# NUEVOS DATOS SOBRE VERMICULACIONES ARCILLOSAS Y ESPELEOTEMAS DE ÓPALO-A, HEMATITA Y YESO, EN CUEVAS EN ARENISCA DEL PSEUDOKARST DE JAIZKIBEL.

New data about clay vermiculations and speleothems of opal-A, hematite and gypsum in sandstone caves of the Jaizkibel pseudokarst.



**Carlos GALÁN**<sup>1</sup>; **Marian NIETO**<sup>1</sup>; **Olatz ZUBIZARRETA**<sup>1</sup> & **Carolina VERA MARTIN**<sup>1,2</sup> <sup>1</sup> Sociedad de Ciencias Aranzadi. Laboratorio de Bioespeleología. San Sebastián - Spain. E-mail: cegalham@yahoo.es <sup>2</sup> Inasmet-Tecnalia. Departamento de Biomateriales y Nanotecnología. San Sebastián - Spain. E-mail: carolina.vera@inasmet.es

# NUEVOS DATOS SOBRE VERMICULACIONES ARCILLOSAS Y ESPELEOTEMAS DE ÓPALO-A, HEMATITA Y YESO, EN CUEVAS EN ARENISCA DEL PSEUDOKARST DE JAIZKIBEL.

New data about clay vermiculations and speleothems of opal-A, hematite and gypsum in sandstone caves of the Jaizkibel pseudokarst.

## Carlos GALÁN<sup>1</sup>; Marian NIETO<sup>1</sup>; Olatz ZUBIZARRETA<sup>1</sup> & Carolina VERA MARTIN<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Sociedad de Ciencias Aranzadi. Laboratorio de Bioespeleología. Alto de Zorroaga. E-20014 San Sebastián - Spain. E-mail: cegalham@yahoo.es
<sup>2</sup> Inasmet-Tecnalia. Departamento de Biomateriales y Nanotecnología. Paseo Mikeletegi 2, Parque Tecnológico. E-2009 San Sebastián - Spain.

E-mail: carolina.vera@inasmet.es

Septiembre 2010.

## RESUMEN

Se presentan nuevos datos sobre espeleotemas y verniculaciones arcillosas halladas en una cueva hidrológicamente activa formada en arenisca carbonática de la Formación Jaizkibel (de edad Eoceno). Las muestras fueron analizadas por espectroscopía Raman, difracción de rayos X (DRX) y espectrometría por dispersión de energía (EDS). Las espeleotemas están formadas mayoritariamente por ópalo-A, hematita y yeso. Existen también recubrimientos de silicatos de aluminio amorfos y films orgánicos que sugieren un origen biogénico. Vermiculaciones arcillosas de mica-illita y espeleotemas similares a las descritas han sido halladas también en otras simas y cuevas de Jaizkibel de atmósfera húmeda.

Los resultados muestran que la disolución de la roca, además de afectar al cemento carbonático, produce la disolución parcial de los granos de cuarzo y de otros minerales minoritarios. La precipitación de minerales secundarios en forma de espeleotemas involucra la agregación de elementos detríticos remanentes de la alteración de la arenisca. El proceso global puede estar mediado, al menos parcialmente, por factores biogénicos, con intervención de algas verdes y microorganismos. Se discuten diversos aspectos y terminología de los procesos y formas generadas.

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

# ABSTRACT

We present new data about speleothems and clay vermiculations found in a hydrologically active cave in carbonatic sandstone of the Jaizkibel Formation (Eocene age). The samples are analyzed by Raman spectroscopy, x-ray diffraction (DRX), and Energy Dispersion Spectrometry (EDS). The speleothems are mainly formed by opal-A, hematite and gypsum. There are also amorphous aluminium silicate coatings and organic films which suggest a biogenic origin. Clay vermiculations of illite-mica and similar examples to those speleothems described previously, have been found in other abyss and caves of wet atmosphere in Jaizkibel,

The results reveal that, apart from affecting the carbonatic cement, the rock dissolution also causes the partial dissolution of quartz grains and other scarce minerals. The precipitation of secondary minerals shaped as speleothems involves the aggregation of detritical elements remaining of sandstone weathering. The global process may be mediated, at least partially, by biogenic factors, with green algae and micro-organisms taking part. We discuss some aspects and terminology of the processes and generated forms.

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

#### INTRODUCCION

El pseudokarst de Jaizkibel se desarrolla en bancos de arenisca de cemento carbonático de la Formación Jaizkibel (de edad Eoceno). La formación se extiende en la costa de Gipuzkoa entre la frontera con Francia y las localidades de San Sebastián y Orio (País Vasco). Posee gran número de cavidades y muchas de ellas albergan notables geoformas, como boxworks, formas cordadas, diversos tipos de estructuras en panal de abejas, anillos de Liesegang, bandas de Moebius, etc. (Galán, 2010; Galán & Nieto, 2010; Galán et al, 2009a). La mayoría de las cuevas son de atmósfera relativamente seca y no poseen espeleotemas. El progreso del proceso de arenización (Urbani, 1986) sobre las superficies de roca de sus paredes y bóvedas probablemente impide la formación de espeleotemas, tan frecuentes en el karst clásico. Pero algunas cavidades en la arenisca de Jaizkibel se apartan de esta condición general, son hidrológicamente activas o de atmósfera húmeda, y poseen singulares espeleotemas.

En dos trabajos previos (Galán & Vera Martin, 2010a, 2010b) fueron descritos cuatro tipos principales de espeleotemas de la cueva Jaizkibel 07 (JK-07 Green Cave), cavidad hidrológicamente activa que alcanza 85 m de desarrollo. Además de describir la cavidad y su contexto geológico, fueron analizadas siete muestras de espeleotemas. Las más ampliamente difundidas en la galería del río son extensos recubrimientos blancos compuestos de silicatos de aluminio amorfo, pero que aglutinan o contienen también componentes detríticos, mayoritariamente óxido de silicio en forma de cuarzo, silicatos de aluminio y de hierro, y cantidades muy pequeñas de yeso en una de las muestras. En la sala central de la cueva y en una galería lateral superior, existen muchas otras espeleotemas, de distintos colores y formas. Predominan las que forman películas de espesores milimétricos de colores negros y ocres, de hematita y magnetita, las cuales en ocasiones forman pequeñas estalactitas; ocurren también flujos de soluciones coloidales negras probablemente de goethita y oxi-hidróxidos de manganeso, estalactitas cristalinas blanco-translucidas arborescentes de yeso, y recubrimientos arcillosos anaranjados con formas tubulares cristalinas grises a negras en su superficie formadas mayoritariamente por ópalo-A, pero que contienen cantidades minoritarias de cuarzo detrítico y trazas de muchos otros elementos químicos, tales como: aluminio, bario, calcio, azufre, titanio, magnesio, potasio, sodio, cloro, y carbono.

En este trabajo reportamos la presencia adicional de: (1) pequeñas estalagmitas ocres de hematita-magnetita; (2) espeleotemas botroidales y coraloides de ópalo-A, las cuales constituyen estalactitas de hasta 25 mm de longitud, algunas con morfologías excéntricas; (3) espeleotemas "compuestas", formadas básicamente de ópalo-A, con terminaciones distales de yeso en cristales aciculares; (4) son descritas también vermiculaciones arcillosas de mica-illita, con trazas de hematita; (5) existen por último curiosos

recubrimientos orgánicos, aparentemente de algas y bacterias, asociados a las vermiculaciones. Diversos detalles morfológicos sugieren un origen biogénico para la mayoría de las espeleotemas encontradas.

Aunque los datos de muestras analizadas que presentamos corresponden a Green Cave JK-07, se presentan también ejemplos comparables (aunque menos desarrollados) en otras simas, cuevas y túneles de atmósfera húmeda del pseudokarst de Jaizkibel. Algunos de estos ejemplos son comentados brevemente e ilustrados con fotografías.

Las composiciones químicas y mineralógicas detectadas en espeleotemas y vermiculaciones sugieren la existencia de distintas fases en su génesis, donde a la disolución de la roca-caja y reactividad química de las soluciones, siguen la precipitación de minerales secundarios sobre la superficie de alteración de las paredes y bóvedas de las cuevas, en las cuales se encuentran algas y microorganismos, los cuales intervienen a su vez en la alteración, con el resultado de que las espeleotemas incluyen numerosos microfragmentos detríticos, los cuales resultan aglutinados por los minerales precipitados químicamente o verdaderas espeleotemas. Este carácter "compuesto" de las formas descritas es lo que nos ha llevado a efectuar nuevas observaciones más detalladas, tanto macroscópicas en campo (en las cuevas) como bajo microscopio en laboratorio. Y ello nos conduce a reconsiderar la terminología utilizada y los problemas que presenta, aspectos que serán discutidos en el marco del presente trabajo.

Especial énfasis es puesto en ilustrar las descripciones y precisar los resultados analíticos (químicos y mineralógicos) obtenidos con las distintas técnicas utilizadas, de modo de ofrecer un cuadro lo más claro posible del conjunto de caracteres y probables procesos involucrados en su génesis. Estas espeleotemas resultan en muchos aspectos originales, desconocidas para el karst clásico en rocas carbonáticas, y con similitudes con algunas espeleotemas descritas para cuevas en cuarcita y granito del karst en rocas silíceas.

## MATERIAL Y METODOS

La cavidad JK-07 fue explorada y topografiada en 2005. Otras cavidades reportadas fueron exploradas entre 2007 y 2010. Los principales muestreos de espeleotemas fueron realizados en marzo-mayo de 2010, efectuándose las últimas observaciones en la cueva JK-07 el 29 de mayo. En los trabajos de campo participaron: Carlos Galán, Marian Nieto, José M. Beobide, Olatz Zubizarreta, Brian Reckt, Carolina Vera, Michel Molia, e Iñigo Herraiz (Laboratorio de Bioespeleología, Sociedad de Ciencias Aranzadi).

Para el análisis de las muestras se utilizó espectroscopía Raman, difracción de rayos X (DRX), y espectrometría por dispersión de energía (EDS) (Galán & Vera Martin, 2010a, 2010b). Las muestras fueron analizadas en el Centro de Caracterización Superficial del Departamento de Biomateriales y Nanotecnología de Inasmet-Tecnalia, contándose 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 Inasmet-Tecnalia, institución a la que agradecemos su continuado apoyo. Un amplio comentario comprensivo sobre las técnicas Raman y EDS puede consultarse en: Galán et al (2009b). Los últimos datos se basan esencialmente en el estudio comparado en campo, fotografía digital, y observaciones bajo microscopio binocular Nikon (con x 320 aumentos de magnificación) en laboratorio, sobre muestras suplementarias.

#### RESULTADOS

Los principales tipos de espeleotemas (citados al inicio de la introducción) son ilustrados en la Figura 1. Ellos comprenden recubrimientos blancos de silicatos de aluminio amorfos, espeleotemas negros de hematita-magnetita, pequeñas espeleotemas arborescentes de yeso, recubrimientos arcillosos anaranjados y ocres con formas tubulares cristalinas grises a negras en su superficie formadas mayoritariamente por ópalo-A, con pequeñas cantidades de diversos elementos químicos. Su analítica ha sido presentada en detalle en dos trabajos previos, antes citados, por lo que no será repetida aquí. Las observaciones más novedosas corresponden a las ilustradas en la presente nota (Figuras 2 á 8), y para su descripción seguiremos el orden de las mismas.

# VERMICULACIONES ARCILLOSAS

Aunque ya se reportó la presencia de vermiculaciones arcillosas en Galán & Vera Martin (2010a), la prospección de mayo del presente año mostró que son muy abundantes en la cueva las vermiculaciones y formas relacionadas, principalmente en la amplia sala de entrada y galería superior, ocupando extensas superficies (varios metros cuadrados) de paredes y bóvedas, no cubiertas por espeleotemas. Sus diseños son de tipo jeroglífico y motas de leopardo (Hedges, 1993), con gradaciones entre ambas (Figura 2). Sus colores son ocres o marrón-rojizos, más oscuros que la roca caja de arenisca. El material está compuesto por mica-illita, con trazas de hematita. En ocasiones van siendo cubiertas por espeleotemas blancas de silicatos de aluminio amorfo (Figura 2) y recubrimientos verdes de algas y micro-organismos (Figura 4 superior y Figura 5 superior).

# ESPELEOTEMAS ARBORESCENTES DE YESO

Son formas arborescentes, de hasta 7-8 mm de talla, de aspecto general coralinoideo. Vistas en detalle poseen una base cilíndrico-tubular más delgada y una copa distal arborescente que se ramifica en cristales de estructura acicular de color más claro, blanco-translúcido. La facies típica analizada se muestra en la Figura 3 superior. Pero la determinación de yeso se centró precisamente en la copa distal, no habiendo sido analizada su base. Un examen más atento nos ha llevado a reconsiderar los datos previos (Galán & Vera Martin, 2010b), ya que la parte basal unida a los techos (de color gris) está constituida por óxido de silicio amorfo en forma de ópalo-A. Así, en la Figura 3 inferior, las costras grises sobre las bóvedas y los tubos basales son de ópalo,



**Figura 1.** La cueva Jaizkibel 07 (JK-07 Green Cave) posee una notable diversidad de espeleotemas. En la imagen superior pueden apreciarse recubrimientos blancos de silicatos de aluminio amorfos, recubrimientos negros de hematita y magnetita con tonos metálicos (flechas azules) y pequeñas espeleotemas de yeso (flechas rojas). En la imagen inferior se aprecian ejemplos de verniculaciones arcillosas (flechas naranja), espeleotemas negras de hematita y magnetita (flechas blancas), algunas de ellas formando estalactitas de hasta 4 cm (flecha azul). Los colores negros más intensos sugieren la presencia de óxidos-hidróxidos de manganeso, en pequeñas cantidades.



**Figura 2.** Ejemplos de vermiculaciones arcillosas, de tipos jeroglífico y motas de leopardo, en Green Cave JK-07. El material de las vermiculaciones, en relieve positivo, está compuesto de mica-illita, con trazas de hematita.

mientras que el yeso solo está presente en las porciones distales más claras. Lógicamente, como puede apreciarse en la Figura 3 superior, hay estalactitas en que la "copa" distal representa el 90% en volumen de la espeleotema y esta copa es enteramente de yeso, estando presente el ópalo solo en la base grisácea del tubo.

#### ESPELEOTEMAS COMPUESTAS DE ÓPALO-A Y YESO

La Figura 4 muestra mejor el ejemplo de estas formas intermedias o "compuestas", con una base tubular de ópalo y extremos distales blancos de yeso. El examen de secciones longitudinales de varias estalactitas coraloides bajo el microscopio binocular muestra que el ópalo se encuentra en la base tubular y se prolonga en la parte interna de los tubos hasta la copa, mientras que el yeso ocupa la superficie de la extremidad de los tubos y casi la entera totalidad de las copas distales arborescentes, con una estructura acicular perfectamente diferenciable.

La existencia de copas distales de yeso es común en las estalactitas con desarrollo lineal, pero no en las formas botroidales ni en los recubrimientos o costras silíceas que cubren áreas más extensas. Los crecimientos arborescentes de yeso ocurren en las zonas más ventiladas y al microscopio aparecen como agregados aciculares en maclas, de estructura radial, marcando la fase final del crecimiento de la estalactita y ocupando sus extremos libres.

Este tipo de cristalización terminal radiante de yeso, se puede decir que ocurre o tiene como sustrato espeleotemas de ópalo, que les sirven de base de crecimiento. Las copas de yeso muestran un alto grado de cristalinidad, sobre todo en comparación con la espeleotema de sílice amorfo, lo que sugiere que su formación es posterior a la del resto de la espeleotema.

# ESPELEOTEMAS BOTROIDALES Y CORALOIDES DE ÓPALO-A

En las últimas prospecciones, más detalladas, en la cueva Jaizkibel-07, se encontró áreas más extensas enteramente recubiertas de costras y espeleotemas botroidales de ópalo, así como estalactitas cilíndricas coraloides de mayores dimensiones, que alcanzan hasta 25 mm de longitud (Figura 5). Las más largas a menudo se localizan sobre aristas prominentes del techo (zonas muy ventiladas) y adquieren formas excéntricas.

Las formas botroidales y en costras normalmente se desarrollan sobre un sustrato o inferfase de consistencia arcillosa y colores anaranjados, y han sido descritas en detalle en un trabajo previo (Galán & Vera Martín, 2010b) (Ver también Figura 3 inferior). Este tipo de espeleotemas recubre a un sustrato, adherido a los techos, de consistencia arcillosa blanda, con alto contenido en cuarzo detrítico, cuyo aspecto sugiere que se trata de fragmentos de alteración de la roca caja (arenisca). Su superficie, en cambio, es mucho más sólida y cristalina, poseyendo agregados cristalinos con formaciones tubulares de colores grises a negros, que típicamente son de ópalo-A (óxido de silicio hidratado). Entre ellos hay zonas de mayor heterogeneidad, donde además de ópalo se detectó por EDS la presencia de trazas de los siguientes elementos: aluminio, titanio, magnesio, potasio, calcio, sodio, bario, azufre, cloro y carbono. El difractograma obtenido por DRX, aparte de ópalo-A (verdadera espeleotema) sólo detectó algún grano detrítico de cuarzo (mezclado en el ópalo) y fases amorfas, que no permiten definir la mineralogía de los componentes minoritarios de la mezcla.

En las últimas prospecciones encontramos costras sólidas más espesas de ópalo-A (de hasta 1 cm de espesor), de aspecto botroidal y colores grises (Figura 3 inferior) y, como se ilustra en la Figura 5, espeleotemas tubulares y excéntricas de morfología coraloide (formando "dedos" de hasta 2,5 cm de longitud). Las formas botroidales tienen una textura más porosa vistas al microscopio, mientras que las formas coraloides poseen un aspecto más cristalino y colores grises más claros. La analítica DRX muestra que están compuestas por ópalo-A. Pero visualmente, algunas de ellas poseen en sus partes distales cristales de tonos blancos cuyo aspecto se asemeja a las terminaciones distales de yeso previamente descritas. Como puede verse en la Figura 5, la probable presencia de algo de yeso en algunas de las terminaciones distales es en estos casos muy pequeña.

En adición, las superficies contiguas de arenisca presentan vermiculaciones arcillosas y crecimientos de bacterias y algas verdes, los cuales sugieren la intervención de procesos biogénicos.

# ESTALAGMITAS DE HEMATITA Y MAGNETITA

Previamente fue reportada la ocurrencia de espeleotemas negras y rojizas de hematita y magnetita formando films (diversos ejemplos en Galán & Vera Martin 2010b y Figura 1 de este trabajo). Algunos de estas espeleotemas presentan en superficie brillos metálicos, con tonos negros muy intensos e incluso azulados (Ver Figura 1 superior). En otros casos, su aspecto es más fluido y coloidal, y seguramente están presentes hidróxidos de hierro en forma de goethita y probablemente también óxidos-hidróxidos de manganeso, que producirían los tonos negros más intensos (Ver también ejemplo de un flujo de este tipo en la imagen de portada).

En algunas áreas, el espesor de estos recubrimientos negros a rojizos es mayor y genera masas esponjosas y estalactitas de hasta 4 cm de espesor o longitud, pero en estos casos su contenido interno es arcilloso, poroso y húmedo, y se disgregan con facilidad al presionarlas (Figura 1 inferior).

En esta nota reportamos la presencia adicional de estalagmitas parietales rojizas, de hasta 4 cm de espesor, constituidas básicamente por una costra de óxidos de hierro (hematita-magnetita) sobre un sustrato arcilloso de alteración (Figura 6 superior). En su proximidad se encuentran también vermiculaciones arcillosas y espeleotemas blancas de silicatos de aluminio.



**Figura 3.** Espeleotemas de yeso en JK-07 Green Cave. Su aspecto general es coraloideo, pero vistas en detalle poseen un tronco cilíndrico más delgado (que las une a los techos) y una copa distal arborescente que se ramifica en forma de cristales aciculares de yeso de color blanco translucido. Alcanzan desde unos pocos á 7-8 mm.



**Figura 4.** Espeleotemas coraloides de yeso, en la cueva Jaizkibel 07 (JK-07 Green Cave). Nótese en la imagen superior la gradación en áreas contiguas entre vermiculaciones recubiertas de films de algas verdes (A), recubrimientos blancos de silicatos de aluminio amorfos (B), y estalactitas con terminaciones arborescentes de yeso sobre las aristas más ventiladas (C). Ello sugiere un origen, al menos en parte, debido o con intervención de procesos biogénicos.



**Figura 5.** Espeleotemas botroidales y coraloides de ópalo-A, en la cueva Jaizkibel 07, y evidencias de actividad biogénica. Algunas espeleotemas presentan yeso mezclado con el ópalo. Sus bases de colores grises y ocres son de ópalo-A, mientras que sus terminaciones distales poseen en varios casos cristales aciculares más blancos compuestos de yeso. Las superficies contiguas de arenisca presentan vermiculaciones y crecimientos de algas verdes. Las espeleotemas de ópalo-A de mayores dimensiones alcanzan 25 mm de longitud y morfologías excéntricas.

# FORMAS RELACIONADAS

En la Figura 6 inferior se muestra que en algunas áreas de goteo el suelo de la galería presenta depósitos de arena entre guijarros más grandes de arenisca. Estos poseen en superficie precipitados sólidos de hematita-magnetita que forman películas de recubrimiento con un diseño o morfología vermiculada, similar a la de vermiculaciones arcillosas, pero en este caso son sólidos.

### **OTRAS OCURRENCIAS EN CAVIDADES DE LA REGION**

Las vermiculaciones arcillosas, así como costras y pequeñas espeleotemas botroidales de ópalo-A y recubrimientos blancos de silicatos de aluminio hidratados, se presentan también en otras cavidades de la región de atmósfera húmeda, entre ellas la cueva JK-85, las simas JK-125 y JK-187, e incluso en túneles artificiales antiguos excavados para la conducción de agua, los cuales son recorridos por canales hoy en parte destruidos (un ejemplo de este tipo es el túnel JK-188). Ver Figuras 7 y 8.

La cueva JK-85 forma una sala de 7 m de desarrollo la cual presenta numerosos goteos y filtraciones en períodos lluviosos. Las simas JK-125 y JK-187 han sido formadas a expensas de fracturas verticales, contienen zonas oscuras de alta humedad con continuaciones subhorizontales entre bloques, también con filtraciones, y alcanzan desniveles de -15 m y -12 m, respectivamente. El túnel JK-188 tiene 40 m de desarrollo y está parcialmente colapsado. En la ladera en que se encuentra hay otros túneles con canales, de hasta 200 m de longitud, algunos de ellos recorribles y otros interrumpidos actualmente por colapsos. En todos los casos citados se trata de cavidades de atmósfera húmeda, que poseen numerosas filtraciones de agua de percolación o contienen tramos inundados con charcas de agua.

#### NOTAS SOBRE TERMINOLOGIA

El término *espeleotema* fue creado por Moore (1958) para designar los depósitos químicos secundarios formados en cuevas, provenientes de una solución química o solidificación de un fluido, después de haberse formado la cavidad. Sus formas son diversas y morfológicamente pueden ser clasificadas en estalactitas, estalagmitas, coladas, gours, excéntricas, etc. Los minerales de las espeleotemas (= cave minerals) se forman por reacciones químicas a temperatura y presión ambiente, y su diversidad generalmente depende de la disponibilidad de los distintos componentes químicos involucrados (Urbani, 1996). Es unánimemente aceptado que el término espeleotema designa a los minerales precipitados químicamente, no a los transportados detríticamente, debiendo usarse para los elementos detríticos otras denominaciones, tal como costras o recubrimientos (Urbani, 2010: com. pers.).

Nosotros usamos en Galán & Vera Martin (2010a), el incorrecto título "Espeleotemas de cuarzo y silicatos de hierro y aluminio", aunque en el texto interno se precisa que "En conjunto, los análisis muestran que las espeleotemas blancas de la galería del río están compuestas mayoritariamente por cristalitos de cuarzo, silicatos de aluminio y de hierro, y probablemente también algo de yeso en muy pequeñas cantidades. Los recubrimientos formados en la cueva por agua de percolación (en condiciones de presión y temperatura ambiente) no permiten la cristalización de cuarzo, por consiguiente estos cristalitos deben ser impurezas detríticas (granos muy pequeños de arena incluidos en la espeleotema). De igual modo los silicatos de Al y Fe detectados por Raman también pudieran corresponder a trazas de feldespato, mica y otros silicatos formadores de roca. El verdadero mineral del depósito químico formado en las condiciones ambientales (la verdadera espeleotema) podría corresponder a un material amorfo con Fe y Al, probablemente pigotita (que es un material orgánico) o alófano (allophane = silicato de aluminio hidratado) (Urbani, 2010: com.pers.), el cual estaría aglutinando trazas y fragmentos muy pequeños procedentes de la alteración de la arenisca". En notas posteriores, siguiendo la recomendación de Urbani las referimos como "recubrimientos" o bien sólo usamos "espeleotemas blancas de silicatos de aluminio amorfo". Pero cabe destacar que el material amorfo depositado químicamente (probablemente alófano = silicato de aluminio hidratado), parece ser cuantitativamente minoritario, mientras que el cuarzo (detrítico) es el único mineral detectado por DRX en la muestra. Los silicatos de Al y de Fe, y el yeso en una de las muestras, detectados por Raman, pueden ser también depósitos químicos.

En el pseudokarst de Jaizkibel, tenemos ejemplos de verdaderas espeleotemas y otros de espeleotemas que incluyen o aglutinan impurezas detríticas (granos muy pequeños de arena o de micas incluidos en la espeleotema). Particularmente este es el caso de las espeleotemas blancas que forman recubrimientos extensos en Jaizkibel 07 (Galán & Vera Martin, 2010a).

Un problema añadido es que las determinaciones por DRX no detectan minerales cuando se encuentran en muy pequeñas cantidades o cuando el tamaño de las partículas es muy pequeño (estado amorfo), mientras que por espectroscopía Raman pueden obtenerse determinaciones muy precisas aún cuando las cantidades y el tamaño de las partículas sean pequeños. La técnica Raman es química y *sensu stricto* no es considerada una técnica mineralógica, pero como caracteriza los enlaces químicos presentes y hay minerales con enlaces muy característicos, en algunos casos efectivamente se pueden hacer interpretaciones mineralógicas muy acertadas.

Y no es tanto que no haya patrones suficientes, sino que simplemente no hay manera de que los haya, debido a que hay muchísimos minerales tan complicados que sus tipos de enlace pueden ser similares en decenas de minerales distintos y, en consecuencia, no discernibles entre si. Cosa distinta ocurre con minerales sencillos como el cuarzo, yeso, etc. En realidad todas estas técnicas son buenas y complementarias, y con un uso razonable de cada una de ellas se puede llegar a una buena caracterización (Urbani, 2010: com.pers.). Aunque no es recomendable mezclar dos tipos de nomenclatura (mineralógica y química), el empleo de la técnica Raman a menudo no deja otra solución que aportar los datos obtenidos de esta forma: mineralógicamente cuando resulta posible, y químicamente cuando no lo es, dejando en claro en estos casos que la identificación mineralógica es sólo tentativa.



**Figura 6.** Otros ejemplos en la cueva Jaizkibel 07. En la imagen superior, espeleotemas de hematita y magnetita formando pequeñas estalagmitas parietales de colores ocre-rojizos (A), vermiculaciones arcillosas de mica-illita (B) y recubrimientos blancos de silicatos de aluminio amorfos (C). En la imagen inferior, en el suelo de la galería, depósitos de arena y fragmentos detríticos (D) entre guijarros de arenisca con precipitados superficiales de hematita-magnetita de morfología vermiculada (E).

En otras muestras de espeleotemas de estas cuevas, como las de ópalo-A (SiO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O, óxido de silicio hidratado), la parte externa parece estar bien cristalizada, pero su parte basal puede contener una interfase entre la espeleotema y la pared de la roca caja, donde predominan materiales detríticos, subproducto de la disolución y alteración de la arenisca. Otras costras, estalactitas y estalagmitas de hematita y magnetita, en algunos casos con trazas de óxidos o hidróxidos de manganeso, también tienen una parte interna o basal de arcillas y gránulos de cuarzo detríticos, siendo de consistencia blanda. En estos casos, en el volumen total de la espeleotema, los elementos detríticos pueden ser mayoritarios, constituyendo hasta incluso el 90% de su volumen. Por lo tanto, no se trata de espeleotemas que contengan sólo algunos elementos detríticos, sino que estos pueden ser mayoritarios, mientras que los minerales depositados químicamente constituyen una fracción menor. En estos casos no es para nosotros claro si es correcta la denominación de espeleotema o si por el contrario habría que utilizar otra denominación o bien ampliar la definición de espeleotema para incluir precipitados químicos que aglutinan fragmentos detríticos en variables proporciones.

# NOTAS SOBRE FORMAS COMPUESTAS

Hemos descrito ejemplos de espeleotemas compuestas de ópalo-A y yeso. En las estalactitas de tubos más largos, el ópalo se encuentra en la base tubular, mientras que el yeso ocupa las copas distales arborescentes. La cristalización terminal radiante de yeso, de estructura acicular, se puede decir que ocurre o tiene como sustrato espeleotemas de ópalo, que les sirven de base de crecimiento, y de modo general se localizan en las zonas más ventiladas. En este caso las espeleotemas están formadas por dos minerales distintos, de naturaleza y composición química completamente diferente, y que ocupan posiciones espaciales distintas. Las copas de yeso muestran un alto grado de cristalinidad, sobre todo en comparación con la espeleotema de sílice amorfo que le sirve de base, lo que sugiere que su formación es posterior a la del resto de la espeleotema.

La estructura interna de las espeleotemas de ópalo-A no muestra canales internos y la observación de cortes al microscopio sugiere un crecimiento por acreción de capas sucesivas. Este crecimiento podría relacionarse con fases de aporte de agua y fases de precipitación. Los precipitados de yeso marcan la fase final en el crecimiento de la estalactita, al aparecer siempre en su extremo libre, lo que no excluye una redisolución de los mismos en eventuales nuevas etapas de crecimiento. Las agujas de yeso, vistas al microscopio, muestran que nacen a partir de la base silícea de la espeleotema, indicando así que se trata de un proceso de cristalización continuación del que dio lugar a aquella. El proceso que se alegue como causante de su crecimiento, debe explicar la cristalización de cristales puros de sulfato de calcio a partir de soluciones ajenas al substrato silíceo sobre los cuales se desarrolla.

#### **DISCUSION Y CONCLUSIONES**

La estructura observada en la mayoría de las espeleotemas muestra que generalmente no se forman directamente sobre la roca, sino sobre una interfase de alteración que contiene una elevada cantidad de elementos detríticos (cuarzo, feldespatos y micas). Estos pueden proceder de la meteorización superficial de las paredes internas de la cueva, pero también de la disolución intergranular y desagregación de la roca caja en el interior del acuífero. Esta interfase de textura arcillosa, puede contener pequeños gránulos de cuarzo en variables proporciones, y se comporta como un medio relativamente poroso.

El cemento intergranular de la arenisca carbonática es disuelto y evacuado sin precipitar como espeleotemas. Hasta ahora, en ninguna de las muestra ha sido detectada calcita o aragonito, aunque el calcio está presente en las espeleotemas de yeso.

La presencia de espeleotemas de sílice o de ópalo-A es conocida desde fechas tempranas en cuevas en arenisca silícea (Bayles, 1935), y más modernamente en cavidades en cuarcita (Urbani, 1976, 1977, 1980) y granito (Calvo et al., 1983; Vidal Romaní & Vilaplana, 1984). En cuanto a las hipótesis que tratan de explicar la génesis de este tipo de espeleotemas, en general coinciden en atribuir su precipitación a concentración por evaporación o por intervención en el proceso de bacterias. Particularmente para las cuevas en cuarcita del Grupo Roraima, en la Guayana Venezolana, se dispone hoy de múltiples evidencias de que la deposición de ópalo-A ocurre por actividad biogénica, habiéndose documentado bajo SEM la presencia de numerosas estructuras orgánicas, usualmente en forma de filamentos en torno a los cuales precipita el ópalo (Urbani, 1996; Urbani et al., 2005; Urbani & Carreño, 2008). Algunas bacterias implicadas en estos casos fueron estudiadas por Kunicka-Goldfinger (1982). Sea cual fuere la razón última de la precipitación de ópalo, es evidente que la formación de los espeleotemas está ligada a la circulación de agua a través del sistema de discontinuidades de la roca caja, disolución de sus componentes y reactividad de las soluciones.

En nuestro caso, la cueva Jaizkibel 07 muestra múltiples evidencias de crecimientos de tapices de bacterias y algas verdes, algunas con morfologías vermiculadas (Figuras 4 y 5), que sugieren la intervención de factores biogénicos en la génesis de espeleotemas. Los microorganismos podrían actuar directamente facilitando la precipitación de minerales secundarios o indirectamente por ejemplo a través de la introducción de cambios de pH.

El crecimiento distal de espeleotemas de yeso, sobre un sustrato de espeleotemas de ópalo-A, implica al menos dos fases, una previa de deposición de ópalo, a la que sigue la de crecimiento distal de cristales aciculares de yeso. Algunos ejemplos muestran similitudes con espeleotemas coraloides de ópalo y yeso reportados tanto para cuevas en cuarcita (Urbani & Carreño, 2008) como en granito (Vidal Romaní & Vilaplana, 1984). Estos últimos autores han hallado espeleotemas silíceas con copas distales de yeso para cuya génesis proponen una analogía con procesos de laboratorio utilizados para la obtención de triquitos (= whiskers) (Tavira & Amorós, 1980; García Ruiz, 1982). Esta técnica utiliza un substrato poroso (en general gel de sílice), para obtener cristales puros de una sustancia a partir de soluciones débilmente concentradas de la misma. En alguno de los trabajos antes aludidos (García Ruiz, 1982) se describe incluso la formación de cristales puros de este tipo, utilizando como substrato poroso una roca natural (p.ej.: arcillas, arenas, caliza, etc.). Los citados autores consideran que la espeleotema silícea basal puede ser considerada también como un sustrato poroso, en el que el agua incluida contiene débiles concentraciones de sulfatos, carbonatos, fosfatos, etc. Es a partir de ahí, de donde se pueden obtener monocristales (triquitos) de una forma natural, y según un proceso similar al que se produce en el



Figura 7. Varias cavidades de Jaizkibel presentan ejemplos de vermiculaciones arcillosas, entre ellas la cueva JK-85 (imagen de su boca en la fila superior, izquierda), la sima Jaizkibel W2 (JK-187) (fila superior, derecha, e imágenes de la boca en la fila intermedia), e incluso algunos túneles artificiales excavados para la conducción de agua (túnel JK-188) (fila inferior, izquierda), el cual perfora una abrupta zona caótica (derecha).



**Figura 8.** Otra cavidad que posee algunos buenos ejemplos de vermiculaciones arcillosas es la Sima Jaizkibel W (JK-125), localizada en la parte alta occidental de Jaizkibel. Tras una primera vertical de -10 m (imágenes superiores), posee otra de -5m (imágenes inferiores) y varias prolongaciones subhorizontales en cuyas bóvedas y paredes (tanto en penumbra como en zona oscura de alta humedad) se encuentran ejemplos de vermiculaciones (flechas rojas), espeleotemas botroidales grises de ópalo-A (flechas naranja) y recubrimientos blancos de silicatos de aluminio hidratados (flechas azules), junto a tapices de algas verdes y bacterias.

laboratorio. Entre los minerales que se han hecho cristalizar en experimentos artificiales de este tipo, aparecen algunos (fosfato cálcico, carbonato cálcico, sulfato cálcico) de los que se han encontrado constituyendo las copas distales de espeleotemas en medios naturales de rocas graníticas.

No obstante, no resulta claro cómo tras el crecimiento de un espeleotema de ópalo-A, éste se interrumpe, y deja paso al crecimiento de cristales de yeso, si es que las soluciones proceden del agua que percola a través de la arenisca. Y que esto ocurra exclusivamente en las terminaciones distales, sin importar el tamaño de los coraloides. Esto nos induce a plantear la hipótesis de una alternancia de fases más y menos húmedas, depositándose en las primeras el ópalo. La terminación distal de yeso, que sería posterior, podría resultar disuelta y removida en una sucesiva fase húmeda, acumulándose el ópalo en acreciones sucesivas y restando sólo vestigios del yeso correspondientes a la última fase seca, que pudiera prolongarse temporalmente en posiciones topográficas más expuestas a ventilación o sometidas a un mayor efecto desecante. Una hipótesis alternativa es que el yeso pudiera proceder de aerosoles sólidos autóctonos, y no exclusivamente del agua de percolación.

Cabe señalar también que, aunque posiblemente exista actividad biogénica bacteriana, desconocemos todo lo concerniente a la forma en que ésta opera, y a los resultados que condiciona.

La presenta nota reporta la presencia de estalagmitas de hematita-magnetita, espeleotemas botroidales y coraloides de ópalo, algunas con morfologías excéntricas, espeleotemas "compuestas", formadas por ópalo-A con terminaciones distales de yeso. Son descritas también vermiculaciones arcillosas de mica-illita, con trazas de hematita, y curiosos recubrimientos orgánicos de algas y bacterias, asociados a las vermiculaciones. Diversos detalles sugieren un origen biogénico para la mayoría de las espeleotemas encontradas.

# AGRADECIMIENTOS

A los siguientes compañeros y colaboradores de la Sociedad de Ciencias Aranzadi que nos acompañaron en las exploraciones y trabajos de campo: Michel Molia, Iñigo Herraiz, Aize García, José M. Beobide, y Brian Reckt. Agradecemos por su colaboración en los análisis de muestras a: José Carlos García Alonso y Adrián Intxaurrandieta, de Inasmet-Tecnalia, y especialmente a esta última institución por su continuada y valiosa ayuda para el desarrollo de estos trabajos. De modo especial a Franco Urbani (SVE), por sus aportes críticos y útiles sugerencias.

#### **BIBLIOGRAFIA**

Bayles, R. 1935. Opal stalactites in sandstone. IX. Univ. Bull. West Virginia. Ser. 36 (13): 82.

- Calvo, R.; García Rodeja, E. & F. Macías. 1983. Mineralogical variability in weathering microsystems of a granitic outcrop of Galicia (Spain). CATENA, 10: 225-236.
- Galán, C. 2010. Patrones y estructuras disipativas en cuevas y geoformas del pseudokarst de Jaizkibel. Página web aranzadi-sciences.org, Archivo PDF, 28 pp.
- Galán, C. & M. Nieto. 2010. Bandas de Moebius, Boxworks y otras raras Geoformas en arenisca de la Formación Jaizkibel. Pag web aranzadisciences.org, Archivo PDF, 30 pp.
- Galán, C. & C. Vera Martin. 2010a. Espeleotemas de cuarzo y silicatos de hierro y aluminio, en una cueva hidrológicamente activa en arenisca de la Formación Jaizkibel (Gipuzkoa, País Vasco): Descripción general de la cavidad y caracterización química por espectroscopía Raman y difracción de rayos X (DRX). Pag web aranzadi-sciences.org, Archivo PDF, 12 pp.
- Galán, C. & C. Vera Martin. 2010b. Espeleotemas de magnetita, hematita, yeso, ópalo-A, y otros minerales secundarios en una cueva del pseudokarst de Jaizkibel: Caracterización por espectroscopía Raman, difracción de rayos X (DRX) y espectrometría por dispersión de energía (EDS). Pag web aranzadi-sciences.org, Archivo PDF, 16 pp.
- Galán, C.; J. Rivas & M. Nieto. 2009a. Formes pseudokarstiques dans le grès du flysch éocène côtier en Guipúzcoa (Pays basque espagnol). Karstologia, Assoc. Franc. Karstol. & Fed. Franc. Spéléol., 53: 27-40.
- Galán, C.; C. Vera Martin & M. Molia. 2009b. Análisis por espectroscopía Raman y XPS de muestras de Paramoudras en arenisca de la Formación Jaizkibel. Pag. Web aranzadi-sciences.org, Archivo PDF, 11 pp.

García Ruiz, J. M. 1982. Crystal growth in gels. A laboratory analogous of the natural crystallization. Estud. Geol., 38: 209-225.

Hedges, J. 1993. A review on vermiculations. Bol. Soc. Venezolana Espeleol., 27: 2-6.

- Kunicka Goldfinger, W. 1982. Preliminary observations on the microbiology of karst caves of the Sarisariñama plateau in Venezuela. Bol. Soc. Venezol. Espeleol., 10(19): 133-136.
- Moore, G. W. 1958. Speleothem a new cave term. NSS News, 10(6): 2.
- Tavira, P. & J. L. Amorós. 1980. Crecimiento de triquitos sobre sustrato poroso. Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat., (Geol.), 78: 189-200.
- Vidal Romaní, J. R. & J. M. Vilaplana. 1984. Datos preliminares para el estudio de espeleotemas en cavidades graníticas. Colegio Univ. A Coruña & Depart. Geología i Tectonica Univ. Barcelona. Cadernos do Laboratorio Xeolóxico de Laxe, 7: 305-324.
- Urbani, F. 1976. Ópalo, calcedonia y calcita en la cueva del Cerro Autana (Am.11), Territorio Federal Amazonas, Venezuela. Bol. Soc. Venezol. Espeleol., 7(14): 129-145.
- Urbani, F. 1977. Novedades sobre estudios realizados en las formas cársicas y pseudocársicas del Escudo de Guayana. Bol. Soc. Venezol. Espeleol., 8(16: 175-197.
- Urbani, F. 1980 Lista de minerales secundarios encontrados en cuevas de Venezuela. El Guácharo, SVE, 21: 44.
- Urbani, F. 1986. Notas sobre el origen de las cavidades en rocas cuarcíferas precámbricas del Grupo Roraima, Venezuela. Interciencia, 11(6): 298-300.
- Urbani, F. 1996. Venezuelan cave minerals: a review. Bol. Soc. Venezol. Espeleol., 30: 1-13.
- Urbani, F. & R. Carreño. 2008. Espeleotemas de aluminio nativo y yeso asociado a ópalo en cuevas de cuarcitas en Venezuela. Resúmenes VIII Jornadas Venezol. Espeleol.: Ponencias. Bol. Soc. Venezol. Espeleol., 42: 62.
- Urbani, F.; P. Compère & L. Willems. 2005. Opal-A speleothems of Wei-Assipu-tepui, Roraima Province, Brazil. Bol. Soc. Venezol. Espeleol., 39: 21-26.