



Trabajo de Fin de Máster

Máster en Geología: técnicas y aplicaciones

Procedencia y procesos en la secuencia sedimentaria de la  
cueva de Baio (Gipuzkoa, España) a través de la  
mineralogía de arcillas

*Provenance and processes in the sedimentary sequence  
from Baio cave (Gipuzkoa, Spain) through clay  
mineralogy*

Autora

**Ane Corral Cobos**

Directores

**Blanca Bauluz**

**Martin Arriolabengoa**

Universidad de Zaragoza - Facultad de Ciencias - Departamento de Ciencias de la  
Tierra

Curso 2023-2024



## Índice

1.	Introducción y objetivos .....	7
2.	Contexto .....	9
2.1.	Contexto geográfico y geológico.....	9
2.2.	El yacimiento paleontológico de Baio.....	11
2.3.	Estudio previo: la secuencia endokárstica de Baio.....	13
3.	Metodología.....	15
3.1.	Trabajo de campo y muestreo.....	15
3.2.	Microscopía óptica .....	15
3.3.	Difracción de Rayos X (DRX) .....	15
3.4.	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM).....	16
4.	Resultados.....	17
4.1.	Caracterización de los suelos y rocas en los alrededores de la cueva .....	17
4.2.	Difracción de Rayos X (DRX) .....	21
4.3.	Análisis textural y geoquímico del endokarst: Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM).....	24
5.	Discusión .....	33
5.1.	Formación de los minerales de la arcilla .....	33
5.2.	Formación de los suelos de los alrededores de la cueva.....	38
5.3.	Formación de la secuencia: áreas fuente y procesos involucrados.....	40
5.4.	Historia sedimentaria de la cueva de Baio: implicaciones paleoambientales y paleoclimáticas .....	41
6.	Conclusiones.....	44
7.	Agradecimientos.....	46
8.	Referencias .....	47
9.	Anexos.....	53



## RESUMEN

La identificación de diferentes minerales de la arcilla en secuencias endokársticas es una herramienta muy útil a la hora de analizar los procesos sedimentarios, origen del sedimento, el paleoambiente de las cuevas, y la evolución de sistemas kársticos a lo largo del tiempo. Este trabajo se centra en el análisis de los sedimentos de grano fino de la secuencia endokárstica de la cueva de Baio (Zestoa, Gipuzkoa) junto a los suelos y rocas de sus alrededores. Los objetivos consisten en analizar en detalle los minerales de la arcilla y sus mecanismos de formación, el origen de las unidades de la secuencia, los procesos sedimentarios involucrados y su relación con posibles etapas paleoclimáticas y paleoambientales. Mediante la Difracción de Rayos X (DRX) y la microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM), ha sido posible la identificación de illita como el único mineral de la arcilla detrítico, y vermiculita, clorita y caolinita como minerales de la arcilla pedogénicos en las rocas, suelos y en la secuencia de Baio. La comparación de los datos mineralógicos de la secuencia con los suelos y rocas de los alrededores ha permitido concluir que estos corresponden a la fuente de las unidades. A su vez, ha sido posible la división de la secuencia en tres etapas en función del proceso sedimentario y la fuente predominante: (1) una primera etapa fluviokárstica rica en illita cuyo origen corresponde a suelos formados sobre sustrato siliciclástico en un clima relativamente más frío; (2) una segunda etapa de alternancia entre coladas espeleotémicas y depósitos ricos en minerales pedogénicos cuyo origen corresponde a la infiltración desde suelos autóctonos formados sobre carbonatos, en un clima relativamente más cálido; y (3) una última etapa de escorrentía superficial de nuevo con predominio de la illita y origen a partir de suelos alóctonos.

## **ABSTRACT**

*The identification of different clay minerals in endokarstic sequences appears to be a very useful tool in determining sedimentary processes, sediment provenance, cave paleoenvironments, and the evolution of karstic systems with time. This work focuses on the analysis of the fine-grained sediments in Baio cave (Zestoa, Gipuzkoa), along with the analysis of the soils and rocks located in its surroundings. The aims of this work consist of a detailed analysis of the clay minerals and their mechanisms of formation, of the provenance of the different units of the sequence, the sedimentary processes involved, and their relationship with possible paleoclimatic and paleoenvironmental phases. Through X-Ray Diffraction (XRD) and Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM), it has been possible to identify illite as the only detrital clay mineral, and vermiculite, chlorite and kaolinite as pedogenic clay minerals in the rocks, soils and sequence of Baio. The comparison between mineralogical data from the sequence and from the rocks and soils has allowed to conclude that these are the source areas of the units. Moreover, it has been possible to divide the sequence in three phases depending on the main sedimentary process and source area: (1) a first fluviokarstic illite bearing phase which originated from soils formed in siliciclastic bedrock in a relatively cold climate; (2) a second phase of alternating flowstone-type speleothems and pedogenic mineral bearing detrital sediments, which originated by infiltration from the autochthonous soils formed in carbonates in a relatively warm climate; and (3) a final phase of superficial runoff processes, again illite-rich, and which came from the allochthonous soils formed on siliciclastic bedrock.*

## 1. Introducción y objetivos

Las cuevas son ambientes geológicos complejos que albergan depósitos muy variados, controlados por las características geológicas, topográficas, biológicas y climáticas de su entorno. Estos sedimentos pueden ser químicos, detríticos y orgánicos (White, 2007), y pueden aportar importante información paleoclimática y acerca de los procesos deposicionales involucrados en su formación, y por lo tanto sobre la evolución del sistema kárstico y sus alrededores (Karkanas y Goldberg, 2013).

Los estudios sobre sedimentos en cuevas se centran normalmente en los sedimentos químicos (White, 2007), debido a su excelente aplicación en estudios paleoclimáticos (White, 2007; Fairchild y Baker, 2012) y a la gran diversidad mineralógica y morfológica que preservan (Hill y Forti, 1997). En la bibliografía se observa como los sedimentos detríticos raramente se mencionan antes de 1900 (Shaw, 1992), centrándose además su estudio principalmente en descripciones macroscópicas y en los depósitos de grano más grueso. Sin embargo, la gran mayoría de los sedimentos presentes en cuevas son de tamaño de grano fino (limos y arcillas) y carecen de estructuras sedimentarias macroscópicas (Karkanas y Goldberg, 2013). A partir de análisis mineralógicos y geoquímicos de estos sedimentos es posible determinar su origen (Polyak y Güven, 2000), describir procesos diagenéticos (Karkanas *et al.*, 2000) e incluso realizar interpretaciones paleoclimáticas (Knapp *et al.*, 2007; Arriolabengoa *et al.*, 2015).

En términos generales, “arcilla” se refiere a un material natural compuesto por minerales de grano fino, que es generalmente plástico al ser mezclado con la cantidad apropiada de agua y que se endurece al ser secado o cocido (Guggenheim y Martin, 1995). El término “arcilla” se emplea tanto referido a tamaño de grano como a mineralogía, por lo que es importante tener en cuenta esta diferenciación. Según la clasificación granulométrica de Wentworth (1922), las partículas inferiores a 62  $\mu\text{m}$ , las cuales son muy abundantes en cuevas, se clasifican en tamaño limo (62-4  $\mu\text{m}$ ) y tamaño arcilla (<4  $\mu\text{m}$ ). Por otro lado, composicionalmente la “arcilla” está formada por minerales de la arcilla y otros minerales asociados (cuarzo, óxidos de Fe, feldespato, etc.) (Mukherjee, 2013), de manera que la mayor parte de las partículas de tamaño limo y tamaño arcilla corresponden concretamente a minerales de la arcilla.

Los minerales de la arcilla son minerales que pertenecen a la clase de los silicatos, subclase de los filosilicatos, y se dividen a su vez en diferentes grupos en función de sus

características químicas y estructurales (Mukherjee, 2013). Su estructura se basa en el apilamiento de capas formadas por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  (con proporciones variables de Al o  $\text{Fe}^{3+}$ ) que se denominan capas tetraédricas (T), y capas de octaedros (O) con Mg ( $\text{Fe}^{2+}$ ) denominadas trioctaédricas (cationes divalentes en la capa O), o con Al ( $\text{Fe}^{3+}$ ) denominadas dioctaédricas (cationes trivalentes en la capa O). Estas dos capas se unen mediante un oxígeno apical. En función del apilamiento de las capas T y O, el tipo de capa octaédrica, y la existencia o no de déficit de carga, se distinguen los diferentes tipos de minerales de la arcilla (Mukherjee, 2013).

La presencia de ciertos minerales de la arcilla en rocas y en suelos es indicativa de condiciones climáticas y ambientales específicas. Por lo tanto, el estudio de las facies y la mineralogía de arcillas es de gran interés, ya que permite inferir condiciones paleoclimáticas y paleoambientales (Chamley, 1989; Velde, 1995; Thiry, 2000). En las secuencias mesozoicas y cenozoicas de materiales continentales, que incluyen desarrollos de paleosuelos, las variaciones en los conjuntos de minerales de la arcilla se han utilizado ampliamente como indicadores paleoclimáticos y paleoambientales (Ehrmann *et al.*, 2005; Do Campo *et al.*, 2010; Bauluz *et al.*, 2014; Do Campo *et al.*, 2018).

Concretamente en cuevas, debido a la abundancia de depósitos detríticos de tamaño de grano fino compuestos en proporciones muy elevadas por minerales de la arcilla, su estudio puede ser de gran utilidad. El análisis mineralógico y la identificación de los minerales de la arcilla de estos depósitos permite determinar procesos sedimentarios, áreas fuente y paleoambientes durante la formación del relleno endokárstico, y por lo tanto determinar la evolución de la cueva y de sus alrededores (Forbes y Bestland, 2007; Knapp *et al.*, 2007; Arriolabengoa *et al.*, 2015).

Este Trabajo de Fin de Máster procede de un trabajo realizado previamente como Trabajo de Fin de Grado (Corral, 2023), cuyo objetivo fue definir la evolución de la secuencia sedimentaria de la cueva de Baio (Zestoa, Gipuzkoa), la cual está caracterizada como yacimiento paleontológico (Altuna *et al.*, 2015). En el citado trabajo, se identificaron las unidades estratigráficas, realizando un estudio petrográfico a través del análisis micromorfológico, granulométrico y mineralógico. Se identificaron además los procesos sedimentarios deposicionales y post-deposicionales que afectaron a la secuencia y se analizó la evolución sedimentaria de la cueva.

De esta manera, este TFM pretende profundizar en la mineralogía y geoquímica de la secuencia de la cueva de Baio, con dos objetivos principales: (1) analizar en detalle la mineralogía de arcillas de la secuencia empleando la difracción de rayos X (DRX) y la microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM); y (2) investigar el posible origen de los sedimentos que componen la secuencia mediante el análisis de los suelos formados en los alrededores de la cueva. La identificación de los diferentes minerales de la arcilla en el yacimiento de Baio puede ser muy útil para complementar el conocimiento ya obtenido sobre los procesos que formaron la secuencia, su evolución y los posibles paleoambientes y etapas climáticas de la cueva.

## **2. Contexto**

### **2.1. Contexto geográfico y geológico**

La cueva de Baio se encuentra en Zestoa, municipio situado en Gipuzkoa (País Vasco), en el norte de la Península Ibérica. Se ubica a las orillas del río Urola y pertenece a la comarca del Urola Medio, limitando al norte con los municipios de Deba y Zumaia, al este con Aia, al oeste con Deba y al sur con Azpeitia.

Geológicamente, la zona de estudio se encuentra en la Cuenca Vasco-Cantábrica (CVC) (Fig. 1), que corresponde a la prolongación occidental de la Cordillera Pirenaica, limitada al este y oeste por los Macizos Vascos y el Macizo Asturiano, respectivamente; al norte por el Mar Cantábrico; y al sur por los cabalgamientos de la Sierra de Cantabria y Montes Obarenes (Cuevas *et al.*, 1999). Según la división propuesta por Feuillée y Rat (1971), Zestoa se encuentra en el Arco Vasco, que corresponde a la zona de mayor complejidad estructural de la CVC y está formada por tres grandes conjuntos estructurales con concavidad hacia el norte: el Anticlinorio del Norte de Bizkaia, el Sinclinorio de Bizkaia y el Anticlinorio de Bilbao (Cuevas *et al.*, 1999).

El río Urola, de 55 km de longitud, atraviesa diversas litologías desde su nacimiento en las faldas del monte Aitzgorri (1528 msnm) hasta su desembocadura en el Cantábrico, en el municipio de Zumaia. La cueva de Baio se desarrolla en los materiales del Complejo Urgoniano (definido por Rat, 1959), sucesión de plataformas carbonatadas de gran variedad de subambientes y aportes continentales, que se formaron a partir del Aptiense Inferior (García-Mondéjar *et al.*, 2015), y que forman parte del potente registro mesozoico que caracteriza la CVC. Este complejo está normalmente

compuesto por calizas micríticas estratificadas a masivas con abundantes fósiles de rudistas y corales, formadas en un mar somero cálido y tropical (Aguirrezabala, 1996).

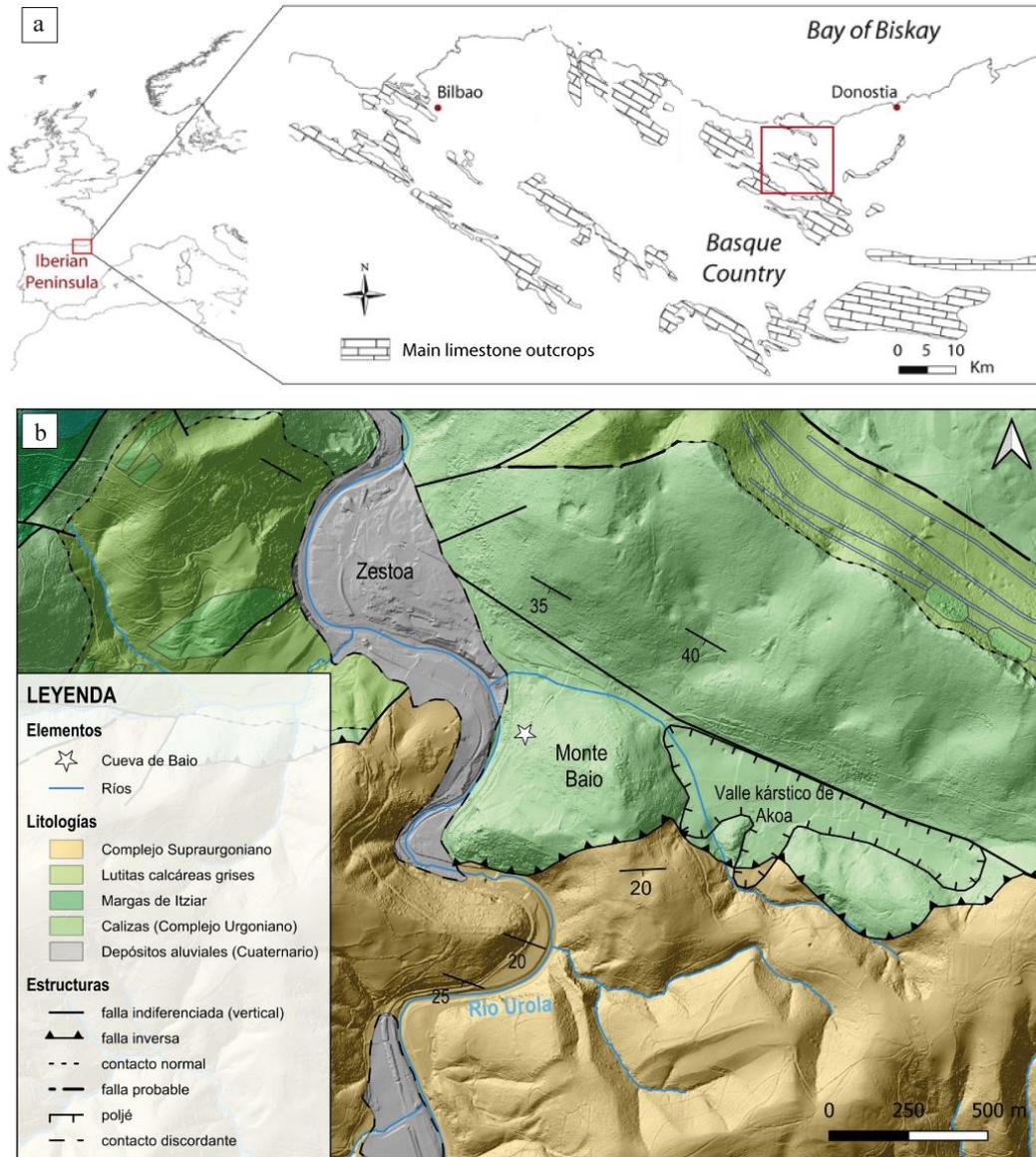


Figura 1. (a) Ubicación de la zona de estudio al norte de la Península Ibérica y en los principales macizos kársticos de la CVC (modificado de Aranburu et al (2015)); y (b) Mapa geológico simplificado de la zona de estudio (modificado de Garrote et al (1986)).

Concretamente en el sector de Zestoa, las litologías que se observan son calizas bioclásticas (wackestone-packstone) con fragmentos de rudistas, corales, orbitolinas, equínidos, etc., y calizas micríticas grisáceas sin apenas contenido fosilífero, sobre las que se superponen lutitas negras laminadas (argilitas y pizarras) y areniscas de grano fino a medio que pertenecen al Complejo Supraurgoniano (Albiense superior – Cenomaniense) (Garrote et al., 1986). La orogenia Alpina fue la responsable de la deformación y emersión de estos materiales entre el Eoceno y el Mioceno (García-

Mondéjar *et al.*, 1985), así como de la disposición estructural de los materiales de la zona, que forman una sucesión de pliegues de dirección N130E y vergencia al NE con fallas inversas e importantes cabalgamientos asociados, como el cabalgamiento de Pagoeta (Garrote *et al.*, 1986).

En cuanto a geomorfología, la cuenca del río Urola forma parte de las cuencas de la Cornisa Cantábrica, que se caracterizan por sus ríos cortos y caudalosos y su morfología abrupta, principalmente controlada por la incisión fluvial durante el Cuaternario (del Val *et al.*, 2019). Los materiales de los Complejos Urgoniano y Supraurgoniano fueron afectados por esta incisión fluvial, diferenciándose tanto episodios de estabilidad freática como episodios de incisión, y dando lugar a la formación de niveles de cuevas y terrazas a lo largo del curso del río Urola (Aranburu *et al.*, 2015; del Val *et al.*, 2019). Los suelos de la Cornisa Cantábrica, región de clima templado y húmedo, están muy influenciados por el clima y la topografía y suelen clasificarse como cambisols (Eswaran y Reich, 2005) o luvisols (Rigui y Meunier, 1995).

Gran parte de la vertiente cantábrica presenta litologías carbonatadas afectadas por procesos de karstificación. La zona de estudio presenta un karst de tipo conos y dolinas, que se desarrolla en la zona transicional entre el litoral y el interior (hasta 350 msnm), y cuyo exokarst se caracteriza principalmente por el desarrollo de dolinas y valles kársticos o poljes (Aranburu *et al.*, 2015), como son este caso el polje de Aizarna y el de Akoa, además del desarrollo de lapiazes en zonas de mayor relieve. El endokarst por otro lado, está formado por abundantes cuevas, algunas de gran tamaño, y entre las que destacan la cueva de Ekain y la cueva de Amalda principalmente debido a los yacimientos arqueo-paleontológicos que albergan en su interior.

## **2.2. El yacimiento paleontológico de Baio**

El yacimiento paleontológico de Baio se encuentra en la entrada de la cueva de Baio (X: 560.564; Y: 4.787.211; Z: 100), cavidad de pequeñas dimensiones situada a 98 m sobre el nivel del mar y 43 m sobre el nivel actual del río Urola, en la ladera NW del monte Baio. La cueva se desarrolla a favor de la red de fracturas principal de direcciones N110E-N140E que afecta a los materiales de la zona, tiene aproximadamente 35 m de recorrido topografiado y está en su mayor parte colmatada de sedimento, imposibilitando su exploración. Su entrada se orienta al NW y tiene unas

medidas de 0,90 m de altura por 2,70 m de ancho, las cuales se mantienen en general en todo el interior de la cueva (Altuna *et al.*, 1995) (Fig. 2).

Los primeros registros datan de 1990, cuando el Grupo Arqueológico Antxieta (Azpeitia, Gipuzkoa) descubrió la cavidad. Tras dos periodos de excavación, en 1990 y en 1998-1999, el resultado fue un sondeo de 6,2 metros verticales y 1x1 m<sup>2</sup> de superficie horizontal, en el cual se encontraron restos principalmente de mamíferos que fueron catalogados del Pleistoceno Superior. Posteriormente se ha identificado como una secuencia diacrónica formada por depósitos de al menos, el Pleistoceno Medio y el Superior. La mayor parte del contenido paleontológico se concentra en la mitad inferior del sondeo, con presencia de micro- y macrovertebrados, entre los que destaca la presencia de *Ursus deningeri* (Villalba de Alvarado, 2022).

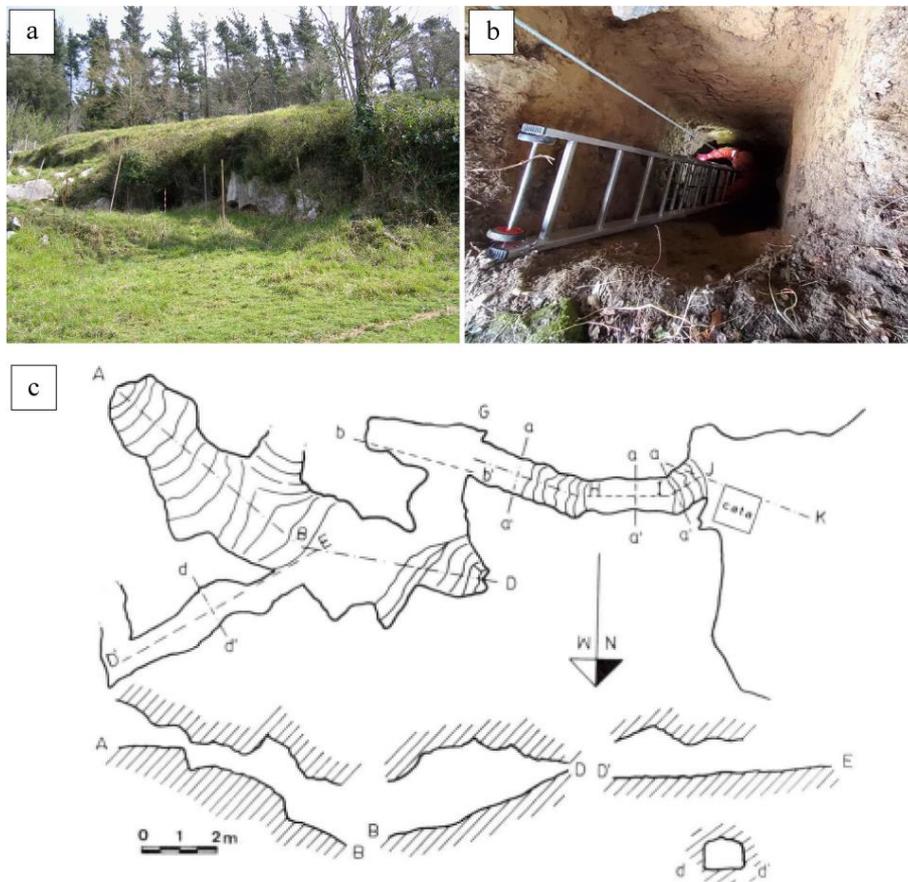


Figura 2. (a) Entrada de la cueva de Baio; (b) Imagen del yacimiento situado en la entrada de la cueva, de 6 metros de profundidad y 1 m<sup>2</sup> de superficie; (c) Topografía de la cavidad (Altuna *et al.*, 1995).

Según datos biocronológicos, la mitad inferior de la secuencia data aproximadamente de 900 ka, por la presencia de *Crocota* sp. Por otro lado, a unos 50 cm de la superficie, se encontraron evidencias de una breve ocupación de cultura

gravetiense (ca. 27 - 20 ka BP, según Silva *et al* (2017)) con presencia de huesos quemados (Beta-645373; Gómez-Olivencia, comunicación personal), acotando así la cronología de la secuencia entre esas edades, con un registro que podría representar más de 800.000 años. La escasez de restos de estas cronologías en la Cornisa Cantábrica, así como en el resto de la península, aporta gran importancia a este yacimiento.

### 2.3. Estudio previo: la secuencia endokárstica de Baio

La secuencia consta de 6 metros verticales divididos en 15 unidades litoestratigráficas (UL): 4 espeleotémicas y 11 detríticas. Corral (2023), realizó un análisis de estas unidades mediante un estudio petrográfico de 13 bloques de sedimento inalterado del relleno endokárstico, las dos primeras unidades espeleotémicas (UL2 y UL4), y un estudio mineralógico (DRX de roca total en 29 muestras de sedimento y de mineralogía de arcillas en 16/29 muestras) y análisis granulométrico (29 muestras). A partir de los bloques de sedimento impregnados con resina en los laboratorios del CENIEH (Centro Nacional de Investigación sobre la Evolución Humana), se obtuvieron un total de 34 láminas delgadas, empleadas para caracterizar la secuencia (Fig. 3).

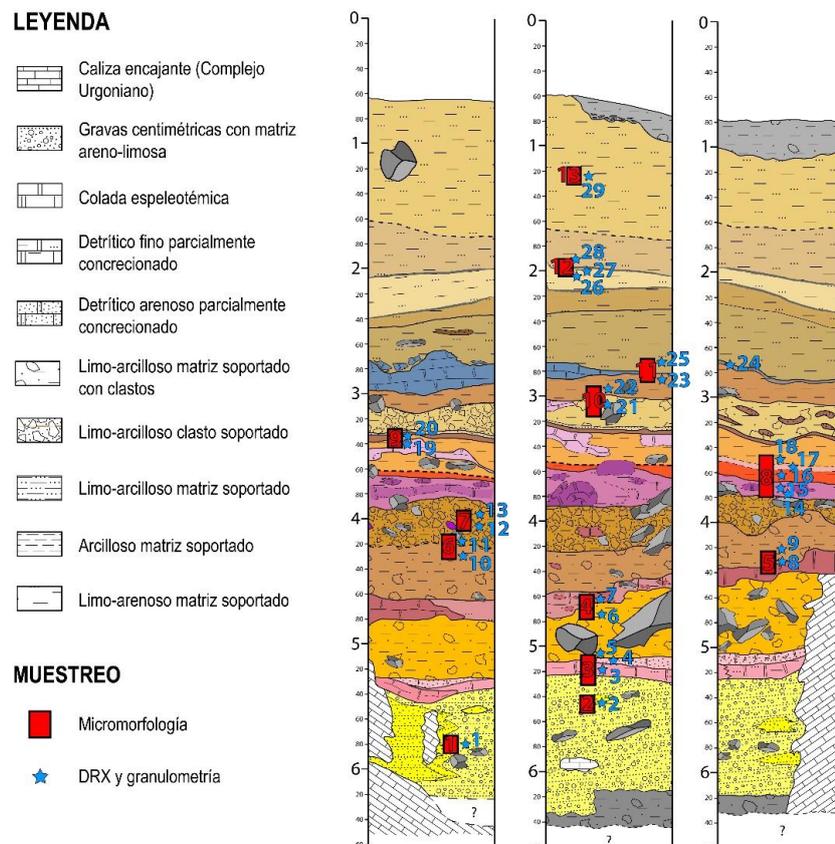


Figura 3. Esquema de 3 de los 4 perfiles del sondeo, con las 13 unidades litoestratigráficas propuestas en un principio (que más adelante fueron corregidas a 15 unidades), y la localización de las muestras para el estudio micromorfológico y muestras de sedimento (Martín Arriolabengoa).

A partir de los datos obtenidos, se identificaron los procesos sedimentarios que tuvieron lugar en la cueva durante su formación, los procesos post-deposicionales que afectaron a la secuencia y la evolución sedimentaria de la cueva. De esta forma, se identificaron los siguientes procesos sedimentarios: (1) sedimentación alóctona a través de procesos fluviokársticos y escorrentía, que se caracteriza por la abundancia de cuarzo e illita; (2) sedimentación por infiltración a través de fisuras (epikarst), en la que se observa un incremento en la proporción de vermiculita; (3) sedimentación química en forma de espeleotemas, principalmente de tipo colada; y (4) depósito de huesos y materia orgánica. Estos procesos actuaron de forma simultánea, pero con intensidad variable a lo largo de la secuencia y probablemente influenciados por las condiciones ambientales (Corral, 2023).

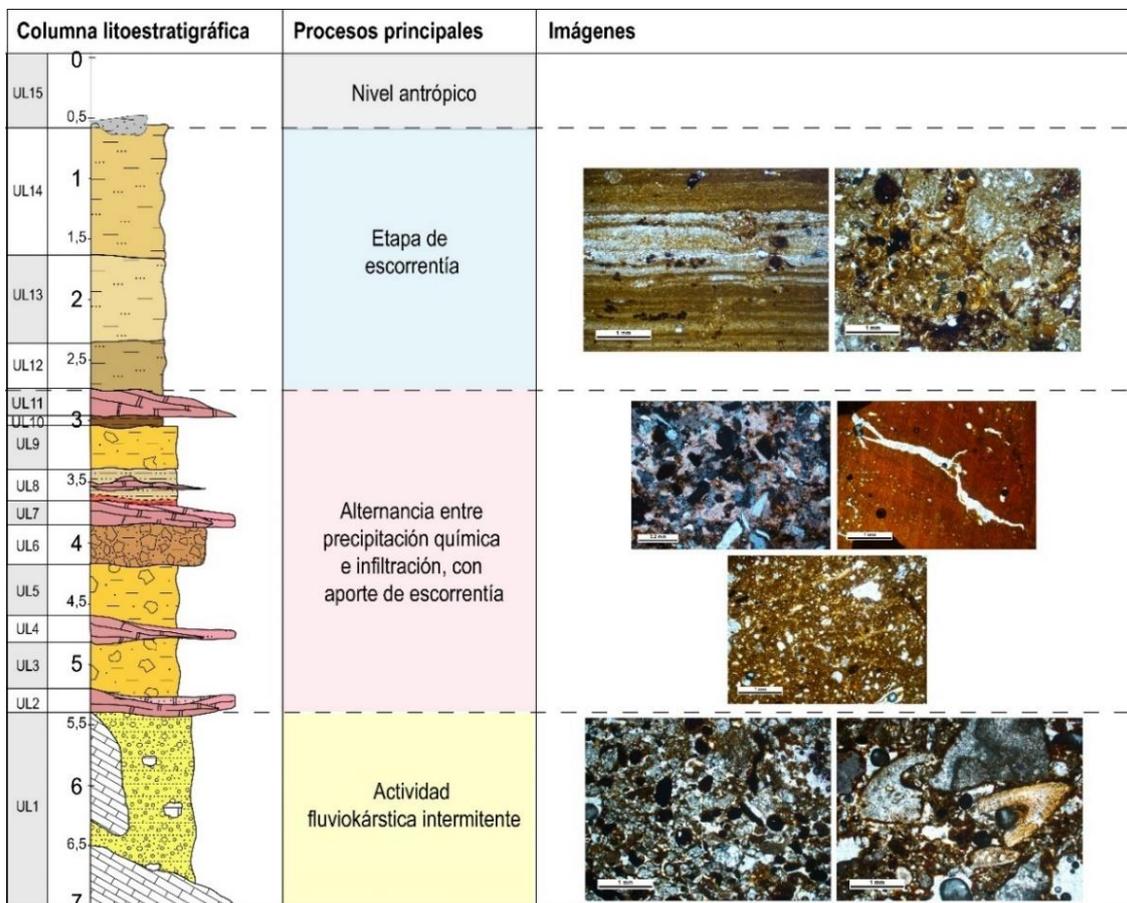


Figura 4. Columna litoestratigráfica de la secuencia de Baio y etapas de sedimentación a lo largo de la evolución de la cueva, junto a imágenes al microscopio óptico de las microfacies más características (Corral, 2023).

En función de los procesos predominantes es posible dividir la secuencia en 3 etapas diferenciadas: en la primera etapa, que se restringe a UL1, el mecanismo de sedimentación principal corresponde a la actividad fluviokárstica intermitente; la

segunda etapa, desde UL2 hasta UL11, corresponde a una alternancia entre unidades formadas por precipitación química (UL2, UL4, UL7 y UL11), y unidades detríticas en las que predominan los procesos de infiltración con aportes alóctonos por escorrentía; por último, la tercera etapa corresponde a las unidades UL12, UL13 y UL14, que se formaron mediante procesos de escorrentía principalmente (Corral, 2023) (Fig. 4).

### **3. Metodología**

#### **3.1. Trabajo de campo y muestreo**

Se realizó un trabajo de campo con el objetivo de analizar diferentes tipos de suelos y rocas en los alrededores de la cueva, y así poder identificar potenciales áreas fuente de la secuencia endokárstica de Baio. Posteriormente a la identificación y descripción de los suelos y rocas, se han recogido muestras para el análisis de DRX de roca total y arcillas (Fig. 5). Las muestras de suelo trataron de obtenerse en el horizonte B cuando el desarrollo de estos lo permitía.

#### **3.2. Microscopía óptica**

El estudio mediante microscopía óptica se realizó previamente (Corral, 2023), en 13 muestras inalteradas del relleno endokárstico, procesadas en el laboratorio del Centro Nacional de Investigación sobre la Evolución Humana (CENIEH, Burgos). Allí, las muestras fueron secadas, impregnadas con resina, y una vez consolidadas, fueron cortadas y pulidas hasta obtener un total de 34 láminas delgadas de 9,5 cm x 5,5 cm de tamaño y 30 µm de espesor, según el protocolo descrito por Benyarku y Stoops (2005). Las láminas delgadas fueron estudiadas utilizando un microscopio petrográfico Olympus BH2 equipado con una cámara Olympus DP10 y el software de imagen Nikon Elements, en el laboratorio de Petrología Sedimentaria de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU) (Corral, 2023).

#### **3.3. Difracción de Rayos X (DRX)**

Se ha realizado la caracterización de la mineralogía de arcillas en la fracción <2 µm en las 13 muestras de sedimento endokárstico aún sin estudiar, en los laboratorios de SGIker de la Universidad del País Vasco (UPV), completando así los datos para toda la columna. Las 16 muestras de sedimento restantes fueron analizadas previamente (Corral, 2023), al igual que la mineralogía de roca total para las 29 muestras endokársticas disponibles.

Para el análisis de la mineralogía de arcillas, las muestras fueron trituradas (sin molienda), y posteriormente descarboxadas mediante el tratamiento de 0,1M HCl, lavadas con agua desionizada para la eliminación de cloruros, y centrifugadas para extraer la fracción deseada (< 2 micras). Los análisis se han llevado a cabo en un difractor PANalytical Xpert PRO, equipado con tubo de cobre ( $\lambda_{CuK\alpha media} = 1,5418 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_{CuK\alpha 1} = 1,54060 \text{ \AA}$  y  $\lambda_{CuK\alpha 2} = 1,54439 \text{ \AA}$ ), goniómetro vertical (geometría Bragg-Brentano), rendija programable de divergencia, intercambiador automático de muestras, monocromador secundario y detector PixCel. Las condiciones de medida han sido 40 KV y 40 mA, con un barrido comprendido entre 5 y 70° 2 $\theta$ . Para el tratamiento informático de los difractogramas obtenidos e identificación de las fases presentes se ha empleado el software específico PANalytical X'pert HighScore, en combinación con la base de datos PDF2 del ICDD. Se han identificado los minerales constituyentes de cada muestra y se ha realizado una estimación semicuantitativa de sus contenidos relativos.

En el mismo laboratorio se analizaron por DRX las muestras de suelos y rocas (mineralogía total y de arcillas). En el primer caso tras moler las muestras en un mortero de ágata, y en el segundo caso tras triturarlas al igual que las muestras de la secuencia, mediante el mismo difractor PANalytical Xpert PRO e idénticas condiciones de trabajo.

### **3.4. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)**

Se han estudiado las láminas delgadas de la secuencia endokárstica mediante el FESEM, con el objetivo de determinar las características texturales y composición química (análisis semicuantitativos) de los minerales de la arcilla presentes a lo largo de la serie. Para ello, se emplearon las láminas delgadas obtenidas a partir de los bloques de sedimento inalterado endurecidos con resina (Fig. 4). De las 34 láminas delgadas disponibles, de 9,5 x 5,5 cm de tamaño se seleccionaron las 10 que mejor podrían caracterizar la secuencia completa (Fig. 5).

Estas 10 láminas fueron recubiertas con carbono y analizadas en el Servicio de Microscopía Electrónica de Materiales, Servicio de Apoyo a la Investigación (SAI), de la Universidad de Zaragoza. Para ello, se empleó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) Carl Zeiss MERLIN, que permite observaciones a escala micro- y nanométrica, y se trabajó a 15 Kv. Para la identificación de las diferentes fases minerales presentes en las muestras se han calculado las fórmulas

químicas de los 119 análisis de mayor interés. Las fórmulas de las illitas, moscovitas y vermiculitas se han calculado en base a  $O_{10}(OH)_2$ , las de las cloritas en base a  $O_{10}(OH)_8$  y las de las caolinitas en base a  $O_5(OH)_4$  (Anexo III).

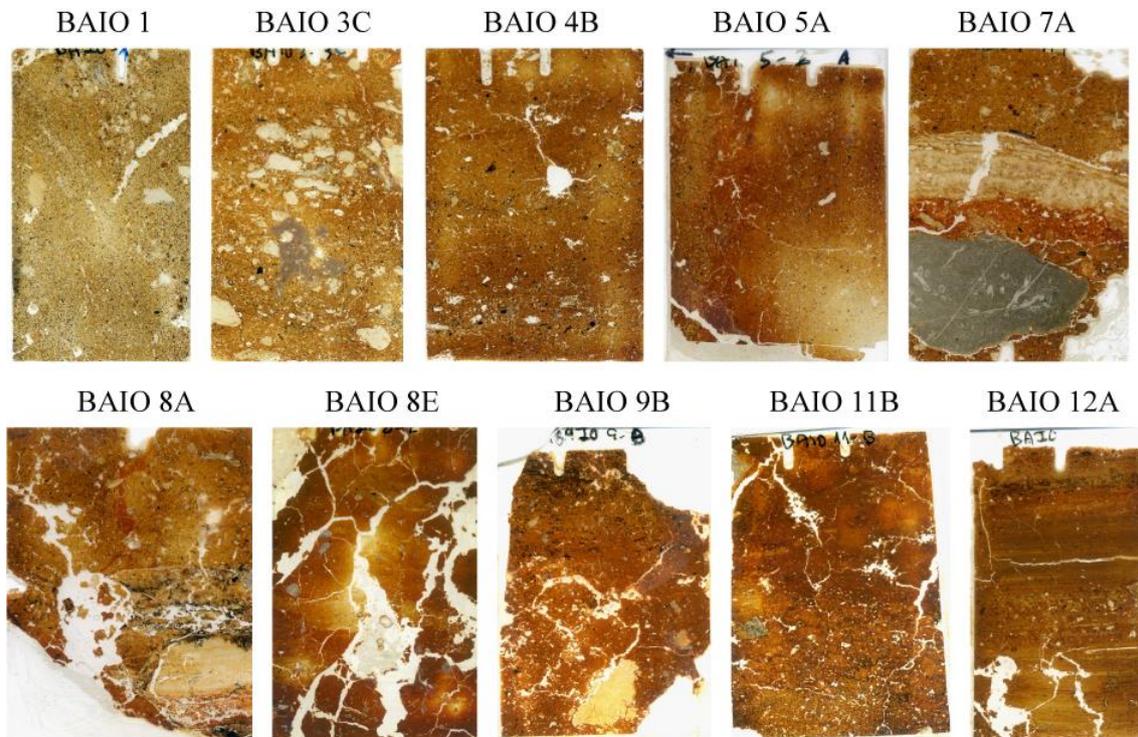


Figura 5. Imágenes de las 10 láminas delgadas analizadas mediante el FESEM.

## 4. Resultados

### 4.1. Caracterización de los suelos y rocas en los alrededores de la cueva

#### 4.1.1. Rocas

En cuanto a las rocas del entorno de la cueva, se han identificado dos Complejos importantes en la geología de la región:

(1) La cueva de Baio se desarrolla en calizas bioclásticas masivas correspondientes al Complejo Urgoniano (Aptiense-Albiense). Se trata principalmente de calizas tipo wackestone-packstone con fragmentos de rudistas, corales, orbitolinas, equínidos, etc. (Fig. 6a). Además, se observan calizas micríticas grises sin apenas contenido fosilífero en algunos afloramientos al W de la zona de estudio. Estas calizas, al igual que la gran mayoría de formaciones carbonatadas en la Cuenca Vasco-Cantábrica, se encuentran afectadas por procesos de karstificación, dando lugar a diferentes morfologías kársticas. En el caso del exokarst, se observan diferentes morfologías de disolución superficial como son los lapiazes (cubiertos, semicubiertos, y expuestos), las dolinas y los valles

kársticos ciegos (poljes). Los valles kársticos se encuentran separados por pequeñas elevaciones (como el propio monte Baio), indicando que se trata de un karst de tipo conos y dolinas (Aranburu *et al.*, 2015). En cuanto al endokarst, el valle del río Urola presenta diversas cuevas de gran interés en cuanto a yacimientos arqueopaleontológicos y procesos geológicos. En la cueva de Baio es posible identificar diferentes morfologías endokársticas como *roof pendants* y canales de techo (Rodríguez-Almagro *et al.*, 2024).

(2) Se observa una alternancia entre lutitas negras laminadas (argilitas y pizarras) y areniscas de grano fino a medio de tonalidades marrones y muy alteradas (Fig. 6b). Esta unidad se encuentra aguas arriba de la cueva en contacto mecánico (cabalgamiento) con las calizas urgonianas, y corresponde al Complejo Supraurgoniano (Albiense superior – Cenomaniense) de la Unidad de Oiz en el sector de Zestoa. (Garrote *et al.*, 1986).



Figura 6. Imágenes de las rocas ubicadas en la cueva y alrededores. (a) afloramiento de calizas bioclásticas (*wackestone-packstone*) en la entrada de la cueva de Baio (Complejo Urganiano); (b) alternancia de areniscas y lutitas (Complejo Supraurgoniano).

#### 4.1.2. Suelos

Se han diferenciado en las zonas cercanas a la entrada de la cueva un total de cuatro tipos de suelos en función de sus características y contexto geomorfológico (Fig. 7):

En primer lugar, se observa un suelo (S<sub>1</sub>) de tonos amarillentos a marrones, de poco desarrollo y potencias de hasta 1 metro aproximadamente, que se encuentra normalmente en pendiente (Figs. 8a y 8b). Presenta un horizonte C bien desarrollado, y

unos horizontes B y A con escasos centímetros de potencia. El sustrato rocoso de este tipo de suelo corresponde al Complejo Supraurgoniano (Albiense superior – Cenomaniense), compuesto como ya se ha mencionado, por una alternancia de lutitas negras laminadas (argilitas y pizarras) y areniscas de grano fino a medio (Garrote *et al.*, 1986) (Fig. 6b);

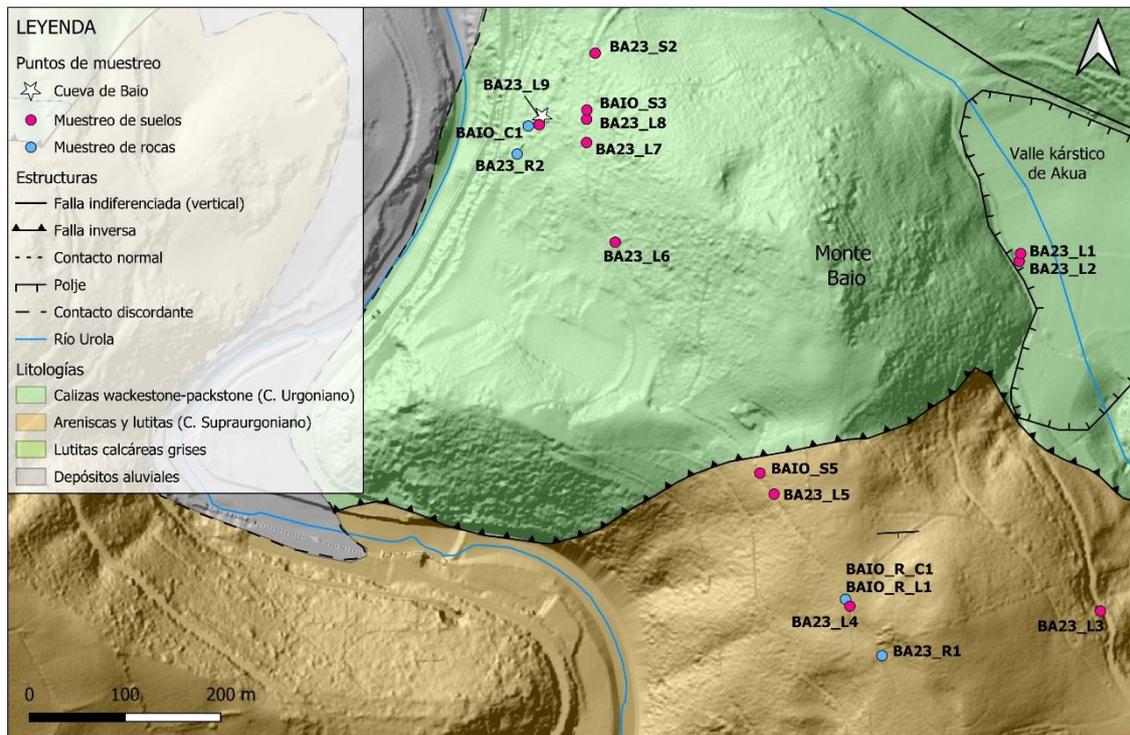


Figura 7. Localización de las muestras de suelos (puntos rosas) y rocas (puntos azules) en los alrededores de la cueva de Baio.

El segundo tipo ( $S_2$ ) corresponde a un suelo de color rojizo, de nuevo con poco desarrollo y potencias de hasta 1 metro aproximadamente hasta donde se puede observar, debido a que no es posible distinguir la profundidad del lapiaz. Se observa una transición directa de la roca madre al horizonte B (el horizonte C no se observa), y un horizonte A algo más potente que en el caso de  $S_1$ , pero igualmente con poco desarrollo. En este caso son suelos formados sobre las calizas karstificadas del Complejo Urganiano (Fig. 6a), normalmente rellenando los lapiazes relativamente profundos y semicubiertos y las diferentes depresiones formadas en el exokarst (Fig. 8c). Algunos de ellos se observan menos encajados en el *karren*, cubriendo este de forma más masiva (Fig. 8d). Estos suelos podrían corresponder a los suelos denominados comúnmente en la literatura como *terra rossa*, que corresponden a suelos rojizos/marrones ricos en óxidos de Fe desarrollados en zonas kársticas (Hunt, 1972).

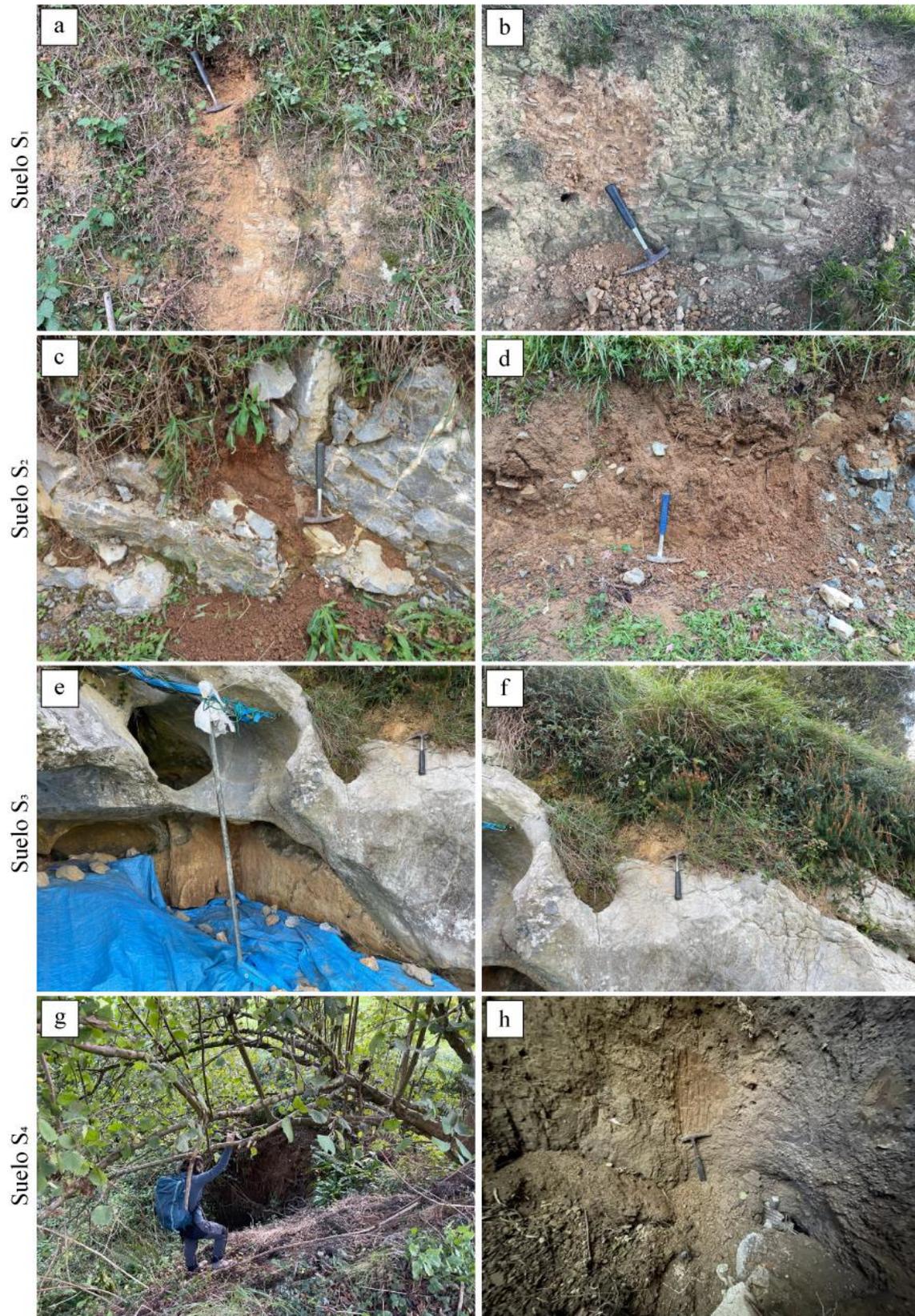


Figura 8. Imágenes de los suelos de los alrededores de Baio: suelos formados sobre el Complejo Supraurgoniano (Areniscas y lutitas): (a) BA\_23\_L3 y (b) BA\_23\_L4; suelos rellenando lapiazes en las calizas urgonianas: (c) BA\_23\_L7 y (d) BAIO\_S2; suelos formados en el lapiaz sobre la entrada de la cueva: (e) y (f) BA23\_L9; y suelo formado en el valle kárstico de Akoa: (g) ubicación del perfil de suelo y (h) muestra BA\_23\_L1.

Se observa un tercer tipo de suelo ( $S_3$ ), de tonalidades amarillentas y marrones, y potencias menores a 1 metro. Este suelo se encuentra, al igual que  $S_2$ , rellenando los lapiazes y diferentes morfologías de disolución superficiales sobre las calizas urgonianas. Sin embargo, en este caso se encuentra en zonas de mayor pendiente que los suelos  $S_2$ , y sobre un lapiaz completamente cubierto. Este tipo de suelo se sitúa sobre la entrada de la cueva de Baio (Figs. 8e y 8f).

Por último, se ha identificado un cuarto tipo de suelo ( $S_4$ ), de tonalidades amarillentas a marrones, con potencias mínimas de 3 metros. Solo es posible observar los horizontes A y B, de mayor desarrollo que en los suelos anteriores. Sin embargo, no se ha podido observar el horizonte C debido a la potencia del suelo. Este suelo corresponde al relleno de los valles kársticos ciegos formados por disolución de nuevo sobre las calizas urgonianas (poljes o valles de Aizarna y de Akoa). Se caracteriza por la presencia de canales de gravas alóctonas intercaladas en el sedimento limoso que caracteriza en horizonte B, indicando su origen parcialmente fluvial (Figs. 8g y 8h). Es, por lo tanto, un suelo sedimentado en base a procesos fluviales en el fondo del valle que ha experimentado además procesos de pedogénesis.

## **4.2. Difracción de Rayos X (DRX)**

### **4.2.1. Mineralogía de rocas**

Los análisis de DRX de roca total (Tabla 1) para las rocas de los alrededores de la cueva, muestran que la caliza en la que se desarrolla (Fig. 6a) es muy pura, compuesta casi en un 100% por calcita y con muy poca proporción de filosilicatos. En cuanto a los análisis de mineralogía de arcillas, estos muestran illita (98-100%) y algo de esmectita (hasta un 2%). En el caso de las areniscas, los análisis de roca total muestran un 58% de cuarzo y 42% de filosilicatos, mientras que las lutitas presentan un 41% de cuarzo y 59% de filosilicatos. En ambos casos la mineralogía de arcillas (Tabla 2) muestra el predominio de la illita (94%), con proporciones bajas de clorita (6%) (Anexo I).

### **4.2.2. Mineralogía de suelos**

Los análisis de roca total de los suelos indican una proporción muy similar de cuarzo (49-61%) y filosilicatos (35-51%) (Tabla 1). Por otro lado, la mineralogía de arcillas de los cuatro tipos de suelos (Tabla 2) muestra un predominio de la illita (33-81%). Además, presentan vermiculita, clorita y caolinita, cuya presencia aumenta

generalmente a menores porcentajes de illita. Los suelos S<sub>1</sub> presentan illita (74-81%), vermiculita (9-10%), y clorita (10-16%). Dentro de los suelos formados sobre caliza, los suelos S<sub>2</sub> presentan menor proporción de illita (33-57%), un pico en vermiculita (6-19%), caolinita (10-15%) y valores elevados de clorita (18-67%). En el caso de los suelos S<sub>3</sub> presentan illita (54%), vermiculita (7%), caolinita (14%) y clorita (25%). Por último, los suelos S<sub>4</sub>, presentan valores elevados de illita (79-81%), pero valores relativamente más bajos de vermiculita (4-7%), caolinita (9-7%) y clorita (6-7%) (Anexo I).

**ROCA TOTAL**

			%Cuarzo	%Calcita	%Filosilicatos	%Apatito	%Goethita
<b>ROCAS</b>	Calizas	BA23_R-2 (*)					
		BAIO_R_C1		100			
	Arenisca	BAIO_R_L1	58		42		
	Lutita	BAIO_R_P1	41		59		
<b>SUELOS</b>	Sustrato siliciclástico	Suelo S1	BA23_L-3				
			BA23_L-5				
			BAIO_S5	61		39	
	Sustrato carbonatado	Suelo S2	BAIO_S2	65		35	
			BAIO_S3	49		51	
			BA23_L-7				
			BA23_L-6				
		Suelo S3	BA23_L-9				
		Suelo S4	BA23_L-1				
			BA23_L-2				

Tabla 1. Resultados de DRX de roca total para las muestras de rocas y suelos (Anexo I).

**MINERALOGÍA DE ARCILLAS**

			%Vermiculitas	%Illita	%Caolinita	%Cloritas indicios?	%Esmectitas
<b>ROCAS</b>	Calizas	BA23_R-2 (*)		100			
		BAIO_R_C1		98			2
	Arenisca	BAIO_R_L1		94		6	
	Lutita	BAIO_R_P1		94		6	
<b>SUELOS</b>	Sustrato siliciclástico	Suelo S1	BA23_L-3	9	81		10
			BA23_L-5	10	74		16
			BAIO_S5	9	80		11
	Sustrato carbonatado	Suelo S2	BAIO_S2	19	48	15	18
			BAIO_S3		33		67
			BA23_L-7		50	10	40
			BA23_L-6	6	57	11	26
		Suelo S3	BA23_L-9	7	54	14	25
		Suelo S4	BA23_L-1	4	81	9	6
			BA23_L-2	7	79	7	7

Tabla 2. Resultados de DRX de mineralogía de arcillas para las muestras de rocas y suelos (Anexo I).

4.2.3. Mineralogía de la secuencia endokárstica

Las variaciones en la composición mineralógica y geoquímica de la secuencia estratigráfica de la cueva pueden indicar la existencia de diferentes procesos sedimentarios y áreas fuente durante la formación del relleno endokárstico. Gran parte de estos resultados ya se expusieron en un estudio previo (Corral, 2023), añadiendo en esta ocasión 16 muestras más en los análisis de mineralogía de arcillas.

En cuanto a los análisis de roca total, los componentes mayoritarios de todas las muestras endokársticas son el cuarzo (6-75 %) y los filosilicatos (24-87 %), que presentan una tendencia completamente contraria. Se observan en los niveles inferiores valores más altos de cuarzo (>70 %), que van disminuyendo progresivamente hasta UL8, volviendo a aumentar hasta BAI0\_29 (UL14). Al contrario, la proporción de filosilicatos comienza con apenas un 20% en los niveles inferiores, aumentando progresivamente hasta UL8, unidad en la que llega incluso a representar el 87% (BAIO\_18, UL8) (Fig. 9; Anexo II) (Corral, 2023).

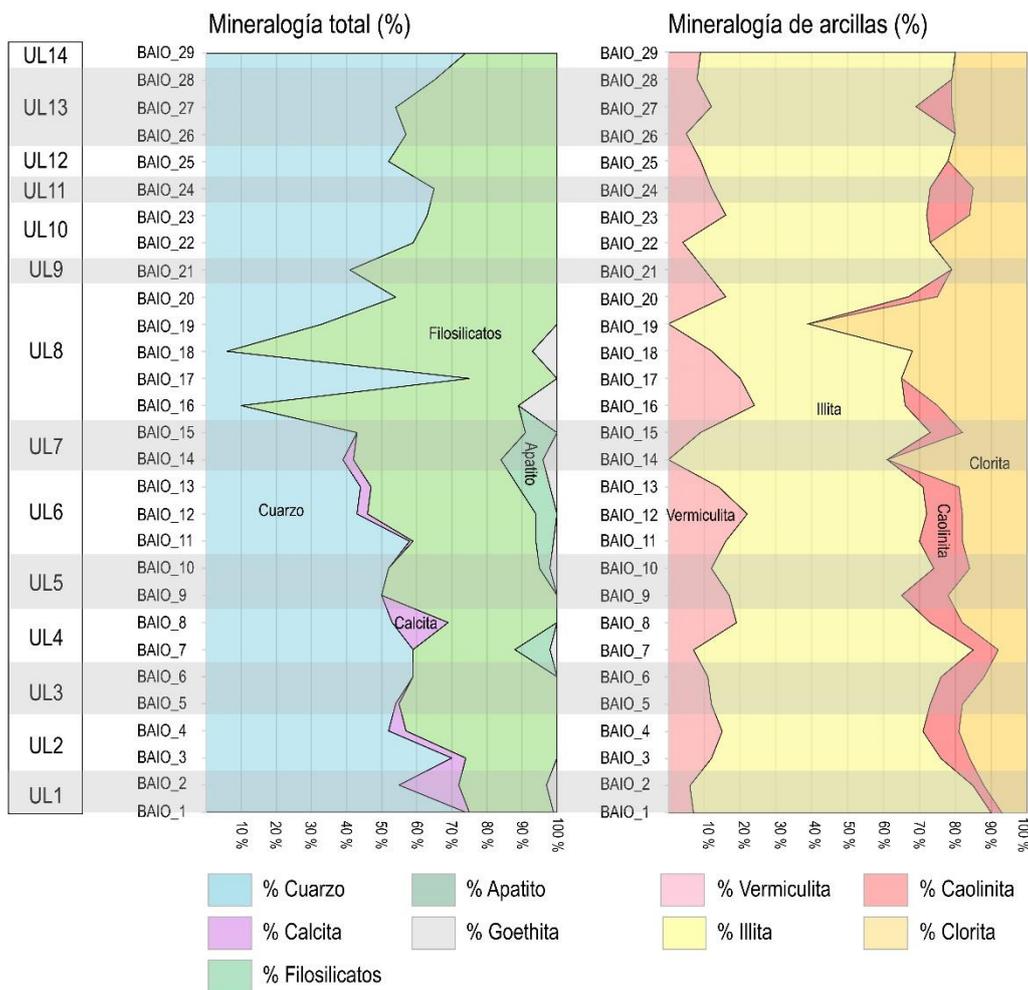


Figura 9. Gráficas de los análisis mineralógicos de roca total y arcillas para las 29 muestras de sedimento endokárstico y diferenciación por unidades (Modificado de Corral (2023)).

Aunque en pequeña proporción, se observa calcita (1-17 %) en las unidades UL1, UL2, UL5, UL6 y UL7, que en el caso de UL2 y UL7 se debe a que son unidades espeleotémicas. Cabe destacar que la ausencia de calcita en UL11, también de naturaleza espeleotémica, se debe a la poca continuidad de esta, por lo que es posible que la recogida de la muestra se realizara en la zona detrítica concrecionada por

carbonato y no en la colada *per se*. En el resto, la calcita se puede deber a la presencia tanto de fragmentos de espeleotema como de cemento carbonatado formado por la infiltración desde los niveles suprayacentes. Destaca la presencia de apatito (3-12 %) en UL4, UL5, UL6 y UL7, probablemente relacionado con los restos óseos, que efectivamente predominan en la mitad inferior de la secuencia. Por último, se ha analizado algún indicio de goethita (1-11 %) principalmente por debajo de UL8, probablemente asociado a una mayor cantidad de minerales de hierro (Fig. 9) (Corral, 2023).

La mineralogía de arcillas muestra diferentes porcentajes de illita (42-75 %), vermiculita (4-24 %), caolinita (8-13 %) y clorita (16-35 %). En todas las muestras la illita predomina respecto al resto de minerales de la arcilla, y presenta una ligera tendencia descendente desde la muestra más profunda (BAIO\_3, UL1) hasta la mitad de la secuencia (BAIO\_16, UL8), a partir de la cual vuelve a aumentar gradualmente hasta BAIO\_29 (UL14). La vermiculita presenta un comportamiento contrario a la illita, de manera que la secuencia comienza con valores bastante bajos de vermiculita (12% en UL1), y va aumentando progresivamente hasta la mitad de la secuencia (BAIO\_16, UL8), momento en el que de nuevo comienza a decrecer hasta finalizar la serie. Este mineral presenta una distribución aserrada, con diferentes máximos y mínimos a lo largo de toda la secuencia. La clorita presenta un comportamiento similar a la vermiculita, comenzando con valores bajos, aumentando progresivamente hacia la mitad de la secuencia (BAIO\_17), y volviendo a disminuir hacia superficie. Por último, la caolinita se observa de manera dispersa, en menor proporción respecto al resto de minerales de la arcilla y de forma más abundante en la zona inferior de la serie (Fig. 9) (Anexo II).

#### **4.3. Análisis textural y geoquímico del endokarst: Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM)**

De entre todas las técnicas que se emplean en el análisis mineralógico, la microscopía electrónica de barrido (FESEM) es una de las más versátiles para analizar la morfología, textura y composición química de los componentes de las rocas y sedimentos (Zhou *et al.*, 2007), con una alta resolución y grandes aumentos. Gracias al FESEM es posible analizar la morfología, la fábrica, la textura y determinar la génesis y procesos de formación de los diferentes minerales (Bohor y Hughes, 1971), además de

realizar análisis químicos puntuales que ayudan a caracterizar la mineralogía de la serie a menor escala que la DRX.

Se ha realizado la caracterización de un total de 10 láminas delgadas obtenidas a lo largo de la serie, representativas de los diferentes procesos y etapas de la cueva (Corral, 2023). Con ello, se han podido identificar los diferentes minerales presentes en las muestras, su morfología, textura y disposición en el sedimento. Los análisis químicos puntuales realizados en el FESEM permiten identificar diversos minerales de la arcilla en el sedimento, junto a otros minerales no arcillosos.

Debido al pequeño tamaño de las arcillas detectadas en las muestras (del orden de unas 2 micras), determinar la composición química de estas fases ha sido complejo. Esto se debe a que el haz de electrones del microscopio tiene un diámetro superior (2 micras) al de las arcillas, por lo que en muchos casos se han obtenido análisis que corresponden al promedio de varios minerales diferentes, teniendo que ser descartados.

Además, la clorita y caolinita identificadas en DRX no han sido identificadas mediante el FESEM, posiblemente debido a las bajas proporciones en las que se encuentran (principalmente en el caso de la caolinita) y/o al pequeño tamaño de partícula que presentan. Finalmente, los minerales más abundantes (arcillosos y no arcillosos) observados han sido: cuarzo, óxidos de Fe-Ti (hematites, goethita, etc.), calcita, apatito, illita, vermiculita, moscovita e interstratificados de illita-esmectita. Los resultados de los análisis químicos y las fórmulas se presentan en el Anexo IV.

En el caso de los minerales de la arcilla, para comprender la identificación de los diferentes minerales mediante el cálculo de su fórmula química, es esencial entender la estructura de las arcillas y los diferentes iones presentes en ella. Como ya se ha comentado, las arcillas están compuestas por diferentes láminas tetraédricas (T) y octaédricas (O), cuya unión se denomina “capa”, de manera que el espacio entre capas 1:1 (TO) sucesivas se denomina “interlámina”. La unión de una capa y una interlámina se denomina unidad estructural, que corresponde a una fórmula unidad química específica (7-18 Å). El apilamiento de varias unidades estructurales da lugar a una partícula de arcilla, cuyo tamaño suele ser micrométrico (Chamley, 1989) (Fig. 10). Mediante el cálculo de los valores de ocupación en las capas tetraédrica y octaédrica y en la interlámina (valores según Bailey (1980a)), es posible identificar diferentes minerales de la arcilla a través de los análisis químicos obtenidos mediante el FESEM.

La interlámina no presenta elementos químicos si las capas presentan neutralidad electrostática, es decir, si todos los cationes estructurales están compensados por oxígenos o grupos hidroxilos. Sin embargo, muchos minerales de la arcilla presentan un exceso de carga negativa, debido a sustituciones parciales del  $\text{Si}^{4+}$  tetraédrico por  $\text{Al}^{3+}$ , o del  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  octaédrico por  $\text{Fe}^{2+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$ . Este exceso de carga negativa (o déficit de carga positiva) se neutraliza con la presencia de diferentes elementos en la interlámina (Fig. 11B) (principalmente K, Na, Mg y Ca), cationes hidratados, o grupos octaédricos hidroxilos. Esto incrementa el desorden e inestabilidad del cristal, siendo estas sustituciones iónicas las principales responsables de algunas de las propiedades de las arcillas (Chamley, 1989).

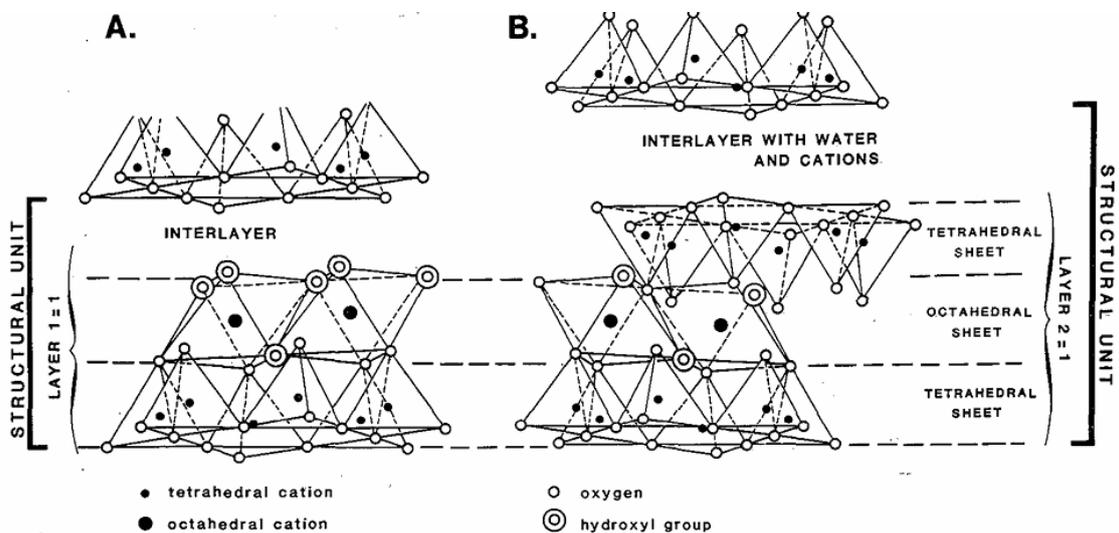


Figura 10. Estructura de los minerales de la arcilla: esquema 3D de (A) la caolinita, y (B) la esmectita (Grim, 1968). Se observan las diferentes capas (sheet) y la interlámina (interlayer), que conforman una unidad estructural (structural unit).

#### 4.3.1. Illita

Las illitas corresponden al mineral de la arcilla más abundante de la secuencia, con importante presencia en todas las unidades. Al microscopio petrográfico se observa que tienen un tamaño micrométrico y forman la matriz del sedimento, presentando tonalidades amarillentas a marrones.

En el FESEM, las illitas se observan como cristales finos con morfologías de laminares a fibrosas, y tamaños inferiores a 2 micras normalmente (Fig. 11a, 11c y 11d), con algunas excepciones principalmente en las unidades superiores (Figs. 11g y 11h). A veces los cristales presentan una orientación preferente (Figs. 11a y 11b), mientras que en otras zonas se orientan de forma aleatoria (Figs. 11c, 11d y 11e).

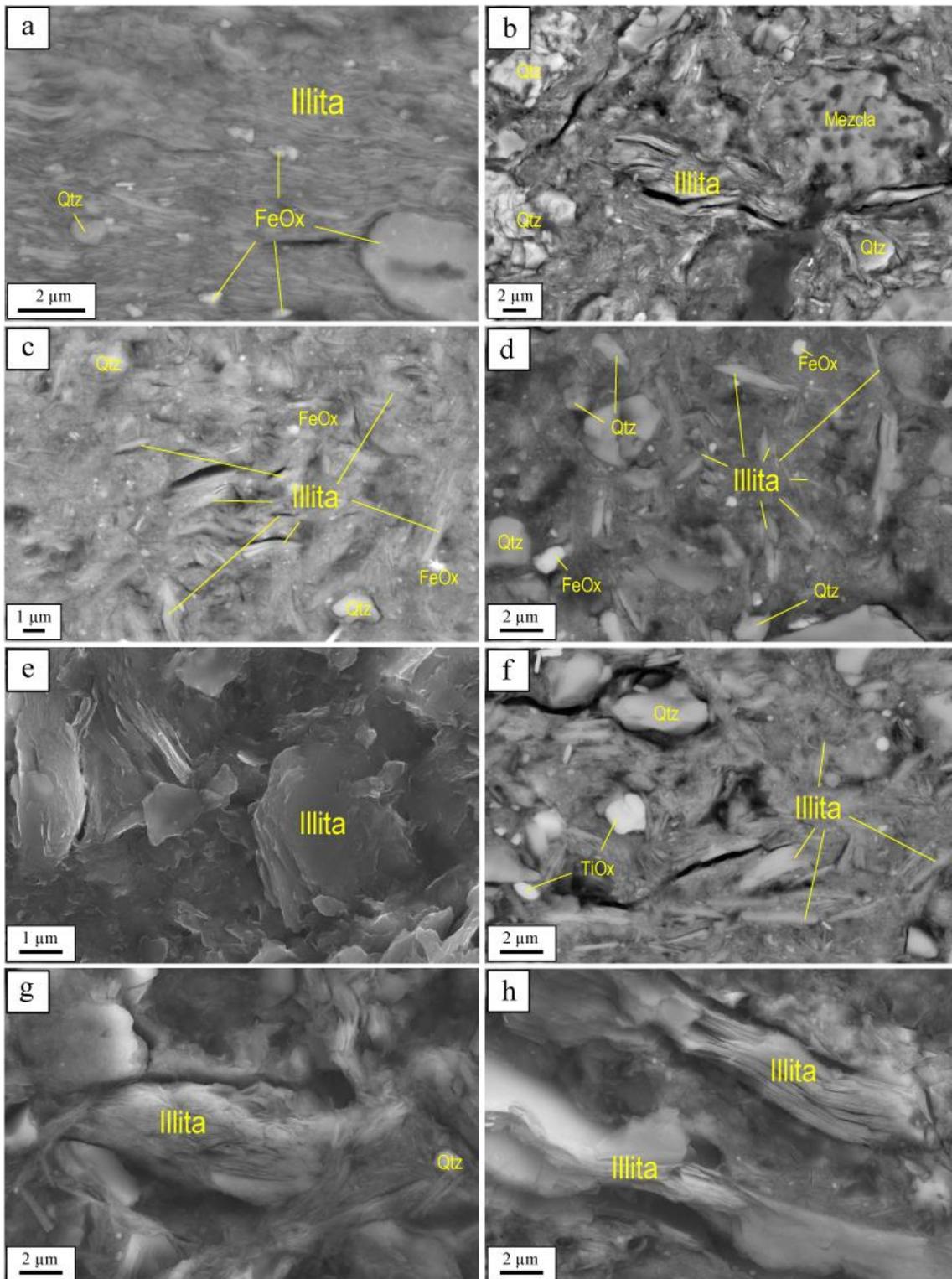


Figura 11. Imágenes de cristales y agregados de illita en el FESEM (electrones retrodispersados): (a) cristales con orientación preferente de illita en BAI0\_1 (UL1) junto a partículas de cuarzo (Qtz) y óxidos de Fe (FeOx); (b) cristales laminares de illita orientados de manera aleatoria en BAI0\_3C (UL3) (electrones secundarios); (c) Illita y otros elementos en BAI0\_4B (ULA), (d) BAI0\_8A (UL8), y (f) BAI0\_12A (UL); (e) ampliación de los cristales de illita laminares orientados de forma aleatoria en BAI0\_11B; (g) y (h) ampliación de la illita en BAI0\_12A.

En cuanto a su composición química, se trata de fases aluminosilicatadas con potasio, dioctaédricas, con una ocupación de la capa octaédrica próxima a 2,0 átomos por fórmula unidad (apfu) y un valor promedio de 2,12 apfu. La interlámina ( $K^+$  y  $Na^+$ ) presenta valores generalmente entre 0,5 y 0,75 apfu, con un valor promedio de 0,57. Los valores más bajos pueden deberse a la estructura defectuosa de la illita y a que el haz de electrones es capaz de volatilizar parcialmente los elementos alcalinos (como el K y el Na). En las unidades superiores (UL8 y UL12 principalmente) el valor de la interlámina aumenta, con valores de hasta 0,76 (Anexos III y IV), siendo este el valor característico de las illitas.

#### 4.3.2. Interestratificados illita-esmectita (I/S)

Estos interestratificados se observan de manera puntual (UL8, UL9, UL10), presentando tamaños de unas pocas micras. Debido a su pequeño tamaño no se han obtenido imágenes en las que se observe correctamente su morfología. Presentan valores en la capa octaédrica con un valor promedio de 2,17 apfu. En cuanto a la interlámina, los valores oscilan entre 0,3 y 0,45 apfu, con un valor medio de 0,39 apfu.

#### 4.3.3. Moscovita

Se encuentran de forma dispersa a lo largo de la serie. Se trata de cristales laminares con secciones elongadas, que se diferencian del resto de minerales de la arcilla por su mayor tamaño, con cristales de hasta 20 micras (Figs. 12a y 12b).

En cuanto a composición química, corresponden a moscovitas dioctaédricas ya que presentan valores en la capa octaédrica que oscilan entre 1,96 y 2,04 apfu, con un valor promedio de 2,01 apfu. Los valores de la interlámina de estas micas son superiores a 0,75 apfu, llegando a valores de 1,06 apfu en algunos análisis de las unidades más superficiales. El valor máximo de la interlámina es de 1,0 apfu, por lo que los análisis que presentan valores mayores pueden corresponder a mezclas o errores analíticos. El valor promedio de la interlámina sin embargo sí que entra dentro del rango estándar, con un valor de 0,89 apfu. Las micas moscovitas son muy similares a las illitas en cuanto a composición química y valor en la capa octaédrica, pero se diferencian en que las micas presentan ocupaciones más altas en la interlámina (Anexos III y IV). En algunas zonas de las muestras se han observado mezclas de fases micáceas de diferentes orígenes, ya que la similitud química entre illitas y micas hace que en ocasiones sea difícil diferenciar estas dos fases (Chamley, 1989).

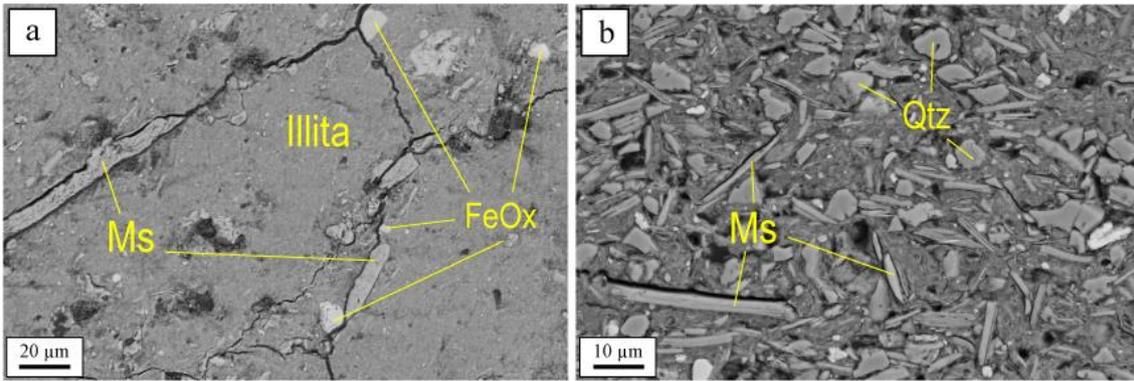


Figura 12. Imágenes de moscovita (Ms) de morfología laminar al FESEM (electrones retrodispersados): (a) en BAI0\_8A; y (b) en BAI0\_12A. Se observa la diferencia de tamaño respecto al resto de partículas de arcilla y otros minerales (Illita, cuarzo (Qtz) y óxidos de Fe (FeOx)) alrededor de los cristales de moscovita.

#### 4.3.4. Vermiculita

Este mineral se ha observado al FESEM en la zona media de la secuencia endokárstica principalmente (UL8), aunque a partir de la combinación de los análisis de DRX y FESEM, se deduce que está distribuida a lo largo de prácticamente toda la serie en diferentes proporciones (UL2-UL11), con un máximo importante en la unidad UL8.

La vermiculita destaca por su tono rojizo al microscopio petrográfico en comparación a los tonos amarillentos de la illita, con un tamaño de grano muy pequeño, de manera que no es posible observar las partículas mediante este microscopio (Figs. 13a y 13c). Además, es necesario trabajar con altas magnificaciones en el microscopio electrónico para observar sus morfologías, ya que a bajos aumentos no se llegan apreciar las diferentes partículas (Figs. 13b y 13d). Las vermiculitas en el FESEM se observan con tamaños inferiores a 1 micra (Figs. 13e y 13f), y morfológicamente son irregulares y aparentemente redondeadas, sin ningún tipo de orientación (Figs. 13g y 13h), a diferencia de las morfologías laminares (y a veces con orientación preferente) de las illitas y moscovitas (Figs. 11 y 12).

Los análisis puntuales obtenidos en el FESEM indican que son vermiculitas aluminicas con valores significativos de hierro. Presentan valores en la capa octaédrica de entre 1,83 y 2,65 apfu, con un valor medio de 2,23 apfu, siendo por tanto vermiculitas dioctaédricas. Presentan además valores muy bajos de interlámina en comparación al resto de minerales analizados, inferiores a 0,3 apfu, y con un valor promedio de 0,21 apfu (Anexos III y IV).

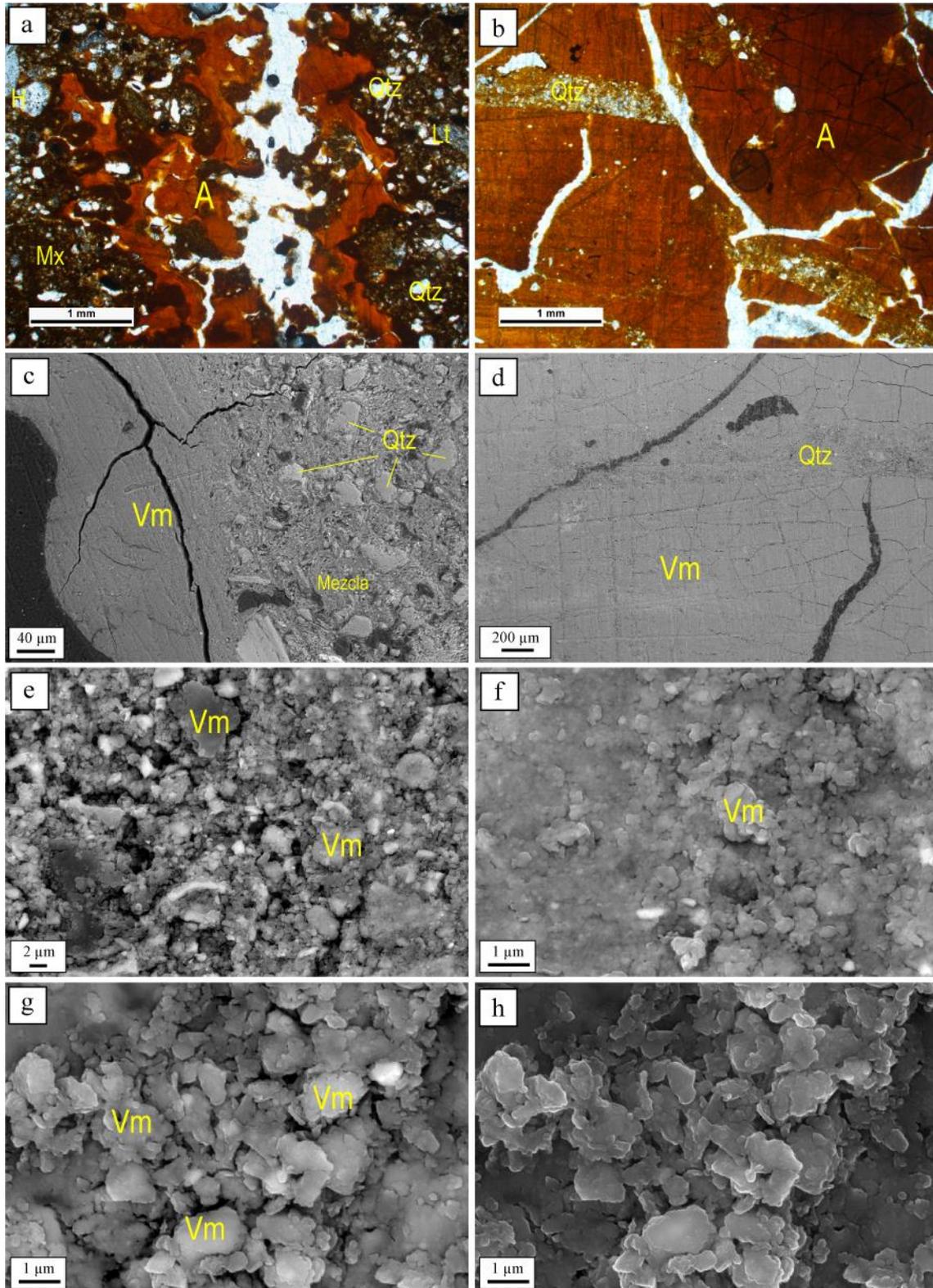


Figura 13. Imágenes de vermiculita (Vm): (a) grietas rellenas por arcilla rojiza (A) junto a cuarzo (Qtz), litoclastos de lutita (Lt) y la matriz amarillenta (Mx) al microscopio petrográfico (PPL), en la muestra BAIO\_3C; (b) arcilla con intercalaciones arenosas en BAIO\_8E al microscopio petrográfico (PPL); (c) aumento de BAIO\_3C en el FESEM; (d) aumento en la misma zona que (b); (f), (g) imagen en el FESEM de la vermiculita observada en BAIO\_8E; (h) imagen de electrones secundarios de la vermiculita en BAIO\_8E.

#### 4.3.5. Otros minerales abundantes

##### 4.3.5.1. Cuarzo

El cuarzo corresponde a uno de los minerales más abundantes en toda la secuencia, con presencia en todas las unidades. Presenta morfologías diversas, desde cristales anhedrales elongados a redondeados en todas las unidades (Figs. 14a, 14b, 14c y 14d), hasta cristales euhedrales de morfología hexagonal que aparecen en las unidades superiores. Presentan tamaños muy variables, desde fragmentos de pocas micras hasta cristales centimétricos (Figs. 14e y 14f).

##### 4.3.5.2. Óxidos de Fe y Ti

Se observan cristales euhedrales de morfología hexagonal o cúbica (Fig. 15a), cristales anhedrales / redondeados e irregulares de menor tamaño, y a veces se encuentra formando costras irregulares principalmente en las unidades más alteradas (Fig. 15b). Se caracterizan por sus tonos claros en el microscopio electrónico en comparación al resto de minerales debido a su mayor peso molecular. Su tamaño es muy variable, desde cristales micrométricos hasta agregados o masas de varios centímetros. En cuanto a composición química, se trata de óxidos de hierro y titanio exclusivamente. Los cristales anhedrales de morfología hexagonal pueden corresponder a hematites, mientras que las zonas de costra podrían corresponder a goethita.

##### 4.3.5.3. Apatito

Se observan a lo largo de toda la serie fragmentos de huesos formados por apatito (Figs. 16a, 16c y 16d), costras de nuevo formadas por apatito, y cemento de apatito de morfología acicular en la porosidad de los fragmentos de hueso (Fig. 16b). Estos fragmentos son más comunes en la zona inferior de la secuencia, que se caracteriza por su abundante contenido paleontológico.

##### 4.3.5.4. Calcita

Se observan fragmentos de calcita, cementando en algunas zonas el sedimento (Fig. 16e). Estos fragmentos se encuentran por toda la serie, pero predominan en las unidades UL2, UL4, UL7 y UL11, que corresponden a las unidades espeleotémicas de tipo colada (Fig. 16f).

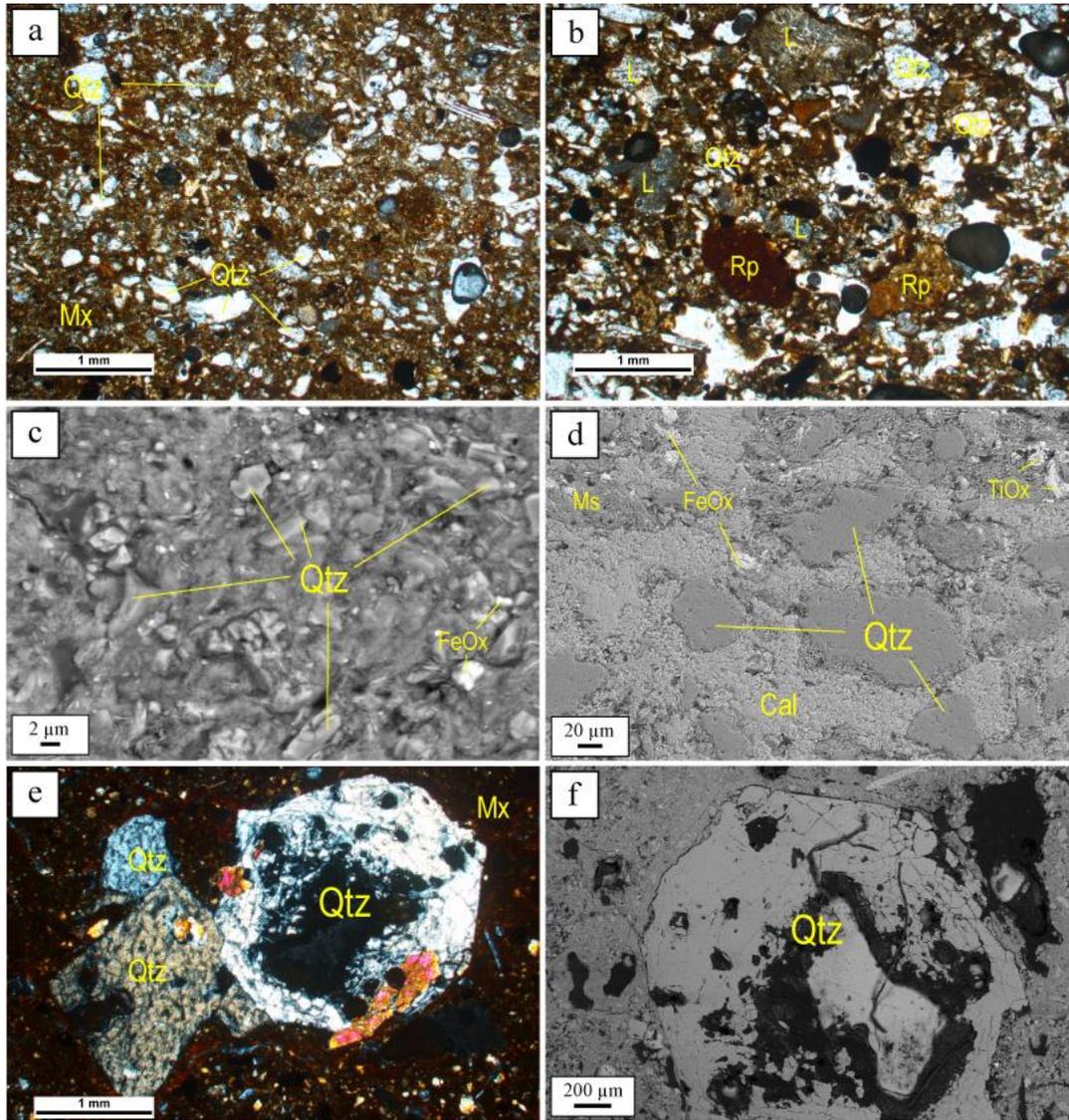


Figura 14. (a) y (b) aspecto de BAIO\_3C al microscopio óptico (PPL) (cuarzos (Qtz), rip-up clasts (Rp), litoclastos de lutita (L) y matriz (Mx)); (c) y (d) cuarzo al FESEM en BAIO\_3C (junto a óxidos (FeOx y TiOx), moscovita (Ms) y calcita (Cal)); (e) cuarzo hexagonal en UL5 (BAIO\_5A) al microscopio óptico (XPL); y (f) mismo cristal en el FESEM.

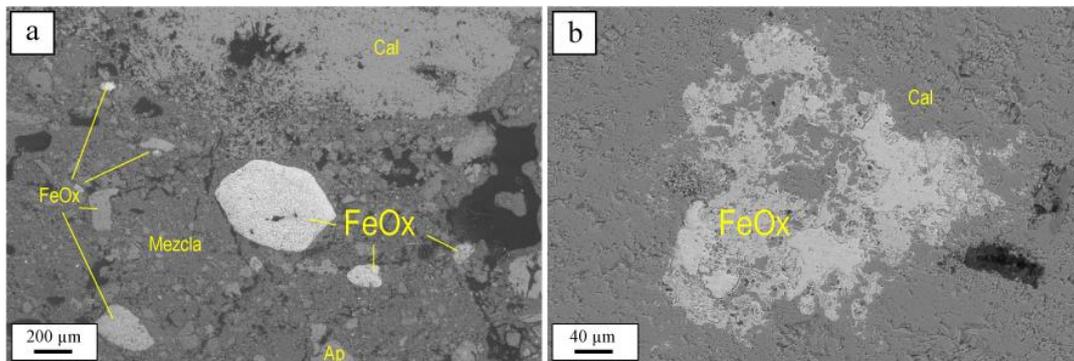


Figura 15. Óxidos de Fe en el FESEM: (a) cristal de morfología hexagonal (FeOx) junto a otros elementos (apatito (Ap), calcita (Cal)) y matriz (Mezcla) en BAIO\_3C; y (b) costra de Óxidos de Fe (FeOx) BAIO\_7a, rodeada de calcita (Cal).

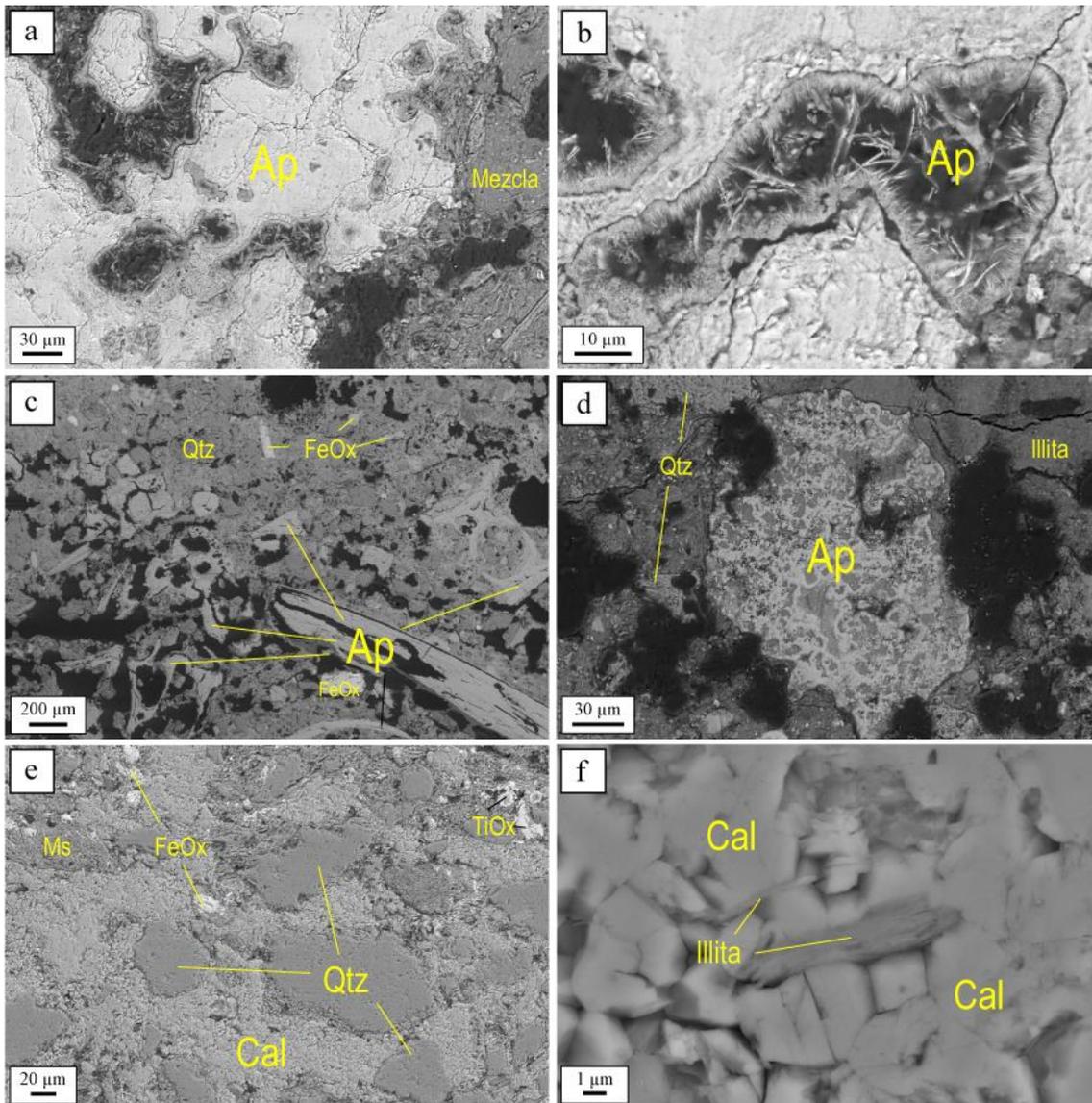


Figura 16. Otros minerales abundantes en la secuencia: (a) y (b) fragmento de hueso (Ap) en el que se observan grietas con cemento de apatito en BAIO\_4B; (c) y (d) fragmentos de hueso (Ap) junto a cuarzo (Qtz), óxidos (FeOx) e illita; (e) cemento de calcita en BAIO\_3C, junto a moscovita (Ms), cuarzo (Qtz) y óxidos; y (f) calcita en BAIO\_7A.

## 5. Discusión

### 5.1. Formación de los minerales de la arcilla

En 1964, Millot distinguía tres procesos principales de formación de los minerales de la arcilla: (1) herencia detrítica a partir de materiales preexistentes; (2) reacciones de transformación, principalmente debidas a procesos de meteorización; y (3) neoformación, proceso en el cual el mineral se forma *in situ* a partir de una solución. Estos mecanismos operan en tres ambientes geológicos: ambiente de meteorización química, sedimentario y ambiente diagenético y/o hidrotermal, dando lugar a nueve posibilidades de origen para los minerales de la arcilla en la naturaleza (Eberl, 1984).

Desde el punto de vista geológico, es importante determinar el mecanismo que ha dado lugar a los minerales de la arcilla presentes en un depósito, ya que estos pueden aportar información acerca de condiciones ambientales y composicionales del área fuente: las arcillas neoformadas cristalizan a partir de soluciones acuosas como respuesta a las condiciones *in situ*, presentes o pasadas; y las arcillas formadas mediante transformación de fases previas pueden aportar ambos tipos de información, habiendo heredado parcialmente las características del área fuente y habiendo reaccionado a los cambios ambientales a los que han sido sometidas (Wilson, 1999).

El ambiente de formación de los minerales de la arcilla está condicionado por la temperatura, presión, composición química del medio y tiempo de reacción, condiciones que se condensan en tres contextos geológicos. El ambiente de meteorización química corresponde a la zona más superficial de la corteza terrestre, en la que la temperatura varía en un rango relativamente estrecho, la presión es atmosférica y es necesario un clima húmedo, como el que se encuentra en los valles de la Cornisa Cantábrica. Los tiempos de reacción de los diferentes procesos en este ambiente son relativamente cortos (normalmente de miles de años) ya que los suelos sufren erosión constante, y están condicionados por la roca madre, la precipitación, la evaporación y el drenaje. Se trata de un ambiente en el que son comunes los tres tipos de mecanismos de formación de las arcillas (Eberl, 1984).

El mecanismo más común en el ambiente de meteorización es la neoformación, propio de condiciones de meteorización química intensa. Sin embargo, la herencia detrítica predomina en periodos de meteorización física propia de condiciones climáticas relativamente frías. Los procesos de transformación por otro lado son muy importantes en zonas de intensidad de meteorización intermedia (Eberl, 1984).

En este estudio, se han identificado diferentes tipos de minerales de la arcilla tanto en las rocas y suelos de los alrededores de la cueva, como en el propio endokarst, de manera que su análisis nos permite distinguir los mecanismos de formación:

La **illita**, mineral de la arcilla dominante en toda la secuencia, se encuentra presente en todas las rocas (tanto detríticas como carbonatadas), en los suelos (con mayores porcentajes en S<sub>1</sub> y S<sub>4</sub>) y en toda la secuencia endokárstica (Tabla 2; Anexos I y II). La presencia de illita en las rocas cretácicas de las montañas del País Vasco tiene diferentes orígenes: por un lado, heredado a partir de formaciones previas, y, por otro lado, como

producto de transformación de la esmectita durante la diagénesis (Sangüesa, 1998; Arostegui *et al.*, 2006), que llegó a alcanzar la anquizona en el sector central del Anticlinorio de Bilbao (Arostegui *et al.*, 1991). Debido a la abundancia de este mineral en los análisis de las rocas (94-100%) (Tabla 2), es posible deducir que la illita que se observa en los suelos y en el endokarst se debe a herencia detrítica, de manera que fue formada originalmente en otras condiciones de presión y temperatura y transportada a los suelos y a la secuencia de Baio mediante diferentes procesos sedimentarios. Se observa como la proporción de illita va disminuyendo desde las rocas (94-100%) hasta los suelos (33-81%) y la secuencia de Baio (39-83%). Cabe destacar que la illita es un mineral muy común en suelos de climas templados (Wilson, 1999), que corresponden a los suelos formados en la Cornisa Cantábrica.

De modo similar a la illita, la **moscovita** que se observa en la secuencia, a pesar de ser poco abundante y no observarse en DRX (posiblemente debido a que se encuentra por debajo del límite de detección de la DRX) también sería detrítica. Hay evidencias de la formación de micas pedogénicas, pero solamente en condiciones especiales mediante transformación (*K fixation*) a partir de la esmectita (Niederbudde, 1975; Calle y Suquet, 1988), o mediante neoformación (Norrish y Pickering 1983). Sin embargo, prácticamente todas las micas presentan un origen detrítico, aunque cabe destacar la importancia de analizar la respuesta de estas a las condiciones pedogénicas debido a su importante papel en la formación de interestratificados y otros minerales de la arcilla en suelos (Wilson, 1999).

En cuanto a los **interestratificados I/S**, este tipo de minerales representan el producto intermedio de transformaciones que principalmente involucran a micas, cloritas y una fase expansible (esmectita o vermiculita) (Sawhney, 1989), aunque también pueden ser detríticos. En este caso, aunque poco abundantes y solamente observados en la secuencia de Baio mediante el FESEM (de nuevo posiblemente debido al límite de detección de la DRX), podrían provenir de la degradación de illita, proceso común en regiones de condiciones húmedas (Chamley, 1989).

En el caso de la **vermiculita**, no se encuentra presente en los análisis realizados en las rocas, pero sí se detecta en los suelos ( $S_2$  y  $S_3$  principalmente) y las unidades endokársticas, indicando que se trata de un mineral pedogénico (Tabla 2, Anexo I). La mayoría de las vermiculitas aluminicas en la naturaleza se forman por meteorización a partir de micas (Walker, 1949) y suelen ser propias de suelos alterados (Wilson, 1999).

Las micas dioctaédricas, e incluso las illitas, pueden transformarse en vermiculitas dioctaédricas alumínicas por meteorización (Rich, 1958; Rich y Cook, 1963; Barshad y Kishk, 1969; Adhikari y Majumdar, 1974), produciéndose una pérdida de potasio y enriquecimiento en hierro y aluminio en la estructura (Barshad y Kishk, 1969; Arriolabengoa *et al.*, 2015). Este proceso, denominado “acidólisis” (Pedro, 1982; Wilson, 1999), se pudo dar en la cueva de Baio, donde las illitas y moscovitas pudieron transformarse en vermiculitas dioctaédricas durante la génesis de los suelos. Además, algunos autores sostienen la teoría de formación de vermiculita a partir de la meteorización de la clorita por descomposición (Stephen, 1952; Ross y Kodama, 1976), pero se trata de un proceso poco común en la naturaleza. En el caso de la secuencia, parte de la vermiculita pudo llegar a esta a partir de los suelos. Sin embargo, los procesos de transformación pudieron continuar una vez formada la secuencia de Baio, explicando la presencia generalizada de vermiculita en todas las unidades.

La **clorita**, aunque no se ha observado en el FESEM, sí que está presente en los análisis de DRX tanto de la secuencia como de los suelos y rocas. En el caso de las rocas, la clorita puede provenir bien por herencia detrítica, bien por la transformación de la caolinita en clorita durante la diagénesis (Sangüesa, 1998), o bien como subproducto en la transformación de esmectita a clorita (Masuda *et al.*, 2001). En el caso de los suelos (principalmente en S<sub>2</sub> y S<sub>3</sub>) y de la secuencia endokárstica, la presencia de clorita podría explicarse tanto por herencia detrítica a partir de la clorita ya presente en la roca madre (poca cantidad), como por mecanismos de transformación a partir de la vermiculita. Debido a la inestabilidad de la clorita en el ambiente de meteorización (Barnhisel, 1977), es común que su presencia en suelos se deba a herencia detrítica. Sin embargo, se ha registrado la formación de clorita alumínica pedogénica en diferentes estudios. Topeshta *et al* (2010) registraron la génesis de clorita pedogénica a partir de aluminosilicatos (esmectitas, micas y vermiculitas) en suelos de regiones húmedas, durante la formación de los suelos debido a la hidrólisis parcial y polimerización de complejos de hidróxidos de Al y de Fe en la interlámina. Con anterioridad a este estudio, ya había sido registrada la formación de clorita pedogénica dioctaédrica por incorporación de Al, Fe o Mg en la interlámina de arcillas expansivas (MacEwan, 1950; Brydon *et al.*, 1961; Glenn y Nash, 1964), en condiciones de meteorización intensa (Jackson, 1964). De la misma manera, Strom *et al* (1987) registraron la génesis de clorita dioctaédrica alumínica en suelos de tipo *terra rossa* en el sur de Florida. Algo

similar se puede observar en los suelos S<sub>2</sub> y S<sub>3</sub> en los que los análisis más ricos en clorita presentan menores porcentajes de vermiculita generalmente (ej.: BAI0\_S3, BA23\_L7, BA23\_L9: Tabla 2; Anexo I). En el caso de la secuencia endokárstica, la desaparición completa o disminución de la vermiculita en los análisis más ricos en clorita (ej.: BAI0\_19 y BAI0\_14: Anexo II), podría indicar la cloritización de la vermiculita aluminica.

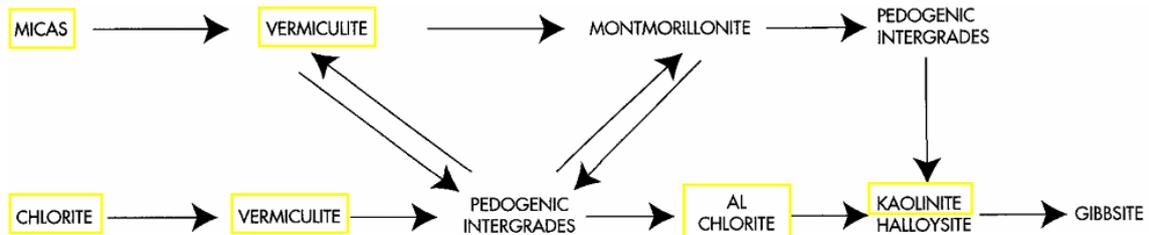


Figura 17. Esquema simplificado que representa los caminos de formación de los diferentes minerales de la arcilla en suelos (Jackson, 1964). Se han indicado en un recuadro amarillo aquellos presentes en la zona de estudio.

La **caolinita**, tampoco observada al FESEM, está presente en los análisis de DRX de los suelos (S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub> y S<sub>4</sub>) y de la secuencia de Baio. Debido a que no se observa en los análisis de DRX de rocas, es posible que su origen sea pedogénico. La observación de la morfología de los cristales de caolinita en FESEM podría habernos indicado su origen, ya que la presencia de *booklets* de caolinita es indicativa de caolinitas autigénicas y descarta su origen detrítico (Bauluz *et al.*, 2014; Do Campo *et al.*, 2018; Laita *et al.*, 2022). Sin embargo, no se ha encontrado en el FESEM probablemente debido a los bajos % que presenta como se puede observar en DRX (7-15%), o a su pequeño tamaño. La caolinita normalmente se forma por alteración (neoformación mediante hidrólisis total, según Pedro (1982)) de silicatos en ambientes con disponibilidad hídrica (y por lo tanto Si y Al), reacción que se ve favorecida por las altas temperaturas y valores bajos a medios de pH (5-9) (Pedro, 1964; Pedro, 1982; Bauluz *et al.*, 2014). Los aluminosilicatos (feldespatos, micas, etc.) reaccionan con el agua para formar ácido silícico, bases, y minerales secundarios como las arcillas (Chamley, 1989). Según Laita *et al* (2022), la caolinita puede originarse mediante la disolución de silicatos aluminicos durante el proceso de edafización. Esta reacción pudo ocurrir a partir de la illita aluminica presente en los suelos (S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub> y S<sub>4</sub>) y en la secuencia de Baio. Además, se observa como los análisis con mayor proporción de caolinita muchas veces presentan valores inferiores de illita (ej: BAI0\_S2, BA23\_L9, BAI0\_9, BAI0\_23: Tabla 2; Anexos I y II) (Fig. 17).

## 5.2. Formación de los suelos de los alrededores de la cueva

Las asociaciones de minerales de la arcilla identificadas en los cuatro tipos de suelos, junto a las características observadas en campo y su contexto geomorfológico, nos aportan información acerca de su proceso de formación (Fig. 18):

Los suelos ( $S_1$ ) formados sobre areniscas y lutitas presentan menor proporción de minerales pedogénicos (vermiculita y clorita, e incluso no llega a aparecer la caolinita) (19-28%) en comparación al resto de suelos, y mayor cantidad de minerales detríticos (solamente illita, 74-81%). Esto puede deberse a que son suelos formados en zonas con pendiente, por lo que sufren mayores tasas de erosión y están en constante rejuvenecimiento edáfico (Velde y Meunier, 2008), de manera que no tienen tiempo suficiente para producirse los procesos de pedogénesis, y por lo tanto las transformaciones mencionadas en el apartado anterior.

Al contrario, los suelos formados sobre caliza rellenando el exokarst ( $S_2$ ) pueden estar relativamente protegidos por el *karren* respecto a la erosión por gravedad en zonas con pendiente. Esto causa que los minerales primarios permanezcan más tiempo en los suelos sin ser erosionados (sufren menor rejuvenecimiento edáfico), produciendo mayor cantidad relativa de minerales pedogénicos (50-67%) en comparación con  $S_1$  (vermiculita, clorita y caolinita), y destacando la aparición de la caolinita que no se observaba en  $S_1$  y una menor proporción relativa de illita detrítica (33-57%). La riqueza de este suelo en vermiculita (hasta 19%) y clorita (hasta 67%) puede deberse a que se trata de suelos de tipo *terra rossa*, que comúnmente sufren procesos de transformación a partir de la illita para dar lugar a estos dos minerales (Strom *et al.*, 1987).

Entre estos dos primeros suelos se encuentra  $S_3$ , que, al encontrarse rellenando el lapiaz situado sobre la cueva, presenta mayor proporción relativa de minerales pedogénicos (46%) respecto a minerales detríticos (54%) en comparación con  $S_1$ . Los valores ligeramente inferiores de este tipo de minerales pueden deberse a que este suelo se encuentra rellenando lapiazes más expuestos y con mayor pendiente, de manera que sufren mayores tasas de erosión.

Por último,  $S_4$  corresponde a un suelo intermedio con una mineralogía similar a  $S_1$ , en la que destaca la abundancia de illita detrítica (79-81%) en comparación con los minerales pedogénicos (19-21%). La topografía local generalmente en pendiente y la escorrentía superficial causan que los valles kársticos situados a cotas inferiores (Valle

de Akoa en este caso) reciban aportes de suelos alóctonos, creando un suelo rico en minerales de la arcilla detríticos. Sin embargo, debido a facilidad de los minerales pedogénicos para erosionarse durante el transporte fluvial hasta el valle kárstico, estos son menos abundantes (Fig. 18).

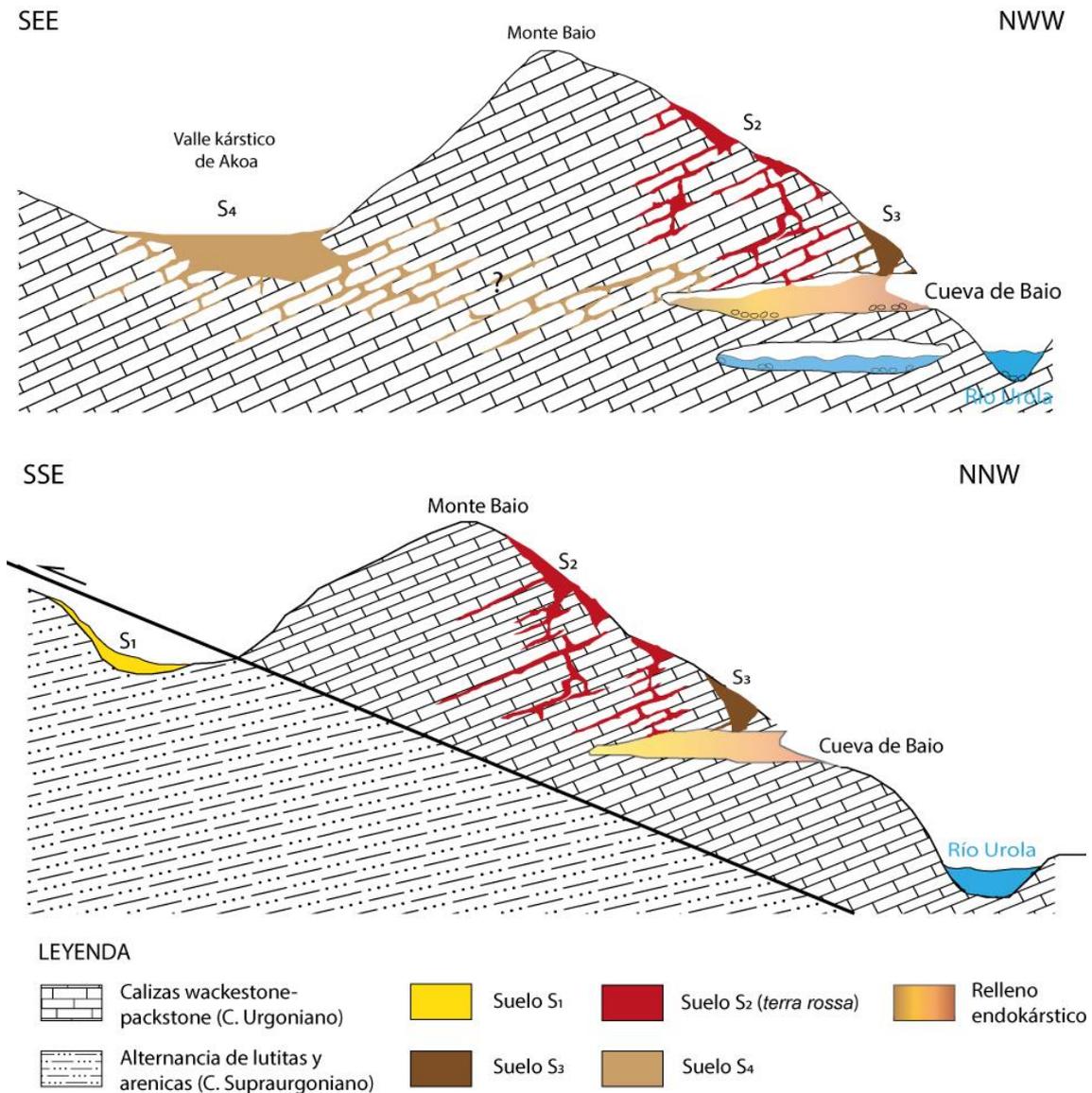


Figura 18. Esquemas conceptuales representativos de los diferentes tipos de suelos formados en los alrededores de la cueva de Baio y su forma de transporte hasta la secuencia endokárstica.

Estos resultados e interpretaciones encajan con otro trabajo similar realizado en la cuenca del río Deba, contigua a la cuenca del Urola (Arriolabengoa *et al.*, 2015). En este trabajo, los autores identificaron tres tipos de suelos (en lugar de los cuatro de este trabajo) de similares características, en donde el lapiaz profería a los suelos una protección respecto a la erosión de la pendiente que el sustrato de rocas silicilásticas no ofrecía.

### 5.3. Formación de la secuencia: áreas fuente y procesos involucrados

Se observa una relación entre los resultados mineralógicos obtenidos para los sedimentos endokársticos y para los suelos de los alrededores de la cueva, con la aparición adicional de carbonatos y fosfatos. Estos resultados parecen indicar que las áreas fuente de las diferentes unidades del relleno de la cueva corresponden a los suelos formados en el valle del río Urola, que son transportados hasta la cueva mediante diferentes procesos (Fig. 18).

En primer lugar, se observan unidades en las que predomina la illita detrítica (56-83%), el cuarzo y abundantes elementos alóctonos como fragmentos de lutita y arenisca (Corral, 2023), y que corresponden a UL1, UL9, UL10, UL12, UL13 y UL14 (Anexo II). Estas unidades pudieron formarse a partir de los suelos S<sub>1</sub> formados sobre el Complejo Supraurgoniano, en los que destaca la abundancia de illita detrítica, y los suelos S<sub>4</sub> formados en el valle kárstico de Akoa. Ambos suelos se encuentran relativamente alejados, indicando la necesidad de un medio relativamente energético capaz de transportar este material hasta la cueva. Los procesos fluviokársticos y los procesos de esorrentía pudieron actuar en el transporte del material desde los suelos S<sub>1</sub>. Por otro lado, en el caso de los suelos S<sub>4</sub> debido a su ubicación en cotas inferiores pudieron ser transportados bien de la misma manera que los suelos S<sub>1</sub> mediante procesos fluviales, o bien mediante su infiltración en el sistema kárstico llegando finalmente hasta la cueva.

En segundo lugar, se observan las unidades con mayor proporción de minerales pedogénicos (35-61%), que corresponden a UL3, UL5, UL6, UL8 (Anexo II). Las áreas fuente de estas unidades podrían ser los suelos S<sub>2</sub> y S<sub>3</sub>, ricos en minerales pedogénicos formados por transformación, que llegarían a la cueva mediante infiltración a través del epikarst debido a que estos se encuentran topográficamente por encima de la cueva. La abundancia de arcilla y menor proporción de cuarzo y elementos alóctonos (Corral, 2023) en estos niveles (Anexo II), podría indicar un ambiente de baja energía o la presencia de una masa de agua estática en la cueva que permitiera la decantación de los minerales de la arcilla que llegaban a la cueva mediante el epikarst.

Por último, cabe destacar la presencia de cuatro niveles de espeleotemas de tipo colada (UL2, UL4, UL7 y UL11), formados *in situ* a partir de soluciones saturadas en carbonato.

Estos depósitos diferenciados en la cueva en función de su mineralogía y origen se observan mezclados a lo largo de la secuencia. Esto podría indicar una simultaneidad en los aportes de sedimento (y por lo tanto en la actuación de los procesos sedimentarios) en la cueva a partir de los suelos, pero con intensidad variable a lo largo del tiempo en función de la asociación de minerales predominante en las unidades endokársticas.

#### **5.4. Historia sedimentaria de la cueva de Baio: implicaciones paleoambientales y paleoclimáticas**

Los procesos sedimentarios que actúan en las cuevas son muy sensibles a los cambios ambientales externos, relacionados con la evolución climática de la región (White, 2007; Auler *et al.*, 2009; Martini, 2011). Las tres etapas diferenciadas previamente por Corral (2023) en función de los procesos sedimentarios predominantes en la evolución de la cueva, se ven reforzadas gracias a los datos mineralógicos obtenidos (Fig. 19), debido a que el estudio de la mineralogía de arcillas en cuevas es una herramienta muy útil a la hora de inferir condiciones paleoambientales (Forbes y Bestland, 2007; Knapp *et al.*, 2007; Arriolabengoa *et al.*, 2015), las cuales se basan en determinar el origen de los minerales presentes (Chamley, 1989; Velde, 1995). Además, la interpretación paleoclimática de asociaciones de minerales de la arcilla es posible mediante la correlación entre clima, meteorización y formación de suelos, y por lo tanto empleando los minerales de la arcilla que se originan en el proceso (Velde, 1995). Sin embargo, la complejidad de la formación de los minerales de la arcilla hace de la interpretación paleoambiental y paleoclimática una tarea complicada (Chamley, 1989).

Corral (2023) dividió la secuencia de Baio en tres etapas diferenciadas según el proceso sedimentario predominante. La primera etapa (UL1) corresponde a una etapa de actividad fluviokárstica intermitente. Según el contenido paleontológico, la sedimentación de esta primera unidad pudo comenzar como máximo hace 900 Ka (MIS 21 – MIS 22). Los estudios realizados por del Val *et al* (2019) en valles de la Cornisa Cantábrica sugieren una tasa de incisión fluvial de  $0.06 \pm 0.01 \text{ mm}\cdot\text{a}^{-1}$ , tasa que aplicada al valle del río Urola indicaría que el río podría encontrarse aproximadamente a la altura de la cueva (+ 54 m) en este periodo (Corral, 2023), evidenciando la posibilidad de una actividad fluviokárstica. Este nivel limo-arenoso, se caracteriza por la abundancia de cuarzo e illita detrítica (83%) proveniente de los suelos S<sub>1</sub> y S<sub>4</sub>, cuyo origen corresponde a las rocas sobre las que se formaron los suelos que consisten en la

fuerza primaria de la illita ( $S_1$ ) o por transporte desde el valle kárstico ciego ( $S_4$ ) a través de conductos endokársticos.

Es posible relacionar la presencia de illita con un clima relativamente más seco y frío, debido a que en este tipo de clima la producción de minerales de la arcilla depende mayormente de la meteorización física, predominando los minerales detríticos (Chamley, 1989). Por lo tanto, la abundancia de illita en esta etapa indicaría un mayor transporte externo y condiciones más frías, con disponibilidad hídrica y escasa vegetación, que favorecieran este transporte mediante procesos fluviokársticos.

La segunda etapa (UL2-UL11) corresponde a una alternancia entre espeleotemas de tipo colada (formadas por precipitación química) y niveles de sedimentación detrítica limo-arcillosa caracterizados por la presencia de minerales pedogénicos. De entrada, la presencia de espeleotemas se asocia en muchas ocasiones a climas templados caracterizados por un balance hidrológico positivo. Estas condiciones estimulan la producción de  $CO_2$  en el suelo, facilitando que las aguas sobresaturadas en carbonato infiltren en el sistema (Moreno *et al.*, 2013). Por el contrario, los hiatos en la precipitación de carbonato, es decir, los periodos de sedimentación detrítica indicarían periodos relativamente más fríos (Moreno *et al.*, 2010), como se ha podido observar hasta ahora en la primera etapa.

En el caso de la segunda etapa, las unidades detríticas son ricas en minerales pedogénicos (vermiculita, caolinita y clorita), cuya formación se asocia a condiciones relativamente más cálidas, húmedas y de intensa meteorización química (Wilson, 1999). Según diversos estudios, los suelos de etapas interglaciales durante el Cuaternario suelen presentar una mayor proporción de interstratificados, vermiculita, caolinita y esmectita en comparación con la illita y clorita detrítica que predominan en etapas glaciales (Harlan, 1966; Redondo, 1973; Chamley, 1989; Velde, 1995; Ehrmann *et al.*, 2005). Por lo tanto, esta segunda etapa representaría un periodo relativamente más cálido en la evolución de la cueva y sus alrededores, que presentaría las condiciones idóneas (favoreciendo la hidrólisis) para la formación de minerales pedogénicos.

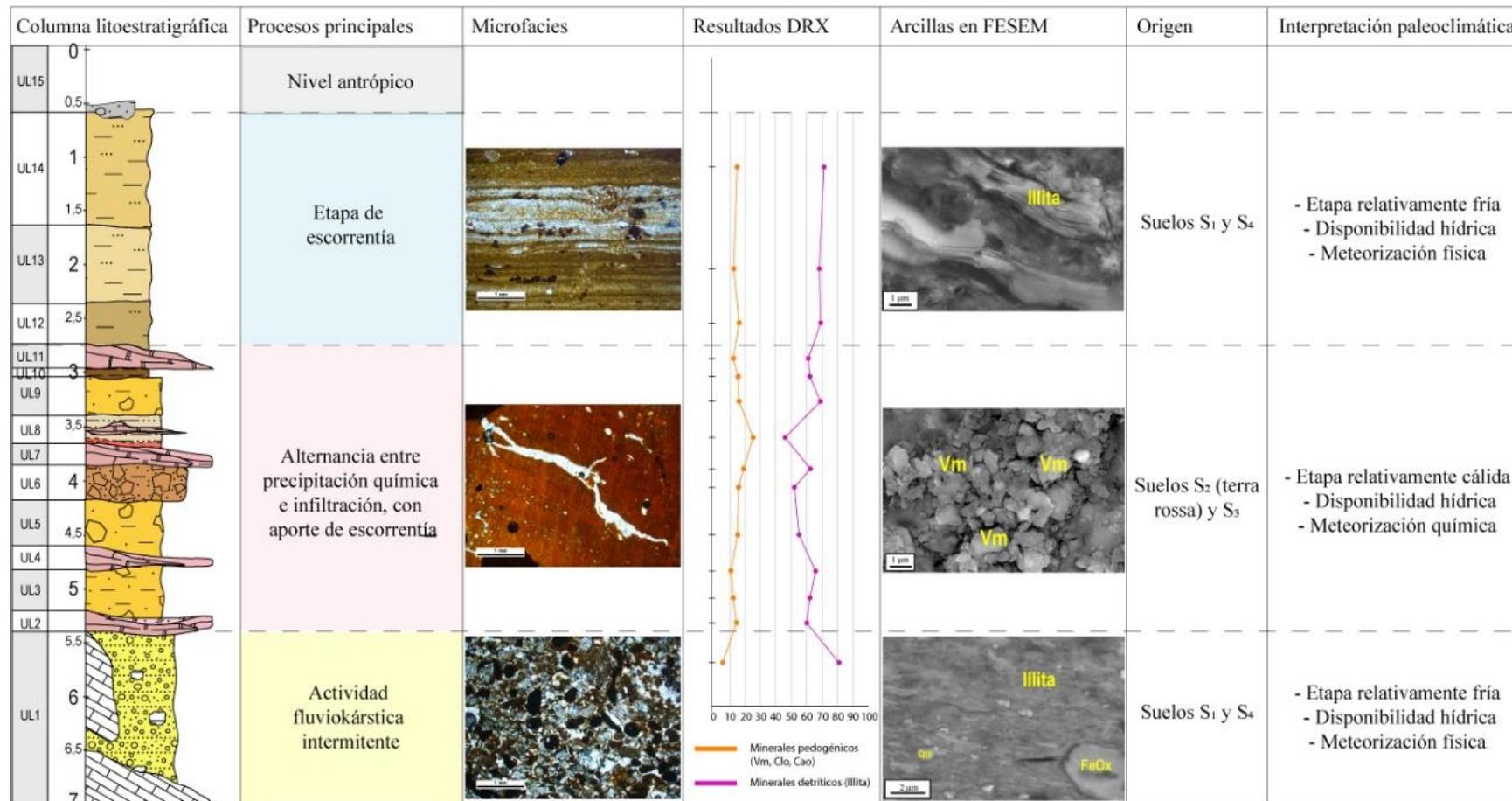


Figura 19. Etapas de sedimentación de la cueva de Baio, junto a las microfacies y asociaciones de mineralogía de arcillas más características y resultados de DRX (Modificado de Corral (2023)).

A lo largo de este segundo periodo se registran además entradas periódicas de aporte externo marcadas de nuevo por la presencia de una mayor proporción de illita y caída de bloques, que se hacen más frecuentes hacia techo. Además, en esta etapa comienzan a observarse los cristales euhedrales de cuarzo que podrían provenir tanto de los afloramientos del “Complejo volcánico de Placencia” (reducidos afloramientos de sills básicos y coladas volcánicas atravesados por el río Urola en las inmediaciones de Azpeitia), como de las silicificaciones hidrotermales al W de Zestoa (Garrote *et al.*, 1986) (Corral, 2023). Todo ello podría indicar pequeños episodios relativamente más fríos con predominio de meteorización física y actuación de procesos de escorrentía que transportan material más lejano (suelos S<sub>1</sub> y S<sub>4</sub>, cuarzoes euhedrales, etc.) a la cueva dentro del posible contexto cálido de la segunda etapa.

Por último, la última etapa (UL12-UL14) se caracteriza por presencia de trama alóctona (litoclastos de arenisca y lutita, etc.) e illita (56-75%). En estas unidades destaca la presencia de una laminación rítmica que podría representar eventos repetitivos de depósito diferencial (bandas de grano más grueso y grano más fino), indicando la presencia de un cuerpo de agua estático con pulsos puntuales de mayor energía (Karkanas y Goldberg, 2013). Estos cesan al final de la secuencia, con una última etapa homogénea. Destaca la alteración intensa (fosfatización) de estas unidades, probablemente debido a la presencia de murciélagos y aves en la cueva (Corral, 2013). Este periodo indica la finalización de los procesos de infiltración y la etapa más cálida, para dar lugar de nuevo a una etapa relativamente más fría con predominio de meteorización física y procesos de escorrentía que transportaban el material hasta la cueva desde áreas fuente más lejanas (Fig. 19).

## 6. Conclusiones

La Difracción de Rayos X (DRX) y la microscopía electrónica de emisión de campo (FESEM) han permitido profundizar en la identificación de los diferentes minerales de la arcilla presentes en la cueva de Baio y en las rocas y suelos de sus alrededores. Gracias principalmente al FESEM, es posible el análisis de las secuencias sedimentarias de cuevas a pequeña escala, ya que permite el estudio de los minerales en la fracción <2 micras, facilitando el estudio de su formación y su relación con procesos sedimentarios

en cuevas y con etapas paleoclimáticas y paleoambientales en la evolución del sistema kárstico.

Mediante el estudio de los minerales de la arcilla, se han inferido los mecanismos de formación de estos tanto en los suelos como en la secuencia endokárstica de Baio. De esta manera, el único mineral detrítico identificado ha sido la illita (y en menor medida la moscovita), mientras que se han podido identificar 3 minerales pedogénicos diferentes, formados durante los procesos de edafización de los suelos y las unidades de la secuencia: vermiculita, clorita y caolinita. Tanto la vermiculita dioctaédrica alumínica como la caolinita pudieron formarse mediante reacciones de transformación a partir de la illita (y puede que la moscovita), mientras que la clorita, de nuevo dioctaédrica y alumínica, pudo formarse como producto de la transformación de la vermiculita.

Los diferentes suelos identificados como área fuente del relleno endokárstico presentan diferentes proporciones de minerales detríticos y pedogénicos. Los suelos S<sub>1</sub> formados sobre rocas siliciclásticas y los suelos S<sub>4</sub> situados rellenando el valle kárstico de Akoa presentan mayor proporción de minerales detríticos. Por otro lado, los suelos S<sub>2</sub> y S<sub>3</sub>, que se encuentran rellenando lapiazes en las calizas urgonianas, presentan mayor proporción de minerales pedogénicos en comparación a los dos primeros tipos de suelos.

La similitud entre los análisis realizados en los suelos y los análisis de la secuencia endokárstica indican que los primeros consisten en el área fuente del relleno de la cueva, y que fueron transportados esta mediante diferentes procesos. Estos depósitos de diferente mineralogía y origen se observan mezclados a lo largo de la secuencia, indicando simultaneidad en los aportes de sedimento a la cueva y en los procesos sedimentarios a lo largo del tiempo, y finalmente diferenciándose tres etapas:

Las unidades más ricas en illita detrítica, provienen de los suelos alóctonos S<sub>1</sub> formados sobre el Complejo Supraurgoniano (lutitas y areniscas), transportados hasta la cueva mediante procesos fluviokársticos y de escorrentía en etapas relativamente más energéticas, frías y con predominio de la meteorización física. Además, los suelos S<sub>4</sub> pudieron contribuir en el transporte de material detrítico a través del sistema kárstico o procesos fluviales. La primera etapa de la evolución de la cueva, que comprende a la

unidad UL1, corresponde a este tipo de sedimentación fluviokárstica intermitente desde suelos más lejanos.

La segunda etapa de la secuencia viene marcada por la alternancia entre espeleotemas de tipo colada y sedimentación detrítica rica en minerales de la arcilla pedogénicos (vermiculita, clorita y caolinita), y corresponde a las unidades UL2-UL11. Estos depósitos indican condiciones relativamente más cálidas, húmedas y de intensa meteorización química, favoreciendo los procesos de meteorización, con alguna entrada periódica de aporte alóctono que indicaría pequeños periodos más fríos dentro de esta etapa. El origen del sedimento rico en minerales pedogénicos correspondería a los suelos autóctonos tipo *terra rossa* formados rellenando los lapiazes formados en las calizas urgonianas (S<sub>2</sub>) y los suelos formados sobre la cueva (S<sub>3</sub>), transportados hasta Baio a través del epikarst y sedimentados en la cueva durante un periodo de menor energía.

La última etapa, que corresponde a las unidades UL12-UL14, presenta al igual que la primera etapa mayor proporción de minerales detríticos, volviendo a un periodo posiblemente más frío dominado por procesos de meteorización física y procesos de escorrentía que transportaban el material desde los suelos alóctonos más lejanos.

Las etapas de sedimentación diferenciadas por Corral (2023) se ven por lo tanto reforzadas gracias a los resultados mineralógicos obtenidos mediante la DRX y el FESEM, los cuales han permitido la identificación de los diferentes minerales de la arcilla, el estudio de sus mecanismos de formación, su presencia en los suelos y rocas de las inmediaciones de Zestoa, su relación con las unidades de la secuencia de Baio y finalmente una pequeña aproximación a posibles etapas paleoambientales y paleoclimáticas a lo largo del tiempo. La correlación más precisa con diferentes etapas glaciales e interglaciales cuaternarias, sin embargo, requiere de información adicional que permita datar las diferentes etapas, mediante futuros resultados (algunos ya en proceso) de técnicas como magnetoestratigrafía, biocronología y palinología.

## **7. Agradecimientos**

Me gustaría agradecer en primer lugar a la Universidad de Zaragoza y al Servicio de preparación de rocas por la preparación de las muestras. Además, agradecer al Servicio

de Microscopía Electrónica, y más concretamente a Cristina, por sus conocimientos y ayuda a la hora de enfrentarme a este microscopio tan nuevo para mí.

Gracias a mis dos directores por su ayuda y paciencia a lo largo de este trabajo. A Blanca, por ayudarme en todas mis dudas desde el principio, permitirme utilizar el FESEM y ayudarme en el procesamiento de los datos que me parecían a ratos imposibles; A Martin, eskerrik asko por todo el recorrido desde el TFG hasta ahora, por estar siempre dispuesto a resolver cualquier duda, confiar en mi y guiarme en todo el proceso. Además, agradecer a todo el equipo que compone la excavación de Baio: Asier Gómez-Olivencia, el Grupo Arqueológico Antxieta, etc., por permitirme aportar mi granito de arena y formar parte de este proyecto.

En lo personal, agradecer a todos mis amigos, tanto de Euskadi como de Zaragoza, y a todo mi círculo cercano por su apoyo incondicional, ya que sin ellos este trabajo no habría sido posible.

## 8. Referencias

Adhikari, M., y Majumdar, M. (1974): Influence of chemical agents on weathering of silicate minerals. *Clay Minerals*, 40: 262-269.

Aguirrezabala, L. M. (1996): El Aptiense-Albiense del Anticlinorio Nor-Vizcaino entre Gernika y Azpeitia. Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, 429 p.

Altuna, J., Etxeberria, F., Mariezkurrena, K., Peñalber, J., Zumalabe, F.J., Armendáriz, A. (1995): Gipuzkoako karta arkeologikoa. II, Haitzuloak. *Munibe*, 10. eranskina. Aranzadi Zientzia Elkarte, Donostia, 484 p.

Aranburu, A., Arriolabengoa, M., Iriarte, E., Giralt, S., Yusta, I., Martínez-Pillado, V., del Val, M., Moreno, J., y Jiménez-Sánchez, M. (2015): Karst landscape evolution in the littoral area of the Bay of Biscay (North Iberian Peninsula). *Quaternary International*, 364: 217-230.

Arostegui, J., Zuluaga, M. C., Velasco, F., Ortega-Huertas, M., y Nieto, F. (1991): Diagenesis of the Central Basque-Cantabrian basin (Iberian Peninsula) based on illite-smectite distribution. *Clay Minerals*, 26(4): 535- 548.

Arostegui, J., Sanguesa, F. J., Nieto, F., y Uriarte, J. A. (2006): Thermal models and clay diagenesis in the Tertiary-Cretaceous sediments of the Alava block (Basque-Cantabrian basin, Spain). *Clay Minerals*, 41(4): 791-809.

Arriolabengoa, M., Iriarte, E., Aranburu, A., Yusta, I., y Arrizabalaga, A. (2015): Provenance study of endokarst fine sediments through mineralogical and geochemical data (Lezetxiki II cave, northern Iberia). *Quaternary International*, 364: 231-243.

Auler, A. S., Smart, P. L., Wang, X., Piló, L. B., Edwards, R. L., y Cheng, H. (2009): Cyclic sedimentation in Brazilian caves: mechanisms and palaeoenvironmental significance. *Geomorphology*, 106(1-2): 142-153.

Bailey, S.W. (1980a): Structures of 1ayer silicates. En: *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray identification* (G.W. Brindley, G. Brown, eds.). Mineral. Soc. London, 1-123.

Barnhisel, H. I. (1977): Chlorites and hydroxy interlayered vermiculite and smectite. En: *Minerals in Soil Environments* (J.B. Dixon y S.B. Weed, eds.). Soil Science Society of America, Madison, WI, 351-356.

Barshad, I., y Kishk, F. M. (1969): Chemical composition of soil vermiculite clays as related to their genesis. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 24: 136-155.

Bauluz, B., Yuste, A., Mayayo, M. J., y Canudo, J. I. (2014): Early kaolinization of detrital Weald facies in the Galve Sub-basin (Central Iberian Chain, north-east Spain) and its relationship to palaeoclimate. *Cretaceous Research*, 50, 214-227.

Benyarku, C. A., y Stoops, G. (2005): Guidelines for preparation of rock and soil thin sections and polished sections. Departament de Medi Ambient i Ciències del Sòl, Universitat de Lleida.

Bohor, B.F., y Hughes, R.E. (1971): Scanning electron microscopy of clays and clay minerals. *Clays and Clay Minerals*, 19: 49-54.

Brydon, J.E., Clark, J.S., y Osborne, V. (1961): Dioctahedral chlorite. *Canadian Mineralogy*, 6: 595-609.

Calle, C., y Suquet, H. (1988): Vermiculite. En: *Hydrous Phyllosilicates (exclusive of micas)* (S.W. Bailey, ed.). *Reviews in Mineralogy*. Mineralogical Society of America, Vol. 19, Washington, 455-496.

Chamley, H. (1989): *Clay mineralogy*. Springer, New York, 617 p.

Corral, A. (2023): Estudio de la secuencia sedimentaria de la cueva de Baio (Zestoa, Gipuzkoa). Trabajo de Fin de Grado, Grado en Geología, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), 33 p.

Cuevas, J., Aranguren, A., Badillo, J. M., y Tubía, J. M. (1999): Estudio estructural del sector central del Arco Vasco (Cuenca Vasco-Cantábrica). *Boletín Geológico y Minero*, 110(1): 3-18.

del Val, M., Duval, M., Mendialdea, A., Bateman, M. D., Moreno, D., Arriolabengoa, M., Aranburu, A., e Iriarte, E. (2019): First chronostratigraphic framework of fluvial terrace systems in the eastern Cantabrian margin (Bay of Biscay, Spain). *Quaternary Geochronology*, 49: 108-114.

Do Campo, M., del Papa, C., Nieto, F., Hongn, F., y Petrinovic, I. (2010): Integrated analysis for constraining palaeoclimatic and volcanic influences on clay-mineral assemblages in orogenic basins (Palaeogene Andean foreland, Northwestern Argentina). *Sedimentary Geology*, 228(3-4): 98-112.

Do Campo, M., Bauluz, B., Del Papa, C., White, T., Yuste, A., y Mayayo, M. J. (2018): Evidence of cyclic climatic changes recorded in clay mineral assemblages from a continental Paleocene-Eocene sequence, northwestern Argentina. *Sedimentary Geology*, 368, 44-57.

Durn, G. (2003): Terra rossa in the Mediterranean region: parent materials, composition and origin. *Geologica Croatica*, 56: 83-100.

Eberl, D. (1984): Clay mineral formation and transformation in rocks and soils. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 311(1517): 241-257.

Ehrmann, W., Setti, M., y Marinoni, L. (2005): Clay minerals in Cenozoic sediments of Cape Roberts (McMurdo Sound, Antarctica) reveal palaeoclimatic history. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 229(3): 187-211.

Eswaran, H., y Reich, P. (2005): Global Soil Regions. 1:130,000,000. Global Soil Suborder Map 1:5,000,000. United States Department of Agriculture.

Fairchild, I. J., y Baker, A. (2012): *Speleothem science: from process to past environments*. John Wiley & Sons, Oxford, 432 p.

Farrant, A.R., y Smart, P.L. (2011): Role of sediment in speleogenesis: sedimentation and paragenesis. *Geomorphology*, 134: 79-93.

Feuillée, P., y Rat, P. (1971): Structures et paléogéographies pyrénéo-cantabriques. En: *Histoire structurale du Golfe de Gascogne* (J. Debyser, X. Le Pichon y L. Montadert, eds.). Technip. Paris, 1-48.

Forbes, M. S., y Bestland, E. A. (2007): Origin of the sedimentary deposits of the Naracoorte Caves, South Australia. *Geomorphology*, 86(3-4): 369-392.

García-Mondéjar, J., Hines, F.M., Pujalte, V., y Reading, H.G. (1985): Sedimentation and tectonics in the western Basque-Cantabrian area (Northern Spain) during cretaceous and tertiary times. En: *6th European Regional Meeting Excursion Guidebook* (M. D. Milá y J. Rosell eds.), 307-392.

García-Mondéjar, J., Owen, H.G y Fernández-Mendiola, P.A. (2015): Early Aptian sedimentary record and OAE1a in Cuchía (northern Spain): new data on facies and ammonite dating. *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie - Abhandlungen*, 276: 1-26.

Garrote Ruiz, A., García Portero, A., Fernandez, J., Cerezo, A., Tijero, F., Zapata, M., García-Mondejar, J., y Pujalte Navarro, V. (1986): Mapa geológico y memoria de la hoja 63-IV (Azkoitia). Ente Vasco de la Energía (EVE). Mapa geológico del País Vasco E. 1:25.000, 32 p.

Glenn, R. C., y Nash, V.E. (1964): Weathering relationships between gibbsite, kaolinite, chlorite, and expansible layer silicates in selected soils from the lower Mississippi coastal plain. *Clays and Clay Minerals, Proc. 12th Natl. Conf. on Clays and Clay Minerals*: 529-548.

Grim, R. E. (1968): *Clay mineralogy*. New York: McGraw-Hill.

Guggenheim, S., y Martin, R.T. (1995): Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clays and Clay minerals*, 43(2): 255-256.

Harlan, R.W. (1966): A clay mineral study of recent and Pleistocene sediments from the Sigsbee Deep, Gulf of Mexico. Memoria de Tesis doctoral, Texas A. and M. University, 140 p.

Hill, C., y Forti, P. (1997). Cave minerals of the world. National Speleological Society, Huntsville, Alabama, 433 pp.

Hunt, C.B. (1972): Geology of Soils. W. H. Freeman & Co., San Francisco, CA, 344 p.

Jackson, M. (1964): Chemical composition of soils. En: Chemistry of the Soil (F.E. Bear, ed.). Reinhold Publishing Corp., New York, 71-141.

Karkanias, P., y Goldberg, P. (2013): Micromorphology of cave sediments. En: Treatise on Geomorphology (J.F. Shroder y S. Fumkin eds.). Elsevier, San Diego (EEUU), 286-297.

Karkanias, P., Bar-Yosef, O., Goldberg, P., y Weiner, S. (2000): Diagenesis in prehistoric caves: the use of minerals that form in situ to assess the completeness of the archaeological record. Journal of Archaeological Science, 27(10): 915-929.

Knapp, E.P., Terry, D.O., Harbor, D.J., y Thren, R.C. (2007): Reading Virginia's paleoclimate from the geochemistry and sedimentology of clastic cave sediments. En: Studies of Cave Sediments (Sasowsky *et al.* eds.). Springer Science and Business Media, New York, 95-106.

Laita, E., Bauluz, B., Aurell, M., Bádenas, B., y Yuste, A. (2022): Weathering events recorded in uppermost Hauterivian–lower Barremian clay-dominated continental successions from the NW Iberian Range: climatic vs. tectonic controls. Journal of Iberian Geology.

MacEwan, D. (1950): Some notes on the recording and interpretation of X-ray diagrams of soil clay. Journal of Soil Science, 1: 90-10.

Martini, I. (2011): Cave clastic sediments and implications for speleogenesis: new insights from the Mugnano Cave (Montagnola Senese, Northern Apennines, Italy). Geomorphology, 134(3-4): 452-460.

Masuda, H., Peacor, D. R., Dong, H. (2001): Transmission electron microscopy study of conversion of smectite to illite in mudstones of the Nankai trough: contrast with coeval bentonites. Clays and clay minerals, 49(2): 109- 118.

Millot, G. (1964): Geologie des Argiles. Masson, Paris.

Moreno, A., Belmonte Ribas, A., Bartolomé, M., Sancho Marcén, C., Oliva Urcia, B., Stoll, H. M., Edwards, L. R., Cheng, H., y Hellstrom, J. (2013): Formación de espeleotemas en el noreste peninsular y su relación con las condiciones climáticas durante los últimos ciclos glaciares. Cuadernos de Investigación Geográfica, 39: 25 47.

Moreno, A., Stoll, H.M., Jiménez-Sánchez, M., Cacho, L., Valero-Garcés, B., Ito, E., y Edwards, L. R. (2010): A speleothem record of rapid climatic shifts during last glacial period from Northern Iberian Peninsula. Global and Planetary Change, 71: 218-231.

Mukherjee, S., (2013): The Science of Clays. Applications in Industry, Engineering and Environment. Springer, Países Bajos, 335 p.

Niederbudde, E.A. (1975): Veränderungen von Dreischicht-Tonmineralen durch natives K in holozanen Mittel Deutschlands und Niederbayerns. *Z. Pflanzenernaehr. Bodenk.*, 138: 217-234.

Norrish, K., y Picketing, J.G. (1983): Clay Minerals. En: *Soils: An Australian Viewpoint: Division of Soils*. Melbourne Academic Press, London, 282-308.

Pedro, G. (1964): Contribution a l'étude expérimentale de l'altération géochimique des roches cristallines. Thèse Paris, Ann Agron.

Pedro, G. (1982): The conditions of formation of secondary constituents. En: *Constituents and Properties of Soils* (M. Bonneau y B. Souchier, eds.). Academic Press, London. 63-81.

Polyak, V., y Güven, N. (2000): Clays in caves of the Guadalupe Mountains, New Mexico. *Journal of Cave and Karst Studies*, 62(2): 120-126.

Rat, P. (1959): Les pays crétacées basco-cantabriques. *Publications de l'Université de Dijon*, 18: 1-525.

Redondo, C.P. (1973): Contribution a l'étude des paléosols des vallées de la Bléone et de la Du rance'(Alpes de Haute-Provence). *C.R. Acad. Sci., Paris*, 277: 289-292.

Rich, C. (1958): Muscovite weathering in a soil developed in the Virginia piedmont. *Clays and Clay Minerals*, 203-212.

Rich, C., y Cook, M. (1963): Formation of dioctahedral vermiculite in Virginia soils. *Clays and Clay Minerals*, 96-106.

Rigui, D., y Meunier, A. (1995): Origin of clays by rock weathering and soil formation. En: *Origin and Mineralogy of Clays* (Velde, B. ed.). Springer, Berlin, 43-161.

Rodríguez-Almagro, M., Arriolabengoa, M., Villalba de Alvarado, M. Arceredito, D., Galán, J., Fernández-García, M., van der Made, J., Esteban, J.J., Arsuaga, J.L., Rios-Garaizar, J., Sala, N. y Gómez-Olivencia, A. (2024): Palaeobiological and taphonomical analysis of a site hosting a cold-adapted fauna in Iberia: The Baio cave (Zestoa, Gipuzkoa, northern Iberian Peninsula). *Geobios*, in press.

Ross, G.J. y Kodama, H. (1976): Experimental alteration of chlorite into a regularly interstratified chlorite-vermiculite by chemical oxidation. *Clays and Clay Minerals*, 24: 183-190.

Sangüesa, F. J. (1998): La diagénesis en el bloque alavés de la Cuenca Vasco-Cantábrica. Distribución, modelización y aplicaciones. Memoria de Tesis doctoral, Universidad del País Vasco (EHU/UPV).

Sawhney, B.L. (1989): Interstratification in Layer Silicates. En: *Minerals in Soil Environments* (J.B. Dixon y S.B. Weed, eds.). Soil Science Society of America, Madison, WI, 789-828.

Shaw, T. R. (1992): History of cave science: the exploration and study of limestone caves, to 1900. *Sydney Speleological Society*, 338 p.

Silva, P. G., Bardají, T., Roquero, E., Baena-Preysler, J., Cearreta, A., Rodríguez-Pascua, M. A., Rosas, A., Cari Zazo., Goy, J. L. (2017): El Periodo Cuaternario: La Historia Geológica de la Prehistoria. *Cuaternario y geomorfología*, 31(3-4): 113-154.

Stephen, I. (1952): A study of rock weathering with reference to the soils of the Malvern Hills. II. Weathering of appinite and Ivy Scar rock. *Journal of Soil Science*, 3: 219-237.

Strom, R. N., y Kim, J. J. (1987): Genesis of dioctahedral chlorite-like clays in terra rossa soils in South Florida. *Florida Scientist*, 253-263.

Thiry, M. (2000): Palaeoclimatic interpretation of clay minerals in marine deposits: an outlook from the continental origin. *Earth-Science Reviews*, 49(1-4): 201-221.

Tolpeshta, I. I., Sokolova, T. A., Bonifacio, E., y Falcone, G. (2010): Pedogenic chlorites in podzolic soils with different intensities of hydromorphism: origin, properties, and conditions of their formation. *Eurasian Soil Science*, 43: 777-787.

Velde, B. (1995): Composition and mineralogy of clay minerals. En: *Origin and Mineralogy of Clays* (B. Velde. ed.). Springer, Berlin, 8-42.

Velde, B., y Meunier, A. (2008): *The origin of clay minerals in soils and weathered rocks*. Springer Science & Business Media, Berlín. 385 p.

Villalba de Alvarado, M. (2022): Aportes paleobiológicos sobre la familia Ursidae en la península ibérica durante el Pleistoceno Medio: *Ursus arctos Linnaeus* (1758), *Ursus thibetanus* (Cuvier, 1823) y *Ursus deningeri* (Von Reichenau, 1904). Memoria de Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid, Madrid.

Walker, G.F. (1949): The decomposition of biotite in the soil. *Mineral Magazine*, 28: 693-703.

White, W. B. (2007): Cave sediments and paleoclimate. *Journal of Cave and Karst Studies*, 69(1): 76-93.

Wilson, M. J. (1999): The origin and formation of clay minerals in soils: past, present and future perspectives. *Clay minerals*, 34(1): 7-25.

Wentworth, C.K. (1922): A scale of grade and class terms for clastic sediments. *Journal of geology*, 30: 377-392.

Zhou, W., Apkarian, R., Wang, Z. L., y Joy, D. (2007): *Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM)*. Scanning microscopy for nanotechnology: techniques and applications, 1-40.

## 9. Anexos

## ANEXO I. Resultados de los análisis mineralógicos por Difracción de Rayos X para suelos y rocas: roca total y mineralogía de arcillas

## ROCA TOTAL

			%Cuarzo	%Calcita	%Filosilicatos	%Apatito	%Goethita
ROCAS	Calizas						
			BA23_R-2 (*)				
			BAIO_R_C1		100		
	Arenisca		BAIO_R_L1	58		42	
	Lutita		BAIO_R_P1	41		59	
SUELOS	Sustrato siliciclástico	Suelo S1	BA23_L-3				
			BA23_L-5				
			BAIO_S5	61		39	
	Sustrato carbonatado	Suelo S2	BAIO_S2	65		35	
			BAIO_S3	49		51	
			BA23_L-7				
			BA23_L-6				
		Suelo S3	BA23_L-9				
		Suelo S4	BA23_L-1				
			BA23_L-2				

## MINERALOGÍA DE ARCILLAS

			%Vermiculitas	%Illita	%Caolinita	%Cloritas indicios?	%Esmectitas
ROCAS	Calizas						
			BA23_R-2 (*)		100		
			BAIO_R_C1		98		2
	Arenisca		BAIO_R_L1		94	6	
	Lutita		BAIO_R_P1		94	6	
SUELOS	Sustrato siliciclástico	Suelo S1	BA23_L-3	9	81		10
			BA23_L-5	10	74		16
			BAIO_S5	9	80		11
	Sustrato carbonatado	Suelo S2	BAIO_S2	19	48	15	18
			BAIO_S3		33		67
			BA23_L-7		50	10	40
			BA23_L-6	6	57	11	26
		Suelo S3	BA23_L-9	7	54	14	25
		Suelo S4	BA23_L-1	4	81	9	6
			BA23_L-2	7	79	7	7

**ANEXO II. Resultados de los análisis mineralógicos por Difracción de Rayos X para la secuencia endokárstica: roca total y arcillas**

<i>ROCA TOTAL</i>		<b>%Cuarzo</b>	<b>%Calcita</b>	<b>%Filosilicatos</b>	<b>%Apatito</b>	<b>%Goethita</b>
<i>UL1</i>	<b>BAIO_1</b>	74	1	24		<b>1</b>
	<b>BAIO_2</b>	55	17	25		<b>3</b>
<i>UL2</i>	<b>BAIO_3</b>	70	4	26		
	<b>BAIO_4</b>	52	5	43		
<i>UL3</i>	<b>BAIO_5</b>	54	1	45		
	<b>BAIO_6</b>	59		41		
<i>UL4</i>	<b>BAIO_7</b>	59		29	10	<b>2</b>
	<b>BAIO_8</b>	53	16	31		
<i>UL5</i>	<b>BAIO_9</b>	50		50		
	<b>BAIO_10</b>	52		43	3	<b>2</b>
<i>UL6</i>	<b>BAIO_11</b>	58	1	35	5	<b>1</b>
	<b>BAIO_12</b>	43	3	48	6	
	<b>BAIO_13</b>	44	3	42	9	<b>2</b>
<i>UL7</i>	<b>BAIO_14</b>	39	3	42	12	<b>4</b>
	<b>BAIO_15</b>	43		48	9	
<i>UL8</i>	<b>BAIO_16</b>	10		79		<b>11</b>
	<b>BAIO_17</b>	75		25		
	<b>BAIO_18</b>	6		87		<b>7</b>
	<b>BAIO_19</b>	33		67		
<i>UL9</i>	<b>BAIO_20</b>	54		46		
	<b>BAIO_21</b>	41		59		
<i>UL10</i>	<b>BAIO_22</b>	59		41		
	<b>BAIO_23</b>	63		37		
<i>UL11</i>	<b>BAIO_24</b>	65		35		
<i>UL12</i>	<b>BAIO_25</b>	52		48		
	<b>BAIO_26</b>	57		43		
<i>UL13</i>	<b>BAIO_27</b>	54		46		
	<b>BAIO_28</b>	65		35		
<i>UL14</i>	<b>BAIO_29</b>	74		26		

<i>ARCILLAS</i>		<b>%Vermiculitas</b>	<b>%Illita</b>	<b>%Caolinita</b>	<b>%Cloritas</b>
<i>UL1</i>	BAIO_1	7	83	3	7
	BAIO_2	6	79	3	12
<i>UL2</i>	BAIO_3	12	64	8	16
	BAIO_4	15	56	10	19
<i>UL3</i>	BAIO_5	12	61	9	18
	BAIO_6	11	65	12	12
<i>UL4</i>	BAIO_7	7	78	7	8
	BAIO_8	19	54	9	18
<i>UL5</i>	BAIO_9	17	48	13	22
	BAIO_10	12	62	10	16
<i>UL6</i>	BAIO_11	16	54	12	18
	BAIO_12	22	50	10	18
<i>UL7</i>	BAIO_13	14	57	10	19
	BAIO_14		61		39
<i>UL8</i>	BAIO_15	9	64	9	18
	BAIO_16	24	42	9	25
<i>UL9</i>	BAIO_17	20	45		35
	BAIO_18	12	56		32
<i>UL10</i>	BAIO_19		39		61
	BAIO_20	16	51	8	25
<i>UL11</i>	BAIO_21	10	69		21
	BAIO_22	4	69		27
<i>UL12</i>	BAIO_23	16	56	12	16
	BAIO_24	12	61	12	15
<i>UL13</i>	BAIO_25	9	69		22
	BAIO_26	5	75		20
<i>UL14</i>	BAIO_27	12	57	10	21
	BAIO_28	8	71		21
	BAIO_29	9	71		20



Eliminamos la impureza del apatito (el Ca y el P)

Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F

P	Ca
3,00	5,00
0,86	1,43

4 BAI0\_5A\_Z1\_04x667 2 (Mica)

Elementos	% At inicial	Cargas positivas	% atómica	POR CARGAS			
O	61,30				% at		
Na	0,00	0,00	0,00	Na	0,00	Si IV	3,50
Mg	1,15	2,30	0,20	Mg	0,20	Al IV	0,50
Al	12,87	38,61	2,19	Al	2,19	Al VI	1,69
Si	18,90	75,60	3,22	Si	3,22	Mg	0,20
K	1,30	1,30	0,22	K	0,22	Fe 3+	0,54
Ti	0,41	1,64	0,07	Ti	0,07	Ti	0,07
Fe	3,19	9,57	0,54	Fe	0,54	K	0,22
Total cargas		129,02		Ca	0,00	Na	0,00
Con O y OH		0,17					
						S oct	2,50
						Int	0,22

5 BAI0\_7A\_Z1\_03x9420 1 (Mica 1)

Elementos	% At inicial	Cargas positivas	% atómica	POR CARGAS			
O	62,96				% at		
Na	0,16	0,16	0,03	Na	0,03	Si IV	3,17
Mg	1,12	2,24	0,21	Mg	0,21	Al IV	0,83
Al	13,36	40,08	2,56	Al	2,56	Al VI	1,73
Si	16,55	66,20	3,17	Si	3,17	Mg	0,21
K	3,62	3,62	0,69	K	0,69	Fe 3+	0,22
Fe	1,13	3,39	0,22	Ti	0,00	Ti	0,00
Total cargas		114,89		Fe	0,22	K	0,69
Con O y OH		0,19		Ca	0,00	Na	0,03
						S oct	2,16
						Int	0,72

6 BAI0\_8A\_Z1\_06x2360 1 (Illita)

Elementos	% At inicial	Cargas positivas	% atómica	POR CARGAS			
O	57,41				% at		
Na	0,52	0,52	0,08	Na	0,08	Si IV	3,16
Mg	0,32	0,64	0,05	Mg	0,05	Al IV	0,84
Al	16,96	50,88	2,72	Al	2,72	Al VI	1,87
Si	19,72	78,88	3,16	Si	3,16	Mg	0,05
K	4,42	4,42	0,71	K	0,71	Fe 3+	0,08
Ti	0,12	0,48	0,02	Ti	0,02	Ti	0,02
Fe	0,53	1,59	0,08	Fe	0,08	K	0,71
Total cargas		137,41		Ca	0,00	Na	0,08
Con O y OH		0,16					

S oct	2,03
Int	0,79

**7 BAI0\_9B\_Z1\_03x3150 1 (Arcilla Al)**

Elementos	% At inicial	Cargas positivas	% atómica	POR CARGAS			
O	60,81						
Na	1,89	1,89	0,33	Na	% at	Si IV	3,15
Mg	0,29	0,58	0,05	Mg	0,05	Al IV	0,85
Al	16,30	48,90	2,82	Al	2,82	Al VI	1,97
Si	18,17	72,68	3,15	Si	3,15	Mg	0,05
K	2,31	2,31	0,40	K	0,40	Fe 3+	0,04
Fe	0,23	0,69	0,04	Ti	0,00	Ti	0,00
	Total cargas	127,05		Fe	0,04	K	0,40
	Con O y OH	0,17		Ca	0,00	Na	0,33

S oct	2,06
Int	0,73

**8 BAI0\_11B\_Z3\_03x2500 2 (Illita 3)**

Elementos	% At inicial	Cargas positivas	% atómica	POR CARGAS			
O	55,38						
Na	0,43	0,43	0,07	Na	% at	Si IV	3,16
Mg	0,55	1,10	0,08	Mg	0,08	Al IV	0,84
Al	17,64	52,92	2,69	Al	2,69	Al VI	1,85
Si	20,68	82,72	3,16	Si	3,16	Mg	0,08
K	4,56	4,56	0,70	K	0,70	Fe 3+	0,12
Fe	0,76	2,28	0,12	Fe	0,12	K	0,70
	Total cargas	144,01		Ca	0,00	Na	0,07
	Con O y OH	0,15					

S oct	2,05
Int	0,76

**9 BAI0\_12A\_Z1\_04x1000 1 (Arcilla)**

Elementos	% At inicial	Cargas positivas	% atómica	POR CARGAS			
O	60,93						
Na	0,38	0,38	0,07	Na	% at	Si IV	3,22
Mg	0,57	1,14	0,10	Mg	0,10	Al IV	0,78
Al	14,48	43,44	2,52	Al	2,52	Al VI	1,74
Si	18,46	73,84	3,22	Si	3,22	Mg	0,10
K	4,01	4,01	0,70	K	0,70	Fe 3+	0,20
Fe	1,16	3,48	0,20	Fe	0,20	K	0,70
	Total cargas	126,29		Ca	0,00	Na	0,07
	Con O y OH	0,17					

S oct	2,04
Int	0,76

**MOSCOVITA n° cargas O y OH = 22,00**

**1 BAI0\_8A\_Z2\_02x500 2 (Illita 2)**

Elementos	% At inicial	Cargas positivas	% atómica	POR CARGAS			
-----------	--------------	------------------	-----------	------------	--	--	--

O	57,75								
Na	0,30	0,30	0,05		Na	% at	0,05	Si IV	3,10
Mg	0,57	1,14	0,09		Mg		0,09	Al IV	0,90
Al	16,66	49,98	2,74		Al		2,74	Al VI	1,84
Si	18,85	75,40	3,10		Si		3,10	Mg	0,09
K	5,38	5,38	0,89		K		0,89	Fe 3+	0,08
Fe	0,51	1,53	0,08		Fe		0,08	K	0,89
	Total cargas	133,73			Ca		0,00	Na	0,05
	Con O y OH	0,16							
								S oct	2,02
								Int	0,93

**2 BAI0\_8A\_Z2\_03x2500 2 (Illita 2)**

Elementos	% At inicial	Cargas positivas	% atómica	POR CARGAS					
O	59,95								
Na	0,39	0,39	0,07		Na	% at	0,07	Si IV	3,09
Mg	0,23	0,46	0,04		Mg		0,04	Al IV	0,91
Al	16,37	49,11	2,81		Al		2,81	Al VI	1,90
Si	18,01	72,04	3,09		Si		3,09	Mg	0,04
K	4,54	4,54	0,78		K		0,78	Fe 3+	0,07
Ti	0,13	0,52	0,02		Ti		0,02	Ti	0,02
Fe	0,38	1,14	0,07		Fe		0,07	K	0,78
	Total cargas	128,20			Ca		0,00	Na	0,07
	Con O y OH	0,17							
								S oct	2,03
								Int	0,85

**3 BAI0\_12A\_Z3\_05x1000 1 (Ms)**

Elementos	% At inicial	Cargas positivas	% atómica	POR CARGAS					
O	59,20								
Na	0,13	0,13	0,02		Na	% at	0,02	Si IV	3,29
Mg	1,04	2,08	0,17		Mg		0,17	Al IV	0,71
Al	14,25	42,75	2,39		Al		2,39	Al VI	1,68
Si	19,65	78,60	3,29		Si		3,29	Mg	0,17
K	4,83	4,83	0,81		K		0,81	Fe 3+	0,13
Ti	0,15	0,60	0,03		Ti		0,03	Ti	0,03
Fe	0,75	2,25	0,13		Fe		0,13	K	0,81
	Total cargas	131,24			Ca		0,00	Na	0,02
	Con O y OH	0,17							
								S oct	2,01
								Int	0,83

**4 BAI0\_12A\_Z4\_04x1000 1 (Ms)**

Elementos	% At inicial	Cargas positivas	% atómica	POR CARGAS					
O	64,15								
Na	0,34	0,34	0,06		Na	% at	0,06	Si IV	3,10
Mg	0,32	0,64	0,06		Mg		0,06	Al IV	0,90

Trabajo de Fin de Máster

Al	14,49	43,47	2,76
Si	16,26	65,04	3,10
K	3,84	3,84	0,73
Ti	0,26	1,04	0,05
Fe	0,34	1,02	0,06
Total cargas		115,39	
Con O y OH		0,19	

Al	2,76	Al VI	1,86
Si	3,10	Mg	0,06
K	0,73	Fe 3+	0,06
Ti	0,05	Ti	0,05
Fe	0,06	K	0,73
Ca	0,00	Na	0,06

S oct	2,04
Int	0,80

**1 VERMICULITA n° cargas O y OH = 22,00**  
**BAIO\_3C\_Z1\_01x38 1 (Ilt-1\_Vm)**

Elementos	% At inicial	Cargas positivas	% atómica
O	61,32		
Mg	1,17	2,34	0,20
Al	14,62	43,86	2,48
Si	17,89	71,56	3,03
K	1,27	1,27	0,22
Ca	0,26	0,26	0,04
Ti	0,14	0,56	0,02
Fe	3,34	10,02	0,57
Total cargas		129,87	
Con O y OH		0,17	

POR CARGAS			
	% at		
Na	0,00	Si IV	3,03
Mg	0,20	Al IV	0,97
Al	2,48	Al VI	1,51
Si	3,03	Mg	0,20
K	0,22	Fe 3+	0,57
Ti	0,02	Ti	0,02
Fe	0,57	K	0,22

S oct	2,29
Int	0,22

**2 BAIO\_4B\_Z1\_05x5000 2 (Mica\_2)**

Elementos	% At inicial	Cargas positivas	% atómica
O	58,24		
Na	0,25	0,25	0,04
Mg	1,44	2,88	0,23
Al	15,02	45,06	2,42
Si	18,37	73,48	2,96
K	1,49	1,49	0,24
Ti	0,38	1,52	0,06
Fe	4,02	12,06	0,65
Total cargas		136,42	
Con O y OH		0,16	

POR CARGAS			
	% at		
Na	0,04	Si IV	2,96
Mg	0,23	Al IV	1,04
Al	2,42	Al VI	1,38
Si	2,96	Mg	0,23
K	0,24	Fe 3+	0,65
Ti	0,06	Ti	0,06
Fe	0,65	K	0,24
		Na	0,04

S oct	2,33
Int	0,28

**3 BAIO\_5A\_Z2\_03x5000 1 (Mica)**

Elementos	% At inicial	Cargas positivas	% atómica
O	57,14		
Mg	1,07	2,14	0,17
Al	15,37	46,11	2,37
Si	20,48	81,92	3,16
K	1,11	1,11	0,17

POR CARGAS			
	% at		
Na	0,00	Si IV	3,16
Mg	0,17	Al IV	0,84
Al	2,37	Al VI	1,54
Si	3,16	Mg	0,17

Ti	0,15	0,60	0,02	K	0,17	Fe 3+	0,59	
Fe	3,80	11,40	0,59	Ti	0,02	Ti	0,02	
	Total cargas	142,43		Fe	0,59	K	0,17	
	Con O y OH	0,15						
							S oct	2,31
							Int	0,17

**4 BAIO\_8E\_Z1\_07x2000 3 (mica\_vm)**

Elementos	% At inicial	Cargas positivas	% atómica	POR CARGAS				
O	58,70				% at			
Mg	1,05	2,10	0,17	Na	0,00	Si IV	2,95	
Al	15,63	46,89	2,50	Mg	0,17	Al IV	1,05	
Si	18,45	73,80	2,95	Al	2,50	Al VI	1,46	
K	0,99	0,99	0,16	Si	2,95	Mg	0,17	
Ca	0,96	0,96	0,00	K	0,16	Fe 3+	0,68	
Fe	4,23	12,69	0,68	Fe	0,68	K	0,16	
	Total cargas	137,43						
	Con O y OH	0,16						
							S oct	2,30
							Int	0,16

**5 BAIO\_8E\_Z1\_11x10000 3 (vm 3)**

Elementos	% At inicial	Cargas positivas	% atómica	POR CARGAS				
O	61,39				% at			
Mg	1,10	2,20	0,19	Na	0,00	Si IV	2,74	
Al	14,46	43,38	2,46	Mg	0,19	Al IV	1,26	
Si	16,12	64,48	2,74	Al	2,46	Al VI	1,20	
K	0,75	0,75	0,13	Si	2,74	Mg	0,19	
Ca	0,67	0,67	0,00	K	0,13	Fe 3+	0,72	
Ti	1,30	5,20	0,22	Ti	0,22	Ti	0,22	
Fe	4,21	12,63	0,72	Fe	0,72	K	0,13	
	Total cargas	129,31						
	Con O y OH	0,17						
							S oct	2,33
							Int	0,13

**6 BAIO\_9B\_Z1\_02x500 2 (Mica 2)**

Elementos	% At inicial	Cargas positivas	% atómica	POR CARGAS				
O	58,87				% at			
Na	0,25	0,25	0,04	Na	0,04	Si IV	3,46	
Mg	2,11	4,22	0,33	Mg	0,33	Al IV	0,54	
Al	12,22	36,66	1,94	Al	1,94	Al VI	1,40	
Si	21,80	87,20	3,46	Si	3,46	Mg	0,33	
K	1,63	1,63	0,26	K	0,26	Fe 3+	0,44	
Ca	0,32	0,32	0,00	Fe	0,44	K	0,26	
Fe	2,80	8,40	0,44	Ca	0,00	Na	0,04	
	Total cargas	138,68						
	Con O y OH	0,16						
							S oct	2,18
							Int	0,30

**7 BAI0\_11B\_Z1\_04x5000 5 (Illita 5)**

Elementos	% At inicial	Cargas positivas	% atómica	POR CARGAS			
O	54,11				% at		
Mg	1,08	2,16	0,15	Na	0,00	Si IV	3,09
Al	16,46	49,38	2,35	Mg	0,15	Al IV	0,91
Si	21,60	86,40	3,09	Al	2,35	Al VI	1,44
K	1,84	1,84	0,26	Si	3,09	Mg	0,15
Ca	0,41	0,41	0,00	K	0,26	Fe 3+	0,61
Ti	0,19	0,76	0,03	Ti	0,03	Ti	0,03
Fe	4,30	12,90	0,61	Fe	0,61	K	0,26
	Total cargas	153,85					
	Con O y OH	0,14				S oct	2,24
						Int	0,26

**8 BAI0\_12A\_Z2\_02x100 1 (Zona 1)**

Elementos	% At inicial	Cargas positivas	% atómica	POR CARGAS			
O	62,04				% at		
Na	0,26	0,26	0,04	Na	0,04	Si IV	4,00
Mg	1,26	2,52	0,21	Mg	0,21	Al IV	0,00
Al	8,23	24,69	1,36	Al	1,36	Al VI	1,35
Si	24,27	97,08	4,00	Si	4,00	Mg	0,21
K	1,49	1,49	0,25	K	0,25	Fe 3+	0,36
Ti	0,25	1,00	0,04	Ti	0,04	Ti	0,04
Fe	2,19	6,57	0,36	Fe	0,36	K	0,25
	Total cargas	133,61		Ca	0,00	Na	0,04
	Con O y OH	0,16					
						S oct	1,96
						Int	0,29

**INTERESTRATIFICADOS I-S n° cargas O y OH = 22,00**

**1 BAI0\_8A\_Z2\_03x2500 3 (Illita 5)**

Elementos	% At inicial	Cargas positivas	% atómica	POR CARGAS			
O	59,76				% at		
Na	0,97	0,97	0,16	Na	0,16	Si IV	3,20
Mg	0,80	1,60	0,13	Mg	0,13	Al IV	0,80
Al	15,76	47,28	2,59	Al	2,59	Al VI	1,79
Si	19,52	78,08	3,20	Si	3,20	Mg	0,13
K	1,34	1,34	0,22	K	0,22	Fe 3+	0,24
Ca	0,40	0,40	0,00	Fe	0,24	K	0,22
Fe	1,45	4,35	0,24	Ca	0,00	Na	0,16
	Total cargas	134,02					
	Con O y OH	0,16				S oct	2,16
						Int	0,38

**2 BAI0\_8E\_Z2\_05x10000 2 (Mica)**

Elementos	% At inicial	Cargas positivas	% atómica	POR CARGAS			
O	57,38				% at		

Na	0,33	0,33	0,05
Mg	0,53	1,06	0,08
Al	11,16	33,48	1,65
Si	27,27	109,08	4,04
K	2,46	2,46	0,36
Ca	0,23	0,23	0,00
Fe	0,64	1,92	0,09
Total cargas		148,56	
Con O y OH		0,15	

Na	0,05	Si IV	4,04
Mg	0,08	Al IV	0,00
Al	1,65	Al VI	1,69
Si	4,04	Mg	0,08
K	0,36	Fe 3+	0,09
Fe	0,09	K	0,36
Ca	0,00	Na	0,05

S oct	1,86
Int	0,41

3 BAIO\_9B\_Z2\_03x5000 4 (Arcilla 4)

Elementos	% At inicial	Cargas positivas	% atómica
O	63,15		
Na	0,00	0,00	0,00
Mg	4,01	8,02	0,75
Al	11,43	34,29	2,12
Si	16,10	64,40	2,99
K	2,27	2,27	0,42
Ti	0,26	1,04	0,05
Fe	2,78	8,34	0,52
Total cargas		118,36	
Con O y OH		0,19	

POR CARGAS

	% at		
Na	0,00	Si IV	2,99
Mg	0,75	Al IV	1,01
Al	2,12	Al VI	1,12
Si	2,99	Mg	0,75
K	0,42	Fe 3+	0,52
Ti	0,05	Ti	0,05
Fe	0,52	K	0,42

S oct	2,43
Int	0,42

4 BAIO\_11B\_Z2\_03x500 2 (Illita 2)

Elementos	% At inicial	Cargas positivas	% atómica
O	61,19		
Na	0,23	0,23	0,04
Mg	1,36	2,72	0,23
Al	13,66	40,98	2,33
Si	18,39	73,56	3,14
K	1,98	1,98	0,34
Ca	0,24	0,24	0,00
Ti	0,13	0,52	0,02
Fe	2,83	8,49	0,48
Total cargas		128,72	
Con O y OH		0,17	

POR CARGAS

	% at		
Na	0,04	Si IV	3,14
Mg	0,23	Al IV	0,86
Al	2,33	Al VI	1,48
Si	3,14	Mg	0,23
K	0,34	Fe 3+	0,48
Ti	0,02	Ti	0,02
Fe	0,48	K	0,34
Ca	0,00	Na	0,04

S oct	2,22
Int	0,38

## ANEXO IV. Resultados de las fórmulas para los diferentes minerales de la arcilla

<i>Punto de análisis</i>	<i>Nº análisis en la muestra</i>	<i>Valor capa octaédrica (S<sub>oct</sub>)(apfu)</i>	<i>Valor interlámina (Int)(apfu)</i>	<i>Mineral</i>	<i>Fórmula</i>
BAIO_1_Z1_01x38	1 (Illita)	2,15	0,47	Illita	(K,H3O)(Al,Mg,Fe) <sub>2</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> [(OH) <sub>2</sub> , (H <sub>2</sub> O)]
	2 (Illita_2)	2,11	0,5	Illita	(K,H3O)(Al,Mg,Fe) <sub>2</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> [(OH) <sub>2</sub> , (H <sub>2</sub> O)]
	3 (Illita_3)	2,12	0,45	Illita	(K,H3O)(Al,Mg,Fe) <sub>2</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> [(OH) <sub>2</sub> , (H <sub>2</sub> O)]
BAIO_1_Z1_03_8000	1 (Mica)	2,16	0,52	Illita	(K,H3O)(Al,Mg,Fe) <sub>2</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> [(OH) <sub>2</sub> , (H <sub>2</sub> O)]
	2 (Mica_2)	2,12	0,6	Illita	(K,H3O)(Al,Mg,Fe) <sub>2</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> [(OH) <sub>2</sub> , (H <sub>2</sub> O)]
	3 (Mica_3)	2,26	0,46		
BAIO_3C_Z1_01x38	1 (Ilt-1_Vm)	2,29	0,22	Vermiculita	(Mg,Fe <sup>++</sup> ,Al) <sub>3</sub> (Al,Si) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> •4(H <sub>2</sub> O)
	2 (Ilt-1_Vm 2)	2,3	0,23	Vermiculita	(Mg,Fe <sup>++</sup> ,Al) <sub>3</sub> (Al,Si) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> •4(H <sub>2</sub> O)
BAIO_3C_Z1_05x5000	1 (Ms)	2,24	0,38	Illita o vermiculita	
<del>BAIO_3C_Z3_02x250</del>	<del>1 (Ms)</del>	<del>2,51</del>	<del>0,41</del>	-	-
BAIO_3C_Z5_05x2700	1 (Arcilla)	2,18	0,47	Illita	(K,H3O)(Al,Mg,Fe) <sub>2</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> [(OH) <sub>2</sub> , (H <sub>2</sub> O)]
	2 (Arcilla_2)	2,17	0,53	Illita	(K,H3O)(Al,Mg,Fe) <sub>2</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> [(OH) <sub>2</sub> , (H <sub>2</sub> O)]
	<del>3 (Arcilla_3)</del>	<del>2,01</del>	<del>0,09</del>	<del>Illita</del>	<del>podria ser una caolinita</del>
	4 (Arcilla_4)	2,02	0,13	Vermiculita	(Mg,Fe <sup>++</sup> ,Al) <sub>3</sub> (Al,Si) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> •4(H <sub>2</sub> O)
	5 (Arcilla_5)	2,06	0,62	Illita	(K,H3O)(Al,Mg,Fe) <sub>2</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> [(OH) <sub>2</sub> , (H <sub>2</sub> O)]
	6 (Arcilla_6)	2,03	0,46	Illita	(K,H3O)(Al,Mg,Fe) <sub>2</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> [(OH) <sub>2</sub> , (H <sub>2</sub> O)]
	7 (Arcilla_7)	2,04	0,37	Illita	(K,H3O)(Al,Mg,Fe) <sub>2</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> [(OH) <sub>2</sub> , (H <sub>2</sub> O)]
BAIO_4B_Z1_05x5000	1 (Mica)	2,22	0,48	illita	(K,H3O)(Al,Mg,Fe) <sub>2</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> [(OH) <sub>2</sub> , (H <sub>2</sub> O)]
	2 (Mica_2)	2,33	0,28	Vermiculita	(Mg,Fe <sup>++</sup> ,Al) <sub>3</sub> (Al,Si) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> •4(H <sub>2</sub> O)
	3 (Mica_3)	2,23	0,56	Illita	(K,H3O)(Al,Mg,Fe) <sub>2</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> [(OH) <sub>2</sub> , (H <sub>2</sub> O)]
	4 (Mica_4)	2,29	0,42	Illita	(K,H3O)(Al,Mg,Fe) <sub>2</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> [(OH) <sub>2</sub> , (H <sub>2</sub> O)]
				Vermiculita	(Mg,Fe <sup>++</sup> ,Al) <sub>3</sub> (Al,Si) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> •4(H <sub>2</sub> O)

BAIO_5A_Z1_01x100	1 (Mica)	1,71	0,48	Illita	(K,H3O)(Al,Mg,Fe)2(Si,Al)4O10[(OH)2,(H2O)]
	2 (Mica_2)	2,5	0,22	Vermiculita	(Mg,Fe++,Al)3(Al,Si)4O10(OH)2•4(H2O)
BAIO_5A_Z1_03x1500	1 (Mica)	2,18	0,64	Illita	(K,H3O)(Al,Mg,Fe)2(Si,Al)4O10[(OH)2,(H2O)]
	2 (Mica_2)	2,41	0,73	Illita	(K,H3O)(Al,Mg,Fe)2(Si,Al)4O10[(OH)2,(H2O)]
BAIO_5A_Z1_04x667	1 (Mica)	2,34	0,71	Illita	(K,H3O)(Al,Mg,Fe)2(Si,Al)4O10[(OH)2,(H2O)]
	2 (Mica)	2,09	0,67	Illita	(K,H3O)(Al,Mg,Fe)2(Si,Al)4O10[(OH)2,(H2O)]
BAIO_5A_Z1_06_5000	1 (Mica)	2,09	0,63	Illita	(K,H3O)(Al,Mg,Fe)2(Si,Al)4O10[(OH)2,(H2O)]
	2 (Mica 2)	2,51	0,22	Vermiculita	(Mg,Fe++,Al)3(Al,Si)4O10(OH)2•4(H2O)
	3 (Mica 3)	2,28	0,59	Illita	(K,H3O)(Al,Mg,Fe)2(Si,Al)4O10[(OH)2,(H2O)]
BAIO_5A_Z2_1690	1 (Mica)	2,28	0,59	Illita	(K,H3O)(Al,Mg,Fe)2(Si,Al)4O10[(OH)2,(H2O)]
BAIO_5A_Z2_03x5000	1 (Mica)	2,31	0,17	Vermiculita	(Mg,Fe++,Al)3(Al,Si)4O10(OH)2•4(H2O)
	2 (Mica 2)	2,28	0,4	Illita	(K,H3O)(Al,Mg,Fe)2(Si,Al)4O10[(OH)2,(H2O)]
BAIO_5A_Z3_02x500	1 (Mica)	1,83	0,23	Vermiculita	(Mg,Fe++,Al)3(Al,Si)4O10(OH)2•4(H2O)
	2 (Arcilla)	1,55	0,47	Illita	(K,H3O)(Al,Mg,Fe)2(Si,Al)4O10[(OH)2,(H2O)]
BAIO_5A_Z3_03x5000	1 (Mica)	2,25	0,35	Illita	(K,H3O)(Al,Mg,Fe)2(Si,Al)4O10[(OH)2,(H2O)]
	2 (Mica 2)	2,29	0,38	Illita	(K,H3O)(Al,Mg,Fe)2(Si,Al)4O10[(OH)2,(H2O)]
	3 (Arcilla Al)	2,38	0,24	Vermiculita	(Mg,Fe++,Al)3(Al,Si)4O10(OH)2•4(H2O)
BAIO_7A_Z1_03x9420	1 (Mica 1)	2,16	0,72	Illita	(K,H3O)(Al,Mg,Fe)2(Si,Al)4O10[(OH)2,(H2O)]
	2 (Mica 2)	2,19	0,39	Illita	(K,H3O)(Al,Mg,Fe)2(Si,Al)4O10[(OH)2,(H2O)]
	3 (Mica 3)	2,25	0,38	Illita	(K,H3O)(Al,Mg,Fe)2(Si,Al)4O10[(OH)2,(H2O)]
BAIO_7A_Z3_02x4680	<del>1 (Mica)</del>	<del>1,9</del>	<del>3,02</del>	-	-
	2 (Mica 2)	1,9	0,61	Illita	(K,H3O)(Al,Mg,Fe)2(Si,Al)4O10[(OH)2,(H2O)]
BAIO_8A_Z1_01x5300	<del>1 (Cao1 + Ap)</del>	<del>1,16</del>	<del>0,31</del>	-	-
BAIO_8A_Z1_04x2500	1 (Illita-Cao)	2,06	0,68	Illita	(K,H3O)(Al,Mg,Fe)2(Si,Al)4O10[(OH)2,(H2O)]
	2 (Illita-Cao 2)	2,06	0,73	Illita	(K,H3O)(Al,Mg,Fe)2(Si,Al)4O10[(OH)2,(H2O)]
BAIO_8A_Z1_06x2360	1 (Illita)	2,03	0,79	Illita	(K,H3O)(Al,Mg,Fe)2(Si,Al)4O10[(OH)2,(H2O)]

Trabajo de Fin de Máster

BAIO_8A_Z2_02x500	1 (Illita)	2,02	0,88	Moscovita	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)$
	2 (Illita 2)	2,02	0,93	Moscovita	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)$
	3 (Illita 3)	2,36	0,28	Vermiculita	$(Mg,Fe^{++},Al)_3(Al,Si)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$
BAIO_8A_Z2_03x2500	1 (Illita)	2,09	0,57	Illita	$(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)]$
	2 (Illita 2)	2,03	0,85	Moscovita	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)$
	3 (Illita 5)	2,16	0,38	I/S	
BAIO_8A_Z3_02x355	<del>1 (Illita)</del>	<del>2,47</del>	<del>0,16</del>	-	-
BAIO_8A_Z3_03x1500	1 (Illita)	2,04	0,68	Illita	$(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)]$
BAIO_8E_Z1_07x2000	1 (Fdk_mica)	1,88	0,7	Moscovita	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)$
	2 (Illita_vm)	1,92	0,16	Vermiculita	$(Mg,Fe^{++},Al)_3(Al,Si)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$
	3 (mica_vm)	2,3	0,16	Vermiculita	$(Mg,Fe^{++},Al)_3(Al,Si)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$
	<del>4 (esm_vm)</del>	<del>2,14</del>	<del>0,1</del>	-	-
	5 (mica)	2,18	0,25	Vermiculita	$(Mg,Fe^{++},Al)_3(Al,Si)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$
BAIO_8E_Z1_11x10000	1 (vm)	2,33	0,19	Vermiculita	$(Mg,Fe^{++},Al)_3(Al,Si)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$
	2 (vm 2)	2,37	0,16	Vermiculita	$(Mg,Fe^{++},Al)_3(Al,Si)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$
	3 (vm 3)	2,33	0,13	Vermiculita	$(Mg,Fe^{++},Al)_3(Al,Si)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$
	4 (vm 4)	2,36	0,14	Vermiculita	$(Mg,Fe^{++},Al)_3(Al,Si)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$
	5 (vm 5)	2,33	0,15	Vermiculita	$(Mg,Fe^{++},Al)_3(Al,Si)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$
	6 (vm 6)	2,37	0,14	Vermiculita	$(Mg,Fe^{++},Al)_3(Al,Si)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$
	7 (vm 7)	2,36	0,17	Vermiculita	$(Mg,Fe^{++},Al)_3(Al,Si)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$
BAIO_8E_Z2_05x10000	1 (vm)	2,36	0,22	Vermiculita	$(Mg,Fe^{++},Al)_3(Al,Si)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$
	2 (Mica)	1,86	0,41	I/S	
BAIO_9B_Z1_02x500	1 (Mica)	1,81	0,52	Illita	$(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)]$
	2 (Mica 2)	2,18	0,3	Vermiculita	$(Mg,Fe^{++},Al)_3(Al,Si)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$
BAIO_9B_Z1_03x3150	1 (Arcilla Al)	2,06	0,73	Illita	$(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)]$
	2 (Arcilla)	1,8	0,3	Vermiculita	$(Mg,Fe^{++},Al)_3(Al,Si)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$

	3 (Arcilla Al 2)	2,23	0,38	I/S	
<i>BAIO_9B_Z2_02x500</i>	1 (Arcilla)	1,96	1,06	Moscovita	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)$
	2 (Arcilla 2)	1,96	0,68	Illita	$(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)]$
<i>BAIO_9B_Z2_03x5000</i>	<del>1 (Arcilla)</del>	<del>1,57</del>	<del>1,16</del>	-	-
	2 (Arcilla 2)	2,25	0,3	Vermiculita	$(Mg,Fe^{++},Al)_3(Al,Si)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$
	3 (Arcilla 3)	1,69	0,19	Vermiculita	$(Mg,Fe^{++},Al)_3(Al,Si)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$
	4 (Arcilla 4)	2,43	0,42	I/S	
<i>BAIO_9B_Z3_03x1830</i>	<del>1 (Spec 78)</del>	<del>3,52</del>	<del>0,04</del>		
	2 (Spec 79)	2,65	0,15	Vermiculita	$(Mg,Fe^{++},Al)_3(Al,Si)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$
	<del>3 (Spec 80)</del>	<del>3,28</del>	<del>0,08</del>	-	-
	<del>4 (Spec 81)</del>	<del>2,53</del>	<del>0,14</del>	-	-
	<del>5 (Spec 82)</del>	<del>3,69</del>	<del>0</del>	-	-
	<del>6 (Spec 83)</del>	<del>2,58</del>	<del>0,67</del>	-	-
<i>BAIO_9B_Z3_06x5000</i>	<del>1 (Arcilla Mg)</del>	<del>3,35</del>	<del>0</del>	-	-
	<del>2 (Arcilla)</del>	<del>2,56</del>	<del>0,27</del>	-	-
<i>BAIO_11B_Z1_04x5000</i>	1 (Illita)	2,14	0,47	Illita	$(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)]$
	2 (Illita 2)	2,05	0,58	Illita	$(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)]$
	<del>3 (Illita 3)</del>	<del>2,44</del>	<del>0,17</del>	-	-
	4 (Illita 4)	2,3	0,29	Vermiculita	$(Mg,Fe^{++},Al)_3(Al,Si)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$
	5 (Illita 5)	2,24	0,26	Vermiculita	$(Mg,Fe^{++},Al)_3(Al,Si)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$
<i>BAIO_11B_Z2_03x500</i>	1 (Illita)	2,13	0,39	I/S	
	2 (Illita 2)	2,22	0,38	I/S	
<i>BAIO_11B_Z3_03x2500</i>	1 (Illita 2)	2,06	0,65	Illita	$(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)]$
	2 (Illita 3)	2,05	0,76	Illita	$(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)]$
	3 (Illita 4)	2,09	0,51	Illita	$(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)]$
<i>BAIO_11B_Z4_05x10000</i>	1 (Mica 3)	2,23	0,33	Illita	$(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)]$
<i>BAIO_11B_Z4_08x10000</i>	1 (Mica 4)	2,18	0,28	I/S	

BAIO_11B_Z5_03x2500	<del>1 (Mica)</del>	<del>1,55</del>	<del>1,17</del>	-	-
	2 (Mica 2)	1,85	0,19	Vermiculita	(Mg,Fe++,Al)3(Al,Si)4O10(OH)2•4(H2O)
	3 (Mica 3)	1,9	0,17	Vermiculita	(Mg,Fe++,Al)3(Al,Si)4O10(OH)2•4(H2O)
	4 (Mica 4)	2,14	0,49	I/S	
BAIO_11B_Z5_04x5000	1 (Mica)	2,25	0,04	-	-
	<del>2 (Mica 2)</del>	<del>2,2</del>	<del>0,07</del>	-	-
	3 (Mica 3)	2,37	0,25	Vermiculita	(Mg,Fe++,Al)3(Al,Si)4O10(OH)2•4(H2O)
BAIO_11B_Z5_07x2500	1 (Mica)	2,12	0,53	Illita	(K,H3O)(Al,Mg,Fe)2(Si,Al)4O10[(OH)2,(H2O)]
BAIO_12A_Z1_04x1000	1 (Arcilla)	2,04	0,76	Illita	(K,H3O)(Al,Mg,Fe)2(Si,Al)4O10[(OH)2,(H2O)]
	2 (Arcilla 2)	2,25	0	Caolinita?	
	3 (Arcilla 3)	2,04	0,69	Illita	(K,H3O)(Al,Mg,Fe)2(Si,Al)4O10[(OH)2,(H2O)]
BAIO_12A_Z2_02x100	1 (Zona 1)	1,96	0,29	Vermiculita	(Mg,Fe++,Al)3(Al,Si)4O10(OH)2•4(H2O)
BAIO_12A_Z2_05x5000	1 (Arcilla)	2,16	0,69	Illita	(K,H3O)(Al,Mg,Fe)2(Si,Al)4O10[(OH)2,(H2O)]
BAIO_12A_Z3_03x500	1 (Arcilla 2)	2,11	0,6	Illita	(K,H3O)(Al,Mg,Fe)2(Si,Al)4O10[(OH)2,(H2O)]
BAIO_12A_Z3_05x1000	1 (Ms)	2,01	0,83	Moscovita	KAl2(AlSi3O10)(OH)
BAIO_12A_Z4_04x1000	1 (Ms)	2,04	0,8	Moscovita	KAl2(AlSi3O10)(OH)
BAIO_12A_Z6_03x500	1 (Clorita)	?	?	-	-
	2 (Clorita 2)	?	?	-	-
BAIO_12A_Z6_05x1000	1 (Illita 2)	2,05	0,7	Illita	(K,H3O)(Al,Mg,Fe)2(Si,Al)4O10[(OH)2,(H2O)]
	2 (Illita 8)	2,07	0,76	Illita	(K,H3O)(Al,Mg,Fe)2(Si,Al)4O10[(OH)2,(H2O)]

<b>MEDIAS</b>	<b>S oct (apfu)</b>	<b>Int (apfu)</b>
<b>Illita</b>	2,12	0,57
<b>Vermiculita</b>	2,23	0,21
<b>Moscovita</b>	2,01	0,89
<b>Interestratificados I-S</b>	2,17	0,39