



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

INSTITUTO DE GEOLOGÍA

**COMPOSICIÓN Y GÉNESIS DE LOS ESPELEOTEMAS DEL TUBO DE
LAVA “CUEVA CHICA-RANCHO CHICO”, VERACRUZ, MÉXICO.**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

PRESENTA:

ING. YASMANY LIMA VERA

JURADO EXAMINADOR

DR. RAFAEL ANTONIO LÓPEZ MARTÍNEZ (DIRECTOR DE TESIS)

Instituto de Geología, UNAM.

DR. RAMÓN ESPINASA PEREÑA

Instituto de Geología, UNAM

DRA. TERESA PI PUIG

Instituto de Geología, UNAM

DR. LORENZO VÁZQUEZ SELEM

Instituto de Geografía, UNAM

DRA. ELIZABETH SOLLEIRO REBOLLEDO

Instituto de Geología, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, OCTUBRE DE 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

PENSAMIENTO

“Cuando dejas de crecer, empiezas a morir”

Williams Burroughs

DEDICATORIA

A mi familia

AGRADECIMIENTOS

A mi familia por su apoyo incondicional.

A la UNAM por permitirme estudiar en una institución de primer nivel en Iberoamérica. Al Posgrado en Ciencias de la Tierra y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT).

Al doctor Rafael Antonio López por su tutoría durante el transcurso de la tesis.

A la doctora Raquel Daza por su contribución para con los análisis de MEB y DRX y los diversos materiales de estudio utilizados en la tesis.

A los excelentes profesores del posgrado en Ciencias de la Tierra por sus enseñanzas.

A todos los miembros del jurado examinador: Dr. Ramón Espinasa Pereña, Dra. Teresa Pi Puig, Dr. Lorenzo Vázquez Selem y Dra. Elizabeth Solleiro Rebolledo, por sus comentarios y aportes para con la tesis.

A mis amigos y compañeros del posgrado por estar siempre presente.

A México por recibirme y acogerme como su hijo.

CÓDIGO DE ÉTICA

“Declaro conocer el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, plasmado en la Legislación Universitaria. Con base en las definiciones de integridad y honestidad ahí especificadas, aseguro mediante mi firma al calce que el presente trabajo es original y enteramente de mi autoría. Todas las citas de, o referencias a, las obras de otros autores aparecen debida y adecuadamente señaladas, así como acreditadas mediante los recursos editoriales convencionales”.

Yasmany Lima Vera

RESUMEN

A pesar de que el interés por el estudio de minerales secundarios formados en cuevas volcánicas ha aumentado a nivel global en los últimos años, en México es insuficiente.

El tubo de lava Cueva Chica – Rancho Chico con edad aproximada de 42 000 años A.P. se localiza en el municipio Rafael Lucio en el estado de Veracruz en donde predomina un clima tipo templado húmedo. Para estudiar la composición y génesis de los espeleotemas objeto de la investigación se emplearon varias técnicas que incluyen Difracción de Rayos X, Microscopía Óptica, Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) con Espectrómetro de Energía Dispersiva (EDS), así como análisis fisicoquímicos in situ y de cromatografía de iones. De acuerdo con su morfología los espeleotemas se clasificaron en tres tipos principales: estalactitas, estalagmitas y *flowstones* y los resultados mineralógicos revelaron que su composición varía entre fases pobremente cristalinas de alofana/halloysita (aluminosilicatos) y ferrihidrita (oxihidróxido de Fe). En lámina delgada la alofana y la halloysita se presentan masivas y la ferrihidrita en disposición laminar, mientras que los análisis de imágenes por microscopía electrónica de barrido mostraron la presencia de actividad biológica moderada (*biofilm*, bacterias).

Las fracciones coloidales de alofana, halloysita y ferrihidrita provenientes del suelo tipo andosol se lixiviaron al techo y/o paredes de la cueva y cargaron el agua de goteo que formó los espeleotemas, a partir de barreras de neutralización y/u oxidantes. A su vez la bioprecipitación causada por bacterias filamentosas tuvo un rol pasivo en la génesis de los espeleotemas de oxihidróxidos de Fe.

Palabras clave: espeleotemas, Difracción De Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido, aluminosilicatos, oxihidróxidos de Fe, bacterias filamentosas.

ABSTRACT

Although the interest in the study of secondary minerals formed in volcanic caves has increased globally in recent years, in Mexico it is still not enough.

The Cueva Chica-Rancho Chico lava tube with an approximate age of 42,000 years B.P. is in the Rafael Lucio municipality in the state of Veracruz where a humid temperate climate prevails. To study the composition and genesis of the speleothems under investigation, several techniques were used, including X-ray Diffraction, Optical Microscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM) with Energy Dispersive Spectrometer (EDS), as well as in situ physical-chemical analysis and ion chromatography. According to their morphology, the speleothems were classified into three main types: stalactites, stalagmites and flowstones and the mineralogical results revealed that their composition varies between poorly crystalline phases of allophane/halloysite (aluminosilicates) and ferrihydrite (Fe-oxyhydroxide). Allophane and halloysite are massive in thin film, while ferrihydrite is disposed in a laminar arrangement, while scanning electron microscopy image analysis shows the presence of moderate biological activity (biofilm, bacteria).

The colloidal fractions of allophane, halloysite and ferrihydrite from the andosol-type soil leached to the ceiling and/or walls of the cave and loaded the drip water that formed the speleothems, from neutralization and/or oxidant barriers. In turn, bioprecipitation caused by filamentous bacteria played a passive role in the genesis of Fe oxyhydroxide speleothems.

Key words: speleothems, X-ray diffraction, Scanning Electron Microscopy, aluminosilicates, Fe-oxyhydroxide, filamentous bacteria.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES.....	4
1.1. Reseña de los principales trabajos en el área de estudio.....	4
1.2. Estado del arte.....	5
1.3. Generalidades sobre cuevas volcánicas	7
1.3.1. Cuevas volcánicas.....	7
1.3.2. Procesos mineralogénicos presentes en cuevas volcánicas.....	7
1.3.3. Espeleotemas.....	9
1.3.4. Minerales en cuevas volcánicas	12
CAPÍTULO 2. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-GEOGRÁFICAS Y GEOLÓGICAS DEL ÁREA DE ESTUDIO	14
2.1. Situación geográfica	14
2.2. Relieve e hidrografía.....	14
2.3. Clima, suelos y vegetación	15
2.4. Geología regional y del área de estudio.....	15
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN	18
3.1. Recopilación bibliográfica.....	18
3.2. Trabajo de campo.....	19
3.2.1. Análisis fisicoquímicos.....	19
3.3. Trabajo de laboratorio.....	20
3.3.1. Difracción de Rayos X (DRX).....	20
3.3.2. Microscopía Óptica.....	20
3.3.3. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Energía Dispersiva (EDS)	21
3.4. Procesamiento e interpretación de los resultados obtenidos.....	21
CAPÍTULO 4. RESULTADOS	22
4.1. Descripción del tubo de lava.....	22
4.1.1. Distribución y clasificación de los espeleotemas.....	25

4.2. Difracción de Rayos X.....	27
4.3. Análisis petrográfico.....	34
4.4. Análisis fisicoquímicos y de iones mayoritarios	39
4.5. Análisis de imágenes por MEB y semicuantitativos con EDS	42
CAPÍTULO 5. DISCUSIÓN	46
5.1. Génesis abiogénica de los espeleotemas de alofana, halloysita y ferrihidrita	46
5.2. Contribución de la precipitación orgánica en la formación de los espeleotemas de alofana, halloysita y ferrihidrita.....	48
CONCLUSIONES	50
RECOMENDACIONES.....	51
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	52
BIBLIOGRAFÍA	56
ANEXOS	57

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1. Esquema que explica los mecanismos mineralogénicos que propician la formación de espeleotemas en cuevas volcánicas (Forti, 2005; tomado de Daza, 2015)	11
Figura 2. Mapa de ubicación de la zona de estudio	14
Figura 3. Mapa geológico del sector este de la Faja Volcánica Transmexicana (Tomado de Ferrari, 2005) (Punto rojo en el mapa corresponde al área de estudio)	16
Figura 4. Mapa de distribución de los conos de escoria asociados al Campo Volcánico Cofre de Perote según Siebert y Carrasco-Núñez (2002) (Toxtlacuaya: traquibasalto-traquiandesita basáltica; Rio Naolinco: basalto; Cerro Colorado: basalto; Dos Veredas: basalto-traquibasalto; La Joya: andesita basáltica) (Punto rojo indica la zona de estudio).....	17
Figura 5. Diagrama de flujo que muestra la metodología empleada	18
Figura 6. A- Muestreo de espeleotemas. B- Muestreo de agua y análisis fisicoquímicos <i>in situ</i> .	19
Figura 7. Topografía de Cueva Chica-Rancho Chico (Topografía de Espinasa-Pereña; modificado de Hugo Salgado y el autor, 2019 y 2020 respectivamente)	22
Figura 8. Características generales de la cueva: A-Lava tipo “aa” superpuesta a una de tipo <i>pahoehoe</i> (forma de coliflor). B-Lava tipo <i>pahoehoe</i> . C- Vestigios de un lago de lava. D- Bloques colapsados de las paredes y el techo	23
Figura 9. Representación de las estructuras primarias encontradas en la cueva: A- Piroestalactitas. B- Líneas de flujo. C- Repisas/estantes. D- <i>Leeves</i> . E- <i>Lava balls</i> .	24
Figura 10. Espeleotemas de Cueva Chica-Rancho Chico. A- Estalactita. B- Estalagmita. C- Columna. D- Recubrimiento en la pared de la cueva	26
Figura 11. Estalagmitas con morfologías reniformes/botroidales	27
Figura 12. Difractograma de la muestra CR5 correspondiente a ferrihidrita de 6 líneas	28
Figura 13. Difractograma de la muestra CR11 correspondiente a alofana	29
Figura 14. Difractograma correspondiente a alofana natural (ALO) (línea negra) y modificada FeO-ALO (línea roja) según Baldermann et al., 2020.....	30
Figura 15. Difractograma de la muestra CR7 correspondiente a ferrihidrita natural silíceo con un pico para goethita en 4.2 Å	31
Figura 16. Difractograma de la muestra CR3 correspondiente a halloysita, alofana y plagioclasa de composición intermedia	32

Figura 17. Difractograma de la muestra CR4 que muestra dos fases cristalinas correspondientes a andesina, augita, una fase amorfa para la ferrihidrita y un pequeño pico para halloysita (Ha)...	33
Figura 18. Muestra CR2-1 correspondiente a plagioclasa (Pg) tipo andesina y olivino (Ol) en basalto	35
Figura 19. Muestra CR3 que representa las fases poco cristalinas en forma masiva	36
Figura 20. A-Fases poco cristalinas de color amarillento con forma de vesículas; B- Lentas de oxihidróxidos de hierro (Muestra CR4).....	36
Figura 21. Textura con bandas aisladas y sinuosas en oxihidróxidos de hierro (Muestra CR5) ..	37
Figura 22. Textura coloidal en oxihidróxidos de hierro (Muestra CR5)	38
Figura 23. Textura laminar concéntrica en oxihidróxidos de hierro (Muestra CR6).....	38
Figura 24. Diagrama de Piper para representar la química del agua entre los tres puntos de muestreo.....	41
Figura 25. Imagen de microscopía electrónica de algunos microorganismos presentes en las costras. Detalle de una bacteria con canal interior (flecha roja) y collar de perlas (flecha negra) (Muestra CR1)	42
Figura 26. Microscopía electrónica de pequeños agregados de γMnO_2 y su respectivo espectro que muestra la composición elemental de las costras (Muestra CR1).....	43
Figura 27. Microscopía electrónica de una estalagmita botroidal. Zona de contacto entre una capa compacta y una capa porosa con filamentos bacterianos (Muestra CR7)	44
Figura 28. Imagen de microscopía electrónica de una estalactita. Zona de contacto entre la capa compacta y la capa porosa con filamentos bacterianos (Muestra CR8)	45
Figura 29. A- Bacterias con morfología helicoidal. B- Grumos de $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ cubiertos por bacterias con canal interior (Muestra CR8)	45

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1. Tipos de espeleotemas encontrados en el tubo de lava.....	25
Tabla 2. Parámetros atmosféricos medidos: dióxido de carbono (CO_2 (ppm)), temperatura (T °C) e índice de humedad relativa (HR%)	39
Tabla 3. Resultados de los análisis fisicoquímicos in situ para las muestras de agua en el interior de la cueva.....	39
Tabla 4. Resultados de los análisis de aniones para las muestras de agua en el interior de la cueva	40
Tabla 5. Resultados de los análisis de cationes para las muestras de agua en el interior de la cueva	40

LISTADO DE ANEXOS

Anexo 1. Difractograma de la muestra CR6 correspondiente a ferrihidrita	57
Anexo 2. Difractograma de la muestra CR8 correspondiente a ferrihidrita	57
Anexo 3. Difractograma de la muestra CR2 correspondiente a halloysita	58
Anexo 4. Difractograma de la muestra CR1 correspondiente a halloysita y plagioclasa de composición intermedia	58
Anexo 5. Difractograma de la muestra CR9 correspondiente a alofana.....	59
Anexo 6. Difractograma de la muestra CR10 correspondiente a alofana.....	59
Anexo 7. Difractograma de la muestra CR11 correspondiente a alofana.....	60
Anexo 8. Muestra CR7 con presencia de bacterias con canal interior y morfología recta en ferrihidrita	60

INTRODUCCIÓN

Las cuevas se encuentran entre los componentes más duraderos del medio ambiente y actúan como trampas naturales que acumulan depósitos físicos, químicos y biológicos (Onac y Forti, 2011); por lo que constituyen en sí uno de los entornos mineralogenéticos más importantes de nuestro planeta (Hill y Forti, 1997).

Se sabe que la génesis de muchos de los minerales encontrados en las cuevas no está relacionada con la existencia de la cueva en sí; en muchos casos fueron traídos por el agua de infiltración o se deben a procesos de corrosión que tienen lugar en las paredes de la cueva (Onac y Forti, 2011). Se ha demostrado que en su formación tiene mucho que ver el tipo de suelo que cubre la cueva. Los suelos formados en depósitos volcánicos presentan propiedades distintivas como carga variable, alta retención de agua, alta retención de fosfatos, etc. (Shoji et al., 1993), precisamente debido a la formación de materiales no cristalinos como alofana/halloysita y ferrihidrita y a la acumulación de carbón orgánico (Dahlgren et al., 2004).

El este de Veracruz, como parte de la Franja Volcánica Transmexicana (ahora Cinturón Volcánico Mexicano), cuenta con gran diversidad de estructuras volcánicas que propiciaron la formación de tubos de lava. En una de las expediciones recientes del grupo “Proyecto Karstológico Nacional” (PKN) del Instituto de Geología, se exploró Cueva Chica-Rancho Chico, tubo de lava formado por los flujos provenientes del cono de escoria La Joya, notándose la relativa abundancia de minerales secundarios presentes.

A pesar de que el interés por el estudio de mineraloides en cuevas volcánicas ha aumentado en los últimos años, todavía es escaso a nivel global y México no es la excepción. En este trabajo se pretende promover su interés científico al estudiar por primera vez los espeleotemas de oxihidróxidos de hierro y de aluminosilicatos en Cueva Chica-Rancho Chico, a partir de una caracterización mineralógica, petrológica e hidrogeoquímica integrales. Se propone que el desarrollo de estos espeleotemas está ligado tanto a la precipitación mineral en el techo y/o paredes (rol activo) de la cueva, así como a la bioprecipitación causada por bacterias (rol pasivo).

La tesis consta de 5 capítulos que se distribuyen en una síntesis de los antecedentes del tema, las características físico-geográficas y geológicas del área de estudio, la metodología empleada, así como los resultados alcanzados y su discusión.

DISEÑO TEÓRICO DE LA INVESTIGACIÓN

Problema

En México no existen estudios suficientes referidos a la génesis de depósitos secundarios en tubos de lavas que permitan explicar la formación de los espeleotemas encontrados en Cueva Chica-Rancho Chico.

Objetivo general

Estudiar la composición y génesis de los espeleotemas de Cueva Chica-Rancho Chico a partir de una caracterización mineralógica, petrológica e hidrogeoquímica integrales.

Objetivos específicos

1. Caracterizar los espeleotemas de acuerdo con su morfología, fases mineralógicas y rasgos texturales presentes.
2. Definir las condiciones de formación de los espeleotemas basado en los parámetros fisicoquímicos y de iones del agua de infiltración.
3. Evaluar el rol de la precipitación inorgánica versus precipitación orgánica en la formación de los espeleotemas.

Hipótesis

Si se logran definir los mecanismos mineralogénicos presentes en la formación de los espeleotemas se podrá discernir la prevalencia de la precipitación inorgánica sobre la bioprecipitación, lo que contribuirá al conocimiento sobre la génesis de depósitos secundarios en tubos de lava en el este de México.

Justificación

El interés de la investigación está sujeto a la importancia en sí del estudio de las cuevas y comprende varias disciplinas científicas:

Astrobiología: a partir de que las condiciones primitivas en lo referente a la vida en la Tierra están relacionadas a fases silíceas, a través del estudio de los espeleotemas silíceos estas condiciones se podrían extrapolar a las de otros planetas (Daza, 2015).

Geomicrobiología: se cree que la formación de los minerales secundarios en las cuevas está muy relacionada a la actividad bacteriana, por lo que sería importante evaluar su contribución a la mineralización de los espeleotemas de oxi-hidróxidos de hierro.

Mineralogía y petrología: Los minerales encontrados en cuevas volcánicas representan hasta el 40% de los tipos de depósitos secundarios que se forman en todas las cuevas del mundo, y de estos, el 35% son exclusivos del ambiente subterráneo volcánico (Forti, 2005).

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

1.1. Reseña de los principales trabajos en el área de estudio

Los primeros trabajos en el sector este de la Faja Volcánica Transmexicana (FVTM) comenzaron a finales de la década de los 70 y se enfocan sobre todo en explicar el volcanismo y geoquímica de los campos volcánicos cuaternarios monogenéticos presentes.

Cantagrel y Robin (1979) estudian la FVTM en su porción este, definiéndola como una gran provincia magmática, compuesta principalmente por rocas andesíticas en un rango de edades del Mioceno al Cuaternario. Estos autores plantean que el periodo de magmatismo alcalino de la FVTM no fue contemporáneo con la fase andesítica; ambos con dirección norte-sur y este-oeste respectivamente. Así mismo definieron 3 periodos significativos de actividad volcánica para la FVTM: entre los 20-15 Ma, los 9-6 Ma y el más joven entre los 3-0 Ma.

A principio de la década del 2000 se observa una evolución de las investigaciones en este sector. Ferrari (2000) hace una síntesis de los principales trabajos realizados hasta la fecha sobre la FVTM que contribuyeron al conocimiento, a partir de estudios geológicos, geofísicos y geoquímicos. Destaca a su vez los aspectos pendientes para investigaciones a detalle entre ellos el origen y evolución de la FVTM.

Uno de los trabajos más importantes y pioneros, fue realizado por Siebert y Carrasco-Núñez (2002), quienes se dedicaron al estudio del volcanismo de la parte norte de la cadena volcánica Cofre de Perote-Pico de Orizaba. Estos autores identificaron tres generaciones de flujos, teniendo en cuenta la morfología del cono y del flujo de lava, así como el grado de vegetación y cultivo, además de las edades determinadas por radiocarbono. Caracterizaron al grupo de lavas del cono de escoria “Cerro la Joya” como el flujo más viejo (alrededor de 42 000 años A.P.); las lavas provenientes del Grupo del Cono Central, el flujo de edad intermedia (Holoceno temprano al Pleistoceno tardío), mientras que las lavas del Volcancillo, como el flujo más joven (alrededor de 900 años A.P.).

Gassós y Espinasa-Pereña (2006) estudian por primera vez los tubos de lava del sector este de la FVTM mediante la caracterizaron morfológica de seis cuevas formadas a partir del flujo de lavas Naolinco proveniente de El Volcancillo. Estos autores creen que todas estas cuevas forman parte

de lo que fue un tubo maestro que alimentó la mayor parte de la lava y que además constituye uno de los más extensos reconocidos en México (alrededor de 50 km).

Rodríguez et al. (2010) tomando en cuenta estudios previos de Siebert y Carrasco-Núñez (2002) definen el Campo Volcánico Monogenético Xalapa. Se enfocaron en el estudio geoquímico de elementos mayores, menores y trazas de las rocas que forman los conos de escoria. Dataron alrededor de 12 conos de escoria a partir del método $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ y otros conos teniendo en cuenta los aspectos morfológicos. Se determinaron tres grupos de edades: mayores a 2.0 Ma, entre 0.40 y 0.25 Ma y menores a 0.1 Ma.

1.2. Estado del arte

Las primeras investigaciones realizadas en cuevas se publicaron en la segunda mitad del siglo XVIII, a partir del desarrollo de la química analítica que ayudó a la obtención de resultados científicos reales (Onac y Forti, 2011). El primer estudio sobre minerales en cuevas volcánicas fue desarrollado por Spallanzani (1797) quien describió en su libro una serie de minerales encontrados en Cueva *Alum* en la Isla Vulcano, Sicilia (Onac y Forti, 2011). Para el siglo XIX, uno de los trabajos más importantes lo llevó a cabo Scacchi (1850) al identificar siete minerales en una pequeña cueva tectónica desarrollada en cenizas volcánicas cerca de Miseno Cap en Nápoles, Italia (Onac y Forti, 2011). Moore (1952) introdujo el término espeleotema para cualquier depósito mineral secundario formado en cuevas. En la segunda mitad del siglo XX el estudio de los minerales en cuevas fue impulsado significativamente por las publicaciones de Hill (1976) y Hill y Forti (1986; 1997). En las últimas dos décadas se han publicado trabajos muy importantes en relación con la formación de espeleotemas en ambientes volcánicos, tales como los de Forti (2001, 2005), Onac y Forti, (2011); Daza y Bustillo (2014), Daza (2015; 2016) y específicamente en México, el trabajo de López-Martínez et al. (2016). A continuación, se realizará una síntesis de los aspectos más importantes tratados en algunos de estos trabajos.

Hill (1976) publicó "*Cave Minerals*" que se convirtió en el primer libro publicado por la *National Speleological Society (NNS)* para el público en general y el primero del mundo publicado sobre el tema de mineralogía en cuevas. En este libro se describieron alrededor de 70 minerales que tienen lugar en cuevas, con la desventaja de ser solamente representativos de los Estados Unidos y no de todo el mundo (Hill y Forti, 1997).

Hill y Forti (1986; 1997) publicaron la primera y segunda ediciones respectivamente del libro *Cave Minerals of the World* “en la NNS. En el primero de estos los objetivos principales fueron establecer un estándar de clasificación en el campo de la mineralogía de cuevas, así como estudiar minerales y espeleotemas de todo el mundo (Hill y Forti, 2007). En este caso llegan a reconocer alrededor de 180 minerales diferentes (Hill y Forti, 1997). El segundo libro se convirtió en el patrón de referencia sobre el tema, llegándose a registrar de manera oficial alrededor de 255 minerales en cuevas (Hill y Forti, 1997).

Forti (2001) hizo un resumen actualizado sobre el papel de los microorganismos en relación con los mecanismos genéticos que intervienen en la formación de los espeleotemas. Destaca su importancia en lo referido al conocimiento de los ambientes quimioautótrofos.

Por su parte Forti (2005) presentó un resumen de 6 mecanismos mineralogénicos activos en cuevas volcánicas a partir del decremento de la temperatura de la cueva: desgasificación, solubilización, alteración meteórica, karstificación, actividad biogénica y cambio de fase. Se discute la génesis de algunos de los mineraloides más importantes y se da una lista tentativa de las cuevas volcánicas más interesantes que alojan espeleotemas.

Onac y Forti (2011) hicieron una síntesis de otros mecanismos mineralogénicos presentes en diferentes ambientes cavernarios. Los más importantes que tratan son las reacciones de doble intercambio, la evaporación, la oxidación, la hidratación-deshidratación, la sublimación, la deposición de aerosoles y vapores, y la segregación. Hablan además del control que ejerce la temperatura de la cueva y el pH/Eh sobre la mayoría de ellos, aunque algunos pueden depender de la actividad de los microorganismos.

Daza y Bustillo (2014) trataron las estalactitas asociadas a raíces (*rootsicles*) en el tubo de lava *Galeria da Queimada* en las Azores y se enfocaron en definir su mineralogía, morfología y la contribución de las bacterias filamentosas a su formación. Se definieron tres tipos de *rootsicles*: incipientes; duras (blancas y rojas) y negras esponjosas. Su composición varía de alofana para las incipientes, duras blancas y negras esponjosas, a oxihidróxidos de hierro para las duras de coloración rojiza. Todos los tipos de *rootsicles* presentaron, además, óxidos de manganeso en su composición.

López-Martínez et al. (2016) hicieron una caracterización morfológica y mineralógica de los espeleotemas silíceos del tubo de lava Chimalacatepec. Los espeleotemas estudiados presentaron

formas cilíndricas y planas, mientras que su composición correspondió fundamentalmente a ópalo A, además de calcita y monohidrocalcita. La contribución de procesos biológicos a la formación de estos minerales secundarios indujo a estos autores a su clasificación como bioespeleotemas.

1.3. Generalidades sobre cuevas volcánicas

1.3.1. Cuevas volcánicas

Conceptualmente una cueva volcánica no implica una sola génesis, sino que refiérese a cualquier cavidad formada a partir de rocas volcánicas. Las cuevas volcánicas se clasifican en primarias/singénicas si la cavidad y la roca encajante se forman simultáneamente, o secundarias/epigenéticas cuando la cavidad se forma tiempo después de la roca encajante (Daza, 2015). Dependiendo de su clasificación genética existen varios tipos de cuevas volcánicas: tubos de lava, simas, cuevas por inflación, cráteres de subsidencia y diaclasas volcánicas.

-Tubos de lava

Los tubos de lava son conductos naturales generalmente en forma de tubo por donde fluye lava. Cuando la lava se solidifica en los laterales y el techo del canal, esta actúa como aislante térmico lo que hace que se mantenga el interior a alta temperatura. Una vez que termina la erupción y se detiene el flujo, la lava remanente continúa descendiendo y el tubo se vacía, quedando la morfología de una cueva. (Socorro, 2009).

1.3.2. Procesos mineralogénicos presentes en cuevas volcánicas

Forti (2005) describió seis procesos mineralogénicos activos (Figura 1) que pueden tener lugar en cuevas volcánicas: 1- desgasificación a altas y bajas temperaturas; 2-solubilización; 3-alteración meteórica; 4-karstificación; 5-actividad biogénica y 7-cambio de fase:

-Desgasificación a altas y a bajas temperaturas

Este proceso comienza desde que las paredes de lava se endurecen y la temperatura se mantiene muy alta (>100°C) y los líquidos se filtran hacia afuera de la pared y/o a través de fracturas. El enfriamiento de los gases fumarólicos favorece su expansión en la atmósfera y permite la deposición por sublimación de varios minerales: azufre (siendo el más común), algunos óxidos, hidróxidos y sulfatos. Los espeleotemas producidos son raramente observados después del cese de la actividad fumarólica y la sublimación, por lo que son efímeros y muy frágiles (metaestables).

-Solubilización

Este proceso se activa con la lluvia y tiene lugar a partir de la interacción del agua meteórica con la roca volcánica que se encuentra a temperaturas inferiores a los 100 ° C. Parte del agua meteórica se infiltra entre las grietas y poros de la roca volcánica, disolviendo así las sustancias solubles existentes en las mismas. Cuando esta agua entra en contacto con la atmósfera caliente de la cueva, se evapora rápidamente y causa la deposición de grandes cantidades de espeleotemas, generalmente sulfatos y cloruros. Se pueden producir muchos tipos de espeleotemas diferentes, tanto en el techo como en las paredes y suelos de la cueva, compuestos principalmente de sulfatos y/o haluros de sodio, potasio y magnesio altamente solubles. En el momento en que desciende la temperatura y se reestablece el ciclo hidrogeológico, estos se disuelven y desaparecen.

-Alteración meteórica

Consiste en la alteración directa de los minerales que componen la roca volcánica, por filtración de agua meteórica, como la oxidación de minerales de sulfuro, meteorización de minerales silicatados o la simple disolución de vidrio de sílice disperso dentro de la lava. Este proceso aporta diferentes iones y/o sustancias en disolución, tales como, sílice, hierro, aluminio, calcio, magnesio, etc., los cuales se depositan en la cueva a temperatura ambiente. Según Marino (1994) *en*: Daza (2015) las fases más frecuentes que tienen lugar son ópalo, óxihidróxidos de hierro y/o aluminio y/o silicatos, yeso y sulfatos.

- Karstificación

En cuevas carbonatadas, la difusión del CO₂ en la atmósfera de la cueva origina la saturación del CaCO₃ y la precipitación de este en forma de espeleotemas, siendo este el mecanismo principal. En cuevas volcánicas ocurre de la misma forma pero hay que tener en cuenta que la cantidad de CaCO₃ disponible es muy escasa, debido a que: en primer lugar, la roca volcánica no presenta una capa de suelo relativamente gruesa, para poder tener alta concentración de CO₂ en el agua de infiltración meteórica, en la que las reacciones microbiológicas elevarían significativamente la presión parcial de este gas; conseguir este grosor de suelo encima de la roca volcánica requiere miles de años, por lo que el proceso kárstico demora mucho tiempo antes de que se active. Otra condición sería la escasez de material rico en Ca y o Mg, lo cual también implica tiempo para que se alcancen las cantidades necesarias para la sobresaturación y la posterior precipitación.

- Actividad biogénica

La actividad biogénica es un proceso que puede ser muy activo dentro de las cuevas volcánicas, e involucra procesos que están relacionados con la composición silíceo de las paredes de la cueva y que en muchas ocasiones están restringidos a este tipo de cuevas. La presencia de un alto contenido de sílice en las paredes y/o sedimentos de cuevas volcánicas puede permitir el desarrollo de organismos específicos que a su vez pueden dar lugar a mineralizaciones biogénicas. Kashima et al. (1987, 1989) realizaron un estudio en el cual concluyen que el desarrollo de varios coralloides de sílice y helictitas está estrictamente relacionado con la presencia de colonias de diatomeas. Estos espeleotemas se componen principalmente de esqueletos de diatomeas en alternancia con capas de arcilla y material detrítico cementado por sílice. Debido a que las colonias de diatomeas necesitan energía luminosa para sobrevivir, la presencia de estos espeleotemas en la cueva se limita exclusivamente a dónde existe luz solar disponible.

- Cambio de fase

El cambio de fase ocurre en cuevas heladas por lo que tiene como producto final espeleotemas de hielo y consiste en el paso de un estado líquido a uno sólido a temperaturas bajo 0°C.

1.3.3. Espeleotemas

Un espeleotema se define como un depósito mineral secundario que se forma en cuevas (Moore, 1952). El término espeleotema se refiere al modo de ocurrencia del mineral dentro de la cueva y no a su composición (Hill y Forti, 1997).

-Clasificación de los espeleotemas

Según Hill y Forti (1997) los espeleotemas pueden clasificarse de acuerdo con su morfología, origen y composición cristalográfica. De estas clasificaciones la morfología es el parámetro más usado ya que se refiere simplemente al aspecto visible.

-Tipos de espeleotemas de interés

Estalactitas: son espeleotemas asociados al goteo de agua con la particularidad que cuelgan del techo de la cueva. Poseen un agujero central que permite el paso del agua y donde se produce la desgasificación. Estas crecen en el sentido de la gravedad.

Estalagmitas: son espeleotemas que se producen en el piso de la cueva producto del goteo de una estalactita. No presentan un agujero central y su crecimiento es contrario al sentido de la gravedad.

Columnas: ocurre a partir de la unión entre una estalactita y una estalagmita producto de un goteo constante.

Flowstones: son espeleotemas asociados al flujo del agua. Se caracterizan por presentar láminas sucesivas de cristales que crecen con su eje mayor perpendicular a la superficie.

Bioespeleotemas: son un subtipo de espeleotema cuya formación está controlada por procesos biológicos.

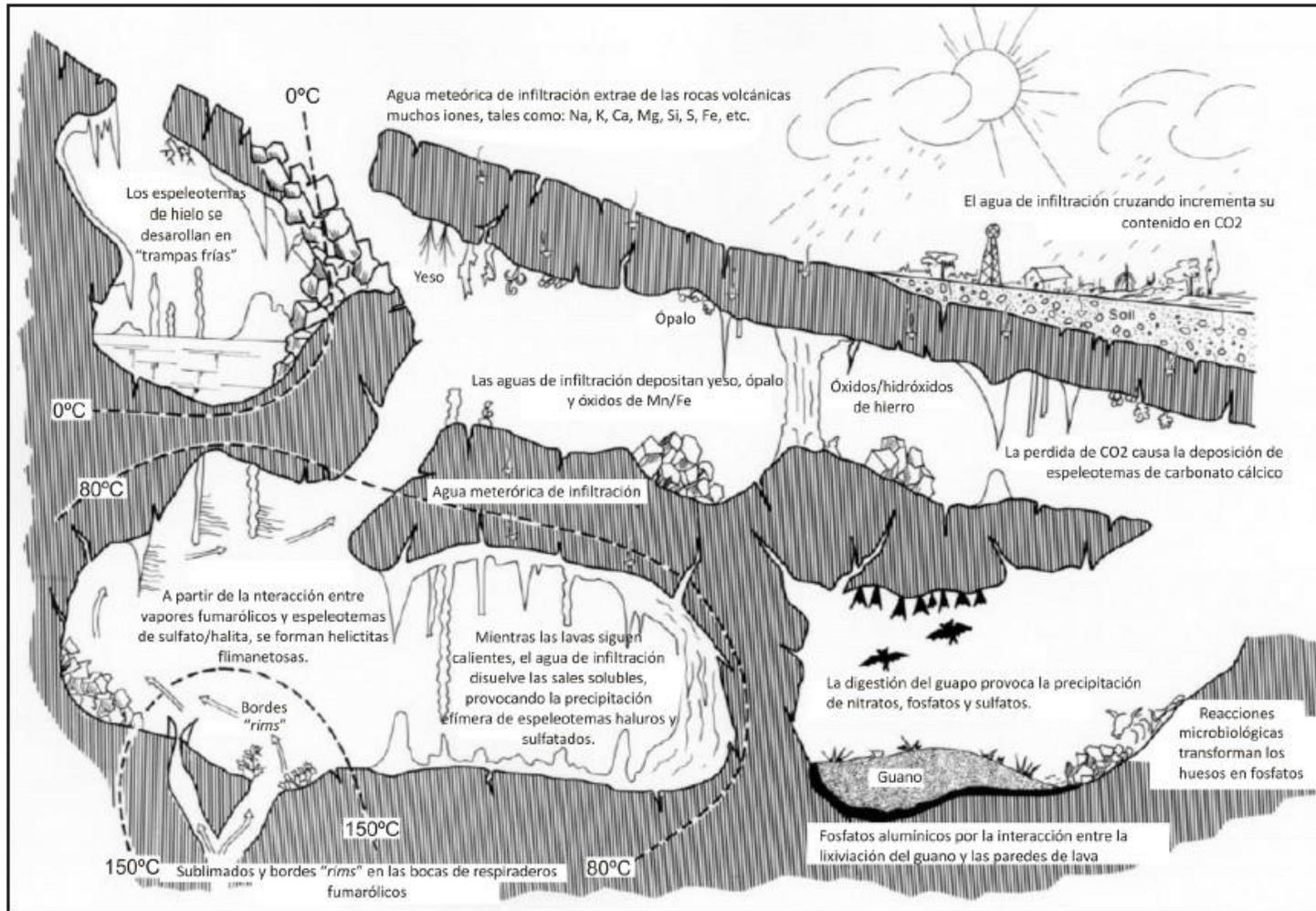


Figura 1. Esquema que explica los mecanismos mineralogénicos que propician la formación de espeleotemas en cuevas volcánicas (Forti, 2005; tomado de Daza, 2015)

1.3.4. Minerales en cuevas volcánicas

Un mineral de cueva (*cave mineral*) es un mineral secundario formado producto de una reacción fisicoquímica de un mineral primario proveniente de una roca madre o detrito (Hills y Forti, 1997). Para que sea considerado como mineral secundario debe primeramente ser un mineral aprobado oficialmente por la Comisión Internacional de Nuevos Minerales y de Nuevos Nombres de Minerales; también debe estar presente en la cueva en concentraciones mayores al 5%, además de que su origen debe ser exclusivamente secundario (Hills y Forti, 1997).

A continuación, se presentan las características principales de algunos minerales secundarios de interés para la tesis:

- Alofana y halloysita: composición, estructura y biomineralización

La alofana es un silicato de aluminio hidratado y amorfo ($\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{SiO}_2)_{1.3-2.0} \cdot 2.5-3.0\text{H}_2\text{O}$) con tamaño de arcilla que se puede formar por co-precipitación de geles amorfos o por la alteración de vidrios volcánicos y feldespatos (Parfitt, 2009). La alofana puede ser rica en silicio si la relación Al/Si es cercana a 1 y rica en Al si se encuentra alrededor de 2 (Parfitt, 2009). Se forma bajo condiciones neutras de pH (entre 5 y 7) y se asocia a otros aluminosilicatos tales como imogolita y halloysita (Jongmans et al., 1995 y Dahlgren et al., 2004 en: Lizcano et al., 2006).

Por su parte Ross y Kerr (1934) mostraron que la alofana era un material amorfo asociado con la halloysita. La halloysita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5 (\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ocurre como producto de la alteración avanzada del vidrio volcánico. Químicamente es similar a la caolinita y puede encontrarse hidratada o deshidratada. La halloysita precipita a partir de la alofana rica en silicio, en un período de miles de años, bajo condiciones húmedas (precipitaciones menores a 1500 mm/año) (Dahlgren y Walker, 1993).

Estas dos fases minerales pueden ser originalmente producto de la mineralización de bacterias, formándose en las superficies bacterianas a partir de la unión del anión SiO_4^{4-} con iones metálicos, aunque en muchos casos, varios autores no concuerdan en este aspecto (Daza, 2015). En el caso de la alofana, después de la muerte de las bacterias, la descomposición de las células puede dispersar los minerales microbiogénicos precipitados y por tanto mezclar la alofana biogénica con la abiogénica del entorno (Daza, 2015).

-Oxihidróxidos de hierro: composición, estructura y biomineralización

La ferrihidrita ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) es una fase mineral común dentro de los oxi-hidróxidos de hierro. Es una fase amorfa muy hidratada y generalmente se clasifica de acuerdo con el número de picos según el material analizado mediante DRX: “ferrihidrita de 2 líneas” para el material poco cristalino y “ferrihidrita 6 líneas” para el material mejor cristalizado. Además, puede existir la ferrihidrita silíceo natural, asociada a la ocurrencia de goethita. Así mismo, se puede formar en condiciones de pH neutro (Jambor & Dutrizac, 1998).

La mayoría del Fe que precipita es debido a las bacterias (75 %) (James y Ferris, 2004). Los microorganismos son reguladores importantes de la oxidación de Fe (II) bajo condiciones naturales de bajo pH, mientras que a pH neutro esto ocurre mucho más rápido que de forma inorgánica. Las especies de bacterias más abundantes asociadas a la oxidación del Fe son la *Gallionella ferruginea* y la *Leptothrix ochracea*, en concentraciones de 3 a 6 ppm, bajo pH de 6.9 a 7.2 (James & Ferris, 2004).

CAPÍTULO 2. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-GEOGRÁFICAS Y GEOLÓGICAS DEL ÁREA DE ESTUDIO

2.1. Situación geográfica

El área de estudio se localiza en las coordenadas 19° 35' 00" de latitud norte y 96° 59' 28" de longitud oeste, en el estado de Veracruz (Figura 2). Pertenece al municipio Rafael Lucio que colinda al norte con los municipios Tlacolulan y Jilotepec; al este con los municipios Jilotepec y Banderilla; al sur con los municipios Banderilla, Tlalnahuayocan y Acajete; mientras que al oeste con los municipios de Acajete y Tlacolulan. (INEGI, 2009).

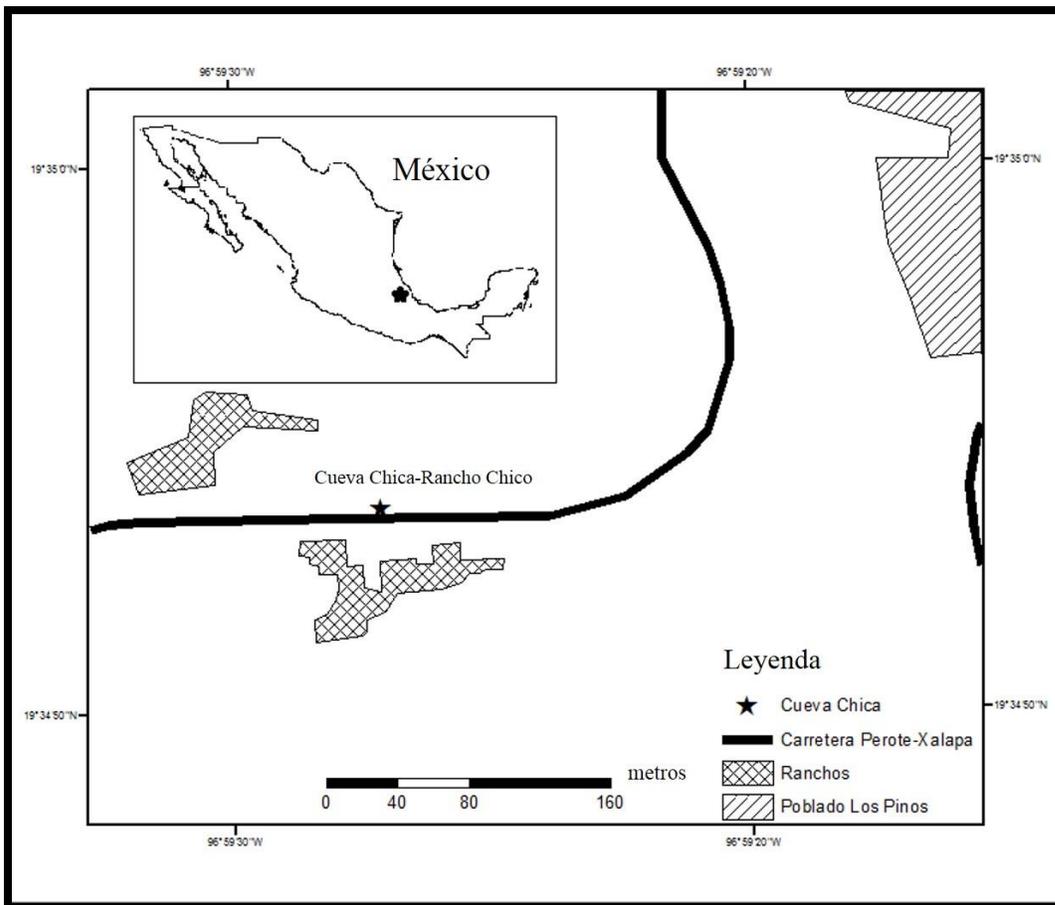


Figura 2. Mapa de ubicación de la zona de estudio

2.2. Relieve e hidrografía

El relieve de la zona de estudio es de tipo accidentado-quebrado, correspondiendo a una zona de transición entre el trópico húmedo y el altiplano (INEGI; 1991). El territorio pertenece a la provincia fisiográfica Eje Neovolcánico y a la subprovincia Lagos y Volcanes de Anáhuac

(INEGI, 2009). El sistema de topoformas corresponde al de sierra volcánica con estratovolcanes o estratovolcanes aislados (100%). La altitud promedio oscila entre los 1600 y los 1900 metros s.n.m.m. (INEGI, 2009).

En cuanto a la hidrografía, el municipio Rafael Lucio en su totalidad pertenece a la cuenca del río Jamapa de la región hidrológica Papaloapan (100%) (INEGI, 2009).

2.3. Clima, suelos y vegetación

El clima predominante es de tipo templado húmedo con lluvias todo el año. Las temperaturas oscilan entre 16 y 18° C, mientras que el rango de precipitación está entre los 1500-2000 milímetros al año (INEGI, 2009). Por su parte Tejeda-Martínez et al. (1989) describen para los conos de escoria lluvias orográficas con valores promedios anuales de 1800 milímetros.

Los suelos predominantes son los andosoles (76%) (INEGI, 2009) derivados de las cenizas volcánicas de los cuerpos volcánicos monogenéticos situados en el área. Dichos suelos son sueltos y esponjosos, de textura franca y de arenas con alto contenido de vidrio volcánico (andosoles vítricos). Así mismo presentan alta capacidad de intercambio catiónico en la superficie producto al alto contenido de materia orgánica. Los minerales alófanos les aportan gran potencial para retener la humedad, a pesar de que su permeabilidad es de media a alta. También presentan muy baja saturación de bases, así como bajas cantidades de Ca, Mg y K.

La vegetación que predomina, sustentada por el suelo de tipo andosol, es la de bosque mesófilo de montaña (entre los 1800 y 2000 m.s.n.m). Estos bosques son densos, con árboles entre 15 y 30 metros de altura y constituyen una mezcla de perennifolios y caducifolios. Resaltan, además, las plantas epífitas, como los líquenes, musgos, helechos, orquídeas y las bromelias. (Challenger, 1998).

2.4. Geología regional y del área de estudio

La zona de estudio se enmarca geológicamente a gran escala en la provincia tectonomagmática Faja Volcánica Transmexicana (FVTM). La FVTM se extiende del este en Veracruz (Golfo de México) al oeste en Puerto Vallarta (Océano Pacífico) (Mooser, 1972; Demant, 1978; Ferrari et al., 1999 *en*: Carrasco-Núñez et al., 2006). Está definida como un arco volcánico continental de aproximadamente 1000 kilómetros de largo y 20-150 kilómetros de ancho y constituida por alrededor de 8000 estructuras volcánicas entre estratovolcanes, calderas, campos monogenéticos y volcanes dispersos, así como algunos cuerpos intrusivos (Gómez-Tuena et al., 2005).

De carácter local, el área de estudio se enmarca en la región este de la FVTM (Figura 3), específicamente en el Campo Volcánico Monogenético Xalapa (XMVF, por sus siglas en inglés). Este campo volcánico lo constituyen alrededor de 59 conductos volcánicos (54 conos de escoria, 2 volcanes de escudo pequeños, 2 anillos de toba y 1 cono de toba) que cubren un área aproximada de 2400 km² (Rodríguez et al., 2010). El basamento pre-volcánico está compuesto por una secuencia plegada y fallada de calizas y lutitas del Cretácico (Yáñez y García, 1982). Por su parte el basamento volcánico del XMVF (por sus siglas en inglés) está representado por el flujo piroclástico “Ignimbrita El Castillo” (Morales, 2009 *en*: Rodríguez et al., 2010), así como por flujos masivos de lava andesítica y de depósitos de escombros piroclásticos asociados con las fuentes volcánicas del Plioceno tardío-Pleistoceno tardío (Rodríguez et al., 2010).

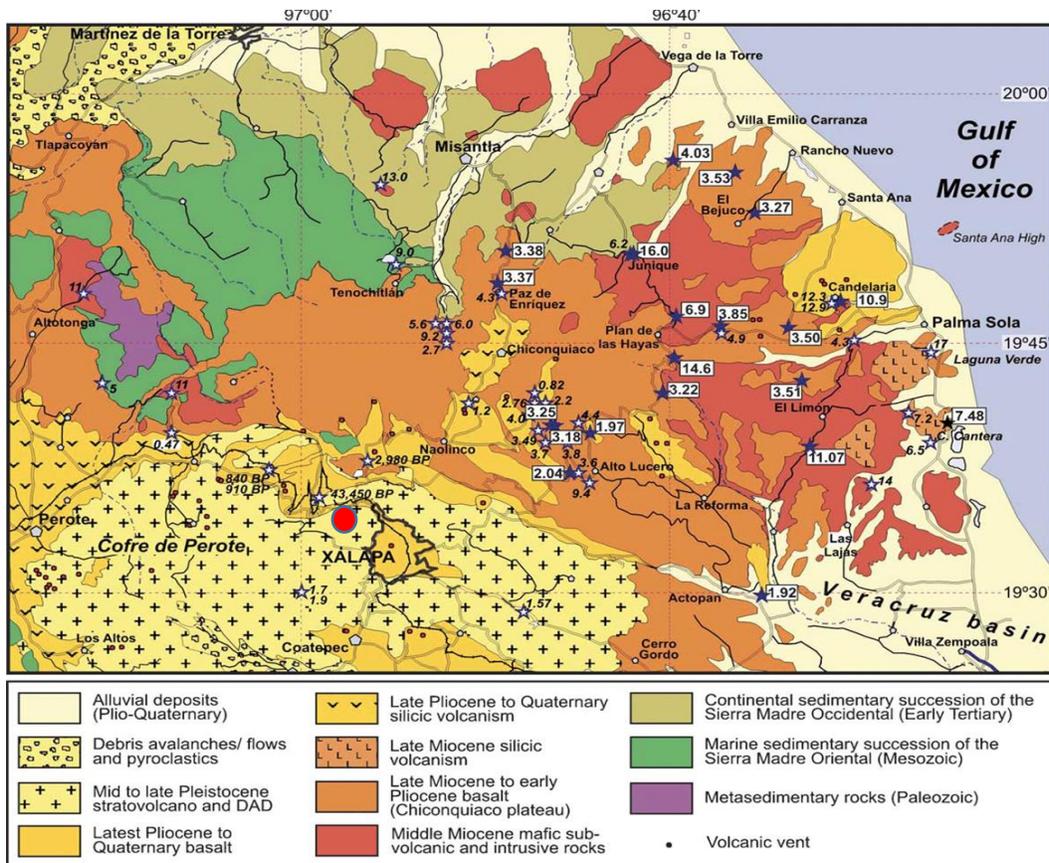


Figura 3. Mapa geológico del sector este de la Faja Volcánica Transmexicana (Tomado de Ferrari, 2005) (Punto rojo en el mapa corresponde al área de estudio)

El cono de escoria “Cerro la Joya” originó los flujos de lava más viejos del Pleistoceno tardío (42 000 años A.P según edades determinadas mediante radiocarbono por Siebert y Carrasco-Núñez, 2002) dentro del *cluster* volcánico La Joya-Lajas (JLVC) (Rodríguez et al., 2010), los cuales originaron el tubo de lava objeto de estudio. Este campo de flujos cubre un área aproximada de 20 km² y se extiende alrededor de 14 km desde “Cerro la Joya” (Siebert y Carrasco-Núñez, 2002).

La lava que lo forma es de tipo *pahoehoe* y su composición olivino-basáltica en su mayoría (Siebert y Carrasco-Núñez, 2002). Además del basalto-olivino, otras rocas representativas son la andesita basáltica con fenocristales de plagioclasa, piroxeno y olivino en menor medida y la andesita con fenocristales de plagioclasa y piroxeno (Rodríguez et al., 2010).

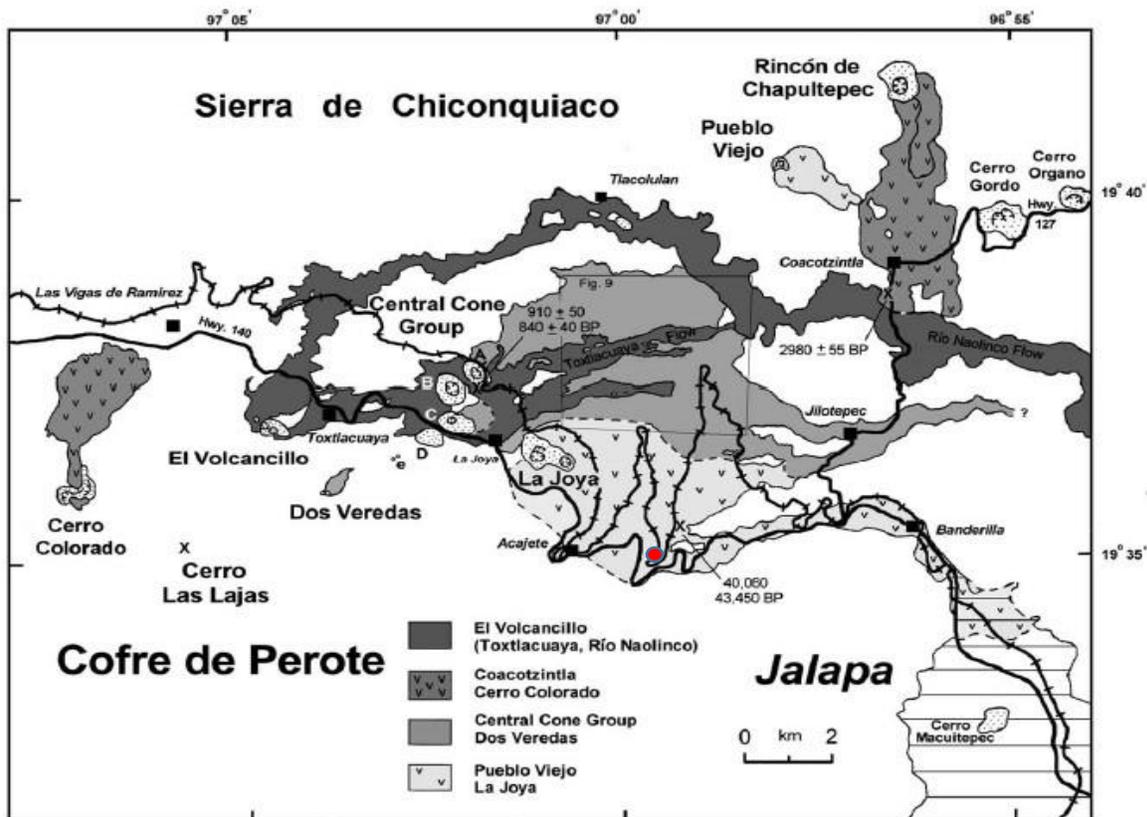


Figura 4. Mapa de distribución de los conos de escoria asociados al Campo Volcánico Cofre de Perote según Siebert y Carrasco-Núñez (2002) (Toxtlacuaya: traquibasalto-traquiandesita basáltica; Río Naolinco: basalto; Cerro Colorado: basalto; Dos Veredas: basalto-traquibasalto; La Joya: andesita basáltica) (Punto rojo indica la zona de estudio)

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

La metodología empleada comprende cuatro etapas principales (Figura 5). Una primera etapa preparatoria de recopilación bibliográfica, seguida de la etapa de trabajo de campo que incluyó la recolección de muestras de espeleotemas, el muestreo de aguas para los análisis fisicoquímicos in situ y de laboratorio. Posteriormente devino la etapa de trabajo de laboratorio con la utilización de tres técnicas instrumentales (Difracción de Rayos X, Microscopía Óptica, Microscopía Electrónica de Barrido). La última etapa correspondió al procesamiento e interpretación de los resultados.

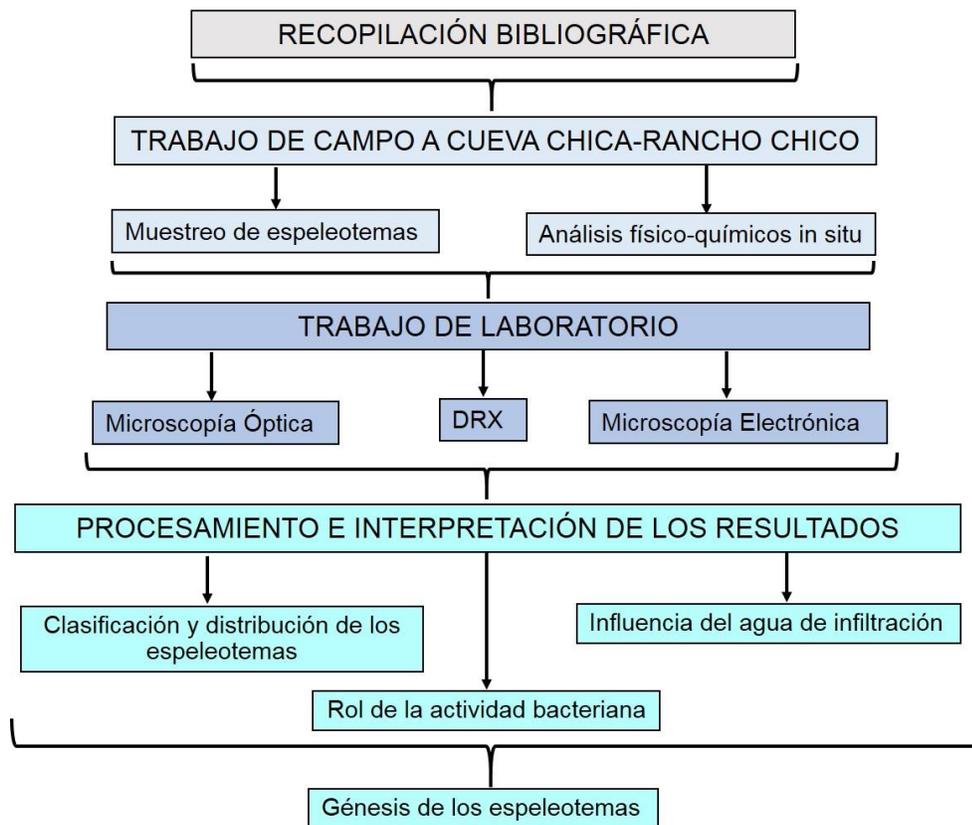


Figura 5. Diagrama de flujo que muestra la metodología empleada

3.1. Recopilación bibliográfica

La bibliografía consultada incluyó artículos, libros y tesis que contribuyeron a la confección de los antecedentes del tema, así como a la síntesis de los aspectos físico-geográficos y geológicos del área de estudio. Dentro de los trabajos más importantes se incluyen los de Siebert y Carrasco-Núñez, (2002) y Rodríguez et al., (2010) para el entendimiento de la geología del área de estudio, así como los trabajos de Forti (2001; 2005); Onac y Forti (2011) y Daza y Bustillo

(2014) en la explicación de los procesos de formación de espeleotemas en cuevas volcánicas, además de las publicaciones realizadas en México por Gassós y Espinasa-Pereña (2006) y López-Martínez et al. (2016).

3.2. Trabajo de campo

Se realizaron 3 campañas de campo en Cueva Chica-Rancho Chico. En la primera se hizo un reconocimiento y exploración de la cueva. También se marcó la topografía en el mapa y se realizó una evaluación de la distribución de los tipos de espeleotemas encontrados. En la segunda campaña se tomaron nuevas medidas para completar la topografía de la cueva y se recolectaron 8 muestras de los diferentes tipos de espeleotemas (estalactitas, estalagmitas, estalagmitas botroidales y *flowstones*) (Figura 6a). En la tercera salida al campo se llevaron a cabo los análisis fisicoquímicos en aguas aprovechando una infiltración moderada hacia la cueva en el período de lluvias (Figura 6b).



Figura 6. A- Muestreo de espeleotemas. B- Muestreo de agua y análisis fisicoquímicos *in situ*

3.2.1. Análisis fisicoquímicos

Para la realización de los análisis fisicoquímicos *in situ*, previamente fue necesario calibrar los equipos de medición en el laboratorio. Se tomaron dos mediciones de cada parámetro para cuatro muestras diferentes de agua de goteo y del piso del tubo de lava. Los análisis incluyeron medición de pH, temperatura y conductividad eléctrica con la utilización de un potenciómetro,

además de potencial redox (ORP) a partir de un electrodo sensor. También se midieron parámetros atmosféricos tanto superficiales como en el interior de la cueva que incluyeron CO₂, temperatura y humedad relativa, utilizando un equipo sensor de CO₂. Las muestras de agua se filtraron in situ mediante membranas de 0.45 μm y se transportaron y conservaron a 4 °C para el análisis de cationes mayoritarios como Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺ y de aniones mayoritarios como F⁻, HCO₃⁻, Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, Br⁻, PO₄³⁻ y SO₄²⁻ mediante cromatografía de iones con detección conductimétrica. Estos análisis se realizaron en el Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía del Instituto de Geología, UNAM.

3.3. Trabajo de laboratorio

Los análisis de laboratorio realizados incluyeron análisis mineralógicos mediante Difracción de Rayos X, análisis petrográfico por Microscopía Óptica de láminas delgadas, análisis de imágenes SEM y semicuantitativos mediante EDS por Microscopía Electrónica de Barrido.

3.3.1. Difracción de Rayos X (DRX)

Los análisis de DRX estuvieron a cargo del laboratorio de Difracción de Rayos X perteneciente al LANGEM, ubicado en el Instituto de Geología de la UNAM. Los difractogramas se obtuvieron mediante un difractómetro EMPYREAN equipado con filtro de hierro, tubo de cobalto de foco fino y detector PIXcel3D. Las muestras se molturaron y homogeneizaron utilizando un mortero de ágata y se midieron con la utilización de un portamuestras de aluminio de doble carga. La medición se realizó en el intervalo angular 2θ de 4° a 80° con un “*step scan*” de 0.003° (2 Theta) y un tiempo de integración de 40s por paso. La identificación se realizó utilizando el software *HighScore (PANalytical)* y las bases de datos ICSD (*Inorganic Crystal Structure database*) y ICDD (*International Center for Diffraction Data*). La cuantificación se realizó mediante el método de RIR (*Reference Intensity Ratio*).

3.3.2. Microscopía Óptica

Se obtuvieron un total de 11 secciones delgadas. Primeramente, se secaron las muestras en una estufa durante 48 horas a 40°C para eliminar la humedad. Posteriormente, en el Taller de Laminación de Materiales no Consolidados del IGL, se impregnaron las muestras para su consolidación en una mezcla de resina epóxica de poliéster (70%), monómero de estireno (20%), acetona (10%), 40 gotas de catalizador K-2000 y 20 gotas de promotor NVC-3. El proceso continuó en el Taller de Ciencias de la Tierra de la Facultad de Ciencias de la UNAM, donde se

desbastaron las láminas hasta lograr el espesor de 30 micras requerido. Para la descripción petrográfica se empleó un microscopio de luz transmitida marca Olympus modelo BX 60 del laboratorio de Petrografía “Francisco Fábregas” del Instituto de Geología, permitiendo la caracterización de las fases minerales y amorfas presentes.

3.3.3. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Energía Dispersiva (EDS)

Los análisis fueron realizados por la Doctora Raquel Daza como parte de su investigación postdoctoral. Para su preparación, las muestras se secaron previamente y se metalizaron en oro para aumentar su conductividad eléctrica, utilizando un metalizador Quorum, modelo 15OR ES, bajo condiciones de 20 Micro Angstroms durante 2 minutos. Se obtuvieron imágenes mediante MEB utilizando un equipo JEOL 6300 en modo de alto vacío en un rango de 5-15 keV. El análisis semicuantitativo se realizó mediante un Espectrómetro de Dispersión de Rayos X (EDS) marca Bruker XFlash 4010, con un voltaje de 20 keV y un diámetro del haz de aproximadamente 1 μm .

3.4. Procesamiento e interpretación de los resultados obtenidos

En esta etapa se realizó el trabajo de gabinete para el procesamiento de la información obtenida en las etapas previas. Además de la interpretación de los resultados obtenidos en los análisis de laboratorio y realizados en campo, se editaron las figuras, tablas, diagramas de flujo, diagrama Piper para la clasificación química del agua, además de anexos y la topografía de la cueva. Para ello se utilizaron las herramientas *Power Point* y *Excel* del software *Microsoft Office*. De igual manera se utilizó la herramienta *Grapher* 10, para la obtención de difractogramas “limpios” con el objetivo de lograr un mejor entendimiento de las fases minerales presentes.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos a partir de las campañas de campo realizadas, las diferentes técnicas y métodos empleados, así como de los análisis fisicoquímicos y de iones llevados a cabo in situ y en el laboratorio respectivamente.

4.1. Descripción del tubo de lava

Cueva Chica-Rancho Chico se originó producto de los flujos de lavas tipo *pahoehoe* de composición olivino-basáltica, provenientes del cono de escoria “Cerro la Joya” datados por Siebert y Carrasco-Núñez (2002) para el Pleistoceno tardío (alrededor de 42 000 años A.P.).

La cueva se caracteriza por una morfología simple. Su extensión es alrededor de 400 metros, incluyendo todas sus ramificaciones. Consta de un tubo principal y de una ramificación principal en un nivel superior, a 4 metros de desnivel aproximadamente (Figura 7). La entrada a la cueva tiene lugar en uno de los conductos que forman la ramificación.

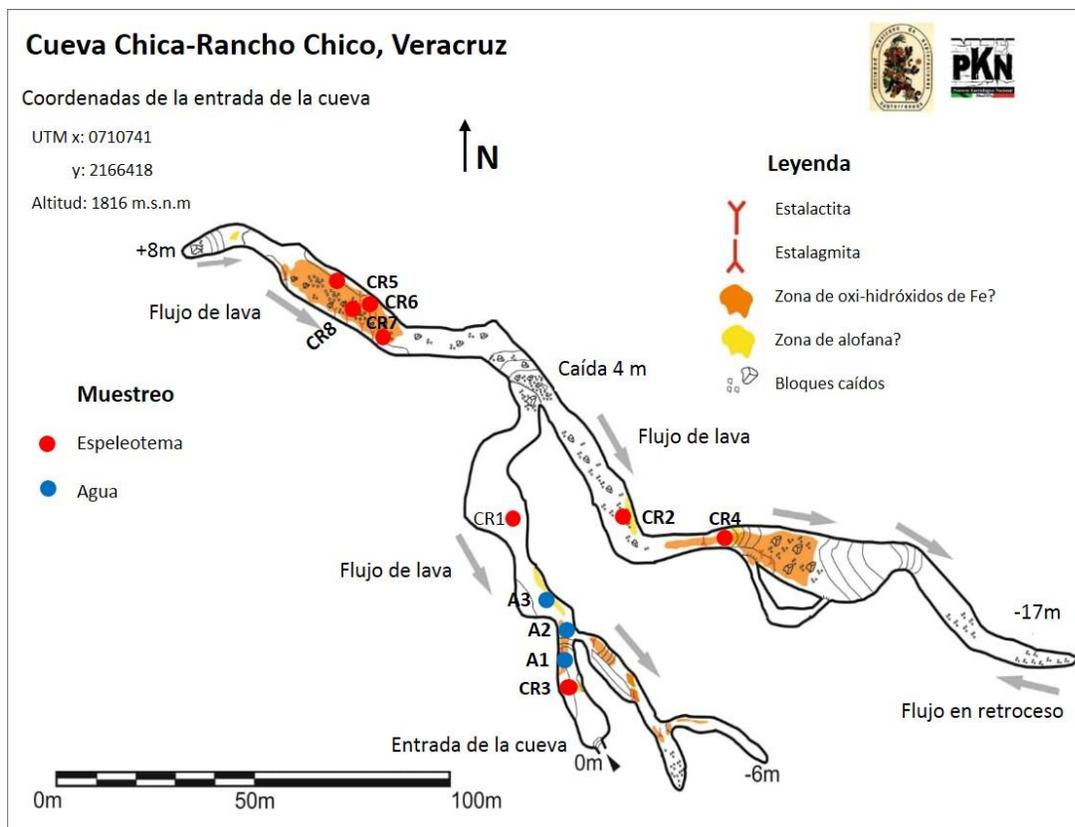


Figura 7. Topografía de Cueva Chica-Rancho Chico (Topografía de Espinasa-Pereña; modificado de Hugo Salgado y el autor, 2019 y 2020 respectivamente)

En toda la cueva se observa la ocurrencia de dos tipos de flujos de lavas: 1- “*aa*” (tipo de lava áspera, irregular y espinosa) casi ausente, (Figura 8a); 2- *pahoehoe* (tipo de lava ondulada, llena de cavernas) (Figura 8b), el cual predomina. En ocasiones estos flujos se mezclan produciendo formas de coliflor dentro de la cueva (Figura 8a). Los flujos que conforman el tubo principal tienen dirección noroeste-sureste, mientras que los que formaron la ramificación, una dirección perpendicular a la del tubo principal. En la ramificación se observan al menos 4 flujos y es significativo la presencia de lo que fue probablemente un lago de lava (Figura 8c), evidenciado por el tipo de lava *pahoehoe*.



Figura 8. Características generales de la cueva: A-Lava tipo “*aa*” superpuesta a una de tipo *pahoehoe* (forma de coliflor). B-Lava tipo *pahoehoe*. C- Vestigios de un lago de lava. D- Bloques colapsados de las paredes y el techo

El tubo principal presenta una pendiente muy pronunciada (+8 a -17 metros) que favoreció presuntamente el drenaje de la lava y la posterior formación y preservación de la cueva. También son abundantes las estructuras colapsadas de las paredes y el techo (Figura 8d), con bloques que pueden alcanzar varios metros de largo. La cueva se encuentra sellada al final del tubo principal lo que, junto a las estructuras colapsadas, pudo condicionar la ocurrencia de un flujo en retroceso o *backflow* (tipo pahoehoe). Estos flujos en retroceso tienen lugar cuando la cantidad de lava que fluye aumenta repentinamente o se bloquea por una ruptura repentina dentro del tubo lo que ocasiona que retroceda y se enfríe llenando niveles superiores o laterales previamente solidificados.

Las estructuras primarias no son representativas y se distinguen con mayor frecuencia en la ramificación, aunque también son visibles en el tubo principal. Las más abundantes son las piroestalactitas (Figura 9a), las líneas de flujo (Figura 9b) y las repisas (9c), mas son escasos los *leeves* (Figura 9d) y *lava balls* (9e).



Figura 9. Representación de las estructuras primarias encontradas en la cueva: A- Piroestalactitas. B- Líneas de flujo. C- Repisas/estantes. D- *Leeves*. E- *Lava balls*.

4.1.1. Distribución y clasificación de los espeleotemas

Los espeleotemas son muy abundantes y presentan grandes espesores (Figura 10). Su distribución es irregular y se ve favorecida en las zonas donde ocurre mayor infiltración de agua, con mayor incidencia en el tubo principal y a la entrada de la cueva en la ramificación. De acuerdo con su morfología, se clasificaron en 5 tipos principales: estalactitas, estalagmitas, columnas, recubrimientos o *flowstones* y un subgrupo de estalagmita botroidal. De manera general presentan coloraciones amarillentas, anaranjadas y rojizas, llegando algunos a ser de color negro. La clasificación particular de cada muestra de acuerdo con el tipo de espeleotema se presenta en la tabla 1.

Tabla 1. Tipos de espeleotemas encontrados en el tubo de lava

Muestras	Tipos de espeleotemas
CR1	Costra
CR2	Flowstone
CR3	Estalactita
CR4	Costra
CR5	Estalactita
CR6	Estalactita
CR7	Estalagmita botroidal
CR8	Estalactita
CR9	Estalactita
CR10	Estalactita
CR11	Estalactita

Las estalactitas (Figura 10a) son de coloración anaranjada, rojiza y negra. Presentan formas cilíndricas u cónicas y tamaños de 2 a 10 centímetros de diámetro y hasta 20 centímetros de largo. Estas pueden distribuirse de forma individual o en grupos de varias unidades. Presentan buen goteo a partir de las fracturas o agrietamiento de la roca volcánica en el techo. Por su parte, las estalagmitas (Figura 10b) tienen formas cónicas, coloraciones rojizas predominantemente y mayores dimensiones que las estalactitas (de 30 centímetros a 1.10 metros de diámetro y de 20 centímetros a 1.20 metros de alto aproximadamente). Las columnas son apenas visibles y alcanzan espesores 1.20 metros de alto aproximadamente en la ramificación principal donde el techo de la cueva presenta menor espesor (Figura 10c).

Los *flowstones* (Figura 10d) se distribuyen mayormente cubriendo las paredes en el tubo principal y son de coloración amarillenta a ocre, pudiendo llegar a ser completamente rojizos. Varían su tamaño de algunos centímetros (10 centímetros) a metros de extensión (3 metros).

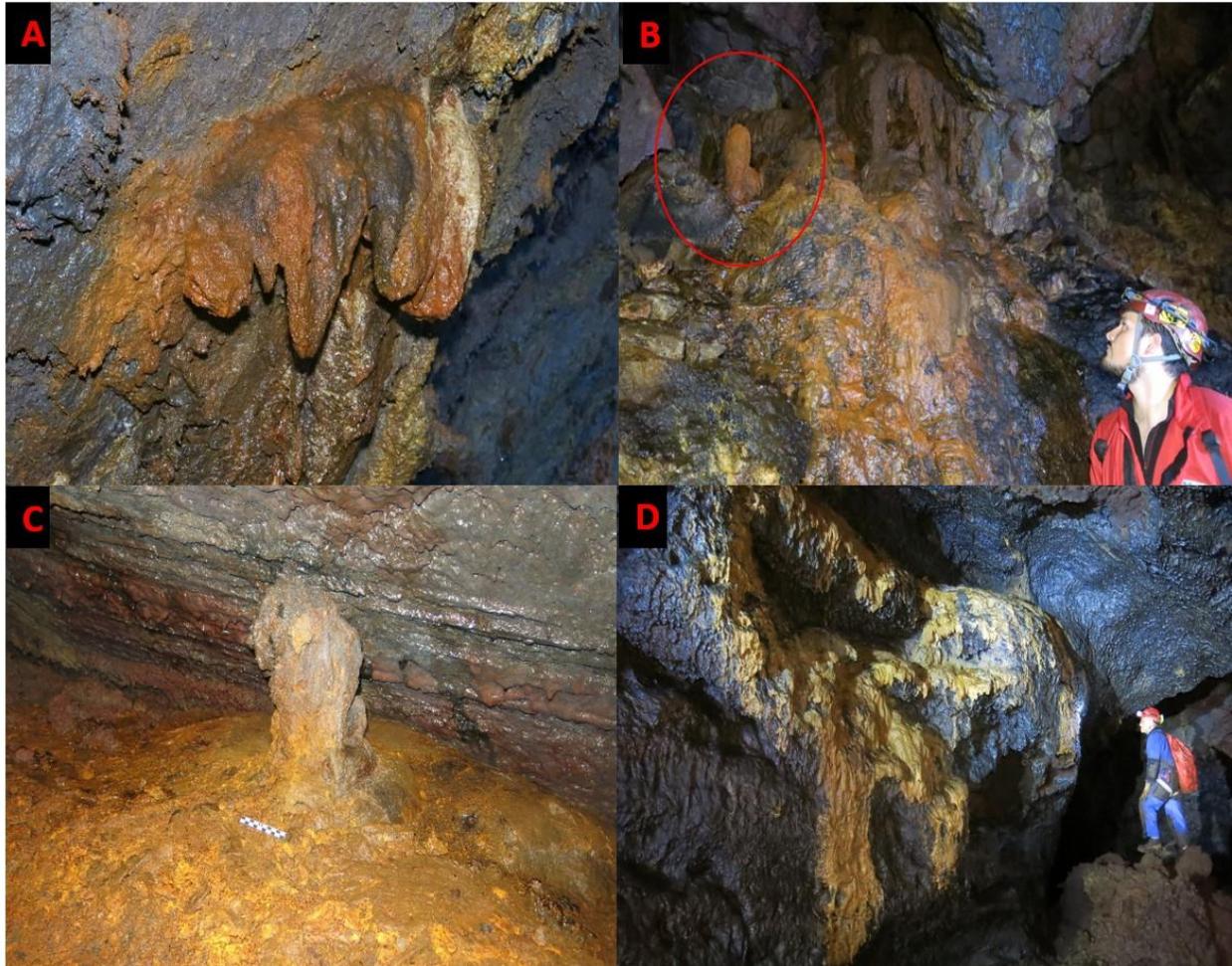


Figura 10. Espeleotemas de Cueva Chica-Rancho Chico. A- Estalactita. B- Estalagmita. C- Columna. D- Recubrimiento en la pared de la cueva

Las estalagmitas botroidales (Figura 11) se encuentran en el tubo principal. Estos presentan formas reniformes, un tanto alargadas, semejantes a riñones. El color es naranja y rojo y algunas llegan a ser de color negro. Tienen diámetros de 20 centímetros a 1 metro y de 30 centímetros a 1.30 metros de alto aproximadamente.



Figura 11. Estalagmitas con morfologías reniformes/botroidales

4.2. Difracción de Rayos X

Los resultados obtenidos indican que los espeleotemas de oxi-hidróxidos de hierro y aluminosilicatos presentan fases pobremente cristalinas. Se pueden distinguir dos fases amorfas principales: ferrihidrita y alofana, la halloysita como fase poco cristalina del grupo de las arcillas, además de fases cristalinas como goethita, plagioclasa y piroxeno.

La composición de las estalactitas varía entre ferrihidrita y alofana. Las muestras CR5 (Figura 12), CR6 (Anexo 1) y CR8 (Anexo 2) son estalactitas cuya composición es ferrihidrita. En los difractogramas son visibles bandas que se ensanchan entre 35° y 63° (2θ) con picos característicos de intensidad baja con valores de espaciamiento d que corresponden a 2.52 \AA y 1.52 \AA respectivamente, además de 1.92 \AA (47°) y 1.71 \AA (54°). También es visible un pico de halloysita. Estas muestras clasifican como ferrihidrita de 6 líneas (Jambor y Dutrizac, 1998) y (Daza, 2015).

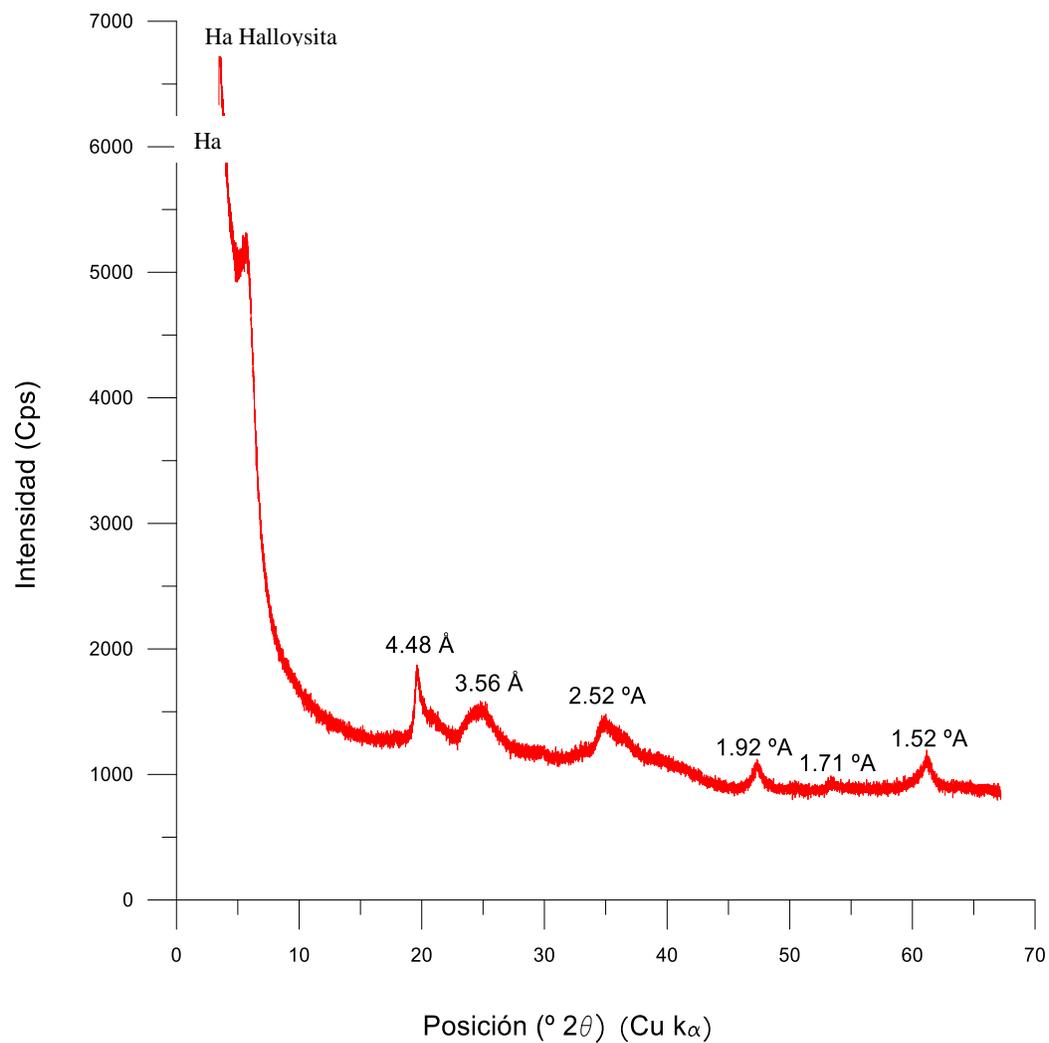


Figura 12. Difractograma de la muestra CR5 correspondiente a ferrihidrita de 6 líneas

Por su parte las muestras CR9 (Anexo 5), CR10 (Anexo 6) y CR11 (Figura 13) son estalactitas cuya composición mayoritaria es alofana, pudiendo transicionar a una fase mineral más avanzada como la halloysita. En la muestra CR11(Figura 13) son visibles dos bandas centradas aproximadamente en 30° y 45° (2θ) con picos característicos de espaciamiento d que corresponden a 3.48 \AA y 2.23 \AA respectivamente semejante a la alofana descrita por Baldermann et al., 2020 (Figura 14).

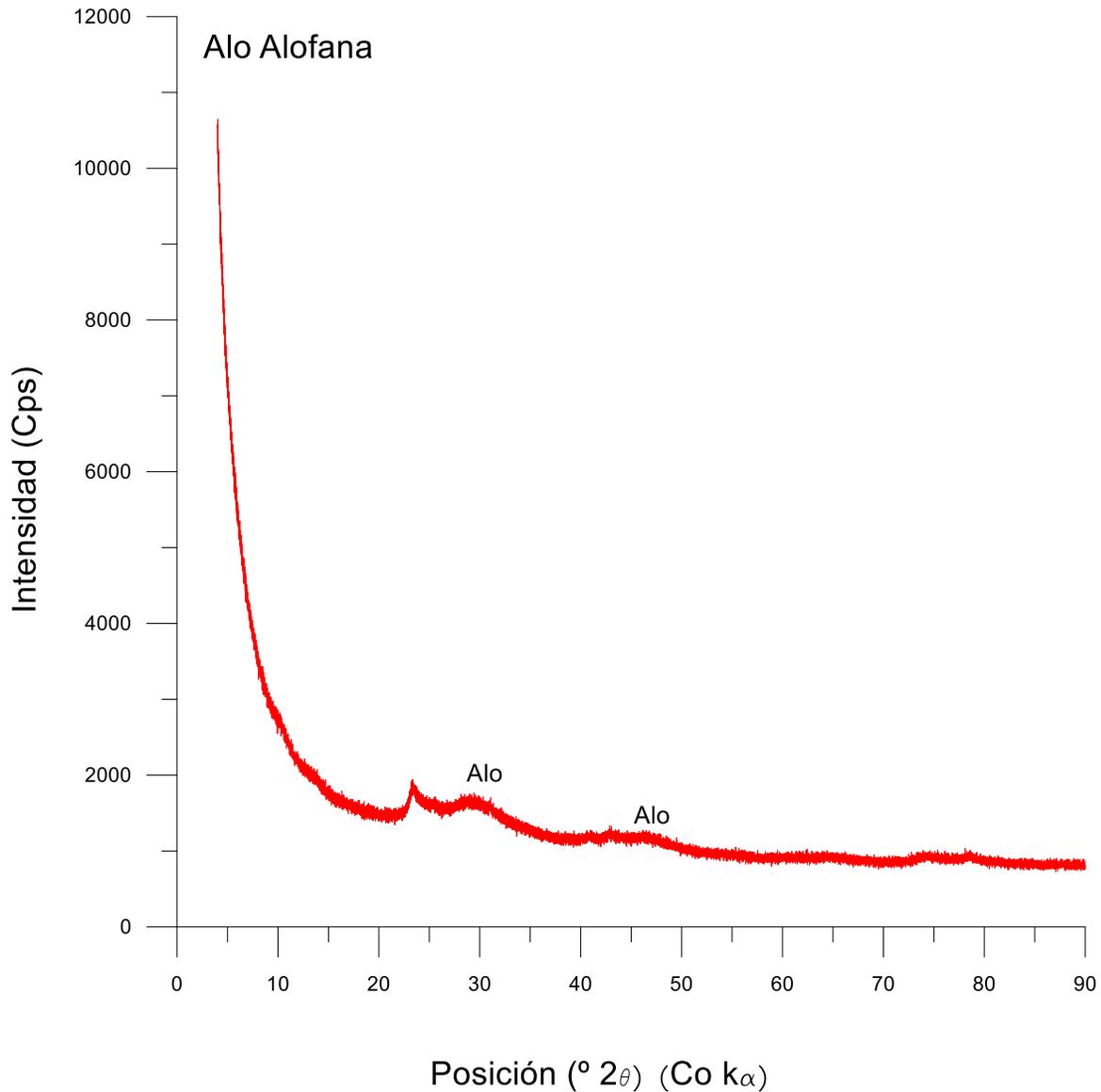


Figura 13. Difractograma de la muestra CR11 correspondiente a alofana

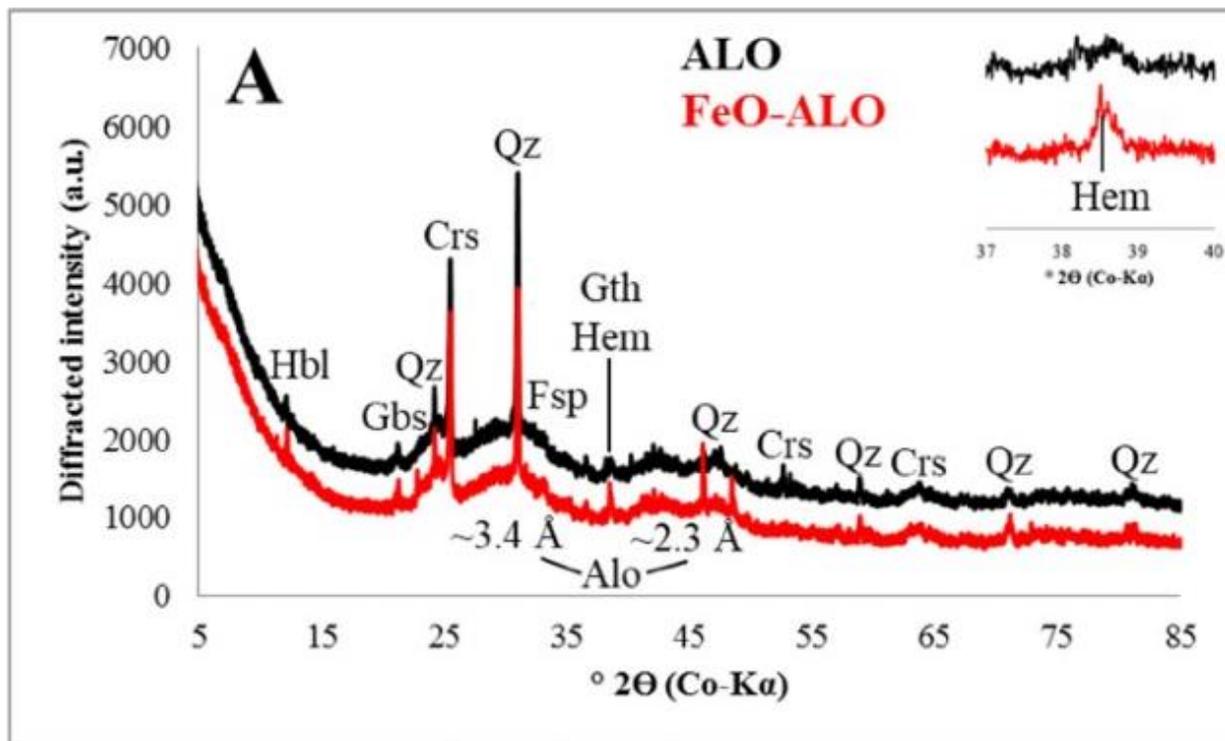


Figura 14. Difractograma correspondiente a alofana natural (ALO) (línea negra) y modificada FeO-ALO (línea roja) según Baldermann et al., 2020

Para la muestra CR7 (Figura 15) correspondiente a una estalagmita botroidal, se tiene un difractograma con picos débiles con valores de espaciamiento d (2θ) de 2.59 Å (41°), 2.25 Å (47°), 1.92 Å (56°), 1.71 Å (63°) y 1.50 Å (73°), además de un pico para goethita en 4.2 Å (25°) característicos de la ferrihidrita natural silíceas reportada por Jambor y Dutrizac (1998).

En los difractogramas de las muestras CR3 (estalactita) (Figura 16), CR2 (*flowstone*) (Anexo 3) y CR1 (costra) (Anexo 4) se identificó la halloysita como fase poco cristalina predominante, así como alofana y plagioclasa intermedia. Los patrones de difracción muestran picos pobres, con valores de espaciamiento d iguales a 10 Å (10°) y 4.4 Å (20°) correspondientes a halloysita hidratada (pobremente cristalina). También destacan dos bandas entre 15°-35° (2θ) y 35°-45° (2θ) (Wada, 1989), con picos en 25° (3.35 Å) y 36° (2.54 Å) respectivamente que pudieran corresponder a alofana. Se identificó la andesina como fase más cristalina con picos entre 23°-24° (2θ) y 28° (2θ).

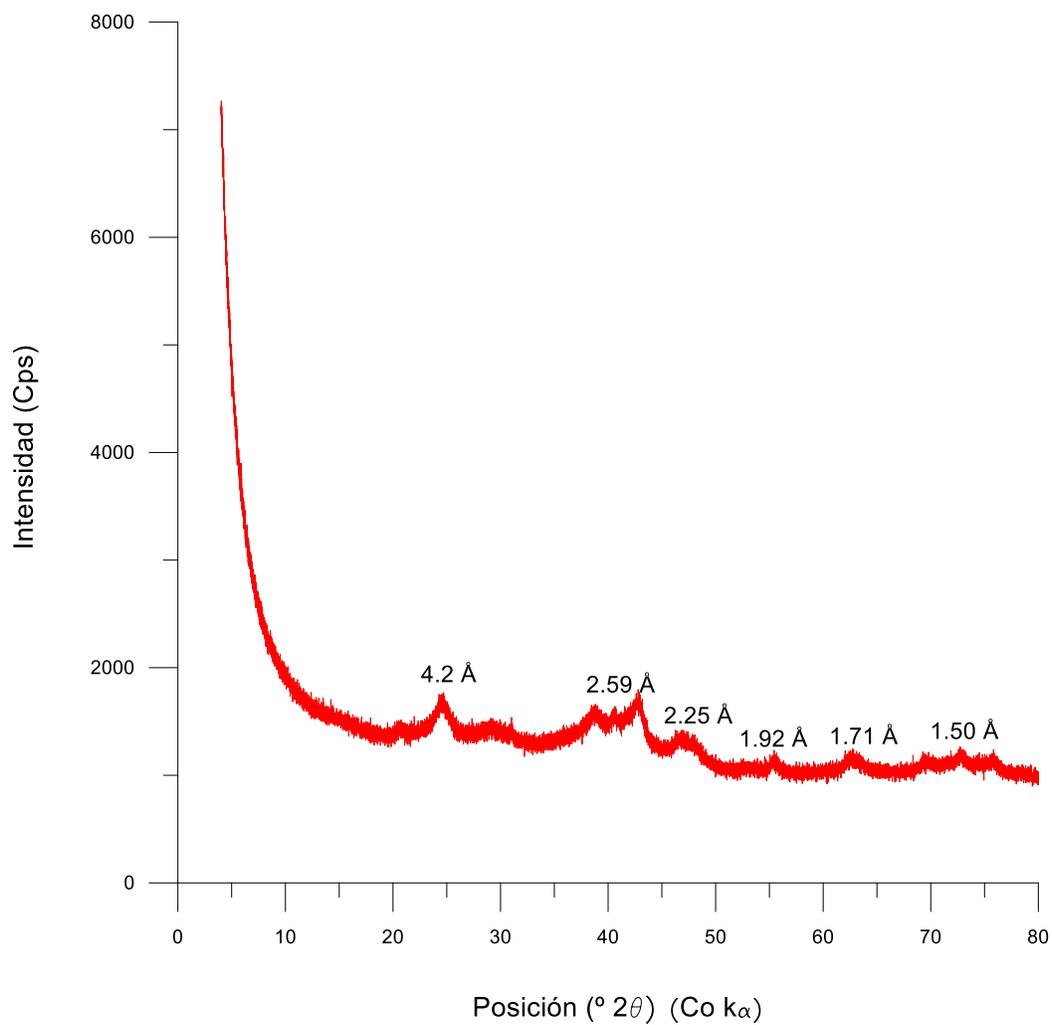


Figura 15. Difractograma de la muestra CR7 correspondiente a ferrihidrita natural sílicea con un pico para goethita en 4.2 Å

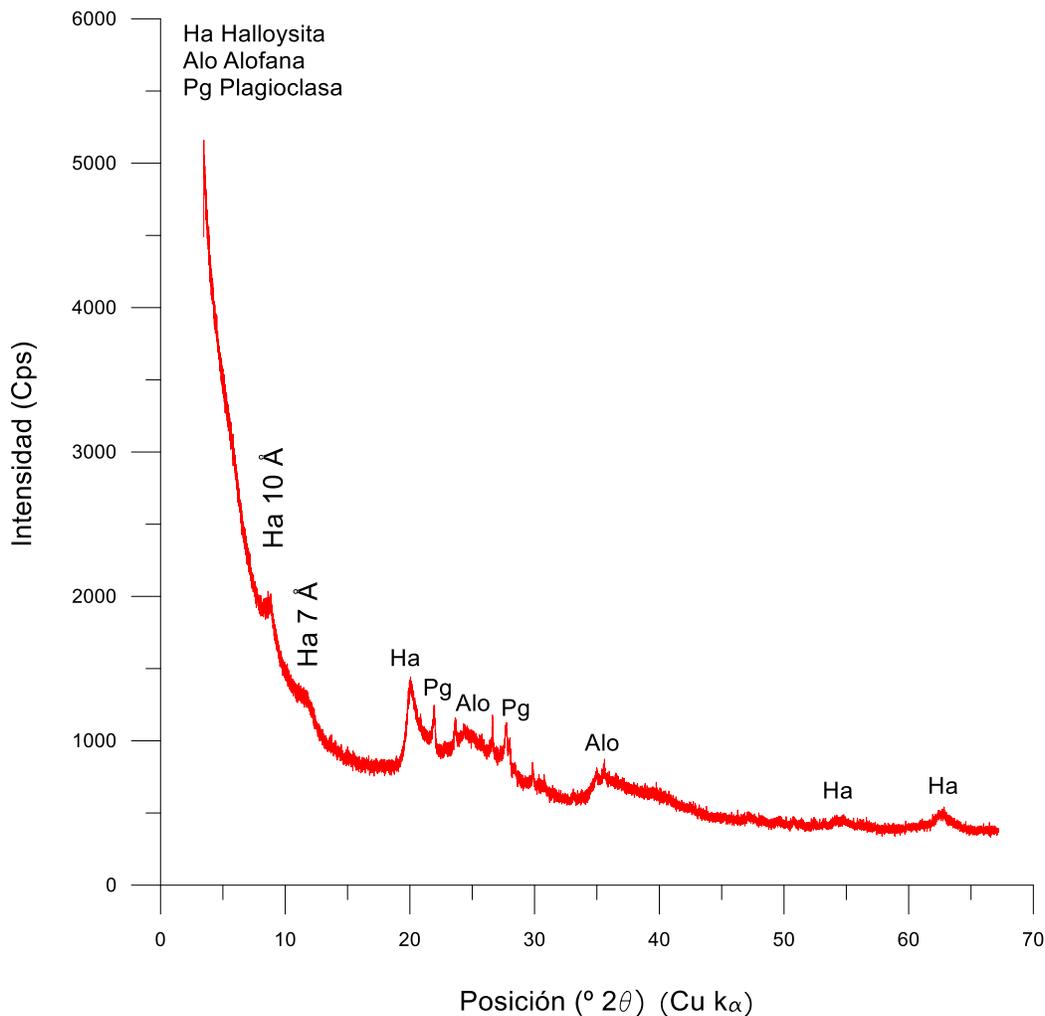


Figura 16. Difractograma de la muestra CR3 correspondiente a halloysita, alofana y plagioclasa de composición intermedia

La muestra CR4 (costra/roca volcánica) (Figura 17) presenta la mejor cristalinidad entre las muestras analizadas a razón de que pertenece en su mayoría al basalto que compone la lava. La composición mineral de la muestra se distribuye de la siguiente forma: plagioclasa de composición intermedia (82%); piroxeno tipo augita (13%); ferrihidrita (~5%). La ferrihidrita muestra picos característicos con valores de espaciamento d correspondientes a 2.5 Å (42°), 1.98 Å (53°-54° 2θ), 1.7 Å (63°-64° 2θ), 1.5 Å (73°-74° 2θ) y 1.48 Å (74° 2θ). También es notable en el difractograma un pequeño pico en 2.01 Å, reportado por Jambor y Dutrizac para la ferrihidrita como visible, sólo cuando se muestran los picos equivalentes a 2.5 Å, 1.7 Å y 1.5 Å, como es el caso, además de un pequeño pico para halloysita.

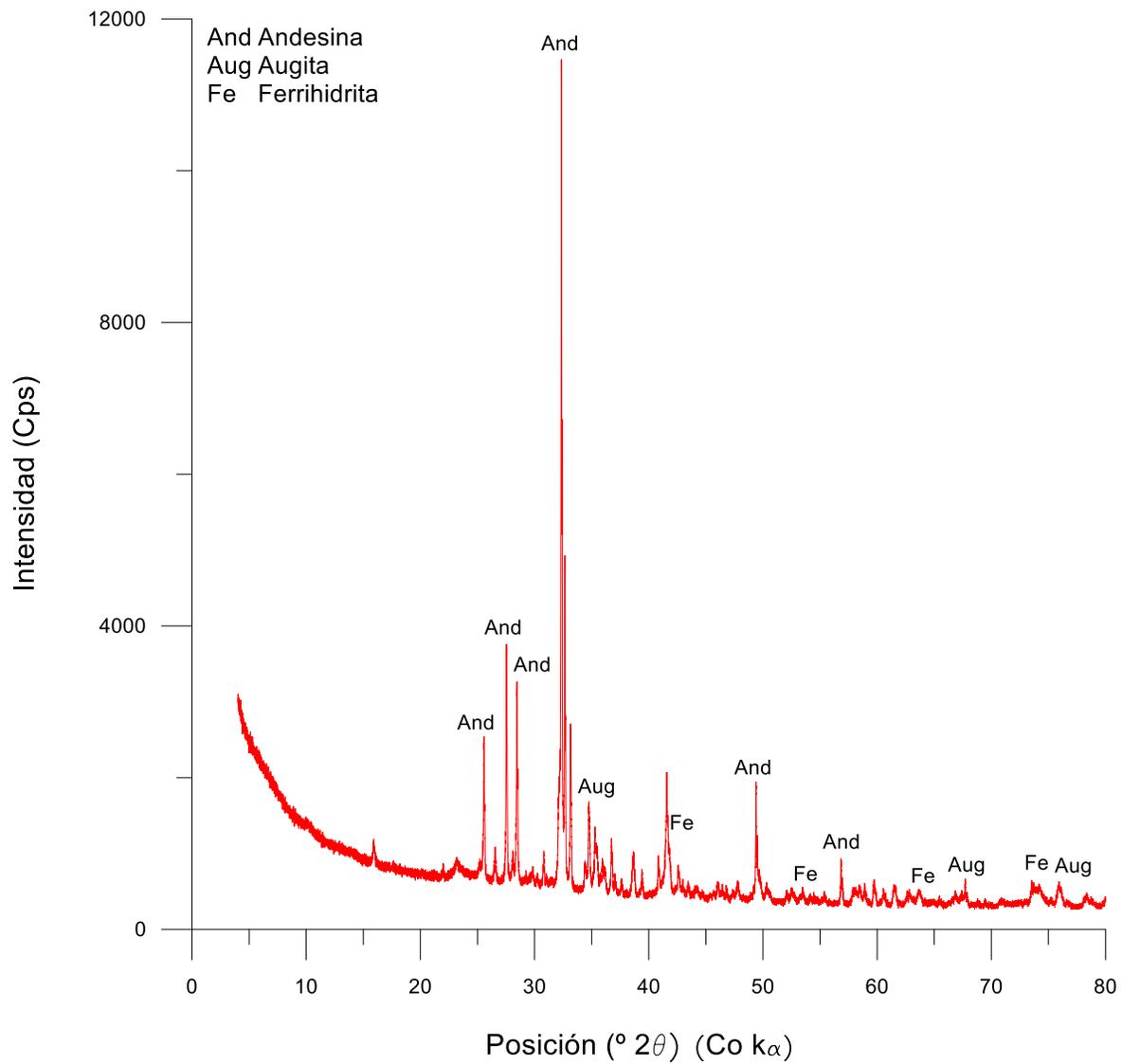


Figura 17. Difractograma de la muestra CR4 que muestra dos fases cristalinas correspondientes a andesina, augita, una fase amorfa para la ferrihidrita y un pequeño pico para halloysita (Ha).

4.3. Análisis petrográfico

Se analizaron 7 láminas delgadas en total representativas de los espeleotemas y de la roca volcánica que compone la lava. Para las muestras de roca volcánica, se describió la textura, así como las fases minerales presentes. En el caso de las muestras de mineralización secundaria (oxihidróxidos de hierro y aluminosilicatos), la descripción estuvo dirigida a las clases texturales presentes. A continuación, se hace una descripción de estas.

Muestra CR2-1

Observaciones macroscópicas

Corresponde a una muestra de flowstone que se presenta en fragmentos deleznales de color ocre laminados y fragmentos de color gris oscuro de roca volcánica con oquedades.

Observaciones microscópicas

-Descripción textural

La roca presenta una textura microporfírica (Figura 18). Está conformada por cristales pequeños (microlitos) de plagioclasa de forma euhédrica que, en algunos casos, encierran minerales máficos como fenocristales anhédricos de olivino con fracturas irregulares. Hay presencia, además, de escasos óxidos de hierro. La matriz se compone de plagioclasas finas y vidrio.

-Descripción de las fases minerales

Plagioclasa: Sin polarizador se presenta en cristales incoloros con clivaje visible, aunque escaso, además de un bajo relieve. Con polarizador los cristales presentan color de interferencia gris-blanco de primer orden, baja birrefringencia; además presentan maclas polisintéticas. La composición promedio calculada corresponde a andesina (An_{30-50}).

Olivino: Sin polarizador es incoloro, presenta relieve moderado. Con polarizador presenta colores de interferencia bajo-medios de segundo orden, alta birrefringencia; no pleocroico, extinción paralela, figura de interferencia biáxica positiva.

Óxidos de hierro: algunas fases son euhedrales; son opacos con polarizador.

-Clasificación

Con base en las fases minerales reconocidas y en los aspectos texturales presentes, la roca clasifica como basalto olivínico.

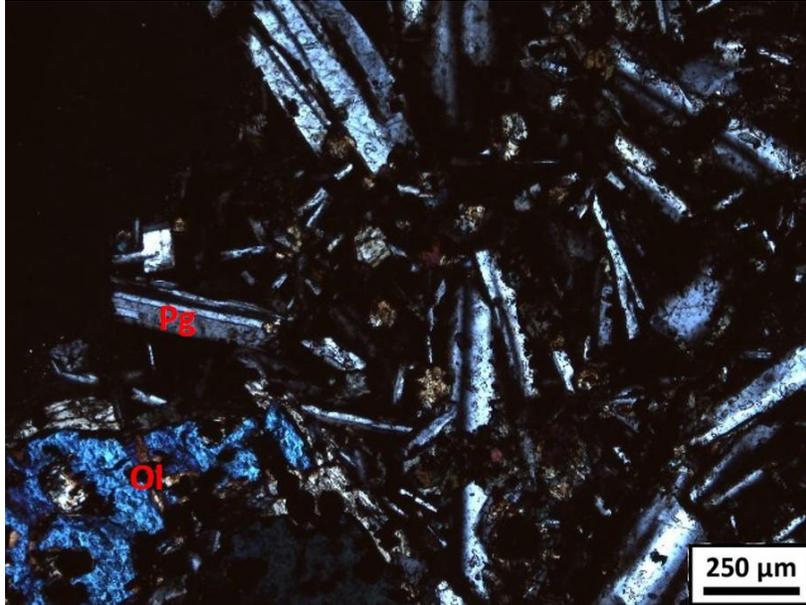


Figura 18. Muestra CR2-1 correspondiente a plagioclasa (Pg) tipo andesina y olivino (Ol) en basalto

La muestra CR1 macroscópicamente corresponde a un fragmento de roca volcánica. Microscópicamente presenta rasgos texturales similares a la muestra CR2-1, aunque existe un mayor grado de alteración con relación al basalto. Las fases minerales presentes son plagioclasa (andesina) y olivino. Los minerales secundarios de color amarillento (¿aluminosilicatos?) son escasos en general y en forma masiva. Por su parte los oxihidróxidos de hierro pueden reemplazar minerales que forman el basalto.

Las muestras CR3 (estalactita) y CR4 (costra) presentan características similares. En cuanto al basalto también exhiben una textura microporfirítica. Los minerales componentes van de pequeños cristales de plagioclasa (andesina) de forma anhédrica/euhédrica a cristales anhédricos de olivino. La matriz corresponde a plagioclasa y vidrio. Las fases poco cristalinas de color amarillento se presentan en nódulos masivos (Muestra CR3) (Figura 19), y vesículas (Muestra CR4) (Figura 20a). Los oxihidróxidos de hierro que aparecen forman lentes aislados y fracturados (Muestra CR4) (Figura 20b). En algunos casos la mineralización secundaria de color amarillento reviste las fisuras del basalto.

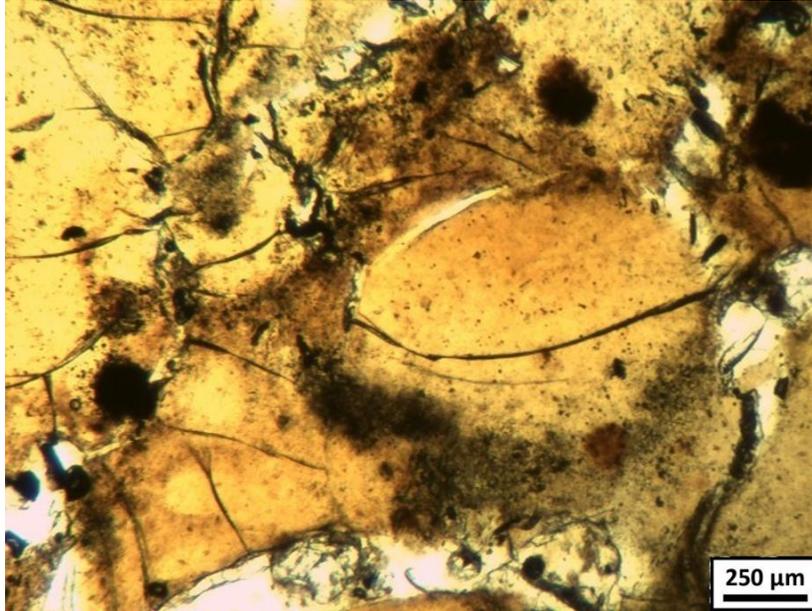


Figura 19. Muestra CR3 que representa las fases poco cristalinas en forma masiva

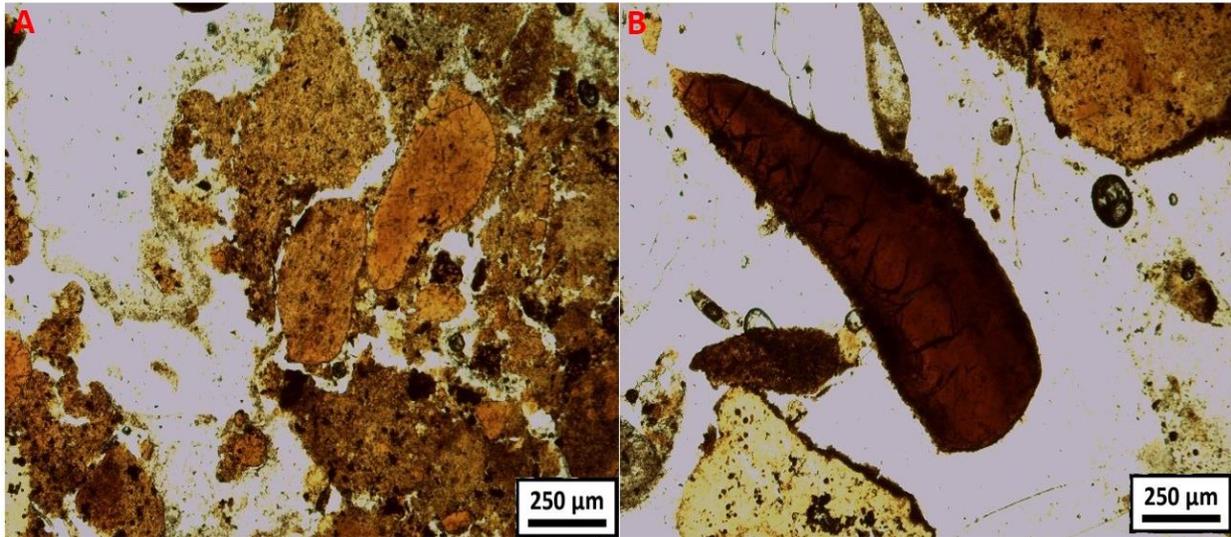


Figura 20. A-Fases poco cristalinas de color amarillento con forma de vesículas; B- Lentes de oxihidróxidos de hierro (Muestra CR4)

Las muestras CR5, CR6 (estalactitas) y CR7 (estalagmita botroidal) corresponden a oxihidróxidos de hierro de color anaranjado y rojizo. La muestra CR5 describe una textura en bandas sinuosas u onduladas, algunas aisladas, de color rojo (Figura 21). Hacia los bordes de la muestra se observa una textura coloidal para los oxihidróxidos de hierro de color anaranjado (Figura 22). Por su parte la muestra CR6 presenta, predominantemente, una textura laminar gruesa concéntrica, con alternancia de láminas de color rojo y anaranjado (Figura 23), además de bandas independientes de color rojo. La muestra CR7 también presenta una textura laminar gruesa, con algunas formas botroidales entre las láminas. En general para estas muestras predomina la laminación de los oxihidróxidos de hierro, aunque se ve interrumpida en muchos casos.

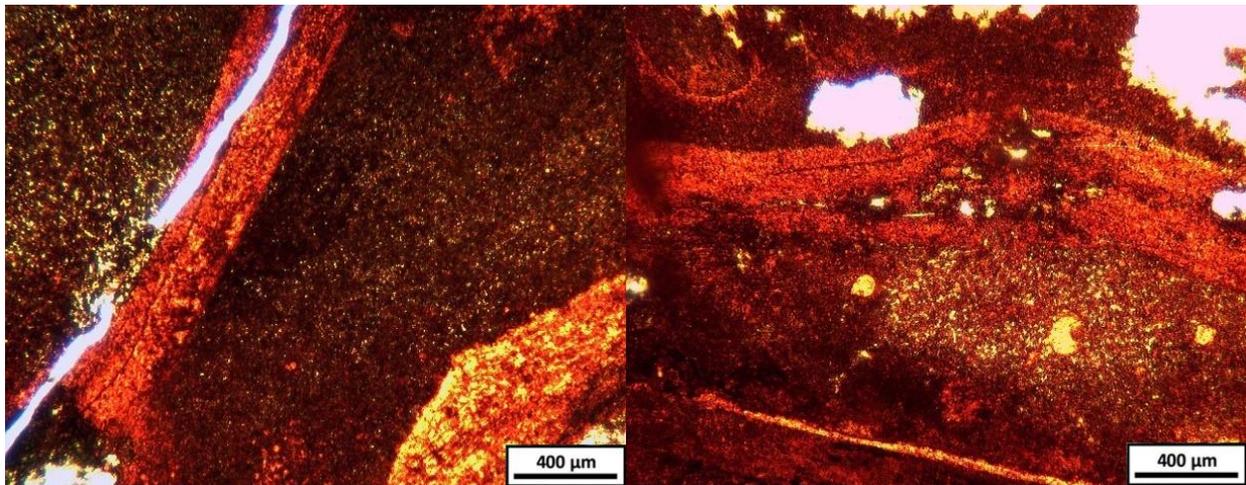


Figura 21. Textura con bandas aisladas y sinuosas en oxihidróxidos de hierro (Muestra CR5)

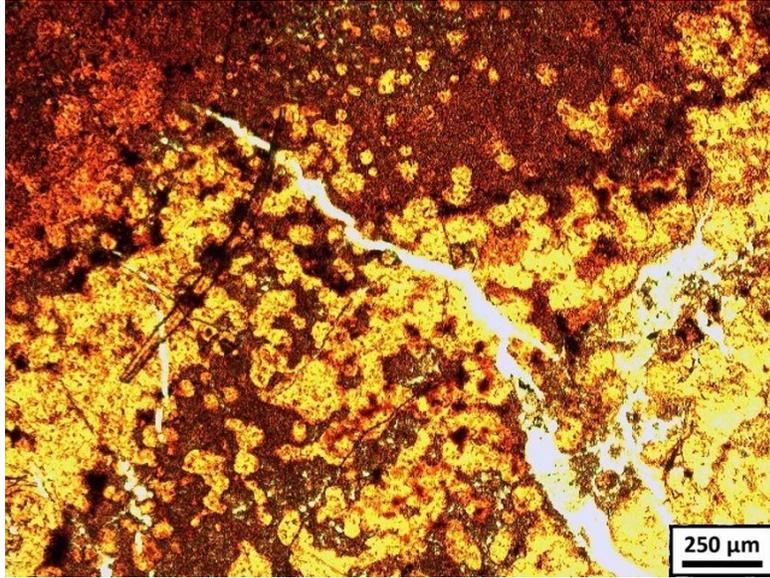


Figura 22. Textura coloidal en oxihidróxidos de hierro (Muestra CR5)

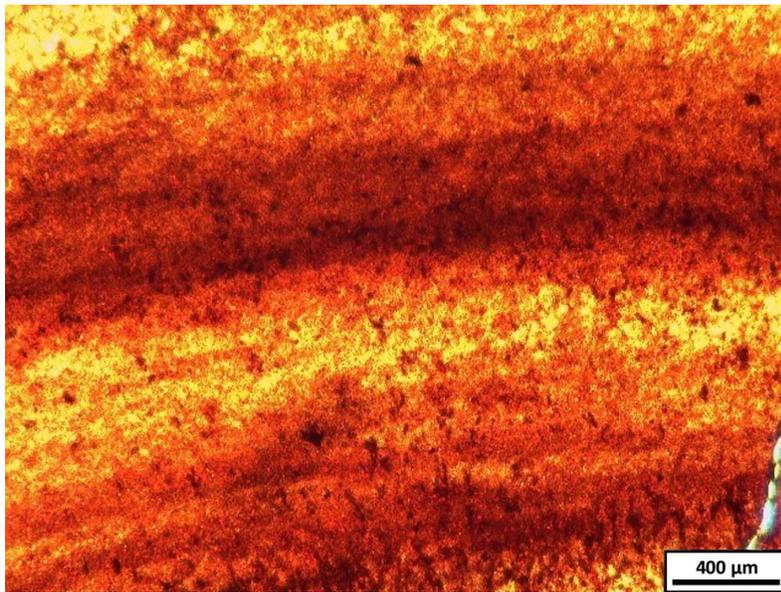


Figura 23. Textura laminar concéntrica en oxihidróxidos de hierro (Muestra CR6)

4.4. Análisis fisicoquímicos y de iones mayoritarios

Los valores atmosféricos medidos dentro y fuera de la cueva se presentan en la tabla 2. La temperatura promedio en el interior de la cueva corresponde a 24.4 °C característica de un clima templado.

Tabla 2. Parámetros atmosféricos medidos: dióxido de carbono (CO₂ (ppm)), temperatura (T °C) e índice de humedad relativa (HR%)

Parámetros atmosféricos	Superficie	Interior de la cueva (promedio)
CO ₂ (ppm)	279	482 - 641
T (°C)	26	24.4
HR %	51	59.7

Se realizaron dos mediciones para cada parámetro fisicoquímico en el mes de septiembre. La temperatura promedio de las muestras de agua es de 22.25 °C. El pH clasifica como básico (promedio de 7.77) y los valores medidos muestran pequeñas variaciones entre los tres puntos de muestreo (Tabla 3), aunque se encuentra en el rango de valores reportados para aguas naturales (6.5 y 8). Los ligeros cambios en la temperatura y el pH sí pueden afectar la solubilidad de las sales presentes y por tanto la diferencias en los valores de conductividad eléctrica registrados (Tabla 3). En el caso del potencial redox, los resultados varían entre los puntos 1 y 3 y son positivos (Eh>0) (Tabla 3), lo que indica la tendencia a la oxidación de las sustancias disueltas en el agua. De manera general, no existen variaciones significativas entre los resultados de los parámetros fisicoquímicos para las muestras de goteo y las del piso de la cueva.

Tabla 3. Resultados de los análisis fisicoquímicos in situ para las muestras de agua en el interior de la cueva

Puntos de muestreo	Muestra	pH	T (°C)	Conductividad eléctrica (μS/cm)	Eh (mV)
1	A1 (goteo)	7.4	21.9	472	285
2	A2a (piso)	7.91	22.9	327	243
3	A3' (goteo)	7.87	21.8	136	202.2
	A3' (piso)	7.91	22.4	138.9	208.9

Los resultados de los análisis de aniones y cationes para las muestras de agua en el interior de la cueva se muestran en la tabla 4 y 5 respectivamente. Las concentraciones de iones HCO_3^- se mantienen similares, con pequeñas variaciones entre los tres puntos de muestreo. El contenido de cloruros es bajo en general y no sobrepasa los 50-60 mg/L reportados para agua dulce (Rengifo y López 2011). Los valores de nitratos (NO_3^-) son altos en los puntos 1 y 2 en comparación con los valores comunes en agua dulce y es la principal forma de nitrógeno disponible. Los puntos 1 y 2 exhiben concentraciones de iones sulfatos mayores a la concentración común reportada para cuerpos de agua dulce (12,2 mg/L) (Erazo et al., 2015) y a su vez mucho mayores que las del punto 3. Se midieron las concentraciones de otros iones (NH_4^+ , F^- , NO_2^- , Br^- , PO_4^{3-}), pero estas pueden ser despreciables debido a que estuvieron por debajo del límite de detección del equipo de medición.

Tabla 4. Resultados de los análisis de aniones para las muestras de agua en el interior de la cueva

Muestra	HCO_3^- (mg/L)	Cl^- (mg/L)	NO_3^- (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)
A1 (goteo)	58.1	3.1	123.9	48.4
A2a (piso)	32.8	2.9	79.7	37.6
A3' (goteo)	42.1	3.1	9.5	10.8
A3' (piso)	42.3	2.4	9.6	10.0
LD	15.9	0.6	1.5	0.7

Tabla 5. Resultados de los análisis de cationes para las muestras de agua en el interior de la cueva

Muestra	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
A1 (goteo)	7.00	77.9	15.7	16.1
A2a (piso)	6.9	56.4	9.8	9.4
A3' (goteo)	4.5	31.4	2.4	2.3
A3' (piso)	4.8	31.6	2.1	2.0
LD	0.4	0.3	0.4	0.2

En general, la dominancia de iones mayoritarios para las aguas entre los tres puntos de muestreo fue la siguiente: Punto 1: $\text{NO}_3^- > \text{K}^+ > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Cl}^-$ para aniones y cationes; Punto 2: $\text{NO}_3^- > \text{K}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Cl}^-$; Punto 3: $\text{HCO}_3^- > \text{K}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$.

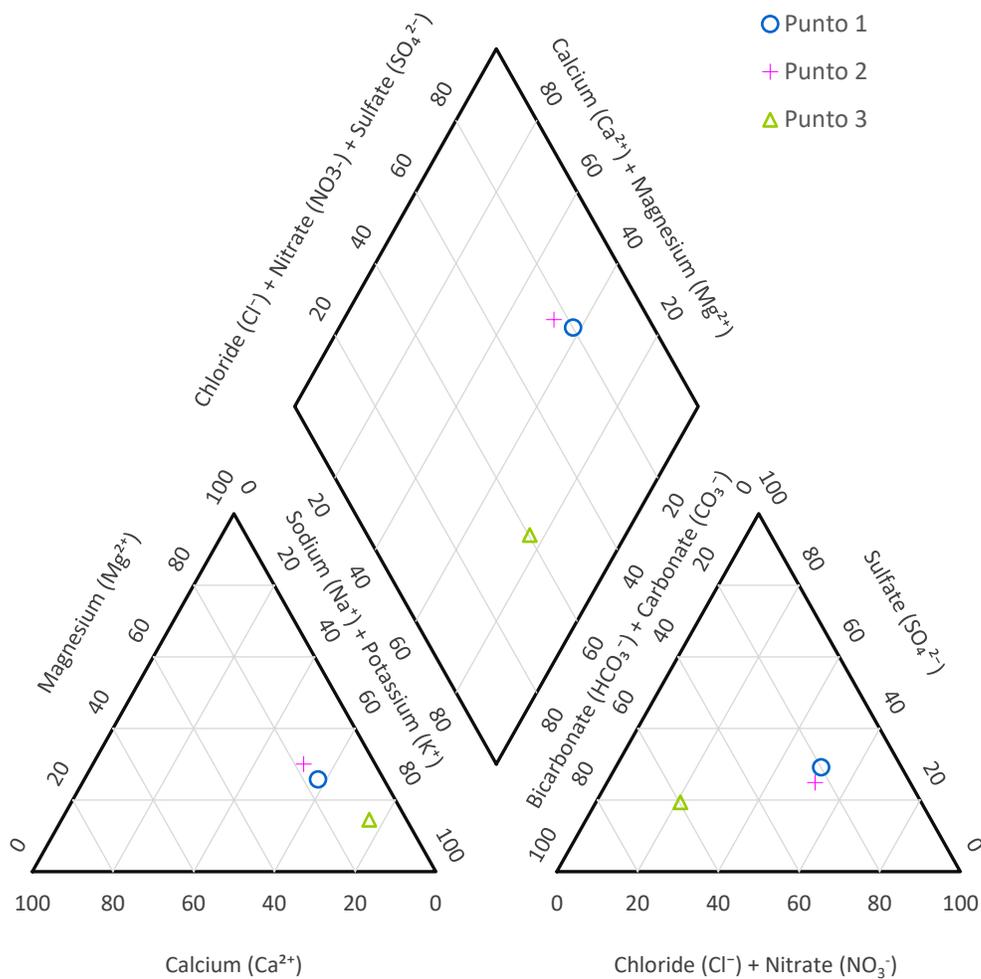


Figura 24. Diagrama de Piper para representar la química del agua entre los tres puntos de muestreo.

De acuerdo con el diagrama de Piper (Figura 24) en los puntos 1 y 2 se evidencia contaminación por nitratos, producto a las heces de las vacas que pastan en la superficie, lo que es corroborado por los valores de nitratos reportados (> 10 mg/L) para desechos de animales. Por su parte el agua correspondiente al punto 3 clasifica como bicarbonatada sódica.

4.5. Análisis de imágenes por MEB y semicuantitativos con EDS

En el caso de la Microscopía Electrónica de Barrido, se analizaron 5 muestras representativas de los grupos de espeleotemas encontrados, con la finalidad de mostrar sus morfologías y estructuras internas, además de los rasgos microbianos presentes. A la par se realizaron análisis semicuantitativos mediante EDS para definir la composición elemental de dichos espeleotemas.

Las costras de coloración blanca y negra (muestra CR1) mostraron de manera general masas con *biofilm* y filamentos bacterianos. Más a detalle aparecen de manera aislada, bacterias con canal interior, así como microorganismos con forma de collar de perlas y hongos (Figura 25).

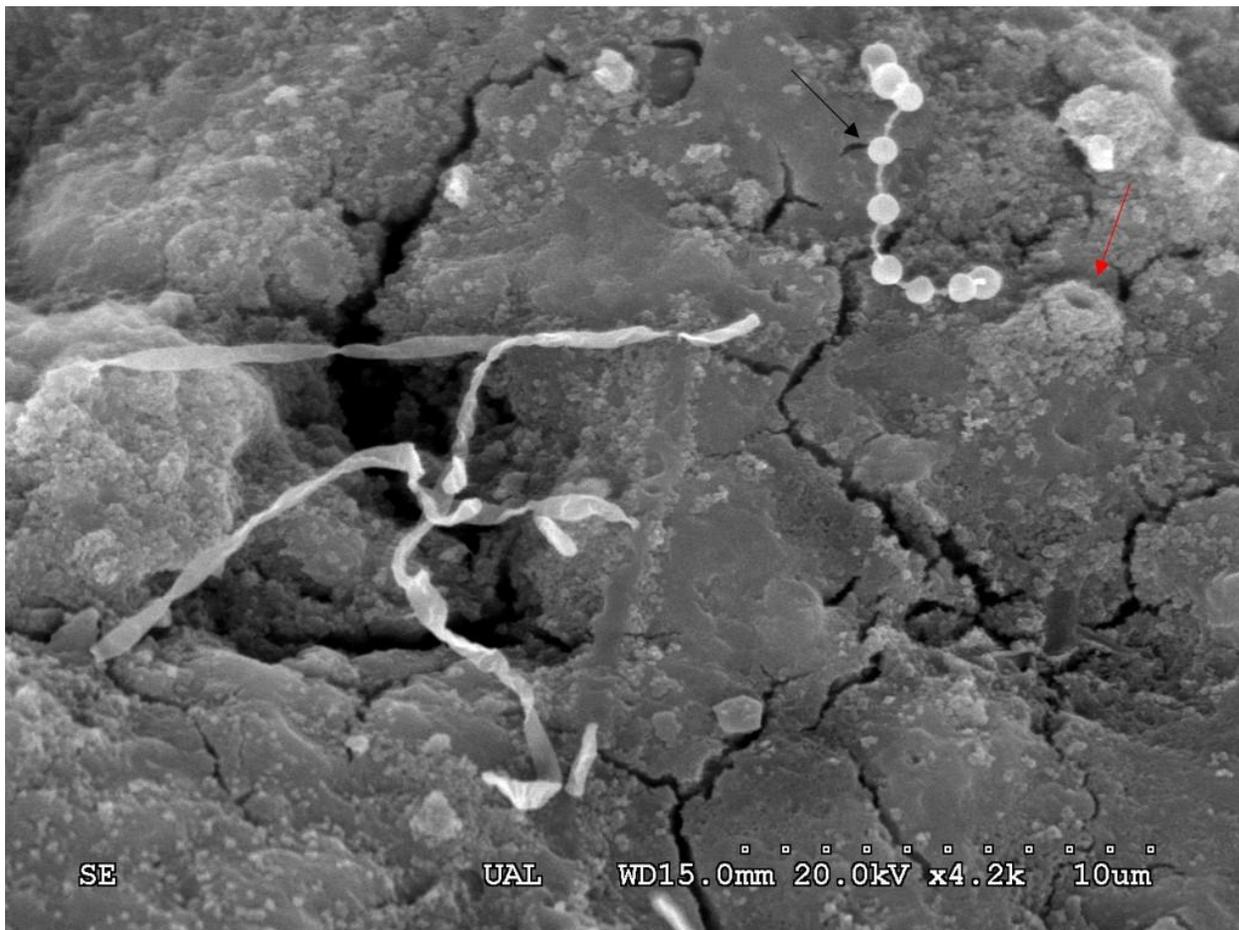


Figura 25. Imagen de microscopía electrónica de algunos microorganismos presentes en las costras. Detalle de una bacteria con canal interior (flecha roja) y collar de perlas (flecha negra) (Muestra CR1)

Ocasionalmente pueden verse pequeños agregados de óxido de manganeso (Figura 26) en la muestra CR1 que concuerda con la presencia de este elemento en los análisis semicuantitativos

por EDS. Precisamente los espectros de estas costras (Figura 26) muestran que los elementos dominantes son Si, Al, Mn, Fe y en más bajas proporciones Co, Ca y K.

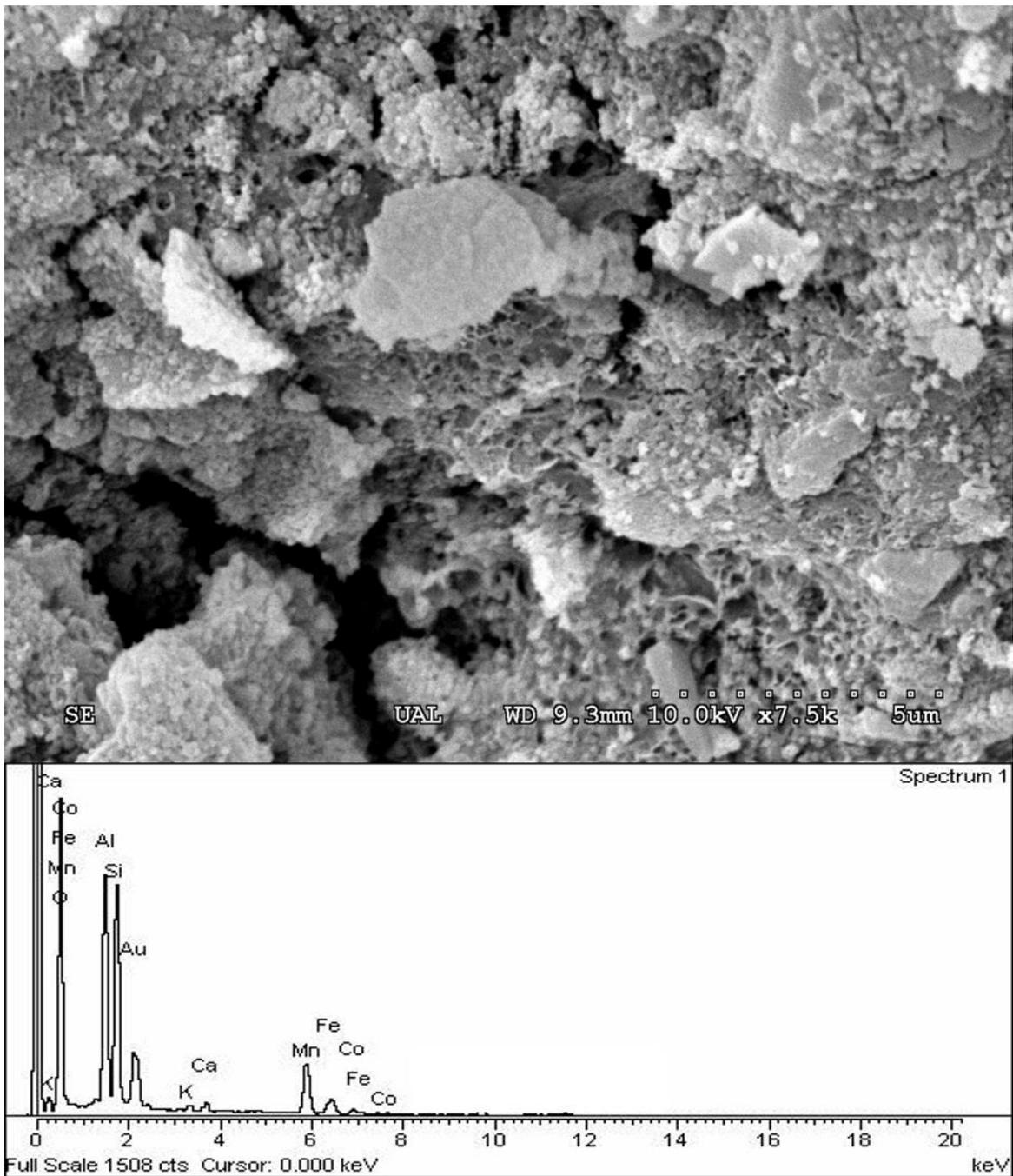


Figura 26. Microscopía electrónica de pequeños agregados de ¿MnO? y su respectivo espectro que muestra la composición elemental de las costras (Muestra CR1)

En cambio, las costras de oxihidróxidos/roca volcánica (muestra CR4) no indican la presencia de actividad biológica significativa. Según los análisis por EDS, en 3 de los espectros el Fe es el

elemento mayoritario según el porcentaje en peso de la muestra. En su totalidad en el resto de la muestra predomina el Si, Al, Ca y el Ti que aparece ocasionalmente.

La estalagmita botroidal (muestra CR7) también exhibe estructuras asociadas a organismos procarióticos. Son visibles grupos de bacterias de morfología recta con canal interior (Figura 27) (Anexo 8). El análisis semicuantitativo muestra que los elementos predominantes son Si y Fe.

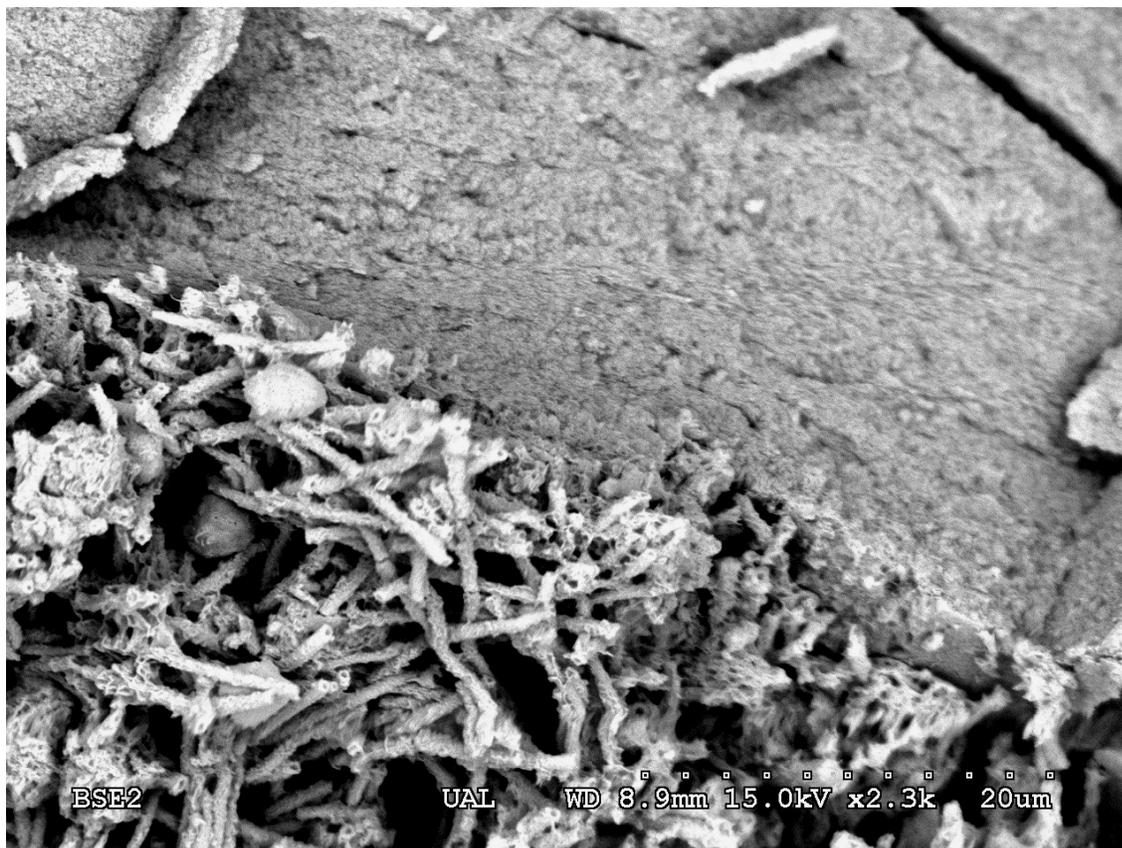


Figura 27. Microscopía electrónica de una estalagmita botroidal. Zona de contacto entre una capa compacta y una capa porosa con filamentos bacterianos (Muestra CR7)

Las estalacticas de oxihidróxidos de Fe (muestra CR8) exhiben laminación compacta y porosa con filamentos (Figura 28). Están presentes los filamentos de bacterias helicoidales (Figura 29a) y como en la estalagmita, bacterias de morfologías rectas con canal interior, probablemente cubriendo grumos botroidales de Fe (Figura 29b). Según el análisis por EDS los elementos mayoritarios son Fe y Si. El contenido de Fe aumenta ligeramente de la capa compacta a la capa filamentosa.

La estalactita cuya composición es alofana en su mayoría (muestra CR3), según las relaciones $Al/Si= 0.74$, $Al/Si= 0.9$ y $Al/Si=0.71$ determinadas, corresponde a alofana rica en silíceo.

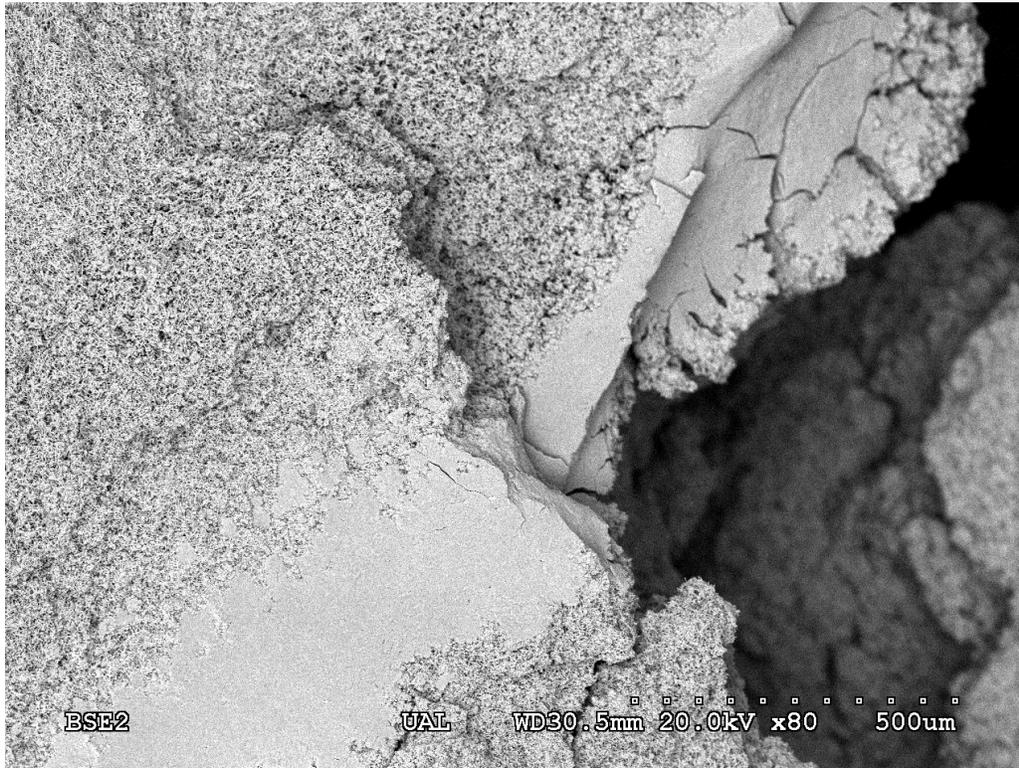


Figura 28. Imagen de microscopía electrónica de una estalactita. Zona de contacto entre la capa compacta y la capa porosa con filamentos bacterianos (Muestra CR8)

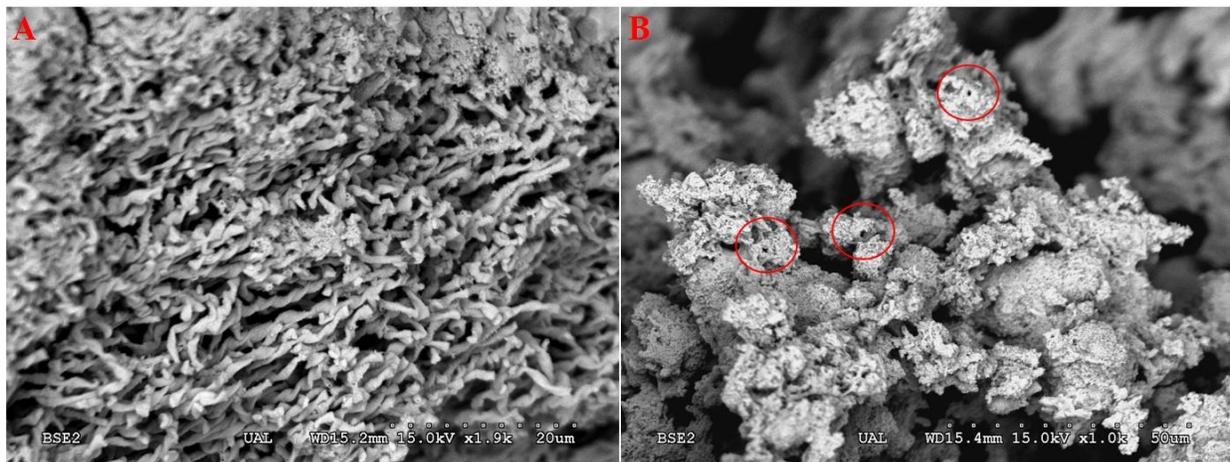


Figura 29. A- Bacterias con morfología helicoidal. B- Grumos de ¿Fe? cubiertos por bacterias con canal interior (Muestra CR8)

CAPÍTULO 5. DISCUSIÓN

5.1. Génesis abiogénica de los espeleotemas de alofana, halloysita y ferrihidrita

La composición mineralógica de los espeleotemas varía entre fases pobremente cristalinas de alofana a halloysita (más cristalina) y de ferrihidrita a goethita (efímera). En el caso de los aluminosilicatos ocurren en forma de pequeños agregados de manera aislada, mientras que los oxihidróxidos de Fe se presentan en forma laminar para la mayoría de las muestras. La microscopía electrónica de barrido revela morfologías de microesferas para los aluminosilicatos y filamentosas para los oxihidróxidos.

Las características de los espeleotemas de Cueva Chica-Rancho Chico sugieren un origen predominantemente geoquímico. Las fracciones coloidales de alofana, halloysita y ferrihidrita representan uno de los principales constituyentes de los suelos volcánicos (Dahlgren et al., 2004).

Hiradate & Wada (2005) y Hiradate et al. (2006) *en*: Parfitt (2009) propusieron la siguiente secuencia de meteorización para la alofana a partir del vidrio volcánico ya sea en solución o en la propia superficie del vidrio: 1- disolución del Al a partir del vidrio volcánico acompañado de la transformación de Al^{IV} a Al^{VI}; 2- formación de una lámina similar a gibbsita resultante de la hidrólisis del Al disuelto; 3- disolución de sílice similar a un gel polímero en el vidrio volcánico que resulta en la formación de ácido monosilícico; 4- formación de una estructura similar a la imogolita como resultado de la reacción entre la lámina similar a gibbsita y el ácido monosilícico. La alofana también se puede formar a partir de la rápida meteorización de feldespatos (pH=5), lo que no está alejado del rango de pH a la que precipita la alofana (pH=4.8).

Precisamente el suelo que cubre la cueva es de tipo andosol (INEGI, 2009). La lixiviación a partir de las aguas meteóricas de las fracciones coloidales de alofana, halloysita y ferrihidrita probablemente propició su movilidad al interior de la cueva a través de las grietas o fracturas de la roca volcánica, lo que produjo el goteo periódico necesario para la formación de los espeleotemas.

La acción conjunta de factores fisicoquímicos como el pH y Eh permite que el proceso migratorio se extienda suficientemente dentro de la cueva, sin embargo, es la influencia opuesta de estos factores lo que induce el cese de la migración acuosa y por tanto a la concentración y posterior precipitación de estas fases minerales secundarias. A su vez concentraciones variables

de CO₂ (482 - 641 ppm) en la atmósfera subterránea de la cueva también influyeron en la precipitación de las fases oxidadas de Fe, Al y Si.

Tanto el Al como el Si están influenciados por el pH para la precipitación inorgánica en forma de alofana y/o halloysita, resultando esto la causa definitiva para el establecimiento de barreras de neutralización, a partir de la desgasificación de CO₂ presente en las aguas meteóricas acidificadas. En el suelo la alofana se forma in situ en los horizontes A y B de los andosoles, a partir de la meteorización del ácido carbónico (Ugolini et al., 1988), porque ocurre en el rango de pH entre 5-7 lo que promueve la hidrólisis y la polimerización del Al (Dahlgren et al., 2004). Los valores de pH medidos en la cueva para el agua de goteo son en promedio iguales a 7.7 lo que no está muy alejado, si se toma en cuenta las diferencias de ambientes geoquímicos suelo-cueva del rango establecido por (Dahlgren et al., 2004) y ratificado por Daza y Bustillo (2014). A su vez la presencia de alofana rica en Si (Al/Si = 1/1) se debe a que el Si es removido de manera estacional, lo que hace que aumente su concentración (Parfitt, 1983). Por su parte la halloysita se forma en ambientes cálidos y secos, ricos en sílice (250-350 mM) (Parfitt y Wilson, 1985). Puede cristalizar directamente a partir de los productos de disolución del vidrio volcánico y minerales primarios, de la alteración de feldespatos o por la transformación de la alofana por disolución o reprecipitación (Dahlgren et al., 2004), lo que justifica la presencia de espeleotemas mixtos de alofana-halloysita según los resultados de DRX.

En el caso del Fe existe una influencia decisiva del pH, así como del Eh del medio para la precipitación de ferrihidrita, por lo cual se manifiestan barreras oxidantes y de neutralización. Los valores positivos de Eh medidos en la cueva indican la tendencia a la oxidación de las fracciones coloidales de ferrihidrita. La mayoría de las muestras de oxihidróxidos de hierro clasificaron como ferrihidrita de 6 líneas porque independientemente del número real de líneas que presenten, exhiben mejor cristalinidad que la reportada para la ferrihidrita de 2 líneas (Jambor y Dutrizac, 1998). La ferrihidrita es metaestable y con el tiempo puede convertirse a goethita bajo temperaturas frías o climas húmedos (Dahlgren et al., 2004), condiciones imperantes en el área de estudio y que puede justificar la presencia (efímera) de goethita en la cueva, lo que induce a su clasificación como ferrihidrita natural silícea (Jambor y Dutrizac, 1998).

La disposición laminar de los espeleotemas de ferrihidrita puede deberse, aunque no se ha demostrado en este trabajo, a la ciclicidad estacional verano-invierno. Esto fue corroborado por

Yusta et al. (2010) quienes plantearon que, en invierno, con pH ligeramente más alto, las concentraciones de Fe son mucho mayores que en verano. La textura coloidal presente en algunas muestras de ferrihidrita indica condiciones de coprecipitación superficiales.

5.2. Contribución de la precipitación orgánica en la formación de los espeleotemas de alofana, halloysita y ferrihidrita

El análisis de imágenes por microscopía electrónica de barrido detectó la presencia de actividad biológica moderada en las muestras de espeleotemas. Se detectaron masas con *biofilm* y filamentos bacterianos. Aparecen aisladas, bacterias helicoidales, así como otras de morfologías rectas con canal interior, cubriendo grumos botroidales de Fe según los análisis por EDS.

Estudios previos destacan el rol pasivo de los microorganismos en la precipitación de fases minerales secundarias de Al, Si y Fe a partir de que sintetizan enzimas que causan biomineralización o producen sustancias que inducen a la precipitación mineral (Northup et al., 1997; Boston et al., 2001 *en*: Forti, 2001).

La precipitación orgánica de alofana y/o halloysita en la cueva no está sustentada del todo debido que requiere un mecanismo de deposición en un ambiente muy ácido inducido por la oxidación de sulfuros (Forti, 2001) y los valores de pH medidos son ligeramente básicos. Sin embargo, es notable en los análisis por MEB que la alofana se asocia con filamentos, morfología congruente a un origen bacteriano (Jones, Renaut & Konhauser, 2005).

En el caso de la ferrihidrita, en un período donde las concentraciones de Fe no fueron suficientemente altas como para promover la precipitación orgánica, pudo ser aprovechado por bacterias asociadas a la oxidación del Fe. Se ha demostrado que la *Leptothrix ochracea* y la *Gallionella ferruginea* realizan esta función en concentraciones de 3 a 6 ppm, bajo pH de 6.9 a 7.2 (James & Ferris, 2004) que es un rango inferior a los valores de pH promedio medidos en la cueva (7.7). Sin embargo, su presencia puede ser avalada por los resultados obtenidos mediante microscopía electrónica que revelan morfologías típicas (rectas para la *Leptothrix ochracea* y helicoidales para la *Gallionella ferruginea*) para estas especies de bacterias, lo que fue demostrado en Cueva Odisea, Australia con la precipitación de ferrihidrita (Contos, 2001, Contos et al. 2001 *en*: Forti, 2001). Las diferencias texturales entre la capa compacta y la porosa en la muestra de la estalagmita botroidal (ferrihidrita) puede deberse a cambios en la precipitación inorgánica (influencia del pH) versus la orgánica (rol de las bacterias).

Por otra parte, la presencia de óxido de manganeso en los resultados de EDS como elemento de mayor concentración en algunas muestras también se debe probablemente a la oxidación de bacterias (Daza y Bustillo, 2014).

Si bien el rol de los microorganismos en la formación de minerales secundarios es poco estudiado, pero sí demostrado, el conocimiento sobre la influencia de los animales y plantas es muy escaso. De acuerdo con los resultados de los análisis iónicos, los valores de nitratos son elevados (en los primeros puntos de muestro de agua, cercanos a la entrada de la cueva) en comparación con los valores comunes para agua dulce. La contribución de iones nitrato puede deberse a varias fuentes de aporte justificadas en el área de estudio: a partir de su lixiviación desde el basalto que cubre la cueva (inorgánico) (Hill y Eller, 1977), debido a las heces de las vacas que pastan sobre la cueva de manera permanente y producto a la caída de las hojas de los árboles; esta última fuente es la más aceptada con casos de estudio como las cuevas de Saltpeter y Mammoth, Estados Unidos (Onac y Forti, 2011). A pesar de que existe aporte de nitratos en el tubo de lava no se registraron minerales formados a partir de estos, probablemente debido a las condiciones húmedas de la cueva.

CONCLUSIONES

- Este trabajo constituye el primero en estudiar minerales secundarios de aluminosilicatos y oxihidróxidos de Fe en cuevas volcánicas en México.
- En Cueva Chica-Rancho Chico la ocurrencia del flujo de lava tipo *pahoehoe* (con edad aproximada de 42 000 años A.P.) predomina sobre el “*aa*” (casi ausente) y pueden mezclarse produciendo formas de coliflor. Las estructuras primarias no son representativas para toda la cueva; son más abundantes en la ramificación principal piroestalactitas, líneas de flujo, repisas, *leeves* y *lava balls*.
- Los espeleotemas se clasificaron desde el punto de vista morfológico en estalactitas, estalagmitas, *flowstones* y columnas; mientras que su composición varía entre fases pobremente cristalinas de alofana, a fases más cristalinas de halloysita hidratada, además de fases pobremente cristalinas de ferrihidrita de 6 líneas y ferrihidrita natural silíceas con presencia de goethita. Estos resultados ayudaron a entender que no existe una relación directa entre el tipo de espeleotema (según la morfología) con el tipo de fase amorfa que lo compone.
- Los espeleotemas se forman a partir de la lixiviación de las fracciones coloidales provenientes de suelos tipo andosol lo que sustenta su origen a partir de cambios en el ambiente hidrogeoquímico local (pH, Eh en el agua de goteo). La presencia de actividad biológica es apreciable en todos los tipos de espeleotemas estudiados en Cueva Chica-Rancho Chico, con predominancia de la actividad bacteriana. Tanto la alofana como la ferrihidrita presentan capas con filamentos, aunque en el caso de la segunda hay presencia de bacterias filamentosas con formas rectas que podrían corresponder a la especie *Leptothrix spp* y con formas helicoidales, presumiblemente asociadas a la especie *Gallionella spp*.
- Los resultados alcanzados sugieren para la formación de los espeleotemas que la génesis abiogénica tiene un rol predominante sobre la biogénica. Esto ratifica, aunque con un rol pasivo, la concepción del mecanismo biogénico en la formación de depósitos secundarios en cuevas.

RECOMENDACIONES

- Se recomienda realizar estudios de microbiología para profundizar en la relación de especies de bacterias con la génesis de los espeleotemas de alofana, halloysita y ferrihidrita en Cueva Chica-Rancho Chico.
- Se recomienda llevar a cabo un estudio comparativo entre espeleotemas de otros tubos de lava en la zona de estudio para definir similitudes y diferencias en sus patrones de formación.
- Promover medidas locales para la conservación de los espeleotemas y de la cueva en general debido a la vulnerabilidad antrópica a la que se exponen.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Baldermann, Andre., Fleischhacker, Yvonne., Schmidthaler, Silke., Wester, Katharina., Nachtnebel, Manfred., Eichinger, Stefanie., 2020, Removal of Barium from Solution by Natural and Iron (III) Oxide-Modified Allophane, Beidellite and Zeolite Adsorbents. *Materials*. 13. 1-27. 10.3390/ma13112582.
- Cantagrel, J.M. y Robin, C., 1979, K-Ar dating on eastern Mexican volcanic rocks—relations between the andesitic and the alkaline provinces: *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 5, 99-114.
- Carrasco-Núñez, G., Díaz-Castellón, R., Siebert, L., Hubbard, B., Sheridan, M.F., Rodríguez, S.R., 2006, Multiple edifice-collapse events in the Eastern Mexican Volcanic Belt: The role of sloping substrate and implications for hazard assessment: *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 158, 151-176.
- Contos, A., 2001, Biomineralization in caves: PhD Thesis, University of Sydney, 221 pp.
- Contos, A., James, J.M., Stone, D., 2000, Paleoclimatic information from biominerals in Odyssey cave, Bugonia: Helictite, 37 (1) in press.
- Dahlgren, R.A. & Walker, W.J., 1993, Aluminum release rates from selected Spodosol BS horizons: Effect of pH and solid-phase aluminum pools: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 57-66.
- Dahlgren, R.A., Saigusa, M. and Ugolini, F.C., 2004, The nature, properties and management of volcanic soils: *Advances in Agronomy*, 82, 113-182.
- Daza, R., Bustillo, M.A., 2014, Allophanic and ferric root-associated stalactites: biomineralization induced by microbial activity (Galeria da Queimada lava tube, Terceira, Azores: Museo Nacional de Ciencias Naturales, 17.
- Daza, R., 2015, Distribución, composición y génesis (biótica/abiótica) de los espeleotemas de las cuevas volcánicas de la isla Terceira (Azores, Portugal): Museo Nacional de Ciencias Naturales, Universidad Complutense de Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 215 p.
- Daza, R., Miller, A.Z., Sáiz-Jiménez, C., Gázquez, F., Calaforra, J.M., Forti, P., Rull, F., Medina, J., Sanz-Arranz, A., Martínez-Frías, J., Toulkeridis, T., 2016, Insights into speleothems from lava tubes of Galapagos islands (Ecuador): mineralogy and biogenicity: 17th International Vulcanspeleology Symposium, 7.

- Demant, A., 1978. Características del eje neovolcánico transmexicano y sus problemas de interpretación: Universidad Nacional Autónoma de México: Instituto de Geología Revista, 2, 172–187.
- Erazo, E., Londoño, A., Aristizábal, B., 2015, Estudio del impacto de los fluidos volcánicos en el recurso hídrico de la cuenca del río Chinchiná: *Gestión y Ambiente*, 18 (2): 81-93.
- Ferrari, L., 2000, Avances en el conocimiento de la Faja Volcánica Transmexicana durante la última década: *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 84-92.
- Ferrari, L., López-Martínez, M., Aguirre-Díaz, G., Carrasco-Núñez, G., 1999, Space-time patterns of Cenozoic arc volcanism in Central Mexico: from the Sierra Madre Occidental to the Mexican Volcanic Belt. *Geology* 27 (4), 303–306.
- Ferrari, L., Rosas-Elguera, J., Orozco-Esquivel, M., Carrasco-Núñez, G., Norato-Cortez, T., 2005, Digital geologic cartography of the Trans-Mexican Volcanic Belt and adjoining areas: *Digital Geosciences*, Universidad Nacional Autónoma de México, 2.
- Forti, P., 2001, Biogenic speleothems: an overview: *International Journal of Speleology*, 30A (1/4), 39–56.
- Forti, P., 2005, Genetic processes of cave minerals in volcanic environments: an overview. *Journal of cave and Karst Studies*, 67, 3-13.
- Gassos, G & Espinasa-Pereña, R., 2006, Lava tubes of the Naolinco lava flow, El Volcancillo, Veracruz, México: *AMCS Bulletin* 19, *SMES Bulletin* 7, 6.
- Gómez-Tuena, A., Orozco-Esquivel M.T., Ferrari, L., 2005, Petrogénesis ígnea de la Faja Volcánica Transmexicana: *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 3, 227-283.
- Hill C.A. & Eller P.G., 1977, Soda niter in earth cracks of Wupatky, National Monument, *National Speleological Society Bulletin*, 39(4), 113-116.
- Hill, C.A. & Forti, P., 1986, *Cave Minerals of the World*, National Speleological Society, 238 p.
- Hill, C.A. & Forti, P., 1997, *Cave Minerals of the World*, 2nd Edition, National Speleological Society, Huntsville, 464 p.
- Hill, C.A. & Forti, P., 2007, Cave mineralogy and the NSS: Past present and future: *Journal of Cave and Karst Studies*, 69(1), 35-45.
- Hiradate S. & Wada S.I., 2005, Weathering process of volcanic glass to allophane determined by Al-27 and Si-29 solid-state NMR. *Clays and Clay Minerals*, 35, 401–408.

Hiradate S., Hirai H. & Hashimoto H., 2006, Characterization of allophanic Andisols by solid state C-13, Al-27, and Si-29 NMR and by C stable isotopic ratio, δ C-13. *Geoderma*, 136, 696–707.

INEGI, 1991, Prontuario de información geográfica municipal de los Estados Unidos Mexicanos.

INEGI, 2009, Prontuario de información geográfica municipal de los Estados Unidos Mexicanos, Rafael Lucio, Veracruz de Ignacio de la Llave, Clave geoestadística 30136, 8.

Jambor, J.L. & Dutrizac, J.E., 1998, Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxide: *Chemical Reviews*, 98 (7), 38.

James, R.E. & Ferris, F.G., 2004, Evidence for microbial-mediated iron oxidation at a neutrophilic groundwater spring, *Chemical geology*, 212, 301-311.

Jongmans, A.G., Verburg, P., Nieuwenhuys, A., van Oort, F., 1995, Allophane, imogolite, and gibbsite in coatings in a Costa Rican Andisol: *Geoderma*, 64, 327-342.

Jones, B., Renaut, R. & Konhauser, K. 2005. Genesis of large siliceous stromatolites at Frying Pan Lake, Waimangu geothermal field, North Island, New Zealand, *Sedimentology* 52, 1229-52.

Kashima, N., Irie, T., Kinoshita, N., 1987, Diatoms, contributors of coralloid speleothems, from Togawa-Sakaidani-do cave in Miyazaki Prefecture, Central Kyushu, Japan: *International Journal of Speleology*, v. 16, p. 95–100.

Kashima, N., Ogawa, T., Hong, S.H., 1989, Volcanogenic speleo-minerals in Cheju Island, Korea: *Journal of Speleological Society of Japan*, v. 14, p. 32–39.

Lizcano, A., Herrera, M. and Santamarina, J., 2006, Suelos derivados de cenizas volcánicas en Colombia: *Revista Internacional de Desastres Naturales, Accidentes e Infraestructura Civil*, 6.

López-Martínez, R., Barragán, R., Beraldi-Campesi, H., Lánzos, T., Vidal-Romaní, J.R., Aubrecht, R., Bernal, J.P., Pi, T. and Espinasa-Pereña, R., 2016, Morphological and mineralogical characterization of speleothems from the Chimalacatepec lava tube system, Central Mexico: *International Journal of Speleology*, Tampa, FL (USA), 45 (2), 111-122.

Moore, G.W., 1952: *National Speleological Society News*.

Mooser, F., 1972. The Mexican Volcanic Belt: Structure and tectonics: *Geofísica Internacional*. 12, 55–70.

Northup, D.E., Reysenbach, A.L., Pace, N.R., 1997, Microorganisms and speleothems in Hill, C.A., Forti, P., 1997 – “Cave Minerals of the World”, Nss., Huntsville, p. 261-266.

- Onac, B.P. & Forti, P., 2011, Minerogenetic mechanisms occurring in the cave environment: an overview, *International Journal of Speleology*, Tampa, FL (USA), 40 (2), 79-98.
- Parfitt, R.L., 2009, Allophane and imogolite: role in soil biogeochemical processes: *Clay Minerals*, 44, 135-155.
- Rodríguez, S.R., Morales-Barrera, W., Layer, P., González-Mercado, E., 2010, A quaternary monogenetic volcanic field in the Xalapa region, eastern Trans-Mexican volcanic belt: Geology, distribution and morphology of the volcanic vents: *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 04378, 18.
- Siebert, L. & Carrasco-Núñez, G., 2002, Late-Pleistocene to precolumbian behind-the-arc mafic volcanism in the eastern Mexican Volcanic Belt; implications for future hazards: *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 115, 179-205.
- Socorro, S., 2009, Cavidades volcánicas de Canarias, tipos y génesis, Museo de Ciencias Naturales del Cabildo de Tenerife, 29.
- Shoji, S., Nanzyo, M., and Dahlgren, R. A., 1993, *Volcanic ash soils - genesis, properties and utilization*, Elsevier, 288.
- Rengifo, A.J. y López, L.E., 2011, Diseño y construcción de un sistema de purificación de agua potable, osmosis inversa, desmineralización y ozonificación: Tesis de grado, Universidad Laica Eloy Alfaro de Manabí, Ecuador, 87 pp.
- Tejeda-Martínez, A., Acevedo, F., Jauregui, E., 1989, Atlas climático del estado de Veracruz: Textos universitarios, Universidad Veracruzana, 150 pp.
- Ugolini, F.C., Dahlgren, R.A., Shoji, S., and Ito, T., 1988, An example of andolization and podzolization as revealed by soil solution studies, southern Hakkoda, northeastern Japan: *Soil Science* 145: 111–125.
- Yáñez, C., y García, S., 1982, Exploración de la región geotérmica Los Humeros-Las Derrumbadas, Estados de Puebla y Veracruz: Comisión Federal de Electricidad (Internal report), 1–96.
- Yusta, I.; Sánchez-España, J.; Castellano, A.; Aranburu, A., Velasco F., 2010, Microestructuras en espeleotemas de Mn-Al-Fe de la Cueva de Lazalday: ¿Evidencias de un origen biogénico? *Macla, Rev. Soc. Español, Mineralogía*, 13: 227-228.

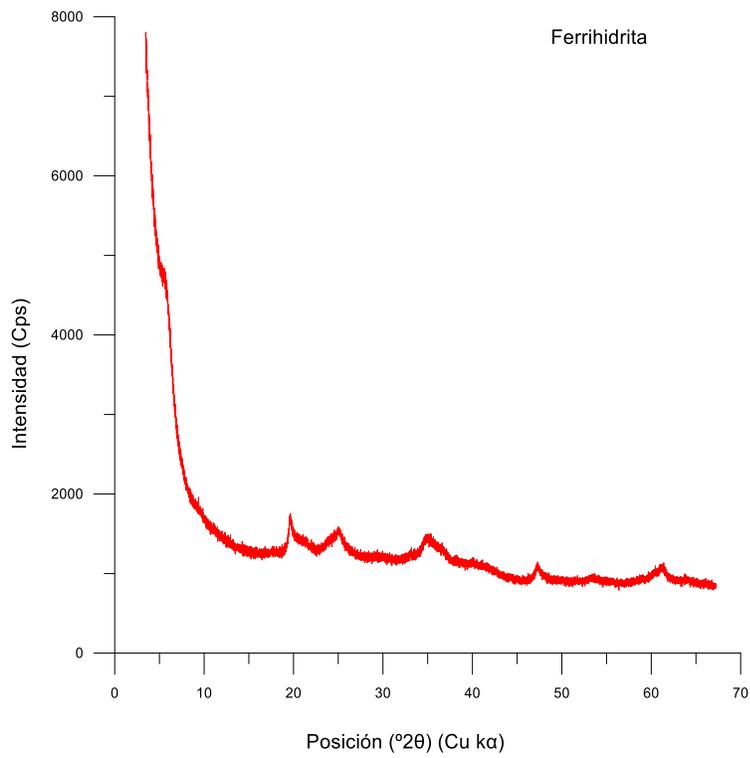
BIBLIOGRAFÍA

Bunnell, D., 2013, Cave of Fire, Inside America's Lava Tubes, Second Edition, National Speleological Society, 148 pp.

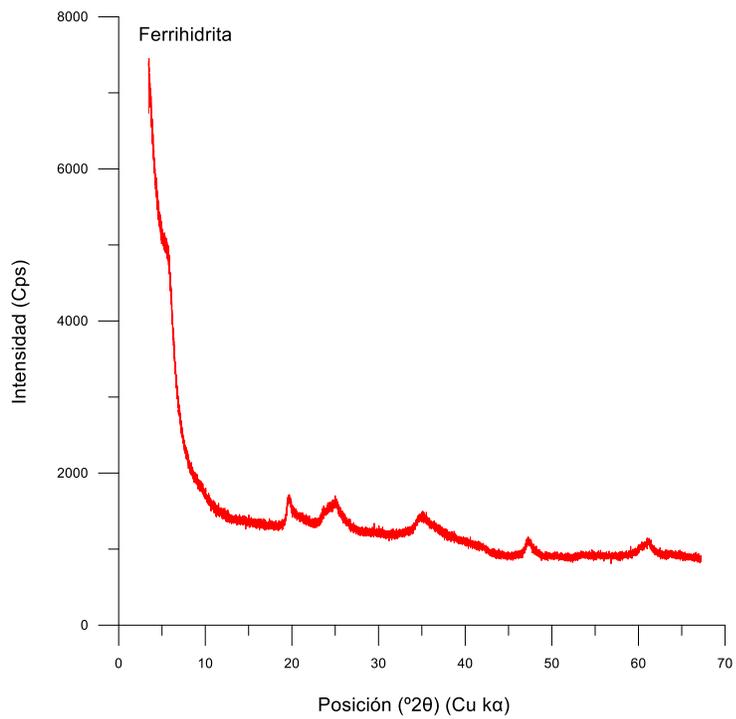
Martínez-Alfaro, P.E., Martínez-Santos, P., Castaño-Castaño, S., 2006, Fundamentos de Hidrogeología, Ediciones Mundi-Prensa, 142 pp.

ANEXOS

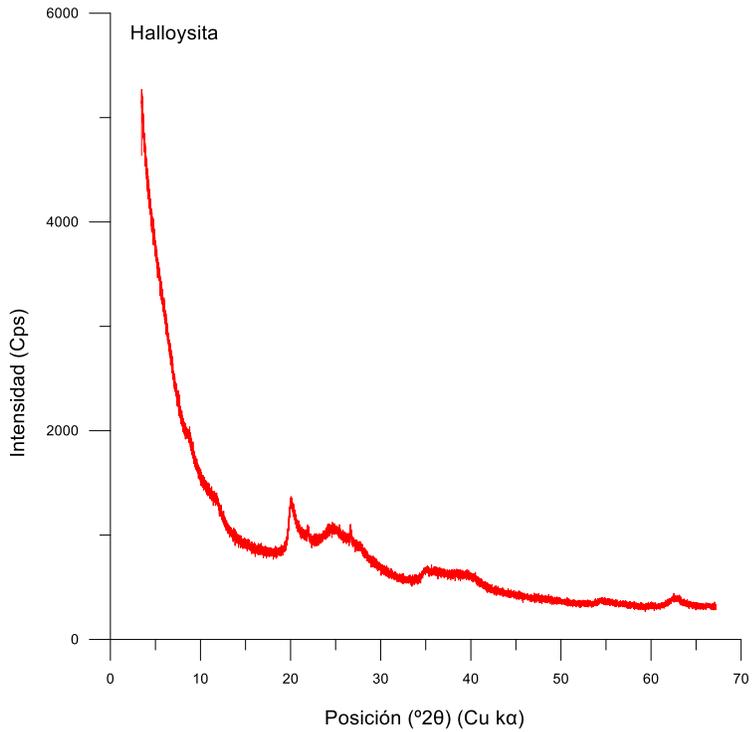
Anexo 1. Difractograma de la muestra CR6 correspondiente a ferrihidrita



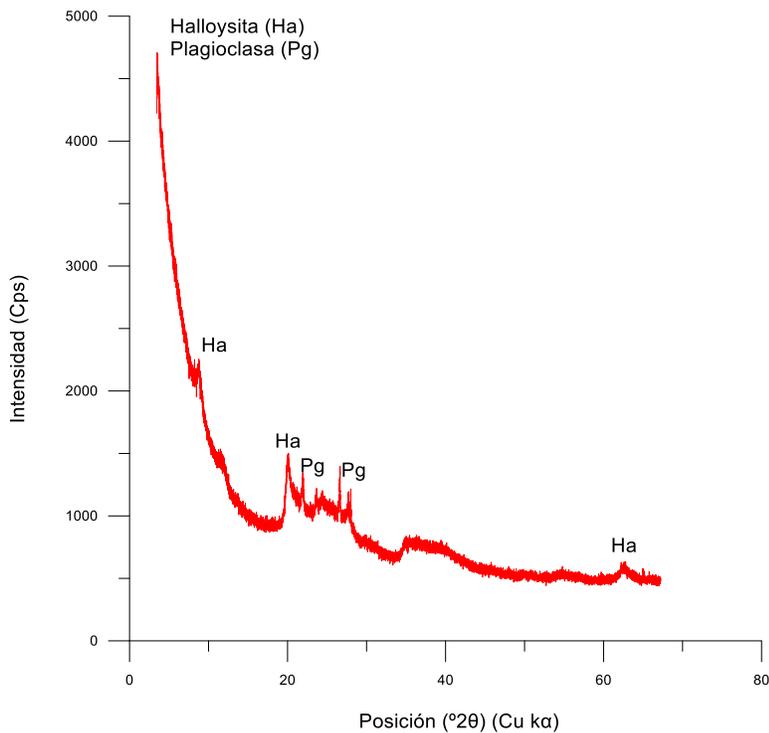
Anexo 2. Difractograma de la muestra CR8 correspondiente a ferrihidrita



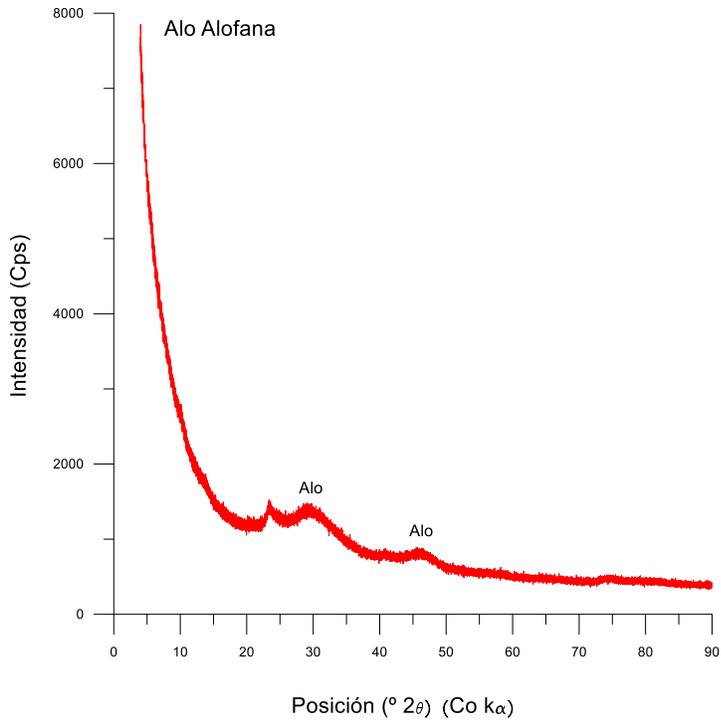
Anexo 3. Difractograma de la muestra CR2 correspondiente a halloysita



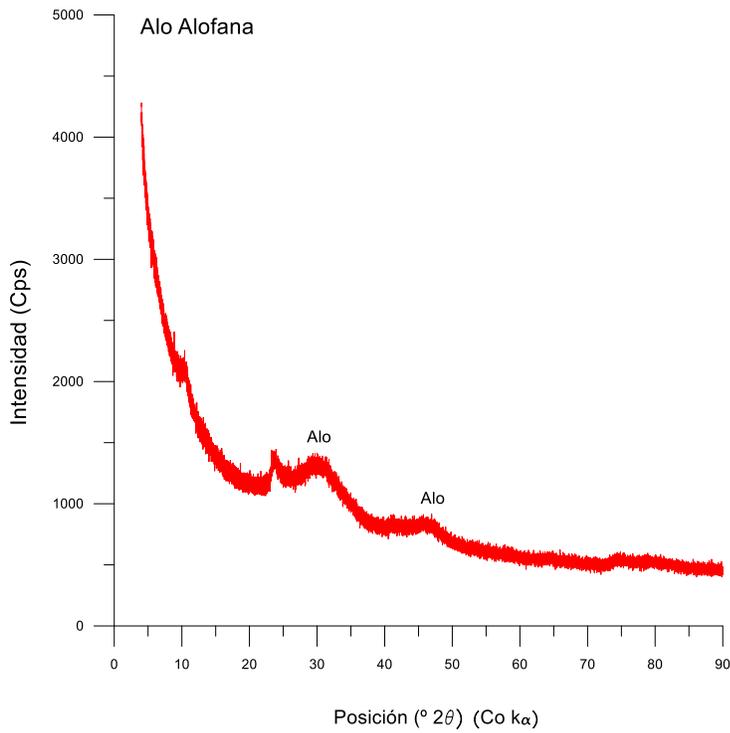
Anexo 4. Difractograma de la muestra CR1 correspondiente a halloysita y plagioclasa de composición intermedia



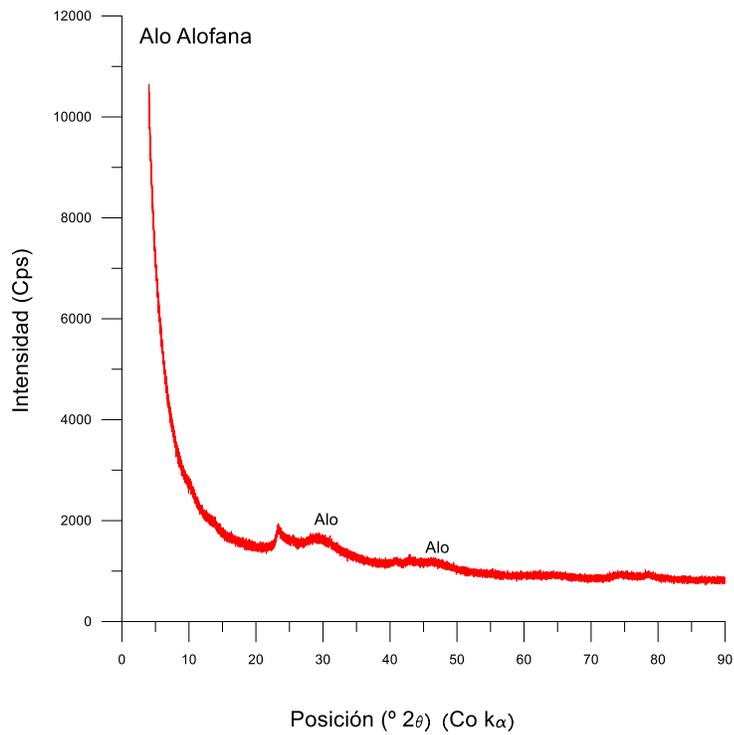
Anexo 5. Difractograma de la muestra CR9 correspondiente a alofana



Anexo 6. Difractograma de la muestra CR10 correspondiente a alofana



Anexo 7. Difractograma de la muestra CR11 correspondiente a alofana



Anexo 8. Muestra CR7 con presencia de bacterias con canal interior y morfología recta en ferrihidrita

