esos sitios pueden dar cabida a otros elementos, como por ejemplo para la Jacobsita: $(Mn^{2+}, Fe^{2+}, Mg)(Fe^{3+}, Mn^{3+})_2O_4$. La Jacobsita fue descrita de la localidad de Jakobsberg (Suecia), pero se encuentra en muchas otras localidades y dispone de varias fichas de DRX, con las que también hay alta coincidencia. Su color es negro, con raya negro-rojizo, brillo metálico, densidad 4.75 g/cm^3 , y dureza 6. En diversos casos la Jacobsita tiene incluida Al, Ti, Zn, etc. y cada vez que esto ocurre, las posiciones de los picos DRX y sus intensidades varían. Los datos de los picos DRX de la muestra de Aixa (Figura 4) no cuadran exactamente con los difractogramas conocidos para ambos minerales, pero, en forma cualitativa, las intensidades de los picos DRX coinciden más con los de la Jacobsita. Por consiguiente, de forma preliminar, identificamos el mineral de las capas negras como Jacobsita.

En todo caso, sea Jacobsita o sea Iwakiita, estamos en presencia de un mineral nuevo para el ambiente de cuevas. Incluso, con la posibilidad potencial de constituir una variedad mineral nueva para ese mineral en el mundo.

Las capas negras contienen además cierto porcentaje de calcita (15% en peso de Ca). Por lo que caracterizamos los niveles negros como compuestos mayoritariamente por Jacobsita, con una cantidad menor de calcita. Las muestras vistas al microscopio binocular a 200 aumentos forman agregados de granos cristalinos, sólidos, de muy pequeño tamaño.

Las capas blancas están compuestas exclusivamente de calcita y sus superficies intercapas, un vez lavadas, muestran el aspecto típico de las superficies estalagmíticas. En macrofotografía se aprecia la intrusión de pequeñas venas de calcita en las capas negras, lo que podría explicar la presencia de calcita en las capas negras de Jacobsita.

CARACTERÍSTICAS DE LAS MUESTRAS

La Figura 5 muestra el aspecto general y detalles de las muestras analizadas. El fragmento grande tiene 132 mm de largo y 22 mm de espesor máximo. El fragmento pequeño tiene 85 mm de largo y 17 mm de espesor. Las capas negras corresponden a Jacobsita y las blancas a calcita. Nótese que algunas venas de calcita interpenetran las capas negras, al igual que varía su espesor, a lo largo de las capas, por lo que la disposición estratificada no es homogénea. Las superficies de estas muestras tienen el aspecto típico de las coladas estalagmíticas, aunque en la serie están intercaladas con capas arcillosas. En todo caso puede verse que ambas capas están formadas por gránulos perfectamente cristalinos, cuyas facetas presentan brillos a la luz natural, los cuales apenas se aprecian en las fotos. Nótese que una de las capas negras presenta en un lado del corte un leve color rojizo, rasgo que comparte con imágenes de muestras de Iwakiita de la localidad tipo.



Figura 5. Características de las muestras analizadas de los depósitos estratificados de Jacobsita de Aix. Explicación en el texto.

CONTEXTO GLOBAL

Antes de explicar las características de los depósitos es conveniente presentar una breve descripción de la cavidad. Aixako zuloa es una cueva-sumidero que se localiza en el fondo de una gran dolina, a 1 km al W de Itziar (término municipal de Deba), a una altitud de 193 m snm, en coordenadas UTM: E 553265; N 4791790. Posee 8 km de galerías y -167 m de desnivel.

Descubierta en 1971, es explorada por el C.D.Eibar y la S.C.Aranzadi, quienes topografiaron 5 km y -167 m de desnivel (1987). Una prueba de coloración con fluoresceína sódica efectuada en 1972 demostró la conexión hídrica entre el río subterráneo de Aixako y la surgencia de Erribera goikoa, situada a una distancia en planta de 1,9 km y a 2 m snm en la orilla del Deba (Galán, 1988, 1992).

La boca de la cavidad es amplia y el caudal que ingresa por la boca se suma a los pocos metros, para reaparecer luego en las galerías inferiores, aunque en época de lluvias circula directamente un pequeño río que se dirige hasta una sima de 24 m que constituye el primer acceso al río, el cual posee otros dos afluentes (Figuras 13-14). En su primera parte, la cueva posee tres grandes salas fósiles interconectadas por redes laberínticas menores. En el centro de la tercera sala una sima de 17 m da paso a otro meandro que, tras otra vertical de 11 m, conecta con el curso principal (segundo acceso). El agua de este meandro procede de los sectores laberínticos situados al final de la sala 2, donde se encuentran los depósitos estratificados de Mn-Fe.

Una red de galerías menores en un extremo de la sala 3, permite acceder al tercer afluente de importancia, que se origina de una alta colada vertical con fuerte goteo. Este meandro, largo y accidentado, constituye el tercer acceso, y conecta con el curso principal a través de un pozo de 20 m. Los caudales que circulan por los meandros, en general bajos, pueden experimentar fuertes crecidas. A partir de la conexión del P 20, sigue una galería única, la cual forma un meandro muy alto que, tras 600 m de recorrido, finaliza en un sifón en la cota -167 m. Un poco antes de este punto existe una ampliación (sala del comedor), sujeta a inundación periódica y con grandes rellenos de barro, que da acceso a una red fósil ascendente, con nuevas comunicaciones con las partes anteriores (incluyendo un P90 sobre el meandro). En este sector el G.E.Besaide (de Arrasate) topografió 3 km adicionales, dando un desarrollo total de 8 km (Figura 1). Existen varias pequeñas continuaciones, laberínticas, que de momento no cuentan con topografía y que según estimaciones pudieran sumar 2 km adicionales.

La red que a nosotros nos interesa es prácticamente fósil, salvo pequeñas filtraciones en épocas de lluvia, y se localiza en el extremo N de las salas 2 y 3, y enlazando a éstas, en la parte más septentrional de la cavidad (Figura 1). Precisamente en este sector la caliza está prácticamente recubierta en superficie por materiales areniscosos y lutíticos del complejo Supraurgoniano. El agua que ingresa al río de la cueva procede así de infiltraciones dispersas, en adición a la que entra directamente por la boca-sumidero que drena la dolina.

DISPOSICION DE LOS DEPOSITOS ESTRATIFICADOS EN LA CAVIDAD

Los depósitos estratificados de jacobinita y calcita forman paquetes de entre 20 y 60 cm de espesor, de los cuales sólo restan testigos en algunas partes de la cavidad. Presentan una disposición en láminas subhorizontales. No se encuentran todos a un mismo nivel, pero sí, en todos los casos, constituyen el tope superior de rellenos detríticos que colmataban antiguas galerías. Las Figuras 6 a 7 muestran su disposición actual.

Los sectores donde se encuentran constan de pequeñas galerías y salas con rellenos detríticos y clásticos, muchos de ellos con fragmentos y cantos angulosos, poco rodados, tanto de calizas como de areniscas y margas del Supraurgoniano.

En varias de las galerías pequeñas, de morfología freática, y en partes de salas formadas por colapso y hundimiento progresivo de los rellenos del suelo, se encuentran vestigios de los depósitos estratificados de Mn-Fe. Estos forman láminas sobresalientes, adheridas a las paredes de la roca-caja, con testigos menores bajo ellas de los rellenos detríticos. Su observación in situ, indica que tales galerías estuvieron casi totalmente colmatadas por los rellenos (Figuras 6 a 8), y que los depósitos estratificados constituían su capa superior, la cual sellaba como suelo estalagmítico los horizontes inferiores.

Obviamente, estas galerías y salas, fueron posteriormente reexcavadas, dejando los testigos que ahora vemos de esas fases anteriores de colmatación. Las pequeñas circulaciones actuales, que concentran infiltraciones dispersas, prosiguen actualmente su labor excavadora, entallando los conductos y profundizando verticalmente la red. Ello genera a su vez colapsos, que muchas veces dejan colgadas terrazas de sedimentos recubiertos de estalagmitas, junto a bloques clásticos de caliza, formando rellenos heterométricos, con mezcla de distintos materiales (Figuras 9 y 10). La excavación actual produce también fenómenos de soliflucción a pequeña escala, con desplazamientos que fragmentan espeleotemas. El resultado final es la progresiva ampliación o formación de salas a expensas de la destrucción de áreas contiguas con pequeños conductos.

Hay así en estos sectores fósiles y laberínticos de la cavidad, tanto conductos antiguos, secos, como salas y ampliaciones, a la vez que galerías con pequeñas circulaciones hídricas, que profundizan hacia los distintos accesos al río. Las secciones y perfiles de los meandros de la galería del río y sus afluentes alcanzan gran altura. Ello prueba que se han ido encajando a lo largo del tiempo, experimentando descensos del orden de 50 m o más de desnivel.

Todo ello sugiere una larga evolución policíclica de la cavidad. Con fases alternas de excavación y relleno, colapsos, depósitos de espeleotemas, y sucesivas reexcavaciones. Es de suponer que en las fases más antiguas la cobertura Supraurgoniana era más extensa y de mayor espesor, y que en la medida en que progresó la erosión y rebajamiento de superficie, se fue facilitando la infiltración sobre la caliza. Parte de esos materiales alóctonos los encontramos hoy entre los sedimentos de las galerías internas.

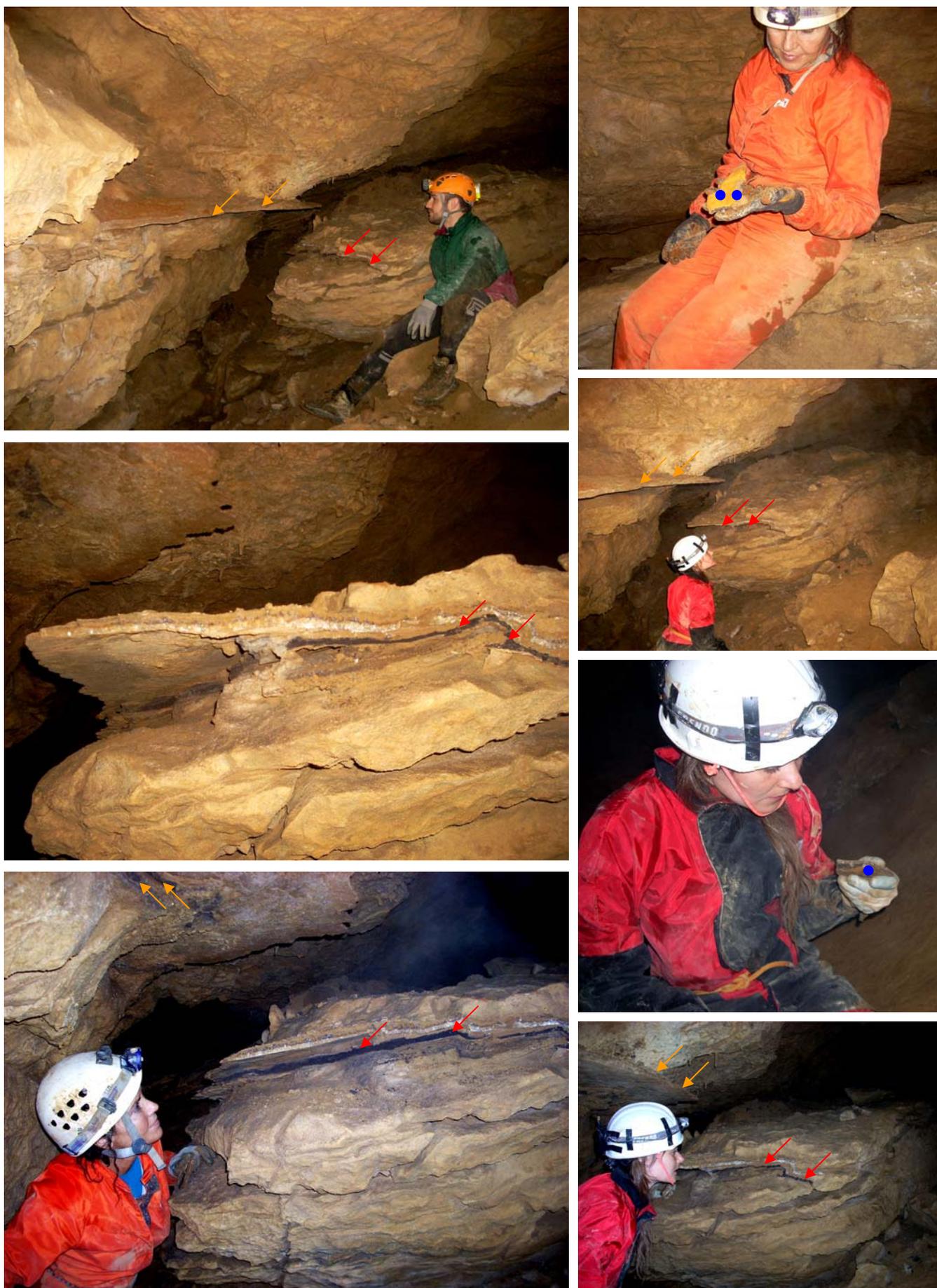


Figura 6. Depósitos estratificados de jacobsonita y calcita en Aixa. Las muestras han sido tomadas de los bordes más prominentes del bloque desprendido (flechas rojas), el cual deja testigos en forma de láminas salientes sobre la pared (flechas naranja). Las superficies están meteorizadas y las capas alternas blancas y negras se aprecian bien al corte. Nótese algunas intercalaciones arcillosas (puntos azules).

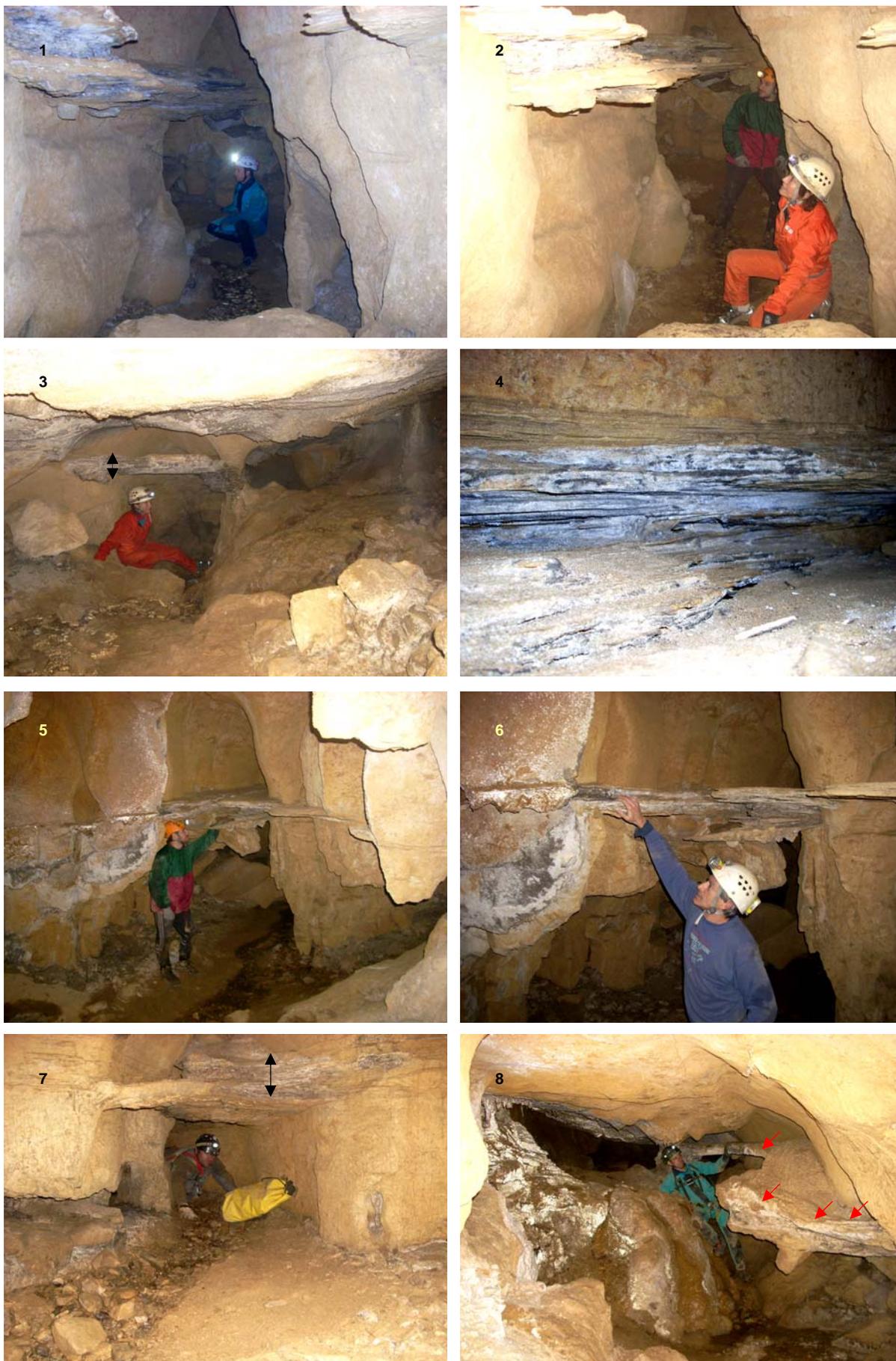


Figura 7. Testigos de sedimentos estratificados de jacobsita y calcita en distintas galerías. En 1 y 2 se aprecia su disposición subhorizontal. En 3 y 7 casi colmatan el conducto; la serie superior puede tener 20 á 50 cm de espesor, mientras que los rellenos detríticos inferiores han sido reexcavados y removidos. En 4 un detalle de la serie de capas alternas blancas y negras de 1 y 2. En 5 y 6 las láminas-testigo quedan colgadas formando un falso techo. En 8 (flechas rojas) se ve que el tope de la serie forma una colada en pendiente que sigue el declive del relleno pre-existente.



Figura 8. Diversos ejemplos de rellenos y re-excavaciones. Los rellenos de sedimentos (1-3) casi colmatan pequeñas galerías (2-4), de paredes de roca desnuda y morfología freática (5). Sucesivas re-excavaciones generan rellenos heterométricos, en parte cementados por espeleotemas (6) o removilizados por la excavación de conductos inferiores bajo los rellenos (7).

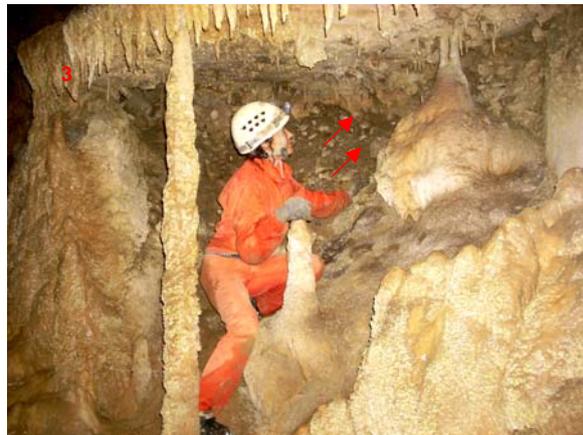
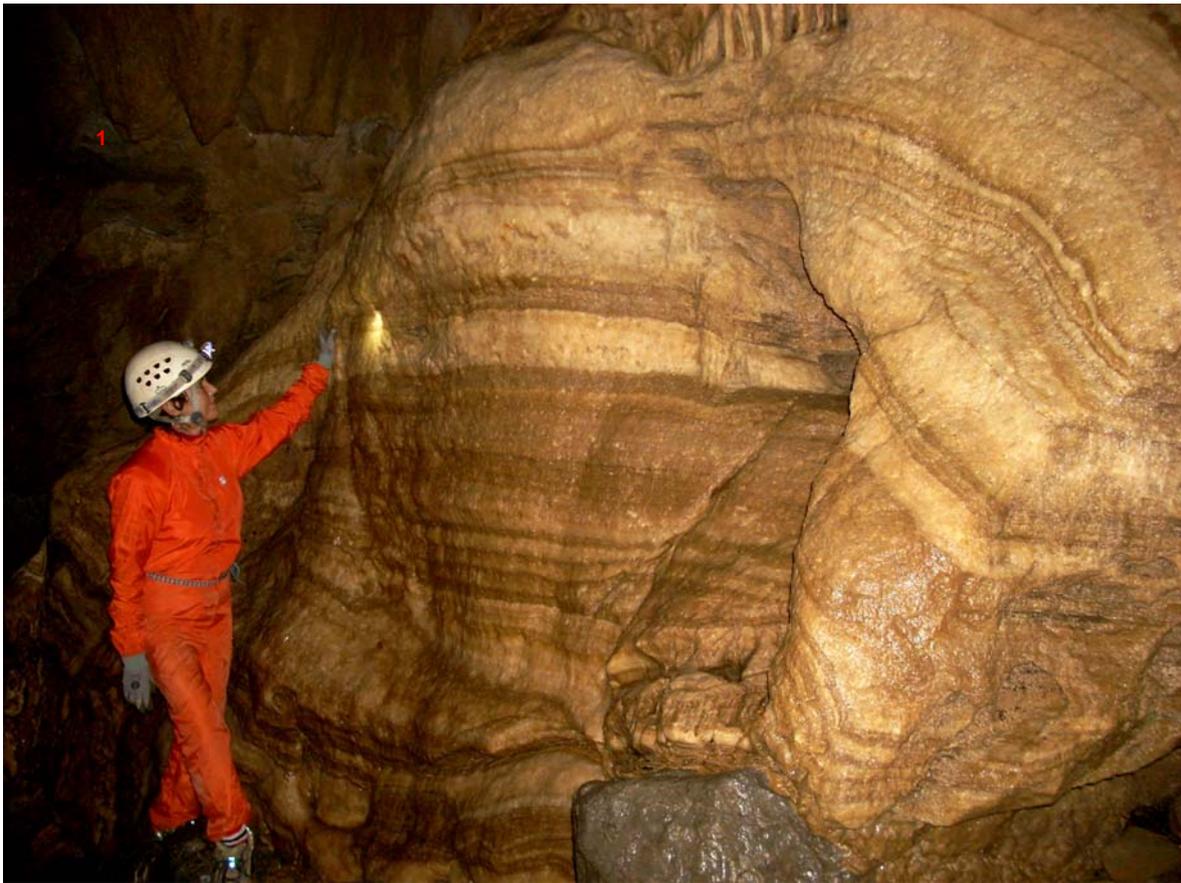


Figura 6. Diversos ejemplos de espeleotemas y rellenos. (1) Gran bloque desprendido formado por capas estratificadas de espeleotemas de calcita. (2-4) Coladas recubriendo rellenos detríticos (flechas rojas). (5) Mezcla re-excavada de formas.

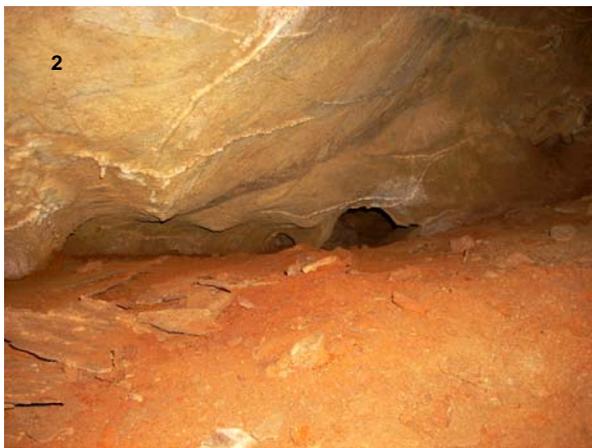


Figura 10. Otros ejemplos de galerías y geofomas. En las zonas inactivas de Aixà predominan galerías de morfología freática (1), que pueden tener antiguos rellenos de arcillas y arenas rojizas (con alto contenido en Fe) (2-3), y vestigios colgados en las paredes, cementados por espeleotemas, de guijarros de antiguos rellenos (flechas rojas(4-5).

OTRAS ESPELEOTEMAS

En la cavidad hay cierta diversidad de espeleotemas, particularmente en las partes fósiles, pero no una gran profusión de ellas. Podríamos decir que Aixa no es una cueva en la que resulten abundantes las clásicas estalactitas. Más bien predominan las paredes de roca desnuda, sean fósiles o activas, así como los rellenos de bloques clásticos en las salas (algunos de ellos gigantes) y los cantos rodados, gravas y sedimentos finos en los cauces activos. Las espeleotemas se presentan en puntos localizados, y podríamos decir que su profusión es moderada, comparativamente.

Aparte de las clásicas estalactitas, estalagmitas, coladas y recubrimientos de moonmilk, hay otros dos tipos de espeleotemas bastante singulares que llamaron nuestra atención.

El primero de ellos es la existencia de masas voluminosas de coladas estratificadas de calcita. En algunos casos se trata de grandes bloques desprendidos de las bóvedas, que ahora están en el suelo de las salas, pero que indican que hubo vacíos en esas partes elevadas que recibieron una deposición másiva (Ver Figura 9). Lo que queremos destacar, aunque se trate de calcita, es que la estratificación sugiere repetidos episodios de precipitación de espeleotemas.

El otro tipo, es la ocurrencia de espeleotemas "frágiles", con alto contenido en óxidos de hierro, las cuales poseen una estructura en capas concéntricas. En ellas alternan capas blandas arcillosas (de mica-illita y otras arcillas), con otras duras de calcita o de oxihidróxidos de Fe (goethita, hematita, limonita). De algunas de ellas fluyen geles rojizos. En otros casos poseen una superficie compacta, bien de calcita de aspecto estalagmítico, o bien de aspecto metálico brillante, con tonos ocre, rojizos y negros. Algunas superficies negras de alteración sugieren la ocurrencia de oxi-hidróxidos de Mn (p.ej. todorokita). Estas son particularmente abundantes en zonas de colapso, en la comunicación N entre las salas 2 y 3, donde hay ejemplos de espeleotemas rotas por solifluxión y hundimiento del terreno sobre el que se asentaban sus bases. Ver diversos ejemplos en Figuras 11 y 12.

En todo caso, estas espeleotemas ricas en Fe (y en parte Mn), además de calcita y arcillas, ocurren en la zona N más elevada, probablemente en la proximidad del contacto con los materiales de techo Supraurgonianos, ya que estos avanzan hacia el Sur a modo de cuña sobre la caliza Urganiana.

Dichas espeleotemas concéntricas, con altos tenores en Fe, no han sido objeto de análisis, pero guardan cierta similitud en cuanto a sus componentes químicos con los hallados en los depósitos estratificados de jacobsita y calcita. Lo que puede indicar que los componentes de estos últimos han procedido, aportados por las aguas de infiltración, desde los materiales Supraurgonianos, preferentemente, y no necesariamente de la caliza.

INTERPRETACION DE RESULTADOS

Los análisis EDS de las capas negras de las muestras estratificadas poseen un alto contenido en Mn (18% en peso), una cantidad menor de Fe (3,2 - 3,4%), Ca (15%), cantidades menores de Si (4,2 - 4,9%) y Al (2,3 - 3%), algo de K (0,5 - 0,6%), junto a 55 - 58% de O. Los análisis DRX identifican la presencia de calcita en las capas blancas y de un mineral rico en óxidos de Mn y Fe en las capas negras, donde las mayores coincidencias con los difractogramas se dan con la Jacobsita y la Iwakiita. Ambos minerales tienen la misma fórmula química, pero mientras el primero cristaliza en el sistema cúbico, el segundo lo hace en el tetragonal. La Jacobsita y la Iwakiita son dimorfos y forman una serie con la magnetita. La cuestión es que la Jacobsita ha sido estudiada en muchas localidades en el mundo y tiene varias fichas de DRX mientras que la Iwakiita sólo dispone de la ficha de los datos originales de 1979 en Japón. Pero ninguno de los difractogramas se ajusta exactamente con el de la muestra de Aixa. No obstante, en forma cualitativa, las intensidades de los picos DRX coinciden más con la Jacobsita (Urbani, 2011, com. pers.), por lo cual, en espera de contar con analítica más fina sobre su química y cristalografía, identificamos preliminarmente el mineral como Jacobsita, aunque de una variedad potencialmente nueva para ese mineral.

Ambos minerales según la literatura se forman primariamente en eventos hidrotermales y metamórficos, como mineral primario o como producto de alteración de otros minerales portadores de manganeso y hierro. Cornell & Giovanoli (1987) muestran su potencialidad para formarse en ambientes de temperatura y presión atmosférica normales, además como transformación de la ferrohídrita, el cual es un mineral que ha sido encontrado en cuevas de Venezuela y otros lugares del mundo (Cornell & Giovanoli, 1987; Urbani, 1996; Hill & Forti, 1997; D'Onofrio et al, 2000; Colmenares et al, 2005).

En las muestras de Aixa el porcentaje de Mn es varias veces mayor que el de Fe, y hay también cierto porcentaje de Si y Al, por lo cual, además de jacobsita, tal vez pudiera haber en las capas negras algún silicato de Al o partículas detríticas de cuarzo y mica. Las capas negras contienen además un porcentaje variable de calcita (15% en peso de Ca). Por lo que caracterizamos estos niveles como compuestos mayoritariamente por jacobsita, con una cantidad menor de calcita. Las muestras vistas al microscopio forman agregados granulares cristalinos, de muy pequeño tamaño.

En la cavidad hay además otras espeleotemas en capas concéntricas, ocre y negras, de óxi-hidróxidos de hierro, calcita y arcillas (Figuras 11 y 12). Los colores negros en algunas de sus capas sugieren que pudieran contener también algo de Mn. Pero de momento no contamos con analítica sobre este tipo de espeleotemas, por lo que su caracterización es sólo indicativa.

Lo más importante a destacar es que las capas negras de los depósitos estratificados corresponden a un mineral nuevo para el ambiente de cuevas, identificado preliminarmente por DRX como Jacobsita, pero de una variedad potencialmente nueva.

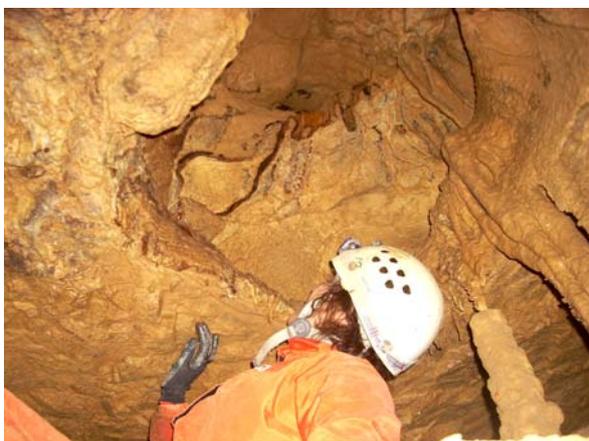


Figura 11. Espeleotemas con óxidos de hierro. Algunas de ellas tienen una estructura en capas concéntricas de calcita, arcillas y oxi-hidróxidos de hierro (goethita, hematita) y/o manganeso (todorokita). Nótese también la rotura y desplazamiento de espeleotemas por solifluxión del relleno sedimentario infrayacente.



Figura 12. Otros ejemplos de espeleotemas de oxi-hidróxidos de hierro, calcita y mica-illita. Es probable que también haya algo de manganeso y silicatos de aluminio. De momento no se cuenta con analítica detallada sobre muestras de este tipo.

DISCUSION Y CONCLUSIONES

Los depósitos estratificados de óxidos de Mn en cuevas son raros y generalmente se trata de depósitos amorfos o de baja cristalinidad. En el entorno cercano a Gipuzkoa han sido reportados espeleotemas y sedimentos con capas alternas submilimétricas de Mn-Al-Fe en la cueva de Lazalday (Alava), constituidos principalmente por compuestos de Mn-Al de baja cristalinidad a amorfos (oxi-hidróxidos de Mn de tipo todorokita, asociados a niveles blancos de alofana o halloysita, con impurezas de cuarzo, calcita y arcillas) (Yusta et al, 2009, 2010), así como estalactitas negro-ocres de goethita.

Otro reporte cercano de depósitos estratificados de óxidos de Mn son los descubiertos en 2010 en la cueva de El Soplao (Cantabria) por un equipo del IGME. La difusión de este hallazgo suscitó críticas por su sensacionalismo y falta de rigor, ya que sus autores han calificado los depósitos de manganeso como "estromatolitos" (formados por bacterias "prehistóricas" en oscuridad total y que hasta nos podrían poner sobre la pista de la presencia de vida en Marte). Este criticismo en parte está justificado, ya que los estromatolitos son por definición estructuras órgano-sedimentarias laminadas, de carbonatos, producto de la actividad metabólica de microorganismos fotosintéticos (cianobacterias y algas), en medios acuáticos a la luz del sol, los cuales generan estructuras rocosas y porosas, de crecimiento laminar, que recuerdan a arrecifes. Los estromatolitos son la evidencia de vida más antigua que se conoce en la Tierra (desde hace 3.600 millones de años) pero han sido formados por organismos pancrónicos (= que no se han extinguido desde su aparición) (Hoffman, 1973), por lo que siguen produciendo estos depósitos biogénicos en diversos lugares del mundo en la actualidad (p.ej. Australia, México, Argentina, Bahamas).

En todo caso, 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. Actualmente o en fases pasadas, pero una vez formadas las galerías en las cuales se depositaron. La actividad metabólica orgánica concentró el Mn disuelto en las aguas y permitió 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. Las muestras no contienen estructuras que evidencien actividad biogénica, aunque la última palabra no está dicha, ya que no disponemos de observaciones bajo microscopio electrónico de barrido (MEB). Sus características sugieren un origen químico, que puede ser explicado bajo condiciones hidroquímicas del ambiente local.

Sobre las calizas de los sectores de la cueva donde ocurren estos depósitos se encuentran materiales detríticos siliciclásticos del complejo Supraurgoniano (areniscas, limolitas margo-arenosas y lutitas, con cierta cantidad de pirita y siderita, que a menudo es alterada a oxi-hidróxidos de Fe). La disolución y alteración de estos materiales por las aguas meteóricas que ingresan a la cueva, ha permitido el transporte y concentración del Mn y Fe disueltos que aparecen en las capas de jacobsita. De igual modo el Fe puede resultar concentrado y precipitar en las espeleotemas de óxidos de Fe, arcillas y calcita. La fuente de estos materiales está así muy próxima y su depósito en capas alternas puede responder a la ciclicidad de los aportes hídricos, donde cambios de pH y Eh pueden determinar que precipiten alternativamente unos u otros minerales.

Lo llamativo de los depósitos de jacobsita 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 freáticos, con el nivel piezométrico un centenar de metros por encima de su posición actual. En estas fases tempranas, la alternancia de episodios glaciares e interglaciares (a lo largo de 1,7 millones de años) propició la ocurrencia de fases alternas de excavación y relleno. Diversas evidencias sugieren que en algunas de estas fases las galerías quedaron colmatadas por importantes espesores detríticos, seguramente dejando vacíos aéreos menores, sin comunicación con superficie y pobremente ventilados. Variables concentraciones de CO₂ y O₂ en la atmósfera subterránea, pudieron dar lugar a la precipitación de diversas fases minerales oxidadas de Mn junto a las fases oxidadas de Fe.

En los estudios sobre depósitos con laminaciones submilimétricas de Mn-Al en Lazalday (Yusta et al, 2010), aunque los autores hayan al MEB microestructuras con morfologías biogénicas, también detectan que las aguas de infiltración presentan en invierno valores de saturación o sobresaturación con respecto a un buen número de fases minerales de Mn y Al, atribuyendo la laminación alterna, a ciclicidad estacional verano-invierno. De hecho hayan que en invierno, con pH ligeramente más alto (alcalino), las concentraciones de Mn alcanzan 10,6 µg/l versus máximos de 1,71 µg/l en verano, mientras que las diferencias tanto para Fe como Al son incluso mucho mayores. Por lo que las laminaciones observadas podrían tener un simple origen estacional. Para Cornell & Giovanoli (1987) la ferrohídrita 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 ferrohídrita. El Mn suprime la formación de hematita en estos sistemas (Cornell & Giovanoli, 1987).

El sistema kárstico de Aixa puede haber empezado a formarse a finales del Plioceno, y la fase temprana en que ocurrió la colmatación detrítica antes citada puede datar de hace 1 millón de años AP, probablemente correspondiendo al final de algún interestadio frío. A los depósitos estratificados de jacobsita y calcita que sellaron estos rellenos, en condiciones calmas, seguirían fases con incremento de la actividad hídrica, con la consiguiente re-excavación de las galerías y sus rellenos, y progresivo hundimiento de la red de drenaje (Figuras 13-14). Consideramos que, bajo condiciones de semi-confinamiento, es teóricamente posible que se produzcan situaciones redox que permitan la precipitación simultánea de las fases oxidadas halladas para el Mn y Fe en las muestras de jacobsita. De igual modo, la ocurrencia de estas fases de deposición de espeleotemas estratificadas en un momento determinado de la historia evolutiva de la cueva, sugiere un origen químico, ya que si fuera mediada por actividad biogénica encontraríamos depósitos parecidos en muchos otros lugares de la cavidad, lo que no ocurre.

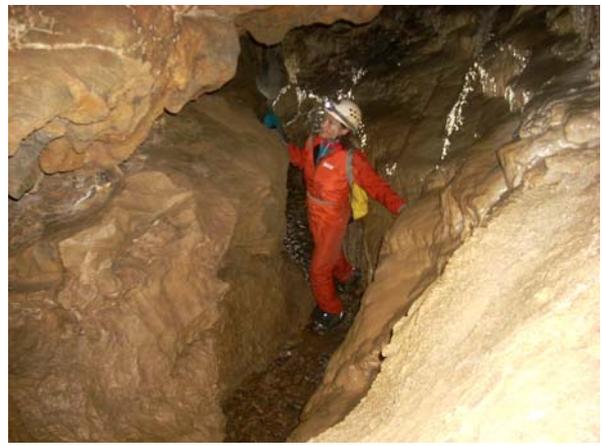


Figura 13. Galerías de Aixa activas en la actualidad. Fondo de la gran dolina con la boca de la cueva-sumidero (arriba). En épocas de lluvia ingresa a través de la boca una corriente de agua (imágenes fila intermedia). Pequeñas galerías con afluentes (imágenes fila inferior).

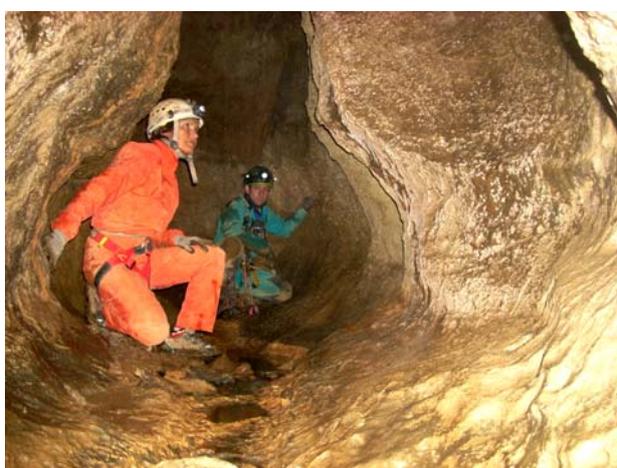


Figura 14. Diversos aspectos de las galerías de Aixa. Arriba: el curso del colector principal accidentado por pozas de aguas profundas. Centro: meandros en el segundo acceso al río. Debajo: sectores con espeleotemas diversas.

En todo caso, la presencia de depósitos de este tipo resulta singular. Y particularmente la mineralogía de las espeleotemas halladas. Los oxi-hidróxidos de Mn son precipitados complejos, con contenidos variables de Al, Si, Fe, e incluso de diversos metales. Ya que son frecuentes las sustituciones por intercambio iónico en las estructuras de las fases oxidadas de Mn, constituidas por unidades de octaedros (MnO_6) que comparten vértices o aristas. Las descripciones revisadas de jacobsita e iwakiita muestran que existen variaciones de unas a otras localidades e incluso zonas con mayor o menor contenido en Mn en las mismas muestras (Bluncson et al, 1994). Por lo que tampoco descartamos que la determinación DRX de la jacobsita de Aixá pueda contener otras fases complejas, mineralógicamente indeterminadas. El difractograma DRX de las muestras de las capas negras y el análisis cualitativo de las intensidades de los picos sugiere que estamos en presencia de Jacobsita, aunque de una variedad mineral nueva.

Nuestra principal conclusión es que las espeleotemas y depósitos estratificados de jacobsita y calcita de Aixá, además de la singularidad de su mineralogía, revisten interés para entender la evolución policíclica de la cavidad y el trazado topográfico actual de su red de galerías. Adicionalmente, la jacobsita es reportada por primera vez para el ambiente de cuevas y, por consiguiente, para cuevas del País Vasco.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento a Iñigo Herraiz, Jose Manuel Rivas, Daniel Arrieta y Mikel Gorostidi (Departamento de Espeleología, Sociedad de Ciencias Aranzadi), quienes nos ayudaron en los trabajos de campo. A José Carlos García Alonso (Dpto. Tecnológico - Tecnologías de Fundición No Férrea) y Adrián Intxaurrendieta Aizpurua (Dpto. Tecnológico - Caracterización de Materiales y sus Procesos), de Inasmet-Tecnalia, por su ayuda en la analítica con DRX y EDS, respectivamente. Y de modo especial a Franco Urbani (Sociedad Venezolana de Espeleología & Escuela de Geología, Minas y Geofísica, Universidad Central de Venezuela), por sus aportes críticos, revisiones y sugerencias.

BIBLIOGRAFIA

- Bluncson, C.R.; G.K. Thompson & B.J. Evans. 1994. ^{57}Fe Mössbauer investigations of manganese-containing spinels. *Hyperfine Interactions*, 90 (1): 353-358.
- 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.
- Colmenares, B.; L. D'Onofrio; F. González-Jiménez; A. Pérez & F. Urbani. 2005. Caracterización de estalactitas provenientes de la mina Santa Isabel mediante espectroscopía Mössbauer. VII Jorn.Venezol.Espeleol.: Resúmenes Ponencias 2004. In: Bol. Soc. Venezol. Espeleol., 39: 66-68.
- D'Onofrio, L.; F. González-Jiménez; G. González & F. Urbani. 2000. Nanopartículas de ferrihidrita natural en las estalactitas negras de la mina de Santa Isabel, Guárico: Estudios por espectroscopía Mössbauer, susceptibilidad magnética y microscopía electrónica. V Jorn.Venezol.Espeleol.: Resúmenes Ponencias 1999. In: Bol. Soc. Venezol. Espeleol., 34: 56-57.
- Galán, C. 1988. Zonas kársticas de Guipúzcoa: Los grandes sistemas subterráneos. *Munibe (Ciencias Naturales)*, 40: 73-89.
- 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.; C. Vera Martín & M. Molia. 2009. Análisis por espectroscopía Raman y XPS de muestras de Paramoudras en arenisca de la Formación Jaizkibel. Pág. Web aranzadi-sciences.org, Archivo PDF, 11 pp.
- Galán, C. & C. Vera Martín. 2011. Microanálisis por dispersión de energía XPS de espeleotemas de yeso y ópalo-A en una cueva en arenisca de Jaizkibel (País Vasco). Pág. web aranzadi-sciences.org, Archivo PDF, 8 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, Ala., National Speleological Society, 463 p.
- Hoffman, H.J. 1973. Stomatolites: characteristics and utility. *Earth Science Review*, 9(4): 339-373.
- Matsubara, S.; Kato, A. & K. Nagashima. 1979. Iwakiite, $Mn^{2+}(Fe^{3+}, Mn^{3+})_2O_4$, a new tetragonal spinelloid mineral from the Gozaisho mine, Fukushima Prefecture, Japan. *Mineralogical Journal*, 9 (7): 383-391.
- 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.
- 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.; Castellano, A.; Aranburu, A. & F. Velasco. 2009. Absorción de metales en espeleotemas de Mn-Al-Fe de la Cueva de Lazalday (Zarate - Alava). *Macla, Rev. Soc. Español. Mineralogía*, 11: 203-204.
- 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.