

Novedades sobre el río subterráneo de leche de luna (mondmilch) de la sima-mina de Alzola (Gipuzkoa, País Vasco).

News about the subterrean river of moonmilk (mondmilch) in the Alzola
abyss-mine (Gipuzkoa, País Vasco).



Carlos GALAN & Eric LEROY.

Sociedad de Ciencias Aranzadi.
Alto de Zorroaga, 20014 San Sebastián (Spain).
E-mail: cegalham@yahoo.es

Enero de 2005.

Novedades sobre el río subterráneo de leche de luna (mondmilch) de la sima-mina de Alzola (Gipuzkoa, País Vasco).

News about the subterrean river of moonmilk (mondmilch) in the Alzola abyss-mine (Gipuzkoa, País Vasco).

Carlos GALAN & Eric LEROY.

Sociedad de Ciencias Aranzadi.

Alto de Zorroaga, 20014 San Sebastián (Spain).

E-mail: cegalham@yahoo.es

Enero de 2005.

RESUMEN

Se presentan los primeros resultados obtenidos con microscopía electrónica de barrido (MEB), con microanálisis EDX y análisis DRX sobre muestras del mondmilch líquido de la sima de Alzola. La sustancia compleja que forma el mondmilch es mayoritariamente gibsita, con pequeñas cantidades y trazas de otros minerales. La gibsita es señalada por primera vez, a nivel mundial, como constituyente esencial del mondmilch. El pequeño tamaño de las partículas (nanopartículas) y su composición pueden explicar el estado físico líquido del mondmilch (un caso único a nivel mundial), que puede definirse como una dispersión de gibsita criptocristalina en agua.

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

ABSTRACT

We present the first results obtained with SEM (scanning electronic microscopy), with EDX microanalysis and DRX analysis, on samples of liquid moonmilk from the Alzola abyss. The complex substance which forms the moonmilk is mainly gibbsite, with little amounts and traces of other minerals. The gibbsite is found for the first time in the world as an essential component of the moonmilk. The little size of the particles (nanoparticles) and its composition can explain the liquid physic state of the moonmilk (the only case worldwide known), that may be defined as a dispersion of gibbsite cryptocrystalline in water.

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

INTRODUCCION.

La presencia de un río subterráneo de mondmilch en estado líquido, en el interior de la sima-mina de Alzola, fue dada a conocer en 2003, junto con el análisis de toda una serie de espeleotemas inusuales en cuevas en caliza (GALAN, 2003a, 2003b; GALAN & LEROY, 2003), donde fueron identificadas por difracción de rayos X (DRX) combinaciones de hasta siete minerales secundarios (calcita, goethita, cuarzo, yeso, mica-illita, chamosita y brushita). Sin embargo, las muestras del río de mondmilch, constituido por partículas extremadamente finas, no eran susceptibles de ser identificadas con esta técnica. Los difractogramas indicaban una sustancia amorfa (criptocristalina) mayoritaria, con pequeñas cantidades de lo que probablemente pudiera ser yeso y/o brushita. Pero se desconocía lo esencial de su composición.

La roca caja en la que se desarrolla la cavidad es caliza carbonácea, con pequeñas capas de lignito interestratificadas, de edad Aptiense-Albiense. Lo fundamental del río de mondmilch que ingresa a la cueva procede de una serie de galerías artificiales de mina, perforadas a -42 m a partir de la cavidad natural para la extracción del lignito y cuya explotación cesó hace más de 60 años. La red de galerías de la sima-mina alcanza 1 km de desarrollo y -90 m de desnivel (500 m son galerías artificiales de mina).

Ante el ofrecimiento y el interés mostrado por el geólogo especialista en espeleología minera Pierre Gaudon, del Centre des Materiaux de Grande Diffusion, de la Ecole des Mines d'Alès (Francia), fueron colectadas nuevas muestras por el primer autor en Mayo de 2004 en la cavidad. Las mismas fueron enviadas con la colaboración de

Eric Leroy a dicho investigador para su estudio. En esta nota presentamos los primeros resultados obtenidos sobre las muestras procesadas en seco. Actualmente está en proceso de estudio las muestras en húmedo, con técnicas complementarias.

MATERIAL Y METODOS.

Las muestras fueron colectadas en botellas plásticas estériles por el primer autor y han sido analizadas por Pierre GAUDON, Jean Marie TAULEMESSE y Eric LEROY, en la Ecole des Mines d'Alès (Francia), habiéndose obtenido los primeros resultados en diciembre de 2004. Las muestras fueron secadas al aire libre con temperatura ambiente (25°C). El sedimento obtenido fue roto a mano y observado en Microscopía Electrónica de Barrido (MEB con microanálisis EDX) y analizado en DRX.

Los aparatos utilizados son un DRX (PHILIPS PW100, con software SIEMENS Diffrac-AT) con anticathoda de cobre; y un microscopio electrónico de barrido (MEB) environmental de tipo FEG (FEI Quanta), instrumentado con un microanalizador por dispersión de energía EDX.

RESULTADOS.

El método DRX no permite detectar una cristalización cuando las partículas cristalinas son muy pequeñas y aparece un difractograma que sugiere que la sustancia es amorfa (Figura 1). Sin embargo, esto es probablemente debido a un tamaño demasiado pequeño de las zonas cristalinas, del orden de 100 nm o menos (1 nm = 1 mil millonésima de m), como veremos a continuación en microscopía electrónica.

El microanálisis EDX (Figura 2), efectuado durante la observación en MEB, permitió determinar la composición de la muestra, la cual es la siguiente: Contiene mucho aluminio (Al) y oxígeno (O). Como estamos en medio húmedo, se deduce que la muestra es mayoritariamente gibsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

Se observa también la presencia de calcio (Ca) y azufre (S), en pequeñas cantidades, lo que permite deducir que también hay algo de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$). Y cantidades menores de sílice (Si) y carbono (C).

La imagen de MEB (electrones retrodifusos) muestra un aspecto floculento (floconneux) (Foto 1) y tamaños de partículas del orden de 100 nm o inferiores. En la Foto 2 (en el centro), con una magnificación de 92 mil aumentos, se observa claramente una forma triangular de este tamaño. Esta forma es cercana a la malla cristalina pseudo hexagonal de la gibsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

NOTAS COMPLEMENTARIAS.

Conviene destacar que aunque el análisis haya sido cuantitativo y el método directo (mientras que la determinación química para identificar minerales es siempre indirecta), las alturas de los picos por EDX no son exactamente proporcionales al porcentaje de los elementos en la muestra (algunos elementos dan picos más altos que otros, para iguales porcentajes). Por ello, deducir de los resultados obtenidos que la sustancia es gibsita es una interpretación (no una determinación exacta); en todo caso una interpretación muy ajustada a la realidad y la más probable (basada en los resultados EDX y demás características físicas del mondmilch). Pero no está dicha la última palabra al respecto, motivo por el cual continuamos el estudio con MEB sobre muestras en húmedo y otras técnicas. Lo ideal para obtener un resultado concluyente (aspecto en el que trabajamos) será obtener un difractograma con otras técnicas de microscopía de transmisión de alta resolución, lo que dará exactamente de qué compuesto se trata. Por lo que quedan abiertas posibilidades de ulteriores resultados.

La gibsita (= b-kliachita o claussenita) es un hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) que cristaliza en el sistema monoclinico (2/m). El mineral gibsita es una importante mena de aluminio y es uno de los tres minerales mayoritarios en la composición de la roca bauxita, junto a la boehmita ($\text{AlO}(\text{OH})$) y la diaspora (HAlO_2). La bauxita es ampliamente conocida como materia básica para el procesamiento industrial del aluminio. La bauxita es una laterita, una roca formada en ambientes de intensa alteración como los hallados en los suelos formados bajo clima húmedo tropical (SAALFELD & WEDDE, 1974).

La estructura de la gibsita es interesante y análoga a la estructura básica de las micas. Su estructura consiste en un amontonamiento de láminas de octaedros enlazados de hidróxido de aluminio. Los octaedros están compuestos de iones aluminio con una carga 3+ enlazados con seis octaedricamente coordinados hidróxilos con carga -1. El resultado son láminas de carga neutra con un tipo de ocupación denominada dioctaédrica. La falta de carga entre

las láminas de gibsita significa que no existe carga para retener otros iones entre las láminas y éste actúa como un pegamento para mantener juntas las láminas. Las láminas son mantenidas unidas sólo por débiles enlaces de Hidrógeno y de Van der Waals, lo que genera un material muy suave y fácilmente clivable (dureza 2,5 á 3) ((GALE et al., 1998; GERSON et al., 1996).

En la gibsita normal las láminas, débilmente compensadas, producen una estructura de simetría monoclinica. Los cristales de la gibsita son típicamente muy pequeños (menores de 2.000 nm en diámetro), tabulares, frecuentemente foliados, y mostrando unos contornos pseudo hexagonales. Ocasionalmente son granulares o forman agregados, de colores predominantes blanco y gris, con brillo nacarado.

La gibsita es interesante adicionalmente porque frecuentemente forma parte de la estructura de otros minerales. Las láminas neutras de hidróxido de aluminio pueden ser encontradas intercaladas entre láminas de silicatos en muchos importantes grupos de arcillas, p.ej. los grupos de la mica-illita (presente en otras espeleotemas de Alzola), caolinita (previamente sugerida como componente probable del mondmlch de Alzola: GALAN, 2003a, 2003b) y montmorillonita/smectita. En estos casos las capas individuales de hidróxido de aluminio son idénticas a las de la gibsita y por ello son referidas como capas gipsíticas (= gibbsite layers).

La gibsita es un mineral secundario principalmente de ocurrencia tropical y subtropical. Es un producto de alteración de muchos otros minerales de aluminio y alúmino-silicatos formado bajo condiciones de intensa meteorización (SAALFELD & WEDDE, 1974).

Todo lo anterior sugiere que el probable origen del mondmlch de Alzola sea debido a la existencia en la cavidad de condiciones de intensa alteración, aunque bajo clima templado. Probablemente los detritos de la actividad minera ofrecen un material particulado con una extensa superficie de contacto con las aguas meteóricas de infiltración que ingresan al sistema subterráneo. La mica-illita (un silicato de aluminio y potasio, que también cristaliza en el sistema monoclinico), ha sido encontrada en al menos tres de los tipos de espeleotemas presentes en la cavidad, particularmente en fragmentos alterados y desprendidos de la roca caja de caliza carbonácea. De modo parecido la chamosita (un silicato de hierro, pero que también contiene aluminio, del grupo de las cloritas) se encuentra probablemente en dos de los tipos de espeleotemas analizados de Alzola. Y cabe agregar que muchas de las estalactitas de consistencia blanda, mayoritariamente de goethita, presentan internamente una estructura esponjosa en capas concéntricas de textura arcillosa. Así que los elementos necesarios para formar la gibsita están presentes en el ambiente subterráneo de la sima-mina y bajo intensa alteración de otros minerales secundarios arcillosos puede formarse la misma.

Probablemente el pequeño tamaño de las partículas es a su vez un subproducto de los procesos de alteración, generando este peculiar mondmlch en estado líquido. El pequeño tamaño de las partículas (del orden de 100 nm o inferiores) y la estructura laminar sin carga de la gibsita podrían explicar la formación de los agregados floculentos observados bajo MEB y su asociación con pequeños cantidades o trazas de otros elementos también disponibles en el ambiente de la sima.

El análisis de las muestras en húmedo y otras técnicas complementarias ultrafinas podrán arrojar más luz sobre este novedoso tipo de mondmlch (ver la extensa revisión de HILL & FORTI, 1997), cuya singular composición y estado físico son reportados por primera vez.

CONCLUSIONES.

El mondmlch parece ser mayoritariamente una dispersión de gibsita criptocristalina en agua, con pequeñas cantidades de yeso (de tamaño cristalino también muy pequeño) y trazas de otros elementos.

La gibsita es reportada por primera vez a nivel mundial como componente esencial del mondmlch (generalmente el mondmlch está compuesto de carbonatos de calcio y magnesio) (HILL & FORTI, 1997; URBANI, 1996). Igualmente, el ya citado estado líquido (dispersión coloidal), es una novedad entre todos los tipos de mondmlch conocidos a nivel mundial.

AGRADECIMIENTOS.

A Pierre Gaudon y Jean Marie Taulemesse por su invaluable ayuda con el trabajo analítico. A Franco Urbani, quien prosigue el estudio con técnicas ultrafinas de otra serie de muestras y al cual agradecemos también la revisión crítica del manuscrito. A Marian Nieto y Rafael Zubiría por su colaboración y ayuda en la preparación de las muestras y obtención de fotografías adicionales en la cavidad.

BIBLIOGRAFIA.

- GALAN, C. 2003a. Hallazgo de un río subterráneo de leche de luna (mondmilch) en la sima-mina de Alzola (Gipuzkoa): descripción de la cavidad y de sus espeleotemas. Página web SCA: www.aranzadi-sciences.org. Archivo PDF: 15 pp.
- GALAN, C. 2003b. Sima-mina de Alzola (Gipuzkoa): Hallazgo de un río subterráneo de leche de luna (mondmilch). Lapiaz, Rev. Espeleol. FECV - Fed. Espeleol. Com. Valencian., 30: 12-26.
- GALAN, C. & E. LEROY. 2003. Découverte d'un lac de lait de lune (mondmilch) dans le gouffre d'Alzola (Pays Basque, Espagne). Spelunca, FFS - Féd. Française Spéléol., 91: 21-26.
- GALE, J.; A. ROHL; A. WATLING & G. PARKINSON. 1998. Theoretical investigation of Aluminium-containing species present in alkaline solution. J. Phys. Chem. B., 102: 10372-10382.
- GERSON, A.; J. RALSTON & R. SMART. 1996. An investigation of the mechanism of gibbsite nucleation using molecular modelling. Colloid. Surface A, 110: 105-117.
- HILL, C. & P. FORTI. 1997. Cave minerals of the world. National Speleological Society, 2da. Ed., USA, 463 pp.
- SAALFELD, H. & M. WEDDE. 1974. Z. Kristallogr. 139: 129-135.
- URBANI, F. 1996. Venezuelan cave minerals: a review. Bol. SVE, 30: 1-13.





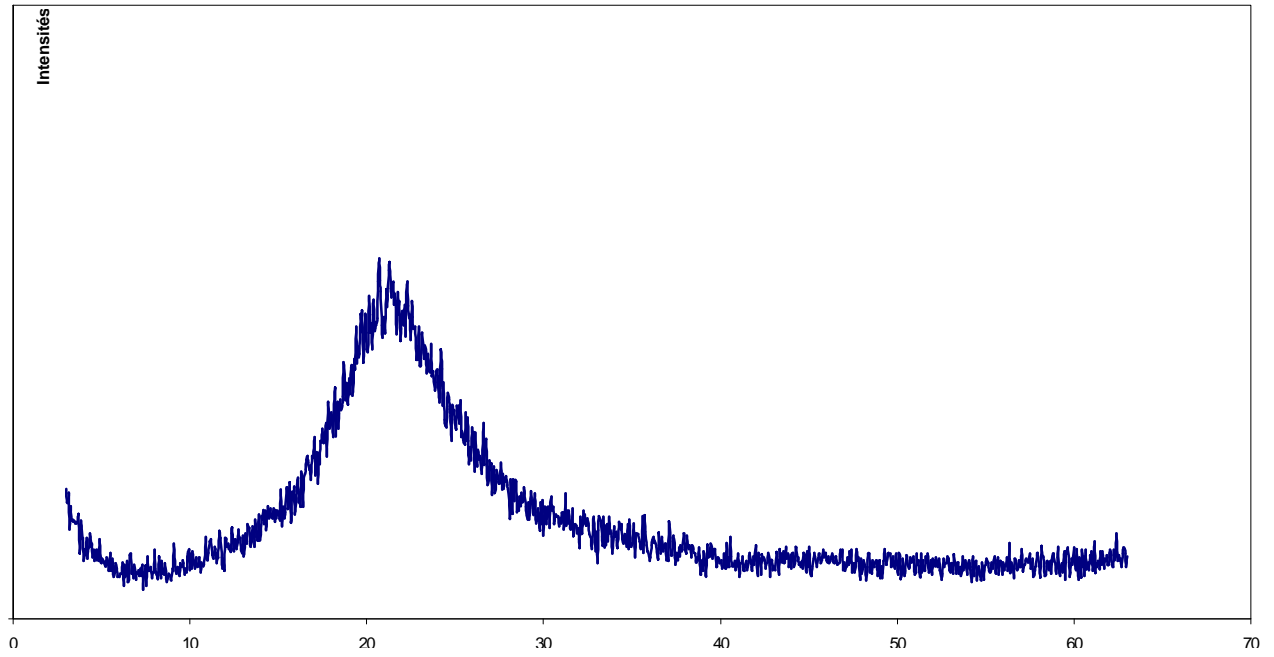


Figura 1. Espectro DRX de muestra de mondmilch de Alzola secada al aire libre a 25°C.

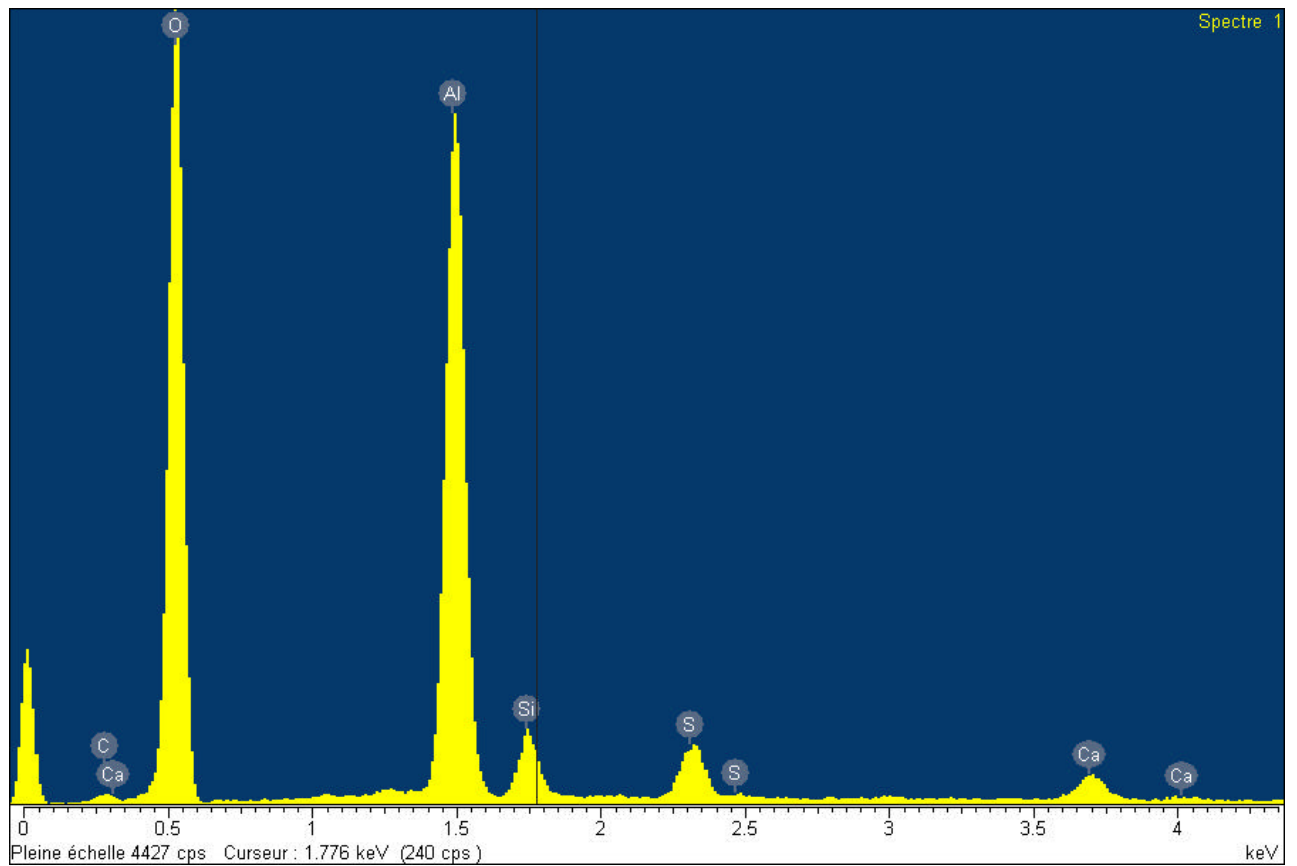


Figura 2. Microanálisis X de muestra de mondmilch de Alzola.

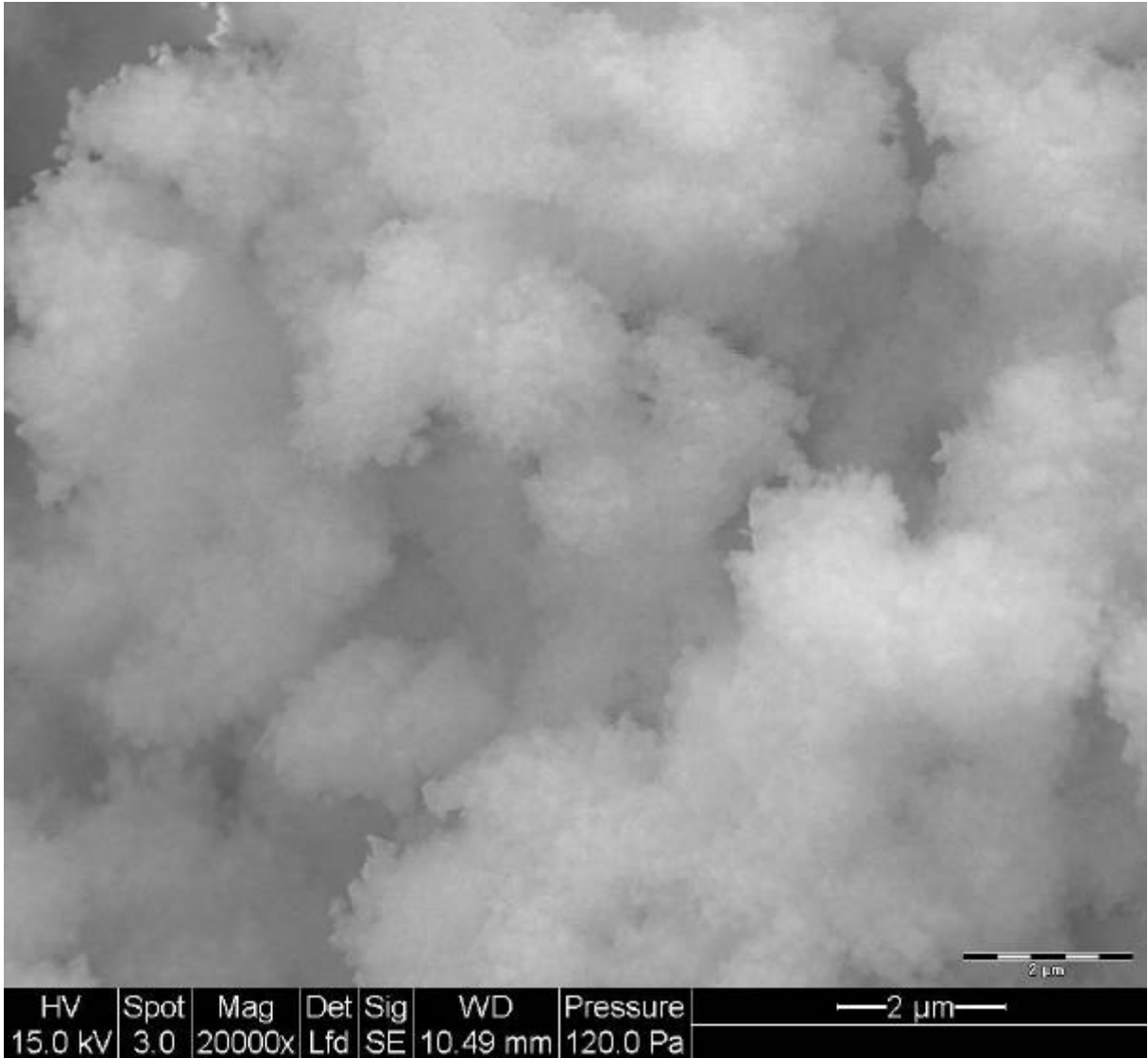


Foto 1 : MEB : Mondmilk de Alzola, aspecto floculento

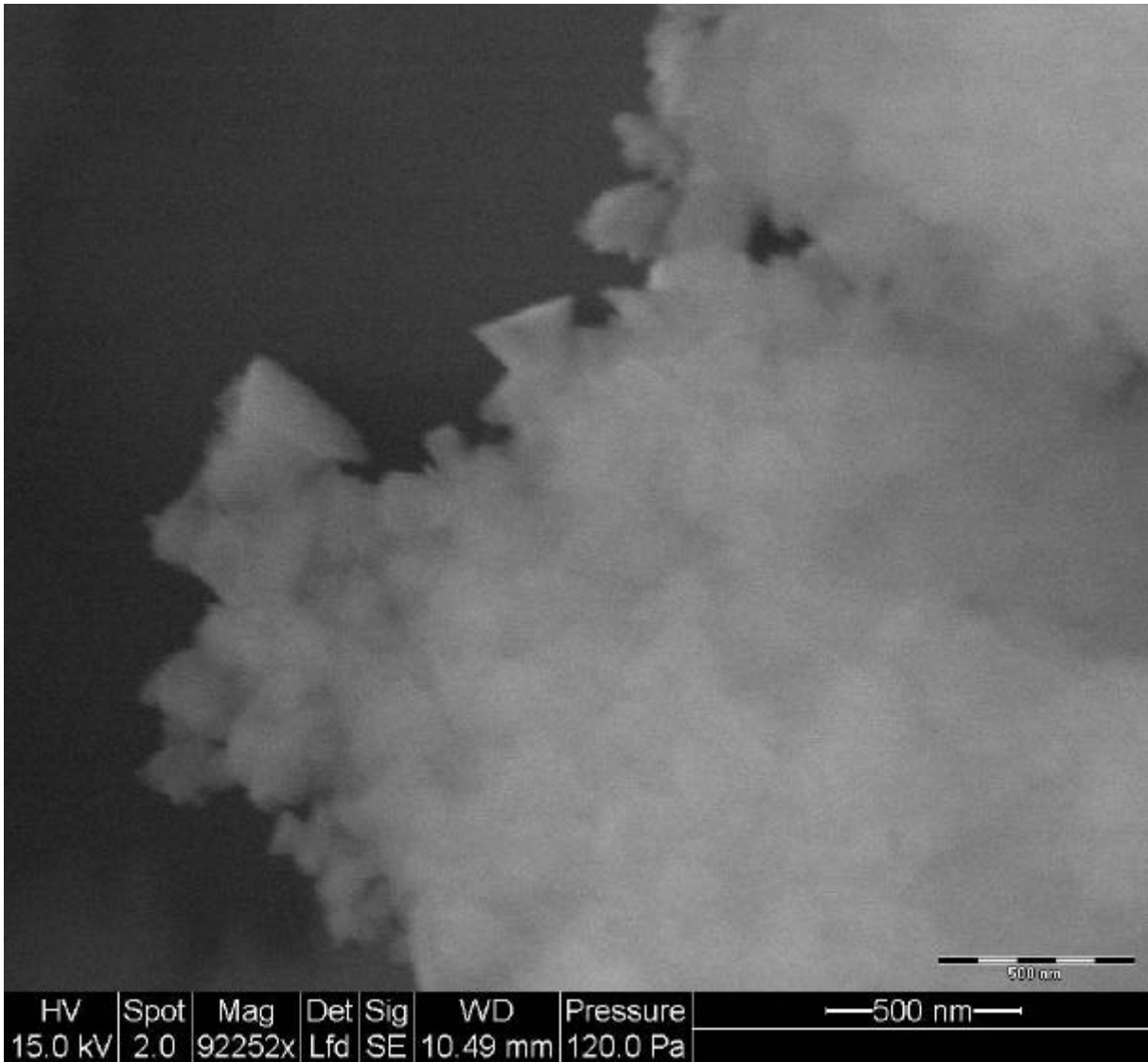


Foto 2 : MEB Tamaño de las partículas y forma cristalina característica de la malla cristalina de la Gibbsite.