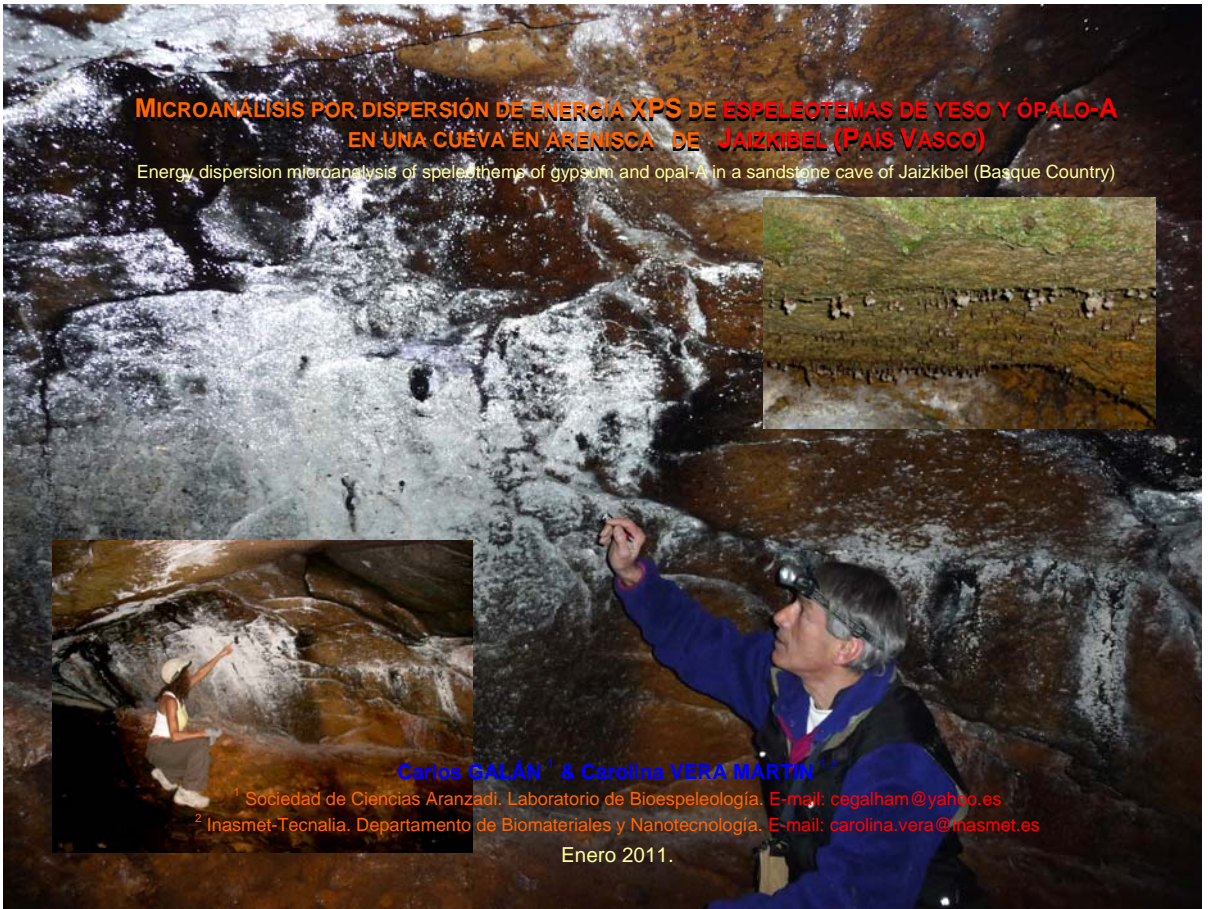


**MICROANÁLISIS POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA XPS DE ESPELEOTEMAS DE YESO Y ÓPALO-A
EN UNA CUEVA EN ARENISCA DE JAIZKIBEL (PAIS VASCO)**

Energy dispersion microanalysis of speleothems of gypsum and opal-A in a sandstone cave of Jaizkibel (Basque Country)



Carlos GALÁN¹ & 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@masmet.es

Enero 2011.

MICROANÁLISIS POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA XPS DE ESPELEOTEMAS DE YESO Y ÓPALO-A EN UNA CUEVA EN ARENISCA DE JAIZKIBEL (PAÍS VASCO)

Energy dispersion microanalysis of speleothems of gypsum and opal-A in a sandstone cave of Jaizkibel (Basque Country)

Carlos GALÁN¹ & 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@inasmet.es

Enero 2011.

RESUMEN

Se presentan nuevos datos sobre espeleotemas de yeso analizadas previamente por DRX. Estas se localizan en una cueva en arenisca carbonática de la Formación Jaizkibel (de edad Eoceno). La muestra fue analizada por un microanalizador por dispersión de energía (XPS) acoplado al equipo de un microscopio electrónico de barrido (MEB). Los cristales aciculares de yeso crecen sobre una base de ópalo-A. Adicionalmente hay trazas de otros elementos, como C, que atribuimos a materia orgánica procedente de tapices de microorganismos adyacentes a las espeleotemas.

Palabras clave: Espeleología física, pseudokarst, cuevas, arenisca, espeleotemas, mineralogía, ópalo-A, yeso, actividad biológica.

ABSTRACT

We present new data about speleothems of gypsum formerly analyzed by DRX. These speleothems are located in a cave in carbonatic sandstone of the Jaizkibel Formation (of Eocene age). The sample has been analyzed by an energy dispersion microanalyzer (XPS) connected to the equipment of a scanning electron microscopy (SEM). The acicular crystals of gypsum grow on a basis of opal-A. In addition, there are traces of other elements, as C, which we attribute to organic matter from microbial mats adjoining to the speleothems.

Key words: Physical Speleology, pseudokarst, caves, sandstone, speleothems, mineralogy, opal-A, gypsum, biological activity.

INTRODUCCION

Las cuevas en arenisca del pseudokarst de Jaizkibel (Gipuzkoa, País Vasco) poseen numerosas e inusuales geoformas, generadas por procesos de disolución intergranular del cemento carbonático (Galán et al, 2009; Galán & Nieto, 2010). En cuevas hidrológicamente activas o que poseen atmósfera húmeda, con filtraciones y goteos, se forman también espeleotemas, cuyas composiciones son inusuales y típicas de esta litología. Han sido señalados ejemplos de espeleotemas de silicatos de aluminio amorfo, óxidos e hidróxidos de hierro (hematita, magnetita, goethita), ópalo-A, yeso, y combinaciones de varios de ellos cementando fragmentos detríticos de cuarzo y micas. En adición, muchos de los espeleotemas poseen en cantidades minoritarias trazas de muchos otros elementos, como: bario, aluminio, titanio, magnesio, potasio, sodio, cloro y carbono. Los principales tipos de espeleotemas han sido descritos en tres trabajos previos (Galán & Vera Martin, 2010 a, 2010 b; Galan et al, 2010).

Una de las muestras analizadas por difracción de rayos X (DRX), procedente de la cueva JK-07 (Green Cave), corresponde a pequeñas estalactitas cristalinas, de color blanco-translúcido, constituidas por cristales aciculares de yeso. En otras espeleotemas de la misma cavidad se encuentran también pequeñas estalactitas con una base tubular de ópalo-A y terminaciones distales de yeso. Aparentemente, el yeso ocupa la extremidad distal, arborescente, pero no se forma directamente sobre la roca-caja sino a partir de una espeleotema basal de ópalo-A.

El examen de la muestra 06, caracterizada previamente por DRX como cristales aciculares de yeso (Galán & Vera Martin, 2010 b), es examinada en este trabajo mediante microanálisis por dispersión de energía XPS, ofreciendo un cuadro más completo de la composición química cuantitativa de la muestra y sus componentes. Los resultados obtenidos son presentados a continuación.

MATERIAL Y METODOS

La muestra fue analizada por un microanalizador por dispersión de energía (XPS) acoplado al equipo de un Microscopio electrónico de barrido (MEB) de los laboratorios de Inasmet-Tecnalia. La técnica se basa en espectroscopía por fotoelectrones de rayos-X, en la que el microanalizador explora el espectro emitido por la muestra previamente bombardeada por rayos-X, dando así, en base a las energías de enlace, un cuadro detallado de la composición cuantitativa de los elementos químicos presentes. Detalles adicionales sobre esta técnica pueden consultarse en Galán et al (2009).

Resumidamente, la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se basa en técnicas espectroscópicas sobre la energía dispersada por las nubes de electrones de los átomos y moléculas de la muestra, sometida a rayos X. Es una técnica de análisis de

superficie capaz de suplir la composición química de las primeras capas atómicas bajo la superficie de una muestra sólida. Se estima que la profundidad analizada queda comprendida entre 2 y 10 nm. Tras la irradiación de la muestra con rayos X, los átomos excitados de su superficie emiten electrones de baja energía denominados fotoelectrones. El análisis permite determinar la energía de enlace de los fotoelectrones detectados, que son característicos para los átomos y orbitales de diferentes elementos químicos. El espectro XPS suministra así información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes así como la determinación de su estado de oxidación, átomos enlazantes y grupos orgánicos. Debido a la baja energía de los fotoelectrones emitidos, es necesario trabajar bajo condiciones de ultra-vacío, a fin de reducir las interacciones de éstos con las moléculas de la atmósfera residual. El ultra-vacío requerido para efectuar medidas XPS debe ser más bajo que 10^{-8} torr. El análisis espectroscópico XPS requiere así una serie de equipos: el entramado del equipo de ultra-vacío con su sistema de bombeo relacionado, una fuente de rayos X (tubos de rayos X con el ánodo habitualmente cubierto con una capa de aluminio o magnesio) de una potencia compatible con la resolución requerida para el análisis, el sistema analizador/detector de electrones, y herramientas computarizadas para el procesamiento de datos. Los porcentajes en que cada elemento químico está presente en la muestra suministran información muy precisa para determinar su mineralogía.

De la muestra 06 analizada fueron tomadas fotografías en campo y laboratorio, así como de otras espeleotemas en el mismo sector de la cueva. Los datos descriptivos y fotografías permiten situar la muestra en su contexto geológico y aportan información adicional para la interpretación de resultados.

RESULTADOS

DESCRIPCION DE LA MUESTRA 06

La muestra de referencia 06 fue colectada por Carlos Galán y Marian Nieto en junio de 2010 en la cueva de Jaizkibel denominada JK-07 (Green Cave). Este tipo de espeleotema se localiza en zonas de la sala central próximas al borde externo, tratándose de áreas bien ventiladas. Una descripción extensa de la cavidad y sus espeleotemas puede consultarse en Galán & Vera Martín (2010 a). La muestra 06 es de color blanco y forma cristales aciculares de 2-4 mm (Figura 1). Un análisis previo por difracción de rayos-X (DRX) permitió determinar que se trataba de cristales de yeso.

Las bóvedas de la amplia sala central de la cueva presentan pequeñas estalactitas cristalinas, de formas arborescentes y color blanco translúcido. 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 formas aciculares más blancas. La muestra analizada corresponde a esta copa distal arborescente y se presenta en forma de cristales aciculares de color blanco translúcido (Figura 1). Este tipo de espeleotemas alcanzan un tamaño máximo de 7-8 mm (Figura 2).



Figura 1. Aspecto de la muestra analizada en laboratorio.



Figura 2. Aspecto de los espeleotemas en la cavidad.

ANÁLISIS XPS e INTERPRETACION

En la Figura 3 se muestra el espectro obtenido:

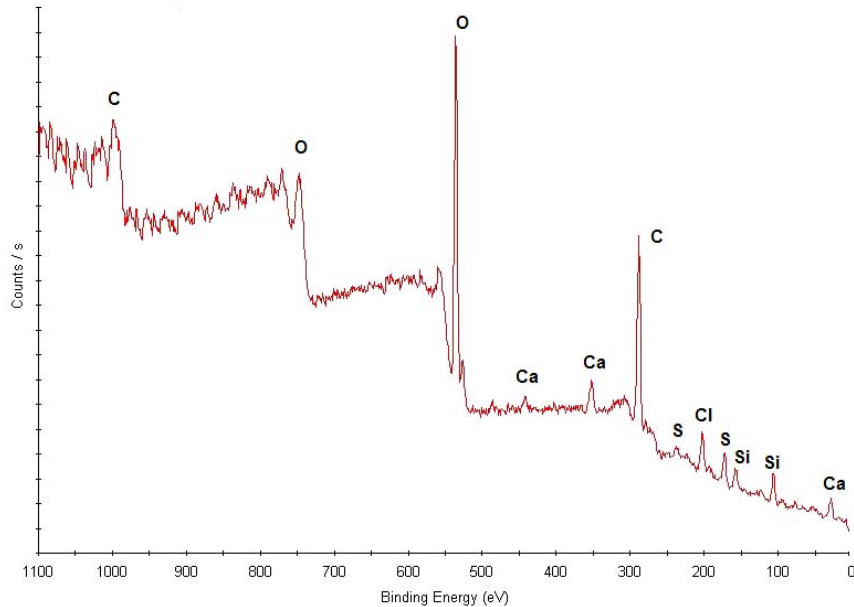


Figura 3. Análisis mediante XPS de la muestra 06 de Green Cave (JK-07).

El análisis XPS muestra que además de los elementos químicos componentes del yeso (S, O, Ca), hay cierta cantidad de silicio y una cantidad mayor de oxígeno, que interpretamos corresponden a la presencia de ópalo-A ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, óxido de silicio hidratado), por comparación de otras muestras de ópalo-A identificadas en la cueva por DRX (muestra 07 en: Galán & Vera Martín, 2010 b).

Adicionalmente hay pequeñas cantidades de carbono y, en mucha menor proporción, de cloro. Estos podrían corresponder a fragmentos detríticos de micas de la roca-caja y materia orgánica, bien procedentes del suelo superior, o bien de tapices de microorganismos que existen en las bóvedas del sector adyacentes a los espeleotemas.

En las Figuras 4 a 6 se muestran, respectivamente, espeleotemas coraloides de ópalo-A con terminaciones distales de yeso, en la cueva Jaizkibel 07 (JK-07 Green Cave).



Figura 4. Espeleotemas coraloides de ópalo-A con terminaciones distales de yeso, en la cueva Jaizkibel 07 (JK-07 Green Cave).

Nótese 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).



Figura 5. Espeleotemas botroidales y coraloides de ópalo-A, en la cueva Jaizkibel 07, y evidencias de actividad biogénica.

Muchas de estas espeleotemas presentan terminaciones distales de yeso. Sus bases de colores grises y ocres son de ópalo-A, mientras que sus terminaciones distales poseen cristales aciculares más blancos compuestos de yeso.

Las superficies contiguas de arenisca presentan vermiculaciones arcillosas y biofilms de algas verdes.



Figuras 6. Otro ejemplo de espeleotemas coraloides de ópalo-A, con terminaciones distales de yeso, en la misma cueva.

Nótese la presencia de recubrimientos orgánicos en la bóveda adyacente.

Los espeleotemas de mayor tamaño alcanzan 25 mm de longitud y poseen morfologías excéntricas.

DISCUSION Y CONCLUSIONES

Los datos presentados complementan los de un trabajo anterior (Galán et al, 2010) al mostrar que las espeleotemas cristalinas de yeso se desarrollan sobre una base de ópalo-A. Existen así en la cavidad múltiples formas intermedias entre las de ópalo-A y las de yeso, tratándose a menudo de formas compuestas donde la base y parte interna de la espeleotema es de ópalo y la terminación distal de yeso, con proporciones variables en las distantes muestras, y ocupando los cristales aciculares de yeso la parte más ventilada externa.

El análisis XPS permite determinar que incluso en las terminaciones arborescentes y cristalinas de yeso (muestra 06) existen pequeñas cantidades de ópalo-A, no-detectables por DRX. Estas deben localizarse en las zonas basales e internas entre la estructura acicular de los cristales de yeso.

De la misma cavidad han sido descritas 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 (Galán et al, 2010).

La cristalización terminal radiante de yeso, similar a la muestra 06 analizada, crece sobre un sustrato basal de ópalo. Estas espeleotemas están así formadas por dos minerales distintos, de naturaleza y composición química 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 no muestra canales internos y la observación de cortes al microscopio sugiere un crecimiento por acreción de capas sucesivas de ópalo. 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 silíceo de la espeleotema, indicando así que se trata de un proceso de cristalización continuación del que dio lugar a aquella, y en el cual la cristalización del sulfato de calcio se produce a partir de soluciones ajenas al sustrato silíceo sobre los cuales se desarrolla.

La presencia de espeleotemas de sílice o de ópalo-A es conocida de cuevas en arenisca sílicea (Bayles, 1935), cuarcita (Urbani, 1980) y granito (Calvo et al., 1983; Vidal Romaní & Vilaplana, 1984), y en muchos casos la deposición de ópalo es atribuida a 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). En nuestro caso, la cueva JK-07 muestra múltiples evidencias de crecimientos de tapices de bacterias y algas verdes, algunas con morfologías vermiculadas (Ver Figuras 4 á 6), lo que sugiere la intervención de factores biogénicos en la génesis de las espeleotemas.

El crecimiento distal de yeso, sobre un sustrato de ópalo-A, implica al menos dos fases: una de deposición de ópalo, a la que sigue la de crecimiento de cristales 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).

Para estos casos, de formas compuestas, ha sido propuesta una hipótesis genética análoga a la utilizada en procesos de laboratorio para la obtención de triquitos (= whiskers) (Tavira & Amorós, 1980; García Ruiz, 1982). Un sustrato poroso (en general gel de sílice), permite obtener cristales puros de una sustancia (yeso, en este caso) a partir de soluciones débilmente concentradas de la misma. Los autores consideran que la espeleotema sílicea basal puede ser considerada como un sustrato poroso, en el que el agua incluida contiene débiles concentraciones de sulfatos. A partir de ahí, se pueden obtener monocristales (triquitos) de yeso de una forma natural, y según un proceso similar al que se produce en el laboratorio. Entre los minerales que se han hecho cristalizar en experimentos artificiales, aparecen algunos (yeso, calcita, fosfato cálcico) de los que se han encontrado constituyendo las copas distales de espeleotemas en medios naturales de rocas graníticas.

La interrupción del crecimiento de la espeleotema basal de ópalo, a la que sigue otra fase de crecimiento distal de yeso, ha sido explicada por una hipótesis que supone una alternancia de fases más y menos húmedas. En las primeras se deposita el ópalo y en las segundas el yeso. Pero en subsecuentes fases húmedas el yeso resulta disuelto y removido. Con la consiguiente acumulación de ópalo, en acreciones sucesivas, y restando sólo yeso de la última fase seca (Galán et al, 2010). Esto concuerda con la localización de espeleotemas con las mayores terminaciones distales de yeso en las posiciones topográficas más expuestas a ventilación (borde externo de la sala o aristas prominentes) y por tanto sometidas a un mayor efecto desecante.

Cabe también señalar que posiblemente exista actividad biogénica bacteriana. Esta podría actuar directamente, facilitando la precipitación de sílice, o indirectamente, por ejemplo a través de cambios de pH y Eh.

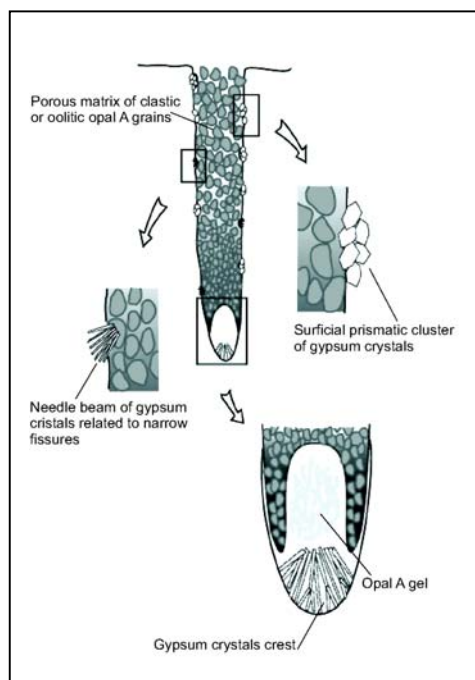


Figura 7. Esquema de stalactitas de ópalo-A con la localización de whiskers de yeso de diferentes formas (Fuente: Vidal Romaní & Vaqueiro, 2007).

Trabajos recientes sobre espeleotemas de ópalo con terminaciones distales de yeso en cavidades en granito muestran y documentan un origen biogénico para estas (Fernández Verdía et al, 2000; Vidal Romaní & Vaqueiro, 2007; Vidal Romaní et al, 2003, 2010), siendo sus características ampliamente comparables con las que presentan las espeleotemas de este tipo de cuevas en la arenisca de Jaizkibel. Resumidamente, los citados autores exponen la siguiente explicación genética.

En una primera fase la disolución de la roca-caja resulta en la movilización de la sílice y otros elementos químicos. El ataque químico puede resultar ampliado por actividad biogénica y se forma una espeleotema porosa de ópalo-A. Una subsiguiente fase de re-solución rellena la matriz porosa por nueva precipitación de ópalo, transformando las columnas porosas en cuerpos compactos por acreción de sucesivas capas de ópalo. La riqueza de geles de sílice en este ambiente permite que los microorganismos vivan y proliferen en la espeleotema (bacterias, diatomeas, hongos, etc.) brevemente. La disminución o cese del aporte de agua intersticial y la desecación resultante causa una precipitación masiva de ópalo y la muerte, enterramiento y fosilización de algunos microorganismos, o el enquistamiento y formación de esporas resistentes en otros. En una tercera fase, de concentración, la circulación intersticial y evaporación de las aguas meteóricas permite la concentración por evaporación de los geles de sílice con las últimas gotas localizadas en la extremidad de la espeleotema. Es en estos puntos donde se produce el crecimiento y cristalización de minerales de baja energía de cristalización, tales como el yeso, en forma análoga a la de los whiskers formados en condiciones de laboratorio a partir de elementos químicos contenidos en muy bajas concentraciones en los geles de sílice coloidal (Vidal Romaní & Vilaplana, 1984; Vidal Romaní et al, 2003).

Las terminaciones distales de yeso se forman así por concentración de sustancias diluidas que cristalizan por evaporación para formar los triquitos o whiskers de yeso de estructura acicular. La estructura típica de una de estas espeleotemas, de ópalo-A con terminaciones o sobrecrecimientos externos de yeso, es mostrada en la Figura 7, donde se señalan las posiciones características que ocupa el yeso, particularmente en el extremo distal. Los elementos constituyentes del yeso pueden proceder de oxidación bacterial

de materia orgánica, causando que el sulfato se combine con Ca derivado de la alteración de minerales del granito, particularmente plagioclasa. En nuestro caso, en arenisca, puede proceder ampliamente del cemento carbonático disuelto, además de micas. El S, por su parte, puede ser también directamente generado por la actividad biológica de los propios microorganismos.

Vidal Romaní & Vaqueiro (2007) y Vidal Romaní et al (2010) precisan que en las fases iniciales la formación de ópalo-A necesita la disolución de Si, la cual es muy baja en los rangos de pH de las aguas típicas de terrenos graníticos. No obstante, los silicatos formadores de granito (y otras rocas con alto contenido en Si) son fácilmente atacados y sus iones movilizados por alteración bioquímica debida a la actividad de bacterias, algas, y otros microorganismos. La disolución por la habilidad quelante de ácidos orgánicos de bajo peso molecular (principalmente oxalatos) es determinante en la alteración bioquímica. Incluso se produce un incremento de la solubilidad del cuarzo cristalino. También, los microorganismos son capaces de producir sulfatos por oxidación de la materia orgánica. La formación de cristales de yeso, asociada con las fases finales de crecimiento de las espeleotemas de ópalo, es debida a la combinación de SO₂ de origen orgánico con el Ca de plagioclasas y manifiesta un cambio en el pH del agua que circula a través de la espeleotema, desde condiciones ácidas en las primeras etapas (pH en torno a 5) a alcalinas (pH en torno a 10) en la etapa final. Este cambio coincide con un decrecimiento en las contribuciones del agua de infiltración (final de períodos lluviosos e incremento de la evaporación) y con un decrecimiento de la actividad microbial, la cual ha sido probada por el desarrollo de formas resistentes (esporas, quistes, que resisten hasta el siguiente período húmedo cuando germinan otra vez) o por el enterramiento de los microorganismos en el ópalo. La precipitación de sílice desde el agua que circula a través de la espeleotema es debida así a dos efectos que se combinan: la sobresaturación química por evaporación, que acarrea cambios a condiciones alcalinas, y cambios de pH biológicamente inducidos, que producen una precipitación pasiva de sílice incluso sobre los mismos organismos o que permite que estos lo incorporen a su propia estructura orgánica (como p.ej. en diatomeas). El resultado es el crecimiento de estas espeleotemas de ópalo-A, de origen biogénico, que en su última fase de desarrollo incorporan S de origen orgánico el cual es combinado con el Ca, y utilizando un sustrato de sílice amorfo (gel de sílice), desarrollan monocristales de yeso (whiskers) en sus terminaciones distales (Vidal Romaní et al, 2010).

Subsecuentes fases húmedas inducen sucesivas fases de re-disolución, en las cuales el yeso puede ser removido, y el ópalo re-precipitado, con acreción en capas. La diversidad morfológica de estas espeleotemas es considerable y pueden ocurrir formas

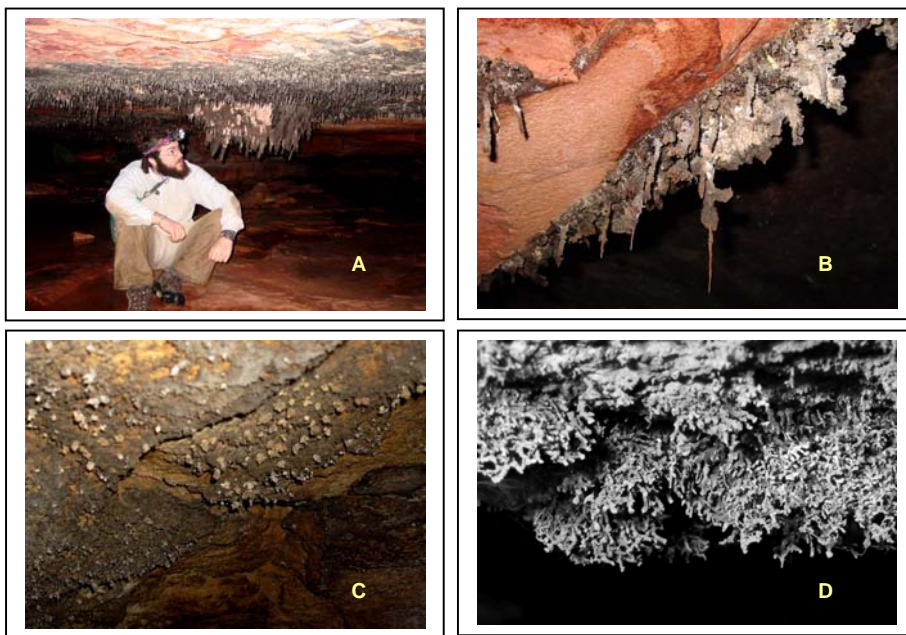


Figura 8. Diversos ejemplos de espeleotemas de ópalo-A en distintas litologías. A y B: cuevas en cuarcita (Sistema Roraima Sur, Venezuela). C: en arenisca carbonática (cueva Jaizkibel 07). D: en granito (Castelo da Furna, Boivao, Portugal. In: Vidal Romaní y Vaqueiro, 2007). C y D poseen whiskers distales de yeso.

tubulares, coraloides y excéntricas, debido a movimientos de capilaridad de las soluciones acuosas a través de la masa porosa de clastos de sílice amorfo, con whiskers de yeso en sus terminaciones distales. Esta característica es exclusiva de las mineralogías de ópalo-A.

La génesis de espeleotemas de ópalo-A sugiere que estas pueden ocurrir en distintos ambientes, climas y litologías, siempre y cuando estén presentes los componentes minerales necesarios en la roca-caja, habiendo sido reportados casos similares en cavidades en granito, cuarcita y arenisca. Ver diversos ejemplos en Figura 8. En la fase final de concentración pueden formarse whiskers de yeso en la extremidad de las espeleotemas de ópalo-A.

Es interesante destacar que en el granito el agua se infiltra a través de discontinuidades de la roca-caja (fracturas, diaclasas, planos de estratificación), mientras que en la arenisca y cuarcita puede progresar intergranularmente, disolviendo a su paso el cemento que une los granos individuales de cuarzo. En la arenisca de la Formación Jaizkibel el cemento carbonático es fácilmente removido de este modo, generando una multiplicidad de cavidades y geofomas. A su vez, la formación de espeleotemas de ópalo prueba que no sólo el cemento sino también el cuarzo, y otros componentes minoritarios como feldespatos y micas, resultan

parcialmente disueltos. Las aguas que circulan a través del acuífero intergranular en la arenisca poseen así soluciones multicomponentes, donde están presentes no sólo sílice y carbonatos, sino también Fe, Al y muchos otros elementos (K, Na, Ba, Ti, Mg, Ca) en menores proporciones, así como C y S debidos a la actividad orgánica que se desarrolla en el sistema de vacíos.

Como resultado de ello en el interior de las cavidades pueden formarse muy diversos espeleotemas: de silicatos amorfos de Al, óxidos e hidróxidos de Fe (magnetita, hematita, goethita, en ocasiones con cierta cantidad de Mn), ópalo-A y yeso. Más seguramente otras combinaciones que permanecen por estudiar. La disolución de la arenisca en el pseudokarst de Jaizkibel resulta así un proceso multicomponente en su química y mineralogía. Cuyo corolario es la formación de un notable conjunto de cavidades, espeleotemas y geoformas.

AGRADECIMIENTOS

A los compañeros que nos ayudaron en los trabajos de campo y toma de fotografías, especialmente: Marian Nieto, José M. Beobide, Iñigo Herraiz y Olatz Zubizarreta. Al Departamento de Biomateriales y Nanotecnología de Inasmet-Tecnalia, por su invalorable ayuda en el trabajo analítico. A Juan Ramón Vidal Romaní, del Instituto de Geología de la Universidad de A Coruña, por indicarnos la afinidad con algunas espeleotemas halladas en granito y por hacernos llegar una amplia bibliografía con detalladas hipótesis genéticas. De modo especial a Franco Urbani (Sociedad Venezolana de Espeleología), 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.
- Fernández Verdía, M.A.; Sanjurjo, J. & J.R. Vidal Romaní. 2000. Génesis de espeleotemas de ópalo-a en sistemas kársticos desarrollados en rocas ácidas. *Cadernos Lab. Xeolóxico de Laxe, Coruña*, 25: 353-356.
- Galán, C.; C. Vera & M. Molia. 2009. 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.
- Galán, C.; J. Rivas & M. Nieto. 2009. 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. & M. Nieto. 2010. Bandas de Moebius, Boxworks y otras raras Geoformas en arenisca de la Formación Jaizkibel. Pag web aranzadi-sciences.org, Archivo PDF, 30 pp.
- Galán, C. & C. Vera Martin. 2010 a. Espeleotemas de cuarzo y silicatos de hierro y aluminio, en una cueva hidrológicamente activa en arenisca de Jaizkibel: Descripción general de la cavidad y caracterización por espectroscopía Raman y difracción de rayos X (DRX). Pag web aranzadi-sciences.org, Archivo PDF, 12 pp.
- Galán, C. & C. Vera Martin. 2010 b. 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.; M. Nieto; O. Zubizarreta & C.Vera Martin. 2010. Nuevos datos sobre vermiculaciones arcillosas y espeleotemas de ópalo-A, hematita y yeso, en cuevas en arenisca del pseudokarst de Jaizkibel. Pag web Cota0.com + aranzadi-sciences.org, Archivo PDF, 15 pp.
- García Ruiz, J.M. 1982. Crystal growth in gels. A laboratory analogous of the natural crystallization. *Estud. Geol.*, 38: 209-225.
- Tavira, P. & J.L. Amorós. 1980. Crecimiento de triquitos sobre sustrato poroso. *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat., (Geol.)*, 78: 189-200.
- Urbani, F. 1980 Lista de minerales secundarios encontrados en cuevas de Venezuela. *El Guácharo, SVE*, 21: 44.
- 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.
- 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.
- Vidal Romaní, J.R. & M. Vaqueiro. 2007. Types of granite cavities and associated speleothems: genesis and evolution. *Nature Conservation* 63: 41-46.
- Vidal Romaní, J.R.; Bourne, J.A.; Twidale, C.R. & E.M. Campbell. 2003. Siliceous cylindrical speleothems in granitoids in warm semiarid and humid climates. *Zeitschrift für Geomorphologie* 47-4, 417-437.
- Vidal Romaní, J.R.; J. Sanjurjo; M. Vaqueiro & D. Fernández Mosquera. 2010. Speleothem development and biological activity in granite cavities. *Geomorphologie: relief, processus, environnement*. 4: 17-26.