

Mineralogía de los bioespeleotemas de la “Galería da Queimada” (Terceira, Azores)

/ RAQUEL DAZA BRUNET, M^a ÁNGELES BUSTILLO REVUELTA

Departamento de Geología. Museo Nacional de Ciencias Naturales-CSIC. José Gutiérrez Abascal 2. Madrid 28006 (España)

INTRODUCCIÓN

La “Galería da Queimada” es una cueva volcánica situada en la parte central de la Isla de Terceira. Es un tubo volcánico enclavado en una colada basáltica emitida por los conos de Picos Gordos de la Zona Basáltica Fisural (JC Nunes com. pers.), y datada en 4480 ± 40 a. BP (Calvert et al., 2006). La cueva presenta estalactitas, estalagmitas, columnas, gourgs y coladas. Las estalactitas se alinean a partir de fracturas en paredes y techo, creciendo por goteo continuo, aprovechando frecuentemente las raíces que atraviesan el tubo volcánico. Otros espeleotemas se forman por escorrentía sobre el suelo y las paredes, y en pequeños lagos, que se forman en la época de lluvias. Los espeleotemas tienen diferente dureza y color (blancos, negros, y un gran abanico de tonalidades pardas y rojizas) (Fig. 1), lo que ha motivado un estudio mineralógico detallado para definir su composición.



fig. 1. Estalactitas de ferrihidrita y alofana.

METODOLOGÍA

Las muestras se presentan débilmente consolidadas y fueron estudiadas por difracción de rayos X (DRX), espectrometría micro-Raman y microscopía electrónica de barrido con energía dispersiva (SEM y EDX). En DRX se trabajó con un equipo PHILIPS/PW1710, equipado con monocromador de grafito. El estudio de Raman fue realizado en un microscopio Thermo Fisher. El estudio de SEM, se llevó a cabo con un equipo FEI, QUANTA 2000, y los análisis químicos puntuales, por energía dispersiva (EDX), con un equipo OXFORD-Inca.

RESULTADOS

Los análisis de DRX muestran que los espeleotemas están constituidos fundamentalmente por dos tipos de amorfos: 1) Alofana, que se define por una banda importante entre $15-35^\circ 2\theta$, centrada alrededor de $26-27^\circ 2\theta$ (3.3 \AA) y otra, mucho más pequeña, que se extiende entre 35 y $45^\circ 2\theta$, y se centra en $40^\circ 2\theta$ (2.2 \AA); y 2) amorfos de óxidos/hidróxidos de Fe (ferrihidrita), definidos por una banda entre 25 y $45^\circ 2\theta$, y con un máximo en el entorno de $34-36^\circ 2\theta$, ocasionalmente se puede considerar que hay ferrihidrita de dos picos (Bustillo, 2008). En ocasiones, además de los amorfos se diferencia en DRX halloysita. El estudio en espectrometría Raman, confirma la presencia de alofana, detectándose kerogeno (carbón biogénico desordenado), por la presencia de bandas vibracionales D (alrededor de 1.328 cm^{-1} en nuestro caso) y G y D (alrededor de 1.600 y 1.623 cm^{-1} en nuestro caso). La alofana y la ferrihidrita en SEM se presentan como microsferas ($\leq 0.5 \mu\text{m}$), que a su vez se agregan formando esferas mayores, glóbulos o masas. Tanto la alofana como la ferrihidrita reproducen formas filamentosas de bacterias (Fig. 2) que

presentan diámetros variables por el engrosamiento que produce la precipitación de estos minerales sobre la vaina de la bacteria.

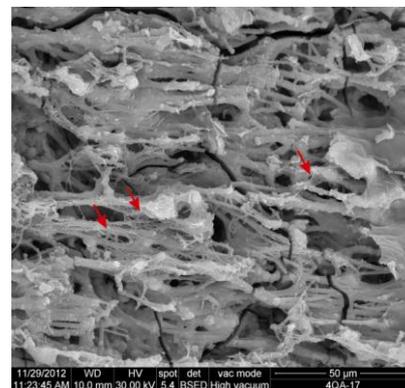


fig. 2. Imagen de SEM. Filamentos bacterianos mineralizados con alofana, observándose entre ellos restos de EPS (flechas).

Biofilms y exopolisacáridos (EPS) pueden encontrarse entre las formas filamentosas. Localmente aparecen también hongos. Ocasionalmente coexistiendo con la alofana aparecen óxidos/hidróxidos de Mn, en esferas reticuladas individuales (Figs. 3 y 4) (diámetro entre 1 y $15 \mu\text{m}$) o en masas, situándose a veces las esferas alineadas a lo largo de formas filamentosas.

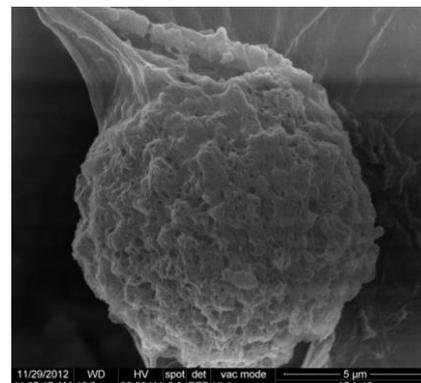


fig. 3. Imagen de SEM. Esfera de oxi/hidróxidos de Mn.

Palabras clave: Espeleotemas, Alofana, Ferrihidrita, Mn biogénico, Bacteria.

Keywords: Speleothems Allophane, Ferrihydrite, biogenic Mn, Bacteria.

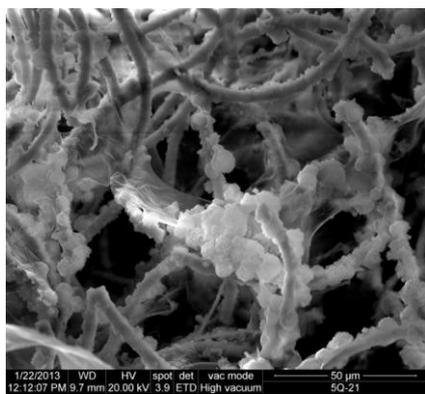


fig. 4. Imagen de SEM. Filamentos bacterianos mineralizados con alofana, y sobre ellos, microesferas de oxi/hidróxidos de Mn.

En las estalactitas de alofana, las morfologías de bacterias filamentosas impiden detectar morfológicamente la presencia de imogolita o incluso de halloysita, que existe porque aparece reflejada en los análisis de DRX. Independiente de su composición, en todas las estalactitas, y estalagmitas capas con estructuras filamentosas pueden alternar con capas más masivas, que podrían ser en gran parte inorgánicas (Fig. 5)



fig. 5. Imagen de SEM. Capas de filamentos bacterianos mineralizados de ferrihidrita alternan con otras masivas.

La composición química de la alofana obtenida por EDX revela relaciones atómicas de Al/Si variables, entre 1.10 y 1.80; las relaciones cercanas a 1 son descritas como alofanas silíceas (Parfitt, 2009), donde parte del Si sustituye al Al. Se detecta también pequeñas proporciones de Fe y Ca y más minoritariamente, y en ocasiones, Mg, Ti, K y Na. Las esferas de óxidos de Mn, incluyen Zn, y tierras raras (Ce fundamentalmente) como han encontrado otros autores en la cueva de Lazalday, en Álava (Yusta, 2009). La ferrihidrita presenta relaciones atómicas Fe /Si muy variables, entre 2.5 y 6.21, siendo las relaciones bajas indicativas

de la presencia de ferrihidrita silíceas. Es frecuente que en los análisis aparezca C, por la presencia de biofilms y/o exopolímeros (Fig. 2) y otros componentes microbianos, además de las bacterias.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Alofana, ferrihidrita y óxidos de Mn, formados por influencia bacteriana han sido descritos en diferentes cuevas de ambiente húmedo. Iniciado el proceso de precipitación por la influencia bacteriana luego puede proseguir de forma abiótica (De los Ríos et al., 2011). No es frecuente encontrar alofana constituyendo espeleotemas, aunque si lo es, como producto de alteración en suelos, en cenizas y rocas volcánicas (Kawano y Tomita, 2002; Parfitt, 2009). La relación entre la materia orgánica y la alofana es valorada por Parfitt (2009) considerando que los polisacáridos se estabilizan por la interacción con la alofana. Este hecho podría explicar las buenas condiciones de conservación de bacterias, biofilms y EPS encontradas en la alofana de los espeleotemas. Halloysita se formaría en puntos locales dentro de la masa de alofana, posiblemente por recristalización inorgánica (Kawano y Tomita, 2002) Ferrihidrita es un mineral común cuando tiene lugar la oxidación bacterial del Fe en aguas continentales con un pH neutro (Konshauer, 1997; Kasama y Murakami, 2001). Ferrihidrita silícea se ha encontrado formando espeleotemas en la cueva de Buracos en Terceira (Bustillo, 2008; De los Ríos et al., 2011), siendo la mayoría de las morfologías filamentosas encontradas en la cueva de Queimada similares a las definidas como Leptothrix en Buracos (De los Ríos et al., 2011). De acuerdo con los datos de Phoenix et al. (2003), el Si se incorpora en la ferrihidrita durante la misma actividad bacteriana. En los ambientes de pH neutro sucede también que diversos organismos (bacterias y hongos) oxidan el Mn (II) soluble y producen Mn (IV) insoluble mucho más deprisa que en la oxidación abiótica (Tebo et al., 2004). En la cueva de Queimada, los óxidos de Mn de los espeleotemas están más asociados a la alofana que a la ferrihidrita. Estos óxidos biogénicos facilitan preferentemente la oxidación del Ce, que queda incorporado en ellos (Tanaka et al., 2010).

AGRADECIMIENTOS

El trabajo fue subvencionado con el proyecto CGL-2011-27826-C02-02 (MICINN). Raquel Daza realiza su

investigación, a través de una beca JaePredoc del CSIC del Programa "Junta para la Ampliación de Estudios" cofinanciada por el FSE. Agradecemos su colaboración en la campaña de campo a F. Pereira, C. Riquelme y F. Sánchez. A todo el personal técnico del laboratorio de técnicas no destructivas, del MNCN, por su ayuda en el estudio de microscopía electrónica y micro-Raman.

REFERENCIAS

- Bustillo, M.A., Carvalho, M. R., Aparicio, A., Nunes, J.C., Pereira, F. (2008): Siliceous ferrihydrite speleothems with microbial imprints in a volcanic tube (Buracos cave, Terceira, Azores). *Schriftenreihe der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften*. **58**, 71-71.
- Calvert, A. T., Moore, R. B., McGeehin, J. P., Rodrigues, da, Silva, A. M. (2006). Volcanic history and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ and ^{14}C geochronology of Terceira Island, Azores, Portugal. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. **156**, 103-115.
- De los Rios, A., Bustillo, M.A., Ascaso, C., Carvalho, M.R. (2011): Bioconstructions in ochreous speleothems from lava tubes on Terceira Island (Azores). *Sedimentary Geology*. **236**, 117-128.
- Kasama, T., Murakami, T. (2001): The effect of microorganisms on Fe precipitation rates at neutral pH. *Chemical Geology*. **180**, 117-128.
- Kawano M., Tomita K. (2002): Microbiotic formation of silicate minerals in the weathering environment of a pyroclastic deposit. *Clays and Clay Minerals*. **50**, 99-110.
- Konhauser, K.O. (1997): Bacterial iron biomineralisation in nature. *FEMS Microbiology Reviews*. **20**, 315-326.
- Parfitt, R. L. (2009): Allophane and imogolite: role in soil biogeochemical processes. *Clay Minerals*. **44**, 135-155.
- Phoenix, V.R., Konhauser, K.O., Ferris, F.G. (2003): Experimental study of iron and silica immobilization by bacteria in mixed Fe-Si systems: implications for microbial silicification in hot springs. *Journal of Earth Sciences*. **40**, 1669-1678.
- Tanaka, K., Tani, Y., Takahashi, Y., Tanimizu, M., Suzuki, Y., Kozai, N., Ohnuki, T. (2010): A specific Ce oxidation process during sorption of rare earth elements on biogenic Mn oxide produced by *Acremonium* sp. *Strain KR21-2*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **74**, 5463-5477.
- Tebo, B., Bargar J.R., Clement B.G., Dick G.J., Murray K.J., Parker D., Verity R., Samuel M. Webb S.M. (2004): Biogenic manganese oxides: properties and mechanisms of formation. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. **32**, 287-328.
- Yusta, I., Castellano, A., Aranburu, A., Velasco F. (2009): Absorción de Metales en espeleotemas de Mn-Al-Fe de la Cueva de Lazalday (Zarate, Álava). *Macla*. **11**, 203-204.