

ORIGEN BACTERIANO DE ESPELOTEMAS TIPO *MOONMILK* EN AMBIENTE KARSTICO (CUEVA DE ALTAMIRA, CANTABRIA, ESPAÑA)

S. Cuezva*, J. C. Cañaveras**, R. González*, J. Lario***, L. Luque*, C. Sáiz-Jiménez****,
S. Sánchez-Moral* y V. Soler*****

RESUMEN

Los espeleotemas subaéreos de tipo *moonmilk* de la Cueva de Altamira están constituidos fundamentalmente por un entramado de cristales aciculares calcíticos (*needle-fiber calcite*, NFC) y filamentos microbianos activos. El carácter actual de los depósitos estudiados nos ha permitido observar los estadios iniciales de formación, así como las primeras fases de evolución de este tipo de agregados. En trabajos previos se establece el origen de los NFC asociado a rápida precipitación mineral debida a procesos de evaporación y criodesecación. Las estables condiciones microclimáticas de la cueva, con humedad del aire en saturación, nos permiten concluir que su origen no tiene que estar relacionado con dichos procesos. Asimismo se ha comprobado que los NFC de tipo varillas monocristalinas se generan mediante la calcitización de los filamentos microbianos. Los crecimientos epitaxiales y las cadenas policristalinas, en cambio, responden a fenómenos que pueden ser de carácter orgánico y/o inorgánico por precipitación química en un medio acuoso confinado dentro del biofilm.

Palabras clave: *moonmilk*, *calcita fibroso-acicular*, *Altamira*, *karst*, *biomineralización*.

Abstract

Moonmilk subaerial speleothems of Altamira Cave are constituted by a network of needle-fiber calcite crystals (NFC) and active microbial filaments. These recent deposits allow us the observation of the first evolution stages, as well as defining microclimatic and hydrochemical conditions of mineral precipitation. In previous works, the origin of the NFC has been determined being associated to fast mineral precipitation related with evaporation and criodesiccation processes. From our data, an evolutionary model has been proposed for this type of deposits. The stable microclimatic conditions of the cave, with air humidity close to saturation, lead us to conclude that their origin doesn't have to be related with these processes. Also it has been proven that the NFC of monocrystalline rods type is generated by means of calcitization of microbial filaments. On the other hand, epitaxial cements and polycrystalline chains are related with organic activity and inorganic processes in a confined aqueous environment developed inside the biofilm.

Key words: *moonmilk*, *needle-fiber calcite*, *Altamira*, *karst*, *biomineralization*.

Introducción

Los mecanismos de formación de espeleotemas subaéreos de tipo *moonmilk*, siguen siendo discutidos en la actualidad, especialmente en lo que res-

pecta al carácter orgánico o inorgánico de los procesos de precipitación mineral. Este tipo de depósitos, constituidos por agregados microcristalinos de composición principalmente carbonatada, presenta amplia distribución en sistemas kársticos actuales

* Museo Nacional de Ciencias Naturales, Departamento de Geología, CSIC, José Gutiérrez Abascal, 2. 28006 Madrid, España.

** Departamento de Ciencias de la Tierra, CSIC-UA, Alicante, España.

*** Facultad de Ciencias Ambientales, UCLM, Toledo, España.

**** Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología, CSIC, Sevilla, España.

***** Instituto de Productos Naturales y Agrobiología, CSIC, Tenerife, España.

bajo diferentes condiciones geológicas y bioclimáticas (Hill y Forti, 1997; Northup *et al.*, 2000) incluidas varias cavidades españolas (Cañaveras *et al.*, 1999; Durán *et al.*, 2001). Los *moonmilk* se caracterizan por recubrir indistintamente diferentes tipos de soporte (roca, otros espeleotemas, material detrítico, etc.) y por presentar tonos blanquecinos y textura blanda, plástica y pastosa debido a su alto contenido en agua intercrystalina (Istvan *et al.*, 1995). Su composición es fundamentalmente carbonatada cálcica (calcita, aragonito, vaterita) en sistemas kársticos calizos, y cálcico-magnésica (hidromagnesita, huntita) en cuevas dolomíticas.

Desde su primera mención por Agrícola (1546) y la primera interpretación sobre su génesis por Gesner (1555) como una forma de hongo creciendo directamente sobre la roca caliza, numerosos autores han descrito y discutido acerca de este tipo de depósitos en ambientes subterráneos (Bernasconi, 1981; Hill y Forti, 1997). Los *moonmilk* calcíticos son los más abundantes y, en general, están formados por entramados de cristales fibrosos y aciculados de calcita (tipo *needle-fiber*). Estos cristales son muy similares a los desarrollados en ambiente vadoso dentro de perfiles edáficos carbonáticos y como relleno de diferentes formas de porosidad en rocas carbonatadas como calcarenitas y eolianitas (Jones y Khale, 1993; Verrechia y Verrechia, 1994). En estos últimos casos, las fábricas minerales encontradas suelen aparecer alteradas por procesos diagenéticos destructivos y/o constructivos dificultando el estudio de su mecanismo de formación. Por el contrario, el estudio de este tipo de depósitos en medios kársticos someros actuales, de génesis más reciente, permite observar los estadios iniciales de formación, así como las primeras fases de evolución de este tipo de agregados. En este trabajo se propone un modelo genético basado en la observación de varias muestras recientemente tomadas en la Cueva de Altamira y correspondientes a diferentes estadios evolutivos de formación de *moonmilks*, desarrollados sobre diferentes tipos de soporte (caliza, arcilla, muros artificiales).

La Cueva de Altamira (Cantabria, N España) es la cavidad más próxima a la superficie de un sistema kárstico desarrollado en calizas bioesparíticas y biomicríticas de baja permeabilidad. Ocasionalmente, estas calizas cretácicas, afectadas parcial o totalmente por procesos de dolomitización, aparecen dispuestas en bancos de 0,5 a 1 metro, con intercalaciones centimétricas de capas arcilloso-limosas de color beige a gris verdoso y laminación paralela. Como corresponde a su situación dentro de la zona vadosa superior del sistema kárstico, los procesos de disolución predominan sobre los de precipitación y formación de espeleotemas. La alimentación

hídrica se debe exclusivamente a la infiltración de agua de lluvia a través del suelo exterior y de los estratos calcáreos que componen su techo. Las características kársticas naturales de la cueva han sido modificadas por diversas acciones antrópicas. Especialmente significativa fue la antigua explotación de una cantera que modificó la circulación hídrica kárstica por disminución del espesor de la cobertera calcárea de la cueva y la modificación de la red de fisuras. Otra transformación antrópica muy importante fue la realización de muros artificiales de hormigón con un armazón de madera, levantados durante los trabajos de acondicionamiento de la cueva entre 1940-1950.

Como es suficientemente conocido, la cueva de Altamira posee una extraordinaria colección de pinturas y grabados paleolíticos a lo largo de sus salas y galerías. En este sentido, desde 1996 se llevan a cabo diversos trabajos de investigación, enfocados a la preservación de dicho patrimonio. Estos, iniciados por el doctor M. Hoyos, permitieron caracterizar microambientalmente la cavidad de forma muy detallada (Cañaveras, *et al.*, 1999, 2001; Soler *et al.*, 1999; Sánchez-Moral *et al.*, 1999, 2000). Desde septiembre de 2002 la cueva se encuentra cerrada al público y sometida a nuevos trabajos de investigación y monitorización microambiental.

Material y Métodos

En anteriores trabajos sobre la Cueva de Altamira se estudiaron especialmente depósitos de *moonmilk* con hidromagnesita y aragonito como principales constituyentes, asociados a litologías y aguas de infiltración magnésico-cálcicas (Cañaveras *et al.*, 1999, 2001). En éste, se estudian detalladamente muestras de depósitos frescos de *moonmilk* recogidas en función de su tipología y del sustrato soporte. El muestreo se realizó en tres puntos (fig 1).

El primer punto de muestreo estaba situado en el muro derecho de la Sala de Policromos. El sustrato era biomicrítico de composición calcítica, y ocasionalmente aparece cubierto por una fina capa arcillosa. Se trataba de un pequeño depósito de *moonmilk* (aproximadamente 15 cm de diámetro) desarrollado sobre la roca y la capa arcillosa. El *moonmilk* aparecía como un material blanco pastoso cuya superficie tenía aspecto aterciopelado.

El segundo punto se encontraba en la base de una gran colada calcítica en la Sala de los Muros. La superficie de esta colada estaba cubierta por una fina capa de arcilla y los depósitos de *moonmilk* cubrían toda su superficie. Estos depósitos eran idénticos, en forma y color, a los de la Sala de Policromos. En la base de la colada y sobre el sustrato arcilloso se muestreó otro depósito de *moonmilk*, de color blanco crema, dispuesto como una costra muy fina con pequeños nódulos en la superficie.

El tercer punto de muestreo se localizaba en la superficie de uno de los muros artificiales de hormigón, en la Sala de los Muros. El depósito de *moonmilk* se disponía como una capa muy fina que cubría directamente el sustrato. Su apariencia era la de un material blanco pastoso, parecido a las muestras del primer y segundo punto, pero sin superficie aterciopelada.

Las muestras, una vez tomadas *in situ*, fueron transportadas al laboratorio en contenedores especiales con el fin de conservar, en la medida de lo posible, sus condiciones naturales. El

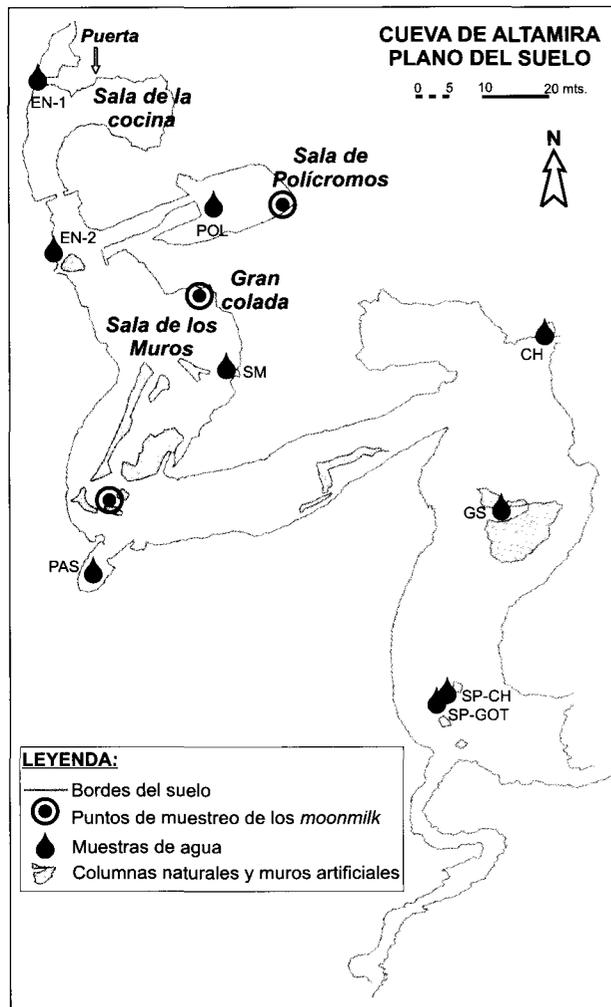


Fig. 1.—Localización de los puntos de muestreo de los depósitos de *moonmilk* y de aguas kársticas.

estudio de las características texturales y mineralógicas de las muestras frescas se basó fundamentalmente en las observaciones llevadas a cabo en un microscopio electrónico de barrido ambiental Philips Quanta 200, equipado con sistema analítico dispersivo de rayos-X Oxford; este equipo permitió examinar las muestras en condiciones de humedad y temperatura similares a las naturales y sin tratamiento previo, evitando así la formación de artefactos. La composición mineral del *moonmilk* y del sustrato se analizó por separado mediante difracción de rayos-X (difractómetro Philips-PW-1710) usando cuarzo como estándar interno.

La caracterización de las condiciones ambientales subterráneas se llevó a cabo mediante un sistema de medidas automatizado. El sistema consiste en la combinación de instrumentos sensores y un soporte electrónico e informático para el registro y almacenamiento de datos en intervalos de tiempo predeterminados (Soler *et al.*, 1999). Los principales parámetros ambientales monitorizados fueron: presión atmosférica, temperatura (atmósfera de la cueva, exterior, roca, agua), humedad (relativa y total), ^{222}Rn aire interior y suelo exterior, CO_2 aire interior y exterior, tasa de infiltración de agua, flujo térmico y velocidad de las corrientes de aire en el interior de la cueva. El sistema de

adquisición automatizada de datos microambientales permitió un seguimiento en continuo, detallado y de alta precisión de los parámetros microclimáticos en sistemas kársticos (Sánchez-Moral *et al.*, 2000).

Por otra parte, se efectuó un muestreo específico de aguas kársticas con toma de muestras de goteos activos en las zonas más cercanas a los puntos de desarrollo de *moonmilk* (ver fig. 1). Durante la toma de las aguas, se determinaron *in situ* temperatura, conductividad eléctrica y pH con equipos portátiles, así como contenidos en CO_2 , HCO_3^- y CO_3^{2-} por métodos de titulación estándar. Los recipientes con muestras de agua se transportaron al laboratorio a una temperatura constante de 12-13 °C. Los análisis químicos completos se efectuaron mediante electroforesis iónica capilar con un analizador QUANTA 4000. Los cálculos geoquímicos y de especiación se obtuvieron usando el código PHRQPITZ (versión 0.2, 1990).

Resultados

Microclima

Las condiciones climáticas de la cavidad fueron muy estables a lo largo de todo el año. En la zona interna de la cueva donde se tomaron las muestras de *moonmilk*, la temperatura media del aire era de 14 °C, presentando un bajo rango de variación estacional y diario con oscilaciones entre 13,25 °C (junio) y 14,85 °C (diciembre). La concentración anual media de CO_2 en aire de la cueva fue de 3.025 ppmv, con oscilaciones entre 300 (verano) y 6.000 ppmv (noviembre-mayo). La humedad relativa del aire en el interior de la cueva permaneció muy próxima a la saturación a lo largo de todo el año, oscilando entre el 97 y el 100%. En el exterior de la cueva osciló entre el 60 y el 100%, alcanzando los máximos valores en otoño-invierno y manteniéndose durante gran parte del año en valores superiores al 90%. A lo largo del ciclo anual se pudieron observar dos etapas de relativa estabilidad térmica (junio y diciembre) que separaban tres períodos bien diferenciados:

I) Diciembre-mayo, durante el cual la temperatura decreció y se produjeron procesos de condensación natural (0,132 kg estimados en la Sala de Policromos según Sánchez-Moral *et al.*, 1999); la temperatura media del aire fue de 14 °C y la Pco_2 de $10^{2.43}$ bar. Los procesos de condensación eran muy evidentes en las zonas colonizadas por microorganismos.

II) Mayo-octubre, en el que se produjo un incremento progresivo de la temperatura, que podía favorecer leves procesos de evaporación del agua disponible; la temperatura media del aire fue de 13,8 °C y la Pco_2 de $10^{2.96}$ bar.

III) Octubre-diciembre. Durante esta etapa, con una fuerte tasa de infiltración de agua, se produjo una fuerte recarga de CO_2 en el sistema kárstico alcanzando la Pco_2 en aire valores de $10^{2.33}$ bar; este fenómeno coincidió con los valores máximos de

Tabla 1.—Fecha de muestreo 25/09/2002. Datos en ppm. Ver localización en Fig.1

Muestra	T (°C)	pH	CO ₂	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	NO ₃ ⁻	F ⁻
EN-1 _{goteo}	15,7	7,84	5.5	216,5	14,3	17,3	76,7	8,1	8,0	0,1	0,77	0,07
EN-2 _{goteo}	14,6	8,02	4.1	301,8	43,0	24,0	100,8	20,1	22,0	10,0	49,30	0,00
POL _{acumulada}	13,9	8,18	3.0	320,0	34,1	30,5	50,9	57,4	12,0	2,0	40,10	0,39
Sala P _{acumulada}	14,5	8,08	3.6	304,9	36,3	18,1	107,3	9,3	11,2	3,6	7,90	0,12
Sala P _{goteo}	13,3	7,96	5.4	350,6	35,0	17,0	120,7	9,7	17,0	4,0	7,60	0,06
G-MUR _{goteo}	13,9	7,88	5.5	289,6	59,0	11,0	109,5	9,3	10,6	2,9	11,80	0,06
PAS _{goteo}	14,4	7,98	5.5	367,0	61,0	9,2	117,0	12,2	12,1	2,0	24,00	0,06
C-H _{goteo}	13,4	7,65	6.5	199,0	13,0	13,0	54,0	10,0	7,8	0,0	12,70	0,00
G-SI _{goteo}	13,3	7,90	5.5	304,9	26,0	8,0	105,8	5,6	8,8	1,5	8,10	0,09

Tabla 2.—Valores de los índices de saturación mineral de las aguas de infiltración (muestreo 25/09/2002)

Muestra	Ca/Mg	Pco ₂ (atm)	Aragonito	Calcita	Magnesita
EN-1 _{goteo}	5,72	10 ^{-2.51}	+0.27	+0.46	-0.89
EN-2 _{goteo}	3,05	10 ^{-2.63}	+0.59	+0.78	-0.39
POL _{goteo}	0.54	10 ^{-2.78}	+0.46	+0.65	+0.22
Sala P _{charco}	6.99	10 ^{-2.69}	+0.69	+0.88	-0.65
Sala P _{goteo}	7.52	10 ^{-2.51}	+0.65	+0.85	-0.73
Sala M _{goteo}	7.14	10 ^{-2.51}	+0.46	+0.66	-0.89
PAS _{goteo}	5.82	10 ^{-2.51}	+0.69	+0.88	-0.57
C-H _{goteo}	3.27	10 ^{-2.43}	-0.18	+0.01	-1.21
GranSala _{goteo}	11.46	10 ^{-2.51}	+0.50	+0.69	-1.07

temperatura del aire, que alcanzaron una media de 14,5 °C. La tasa de humedad permaneció en saturación debido a la recarga hídrica del sistema.

Hidroquímica

Todas las muestras de agua de infiltración analizadas fueron del tipo Ca²⁺-HCO₃⁻, con la única excepción del agua de la Sala de Policromos donde fueron del tipo Mg²⁺-Ca²⁺-HCO₃⁻ (Tabla 1). Este punto de muestreo (POL) correspondió a un recipiente colocado en mayo de 2002 con objeto de poder recoger agua en cantidad suficiente para su análisis, ya que la tasa de infiltración de agua en esta zona es muy baja. Este hecho se reflejó en un menor contenido en CO₂ disuelto, de forma similar a la muestra de agua acumulada en la Sala del Pozo (Tabla 1). Los cálculos geoquímicos mostraron que las aguas de infiltración (goteos) presentaban valores de Pco₂ mayores que los del aire interior, mientras que las aguas estancadas alcanzaban valores próximos al equilibrio con la atmósfera interior en el momento del muestreo (CO₂ aire: 1700 ppm, Pco₂: 10^{-2.77} bar). Esto indicó que el agua es uno de los vehículos de transporte de CO₂ al sistema kárstico y que el muestreo se hizo durante el comienzo de la época de recarga del karst.

El agua presentó valores del pH ligeramente básicos, sobresaturación en los principales minerales carbonatados (Tabla 2) y altas concentraciones de especies disueltas, inversamente proporcional a la tasa de infiltración en el punto muestreado; así, las muestras de mayor velocidad de flujo (EN-1 y C-H) y, por tanto, con menor tiempo de interacción con la roca encajante, presentaron menor concentración que el resto, incluso a pesar de presentar los valores más altos en CO₂ disuelto y los pH más bajos. Las aguas procedentes de puntos con menor tasa de infiltración y más tiempo de interacción presentaron mayor grado de sobresaturación.

Otro aspecto destacable fue la alta concentración en NO₃⁻ en las muestras de la zona próxima a la Sala de Policromos (POL y EN-2), junto con cantidades menores de compuestos relacionados con actividad orgánica, como oxalatos (1 ppm), fosfatos (1 ppm) y formiato (0,5 ppm). Esto se relacionó con la existencia, durante décadas, de una explotación ganadera situada inmediatamente encima de la cavidad, dentro del área de protección de la cueva de Altamira. Esta actividad, que cesó recientemente, ha dado lugar a la formación de un fango orgánico y altas tasas de CO₂ en la cobertera edáfica exterior. A partir del seguimiento estacional de las características geoquímicas del agua de infiltración, en 1996 se detectó la presencia de compuestos nitrogenados (NO₃⁻, NH₄⁺),

altos contenidos en CO₂ y materia orgánica disuelta y en suspensión en los análisis de las aguas de goteo del interior de la cueva (Hoyos *et al.*, 1998; Saiz-Jiménez y Hermosín, 1999). Los resultados actuales mostraron concentraciones ligeramente inferiores a las detectadas en su momento, lo que indicaría que el efecto contaminante sigue activo.

Mineralogía

Los análisis por difracción de rayos-X determinaron que los depósitos de *moonmilk* estudiados estaban compuestos fundamentalmente por calcita baja en magnesio ($\geq 95\%$). A excepción de las muestras correspondientes a la Sala de Policromos, en las que la calcita presentó un 2,4% molMgCO₃, el resto no superó el 0,05%. Las muestras estudiadas presentaron componentes detríticos (cuarzo y filosilicatos) en proporciones inferiores al 2%. Únicamente las muestras de la base de la Gran Colada de la Sala de los Muros contenían un 2% de aragonito, mineral que ya ha sido observado anteriormente como constituyente de algunos *moonmilk* en la cueva de Altamira (Cañaveras *et al.*, 1999).

Morfología y disposición espacial de los agregados cristalinos

El examen realizado mediante microscopio electrónico ambiental (ESEM) mostró que los depósitos de *moonmilks* estudiados estaban constituidos fundamentalmente por un entramado de cristales aciculares calcíticos (*needle-fiber calcite*, NFC), filamentos microbianos activos y, en algún caso, sustancia exopolimérica (EPS). Los filamentos microbianos, por sus características morfológicas y sus dimensiones, corresponderían principalmente a actinobacterias.

Los cristales aciculares que constituyen los *moonmilks* muestreados presentaron diversas morfologías cristalinas, apareciendo los dos grupos básicos de morfologías de los NFC diferenciados por Verrecchia y Verrecchia (1994) en su trabajo de revisión sobre este tipo de agregados microcristalinos: las varillas monocristalinas (*Monocrystalline Rods*) y las cadenas policristalinas (*Polycrystalline Chains*).

Dentro de los hábitos monocristalinos se pudieron distinguir desde varillas monocristalinas individuales lisas (tipo M), hasta varillas monocristalinas múltiples de mayor tamaño (tipo MA). Entre estas últimas, que según Verrecchia y Verrecchia (1994) se encuentran siempre asociadas en múltiplos de dos, las más habituales eran las varillas pareadas, correspondientes al tipo MA1, con sección en forma de ocho. Sin embargo, aunque con menor frecuen-

cia y dependiendo de la muestra, se observaron también varillas monocristalinas múltiples formadas por conjuntos de tres, cuatro o más. Estas aparecían unidas en un mismo plano (tipo MA2) o bien formando haces que, cuando se trataba de dos pares de varillas, tenían una sección en forma de X (tipo MA3). Asimismo, se observaron formas más complejas de varillas monocristalinas con cristales, precipitados epitaxiales, que daban aspecto de bordes serrados (tipo MB). Estas estructuras aparecen descritas en la literatura como monocristales con bordes serrados (Verges *et al.*, 1982; Phillips y Self, 1987) o estructuras en «dientes de sierra» (Strong *et al.*, 1992). En nuestro caso, los precipitados crecían de forma radial al eje de crecimiento principal de las varillas a lo largo de toda su longitud, correspondiéndose con los hábitos de tipo MB2 y MB3 de Verrecchia y Verrecchia (1994).

Es importante destacar que el origen de las varillas monocristalinas de tipo M y MA se debería a la calcitización de los filamentos bacterianos, lo que se pudo observar claramente.

La longitud de las varillas monocristalinas solía ser superior a 200 μm y, ocasionalmente, se pudieron ver varillas que alcanzaban 500 μm . El grosor de las varillas monocristalinas simples variaba habitualmente entre 0,3 μm y 0,5 μm , y el de las múltiples oscilaba entre 0,75-2 μm .

Las cadenas policristalinas (tipo P) aparecieron solamente en una de las muestras estudiadas y, en este caso, correspondieron al tipo P3 de Verrecchia y Verrecchia (1994), siendo cadenas de romboedros de calcita parcialmente superpuestos, a veces referidos en la literatura como «whisker crystals» (Jones y Ng, 1988) o cadenas de romboedros escalonados (Supko, 1971; Jones y Ng, 1988). Estas cadenas, compuestas de cristales escalonados, usualmente mostraban una superficie irregular de crestas espaciadas y surcos, similar a la descrita por Jones y Ng (1988). Las cadenas policristalinas presentaron dimensiones variables, con anchuras de 2-20 μm y longitudes de 10-100 μm .

Caracterización de los moonmilks

En función de la microestructura del depósito se diferenciaron tres tipos de *moonmilk* en las muestras estudiadas:

Moonmilk pastoso blanco con superficie aterciopelada (Lámina 1)

Las observaciones realizadas mediante ESEM mostraron que el *moonmilk* pastoso blanco encontra-

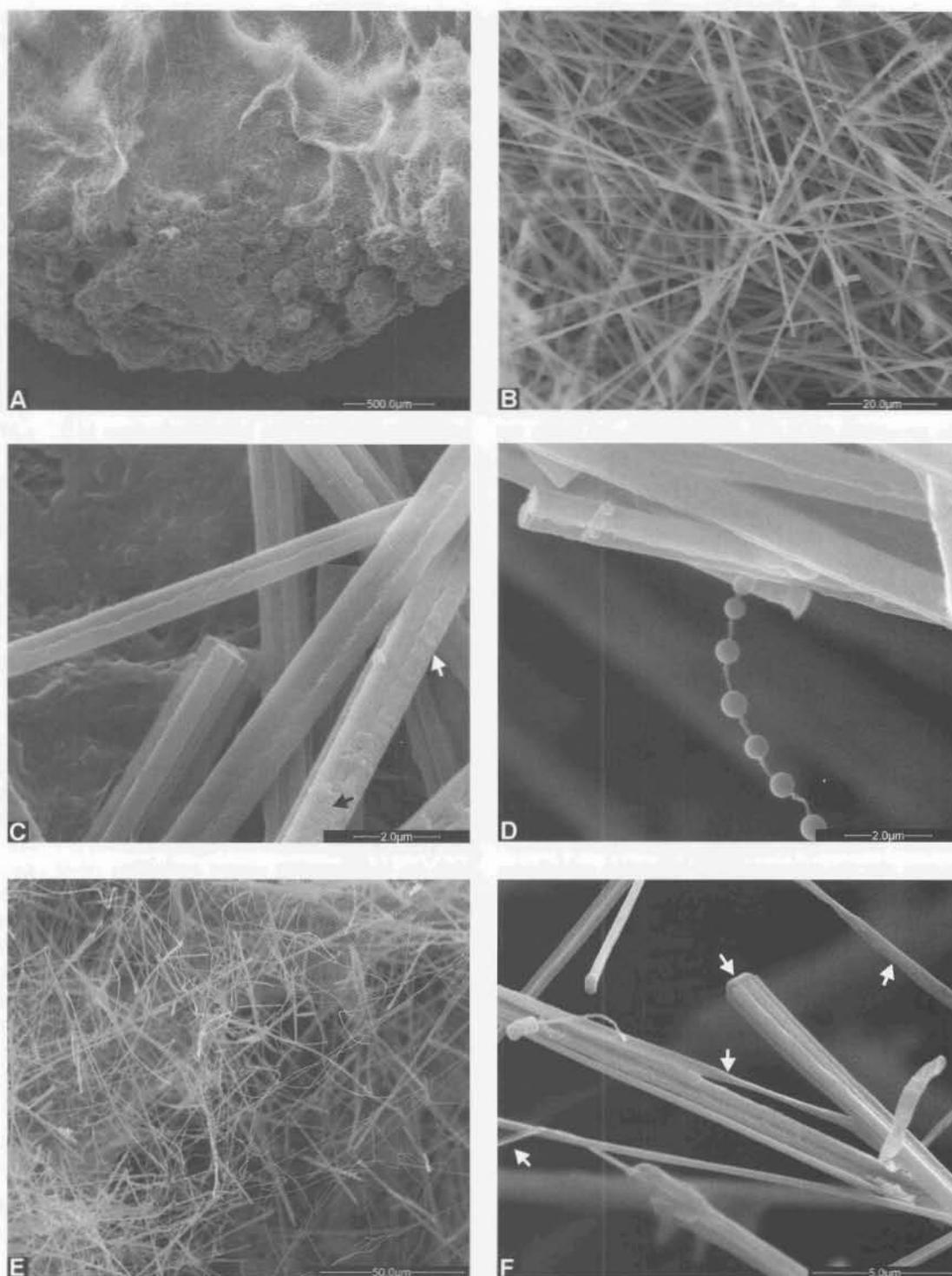


Lámina 1.—Imágenes ESEM del *moonmilk* pastoso blanco con superficie aterciopelada: **A.** Vista general del depósito de *moonmilk* cubriendo el sustrato calcítico. **B.** Entramado de NFC con orientación aleatoria de los cristales fibroso-aciculares de calcita. **C.** Detalle de los NFC en contacto con el sustrato. Las flechas indican depósitos de calcita amorfa (flecha negra) y crecimiento inicial de calcita cristalina con hábitos romboédricos (flecha blanca). **D.** Detalle de la zona intermedia del depósito de *moonmilk* donde se observan los cristales fibroso-aciculares de calcita y una cadena de bacterias asociada con morfología «en rosario». **E.** Vista general de la red de filamentos microbianos y NFC en la superficie externa del depósito. **F.** Detalle mostrando la asociación entre los filamentos bacterianos (flechas blancas) y los cristales de calcita fibroso-aciculares.

do en los puntos de muestreo de la Sala de Policromos y de la base de la Gran Colada Calcítica de la Sala de los Muros, aparecía como un entramado de NFC orientadas aleatoriamente (Lámina 1A y 1B).

En ambos puntos, los cristales aciculares eran, por lo general, varillas monocristalinas de varios tipos: individuales lisas (M), pareadas lisas (MA1) y, ocasionalmente, constituidas por tres, cuatro o más varillas, de tipo MA2 y MA3. En el caso de las varillas monocristalinas múltiples, éstas aparecieron fuertemente cementadas. El tamaño y la forma de la superficie de las varillas fueron diferentes, dependiendo de su posición en el depósito de *moonmilk*. La anchura de los cristales fibroso-aciculares, NFC, disminuía desde la parte interna del *moonmilk*, en contacto con la roca-soporte, hacia la superficie externa del depósito.

En la zona más interna, la superficie de la varilla aparecía ligeramente cubierta por una capa muy fina de calcita amorfa generando engrosamientos y, a menudo, llegando a producir crecimiento de pequeños cristales de calcita con hábitos romboidales (Lámina 1C).

Las varillas que aparecieron en la parte central de la sección del depósito de *moonmilk* fueron más largas y menos anchas que las que estaban en contacto con la roca-soporte. La superficie de las varillas monocristalinas aparecía lisa pero se pudo observar un depósito muy fino de carbonato cálcico irregular cubriendo su superficie. En esta zona intermedia del depósito, fue común la presencia de filamentos microbianos o cadenas de bacterias con morfología «en rosario» en asociación con los cristales fibroso-aciculares (Lámina 1D). Le Métayer-Levrel *et al.* (1997) observaron cadenas de bacterias similares en la cueva de Clamouse, atribuyéndolas al género *Isosphaera*, cuya única especie descrita *I. pallida* habita en manantiales de aguas termales (> 90 °C), considerando por ello que la encontrada en la cueva debía ser una especie diferente. La identificación de microorganismos basada en la observación de su morfología al microscopio electrónico es muy arriesgada, ya que existen una gran cantidad de ellos con estructuras similares, y sus tamaños pueden variar dependiendo de las condiciones nutricionales del medio en que habitan. Un estudio de este tipo, con asignación de género y especie a organismos encontrados en *moonmilks*, solo puede realizarse mediante el estudio completo de las cepas aisladas (Groth *et al.*, 1999) o bien mediante extracción de DNA, PCR, secuenciación y búsqueda de homólogos en una base de datos (Schabereiter-Gurtner *et al.* 2002 a, b).

La superficie externa del depósito de *moonmilk* apareció como un entramado de filamentos microbianos y NFC (Lámina 1E). Estos cristales de calcita fibroso-acicular, NFC, superficial estaban com-

puestos por un número variable de varillas monocristalinas, siendo las varillas simples (tipo M) las más comunes. La anchura de las varillas fue siempre menor de 0,3 μm , similar a la anchura de los filamentos bacterianos asociados con ellas. Los filamentos bacterianos no calcificados fueron fácilmente identificados por su morfología más irregular. En muchos casos, estos filamentos bacterianos mostraban una tendencia a disponerse a lo largo de las varillas calcificadas, siendo estos propios filamentos bacterianos los que estaban calcitizándose, dando origen a las varillas monocristalinas, como se observa claramente en la Lámina 1F.

Moonmilk blanco pastoso sin superficie aterciopelada (Lámina 2A y B)

Este tipo de *moonmilk* se encontró cubriendo pequeñas áreas de los muros artificiales de la Sala de los Muros. Las observaciones en ESEM mostraron una alta homogeneidad en forma y disposición de las fibras aciculares.

Los cristales NFC estaban constituidos por dos o más varillas monocristalinas fuertemente cementadas con anchura variando desde 1 a 2 μm . La mayoría presentaban un crecimiento epitaxial de cristales romboidales de calcita a lo largo de los márgenes de la varilla (Lámina 2A), siendo, por tanto, de tipo MB, principalmente MB3. Pueden observarse diferentes grados de crecimiento epitaxial: desde un sutil hábito romboidal en la superficie de la varilla (Lámina 2B) a cristales fuertemente romboidales solapando entre sí. Las varillas monocristalinas múltiples lisas fueron muy escasas y correspondían al tipo MA1.

Este *moonmilk* mostró una severa colonización por diversos tipos de microorganismos, con morfologías diversas, así como una fina capa de EPS, que cubría irregularmente la superficie de los cristales NFC.

Moonmilk nodular blanco crema (Lámina 2C-F)

Este tipo de *moonmilk* apareció en el punto de muestreo situado en la base de la Gran Colada en la Sala de los Muros, sobre el sustrato arcilloso, consistente en un depósito de color blanco crema que aparecía como una ligera corteza con superficie nodular.

Los análisis ESEM mostraron que el *moonmilk* estaba constituido por diversos nódulos con crecimiento acrecional (Lámina 2C). Estos nódulos presentaban en superficie densos entramados de cristales (NFC) de tipo M y MA, que crecían radialmente y se ramificaban (Lámina 2D). De forma similar al primer tipo descrito, se observaron numerosos filamentos microbianos activos asociados a estos hábitos

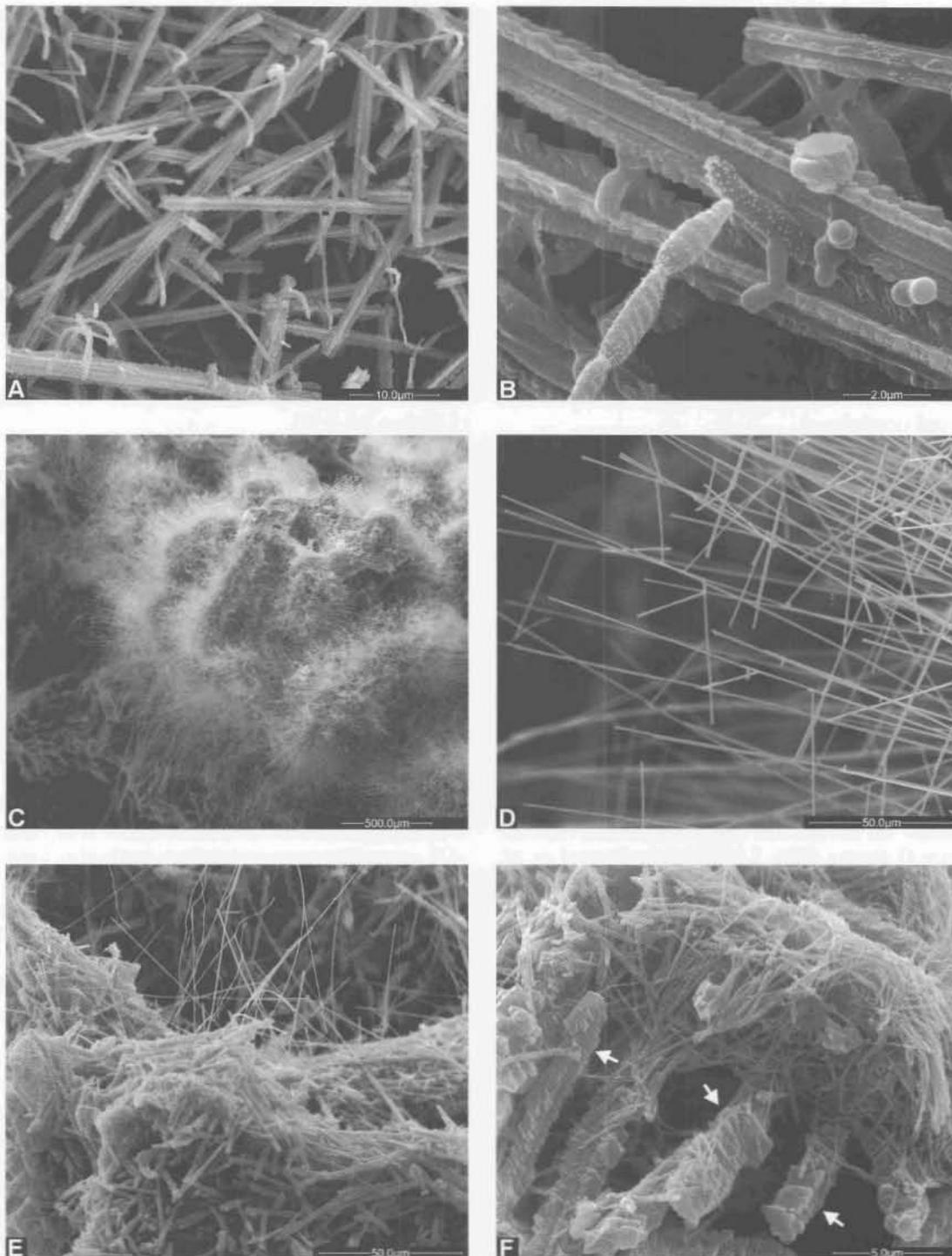


Lámina 2.—Imágenes de ESEM del *moonmilk* blanco pastoso sin superficie aterciopelada: **A.** Vista general de la calcita fibroso-acicular con bacterias asociadas. **B.** Detalle de **A** mostrando el crecimiento epitaxial de cristales romboidales de calcita en los bordes de las varillas monocristalinas. Se encuentran bacterias y compuestos orgánicos asociados a los NFC. Imágenes de ESEM del *moonmilk* nodular blanco crema: **C.** Vista general de los nódulos con crecimiento acrecional. **D.** Crecimiento radial de cristales de calcita fibroso-acicular en la superficie de los nódulos. **E.** Superficie de la corteza masiva del nódulo con NFC y filamentos bacterianos en la superficie externa. **F.** Filamentos bacterianos calcificados y cadenas policristalinas (flechas blancas).

monocristalinos en la parte más externa (Lámina 2E). Hacia el interior del depósito, estos filamentos se disponían sobre una densa acumulación de NFC de hábitos monocristalinos y policristalinos formando un entramado más denso y calcificado, que en su parte inferior se componía casi exclusivamente de cadenas policristalinas mucho más anchas y cortas que las anteriores. Estas cadenas policristalinas (P), que constituyen el núcleo del nódulo, son de tipo P3 y las varillas monocristalinas son de tipo M1 fuertemente cementadas (Lámina 2F).

Discusión

Los NFC han sido estudiados y descritos en numerosos trabajos previos especialmente en medios sedimentarios asociados a condiciones vadosas, como paleosuelos y calcretas (Verrecchia y Verrecchia, 1994) así como en cavidades kársticas (Cañaveras *et al.*, 1999), en este último caso asociados a depósitos de *moonmilk*. En conjunto, los NFC, tanto las varillas monocristalinas como las cadenas policristalinas, se asocian a ambientes semiconfinados (cuevas, suelos, poros, etc.), parcialmente aislados de las condiciones subaéreas pero relacionados con condiciones meteóricas en las que se producen concentraciones elevadas de CO₂.

El origen del hábito acicular de la calcita en procesos puramente inorgánicos se ha atribuido comúnmente a la acción inhibitoria de iones absorbidos (Mg²⁺, Na⁺, SO₄²⁻), presencia de arcillas o de compuestos orgánicos (James, 1972; Pouget y Rambaud, 1980; Vergès *et al.*, 1982; Ducloux *et al.*, 1984; Jones y Ng, 1988; Verrecchia y Verrecchia, 1994). Sin embargo, las características morfológicas y morfométricas de gran parte de estos cristales aciculares, junto con sus disposiciones microestructurales y su estrecha relación espacial con microorganismos (bacterias, hongos, algas) han llevado a muchos autores a considerar un origen orgánico para los mencionados cristales, concretamente, los NFC consistentes en varillas monocristalinas (Boquet *et al.*, 1973; Callot *et al.*, 1985; Phillips y Self, 1987; Strong *et al.*, 1992; Verrecchia y Verrecchia, 1994; Verrecchia y Dumont, 1996; Loisy *et al.*, 1999). Algunos autores consideran que estos cristales precipitan en el interior de hifas de hongos y, posteriormente, cuando se descomponen liberan los NFC, que permanecen constituyendo un depósito (Callot *et al.*, 1985; Phillips y Self, 1987; Verrecchia y Verrecchia, 1994).

Sin embargo, como ya estableció Cañaveras *et al.* (1999), la existencia de filamentos microbianos no siempre debe atribuirse a hongos, ya que las actinobacterias, que colonizan abundantemente Altamira y otras cavidades estudiadas (Groth y Saiz-Jiménez,

1999; Schabereiter-Gurtner *et al.*, 2002 a,b) también presentan estructura miceliar, con abundantes ramificaciones de hifas de tamaño alrededor de las 0,3 µm, que podrían dar lugar a crecimientos cristalinamente semejantes a los descritos.

Según algunos trabajos previos, una vez formada la varilla monocristalina (origen orgánico) ésta puede sufrir crecimientos secundarios (precipitados) y verse modificada sustancialmente por engrosamientos superficiales y crecimientos epitaxiales alrededor de las mismas y normales a sus ejes de crecimiento (Jones y Kahle, 1993; Verges *et al.*, 1982; Verrecchia y Verrecchia, 1994; Phillips y Self, 1987; Strong *et al.*, 1992), formando bordes serrados correspondientes a las varillas de tipo MB. De este modo, mientras las varillas monocristalinas de tipo M y MA tendrían un origen directamente orgánico, la construcción de bordes serrados de las varillas MB se debería principalmente a precipitación físico-química sobre varillas monocristalinas preexistentes (Verrecchia y Verrecchia, 1994).

Por otra parte, a los NFC consistentes en cadenas policristalinas, como las que se han observado en nuestro estudio, se les ha atribuido tradicionalmente un origen inorgánico debido a intensa evaporación o criodesecación en el medio, para explicar altas cinéticas de precipitación mineral relacionadas con altas tasas de sobresaturación (James, 1972; Pouget y Rambaud, 1980; Vergès *et al.*, 1982; Ducloux *et al.*, 1984; Jones y Ng, 1988; Verrecchia y Verrecchia, 1994). Sin embargo, en el caso de la Cueva de Altamira las condiciones ambientales son muy estables a lo largo de todo el año, con una baja oscilación térmica (1,6 °C) y un grado de humedad relativa del aire superior al 97%, lo que parece indicar que no es necesaria una fuerte tasa de evaporación ni fenómenos de criodesecación para la formación de esta tipología de NFC. El único parámetro que sufre fuertes variaciones es la concentración de CO₂ en aire, con un súbito descenso a finales de primavera que provoca una fuerte bajada de la Pco₂ en aire y agua. Valores elevados de la Pco₂ en aguas en contacto son sustratos calcáreos, favorecen altas tasas de disolución y con ello altas concentraciones de HCO₃⁻ y Ca²⁺ en la solución resultante. Un brusco descenso del CO₂ disuelto favorece una rápida sobresaturación y consecuentemente una alta tasa de precipitación de calcita.

En la literatura, la única relación genética conocida para las NFC ha sido establecida entre las varillas monocristalinas de tipo MA y MB, no pudiendo determinarse una secuencia evolutiva de todos los hábitos de NFC, que son considerados como una convergencia de formas entre cristales cuyos orígenes son diferentes e independientes (Verrecchia y Verrecchia, 1994). El estudio de las muestras de depósitos de

moonmilk recientemente tomadas en la Cueva de Altamira ha permitido observar los estadios iniciales de su formación, así como las variaciones en la microfábrica y elementos microestructurales correspondiente a muestras en estadios más evolucionados. De este modo, se ha podido comprobar la existencia de una relación genética entre los diferentes tipos de NFC así como su posible origen, ya que tanto la influencia orgánica como la precipitación físico-química interfieren probablemente, dando como resultado la variedad de formas aciculares observadas.

La tipología y distribución de los NFC, EPS y microorganismos (fig. 2), permite plantear un modelo que ilustre los diferentes estadios de formación de los *moonmilk*, desarrollados sobre diferentes tipos de soporte (caliza, arcilla, muros artificiales).

En la fase inicial de formación del *moonmilk*, sobre la roca soporte en una zona húmeda (por surgencias próximas de agua de infiltración) se instala una comunidad microbiana no fotótrofa. La calcificación de gran número de filamentos microbianos genera la formación de varillas monocristalinas (M y MA). Tanto en este estudio, como en otros previos (Cañaveras *et al.*, 1999; 2001) se ha observado una influencia directa de la composición química de las aguas de infiltración en la mineralogía de los depósitos tipo *moonmilk*. Además, tal como se ha indicado anteriormente, la calcita de los NFC de los *moonmilk* de la Sala de Policromos presenta mayor proporción de magnesio que las otras, coincidiendo con la hidroquímica de los puntos estudiados. El entramado de filamentos que componen el biofilm favorece la retención del agua de infiltración sirviendo asimismo como núcleo para la condensación de agua a partir de una atmósfera saturada. La presencia en algunas muestras de agua de compuestos relacionados con actividad orgánica, como oxalatos (1 ppm), fosfatos (1 ppm) y formiato (0,5 ppm) indicaría una manifiesta actividad biológica en el suelo desarrollado sobre la cueva, corroborado igualmente por la naturaleza de los compuestos orgánicos disueltos en las aguas de infiltración (Saiz-Jiménez y Hermosín, 1999) y los microorganismos que este agua aporta a la cueva (Laiz *et al.*, 1999).

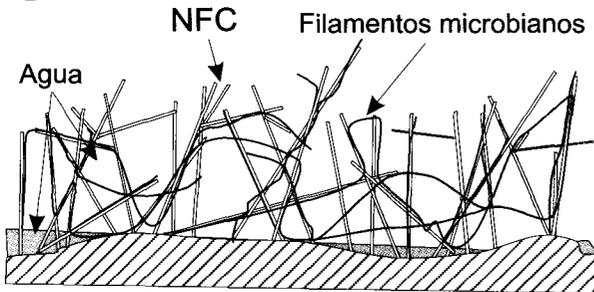
Buena parte de los microorganismos identificados en Altamira (principalmente bacterias heterótrofas del orden Actinomycetales) son capaces de inducir la precipitación de CaCO_3 en laboratorio (Cañaveras *et al.*, 1999, 2002; Sánchez-Moral *et al.*, 2003), probablemente debido a la actividad metabólica que produce un aumento en la alcalinidad del medio. No obstante, estas bacterias u otros componentes de los biofilms en los que se encuadran, también pueden calcificarse o actuar como puntos de nucleación de cristales de CaCO_3 (Little *et al.*, 1997; Knorre y Krumbein, 2000). Este tipo de bio-

films consiste generalmente en un entramado de células e hifas de organismos embebidas en EPS con una arquitectura compleja (tipo 'honey-combed') y con canales de agua (Costerton *et al.*, 1995; Stolz, 2000). La composición bioquímica de las EPS (principalmente polisacáridos y proteínas), en especial las proteínas, así como la existencia de partículas inorgánicas (arcillas) en los biofilms puede favorecer la biomineralización e incluso controlar la mineralogía de los precipitados (Schmittner y Giresse, 1999; Kawaguchi y Decho, 2002).

En una siguiente fase evolutiva, la comunidad microbiana inicial prolifera con nuevas generaciones de filamentos microbianos que forman nuevas varillas monocristalinas. Las varillas crecen en longitud hasta llegar a un punto en que colapsan y caen, acumulándose y constituyendo una microfábrica aleatoria. Esta rotura y colapso puede deberse también al efecto mecánico propio de la actividad microbiana con desarrollo de nuevos filamentos. En cualquier caso, este fenómeno favorece aún más la retención de agua generándose un microambiente saturado en agua dentro del biofilm. Este microambiente está probablemente condicionado y modificado por la actividad metabólica de los microorganismos existentes en esa comunidad microbiana. En anteriores trabajos se ha comprobado que muestras de agua en contacto con colonias microbianas en el techo de la Sala de Policromos arrojaban unos valores de Pco_2 menores que las aguas de goteo, incluso que los del aire, mostrando también una disminución en las relaciones Ca/Mg y en los contenidos en iones calcio y bicarbonato (Cañaveras *et al.*, 1999; Sánchez-Moral *et al.*, 2003). Esto podría indicar la actividad metabólica de algunos microorganismos, que absorben CO_2 , y la generación de microambientes confinados en el biofilm, muy condicionados por esta actividad. En el contexto de este microambiente, se producen engrosamientos superficiales y recrecimientos epitaxiales, fusionando las varillas colapsadas y formando bordes serrados sobre éstas, debidos principalmente a precipitación físico-química en las varillas MA preexistentes. Fenómenos intensos de desgasificación pueden provocar la rápida sobresaturación de la solución, que como se ha indicado, induce una alta tasa de precipitación favoreciendo los hábitos aciculares.

En una fase más evolucionada, en la zona más externa continúan apareciendo nuevas generaciones de filamentos microbianos, formando nuevas varillas monocristalinas. En la zona intermedia se acumulan los fragmentos de varillas colapsadas, donde sufren los engrosamientos y recrecimientos, que se van encostando progresivamente y aíslan la parte inferior en la zona de interfase roca/biofilm. En esa zona parcialmente aislada del resto y con alto contenido en

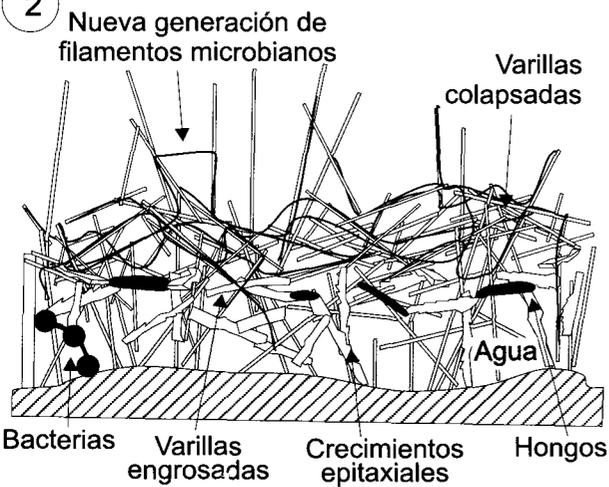
1



Fase inicial:

Instalación de una comunidad microbiana no fotótrofa sobre la roca soporte en una zona húmeda. Comienzan a generarse varillas monocristalinas por calcificación de filamentos microbianos.

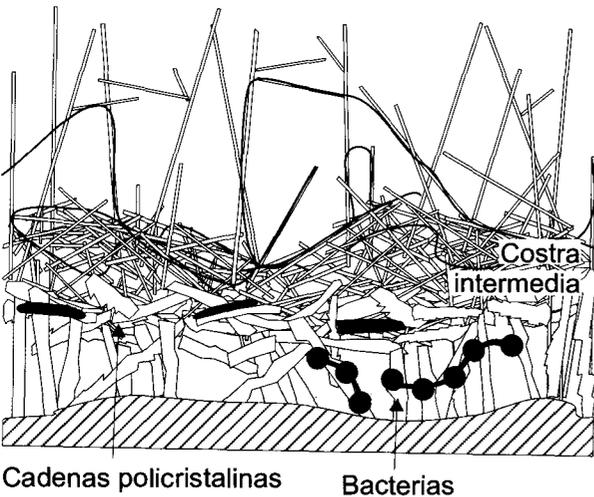
2



Fase intermedia:

Proliferación de la comunidad microbiana. Continúa la formación de varillas monocristalinas. Crecen en longitud hasta llegar a un punto en que colapsan y caen acumulándose de forma aleatoria. Esto favorece aún más la retención de agua generándose un microambiente saturado en agua. Se producen engrosamientos superficiales y recrecimientos epitaxiales, fusionando las varillas colapsadas y formando bordes serrados sobre éstas.

3



Última fase:

En la zona más externa continúan apareciendo nuevas generaciones de filamentos microbianos que forman nuevas varillas monocristalinas. Colapsan y se acumulan en una zona intermedia, donde sufren los engrosamientos y recrecimientos. Esa zona va progresivamente encostrándose y el aislamiento de la parte inferior es cada vez mayor formándose cadenas policristalinas.

Fig. 2.—Modelo evolutivo sintético de un espeleotema subaéreo de tipo *moonmilk*.

agua, se desarrolla un microambiente donde se produce la formación de las cadenas policristalinas probablemente a partir de núcleos consistentes en varillas recrecidas epitaxialmente. Su formación y crecimiento podría deberse únicamente a fenómenos inorgánicos de precipitación química debido a la interacción entre el agua acumulada y la roca soporte.

Conclusiones

Los NFC, tanto las varillas monocristalinas como las cadenas policristalinas, se asocian a ambientes parcialmente confinados caracterizados por presentar elevadas proporciones de CO₂ en aire y agua. En estos ambientes son usuales altas tasas de disolución y con ello altas concentraciones de las soluciones en especies disueltas. Trabajos previos han asociado la morfología acicular de este tipo de cristales a una rápida precipitación mineral debida a procesos de evaporación y criodesecación. La identificación de este tipo de cristales en depósitos tipo *moonmilk* en la Cueva de Altamira, donde las condiciones ambientales son muy estables, confirma que no es necesaria la evaporación ni la criodesecación para su formación.

En la Cueva de Altamira se encuentran depósitos de *moonmilk* en proceso de formación y evolución, lo que ha permitido observar el origen y las variaciones de los elementos microestructurales y la microfábrica, así como, proponer un modelo evolutivo para los *moonmilk* basado en la tipología y distribución de los NFC, EPS y microorganismos. Hay que destacar el origen orgánico de las varillas monocristalinas, claramente relacionadas con la actividad microbiana, que se produce mediante la calcitización de filamentos bacterianos. Los crecimientos epitaxiales y las cadenas policristalinas, en cambio, responden a fenómenos que pueden ser de carácter orgánico y/o inorgánico por precipitación química en un medio acuoso confinado dentro del biofilm y condicionado por la actividad metabólica de la comunidad microbiana existente, así como, por el sustrato y las propiedades del agua de infiltración.

AGRADECIMIENTOS

Este artículo está dedicado a José Bedoya «Josefo». Su interés y capacidad de trabajo desde que se integró en el equipo de Manuel Hoyos estimuló sus inquietudes por adentrarse en el problema y, de hecho, había comenzado a realizar su Tesis Doctoral sobre geomicrobiología en ambientes subterráneos. La calidad de las fotografías de SEM de este trabajo muestran que, ya sólo en este campo, su aportación era insustituible. Su falta nos ha dejado la difícil tarea de dar forma a sus ideas sin poder contar con sus acertadas aportaciones.

El trabajo ha sido financiado por los proyectos MCYT BTE2002-04492 y EC EVK4-2000-00659. Es una aportación al Proyecto IGCP 448 y a INQUA Commission on Carbon.

Referencias

- Agrícola, G. (1556). *De re metallica: Basle*, Froben, 538 págs.
- Bernasconi, R. (1981). Mondmilk (Moonmilk): two questions of terminology. *Proc. 8th Int. Cong. Speleol.*, Bowling Green, v. 1: 113-116.
- Boquet, E., Bordonat, A. y Ramos Cormenzana, A. (1973). Production of calcite crystals by soil bacteria is a general phenomenon. *Nature*, 246: 527-528.
- Callot, G., Mousain, D. y Plassard, D. (1985). Concentrations de carbonate de calcium sur les parois des hypohes mycéliens. *Agronomie*, 5: 143-150.
- Cañaveras, J.C., Hoyos, M., Sánchez Moral, S. y Sanz, E. (1998). The role of microorganisms in underground karstic environments: examples from Altamira, Tito Bustillo and Candamo Caves (Northern Spain). In: *Sedimentology at the Dawn of the Third Millennium*. (J.C. Cañaveras, M.A. García del Cura, and J. Soria, edit.) 15th International Sedimentological Congress, Alicante, Spain, p. 697.
- Cañaveras, J.C., Hoyos, M., Sánchez-Moral, S., Sanz, E., Bedoya, J., Soler, V., Laiz, L., Groth, I., Schumann, P., González, I. y Saiz-Jiménez, C. (1999). Microbial communities associated to hydromagnesite and needle-fiber aragonite deposits in a karstic cave (Altamira, northern Spain). *Geomicrobiol. J.*, 16: 9-25.
- Cañaveras, J.C., Sánchez-Moral, S., Soler, V. y Saiz-Jiménez, C. (2001). Microorganisms and microbially induced fabrics in cave walls. *Geomicrobiol. J.*, 18: 223-240.
- Cañaveras, J.C., Sánchez-Moral, S., Bedoya, J., Soler, V. y Lario, J. (2002). Estudios geomicrobiológicos en la Cueva de Altamira (Cantabria, N. España). In: *Karst and Environment* (F. Carrasco, J.J. Durán y B. Andreo, edit.), p. 515-520.
- Costerton, J.W., Lewandowski, Z., Cadwell, D.E., Korber, D.R. y Lappin-Scott, H.M. (1995). Microbial biofilms. *Ann. Rev. Microbiol.*, 49: 711-745.
- Ducloux, J., Dupuis, T., Butel, P. y Nahon, D. (1984). Carbonates de calcium amorphes et cristallisés dans les encroûtements calcaires des milieux tempérés. Comparaison des séquences minérales naturelles et expérimentales. *C.R. Acad. Sci.*, 19: 605-614.
- Durán, J.J., López-Martínez, J., Martín de Vidales, J.L., Casas, J. y Barea, J. (2001). El moonmilk, un depósito endokárstico singular. Presencia en cavidades españolas. *Geogaceta*, 29: 43-46.
- Gesner, C. (1555). Descriptio Montis Fracti sive Montis Pilati ut vulgo nominant, iuxta Lucernam in Helvetia. In: *De rarioribus et admirandis herbis, quae sive quod noctu luceant sive alias ob causas, lunariae nominantur... eiusdem descriptio Montis Fracti, sive Montis Pilati, iuxta Lucernam in Helvetia*. (C. Gesner, edit.) Zürich, pp. 43-67.
- Groth, I. y Saiz-Jiménez, C. (1999). Actinomycetes in hypogean environments. *Geomicrobiology J.*, 16: 1-8.
- Groth, I., Vetermann, R., Schuetze, B., Schumann, P. y Saiz-Jiménez, C. (1999). Actinomycetes in karstic caves of Northern Spain (Altamira and Tito Bustillo). *J. Microbiol. Meth.*, 36: 115-122.
- Groth, I., Schumann, P., Laiz, L., Sánchez-Moral S., Cañaveras, J.C. y Saiz-Jiménez, C. (2001). Geomicrobiological study of the Grotta dei Cervi, Porto Badisco, Italy. *Geomicrobiol. J.*, 18: 241-258.

- Hoyos, M., Soler, V., Cañaveras, J.C., Sánchez-Moral, S. y Sanz-Rubio, E. (1998). Microclimatic characterization of a karstic cave: human impact on microenvironmental parameters of a prehistoric rock art cave (Candamo Cave, northern Spain). *Environ. Geol.*, 33: 231-242.
- Hill, C.A. y Forti, P. (1997). *Cave Minerals of the World*. Nat. Speleological Society, Huntsville, 2nd ed., 463 págs.
- Itsvan, D., Manescu, S. y Jurca, M. (1995). Study on moonmilk from Pester Mare, Piatra Molosnaia (Repedea, Maramures Mountains, Romania). *Theor. Appl. Karstol.*, 8: 69-74.
- James, N.P. (1972). Holocene and Pleistocene calcareous crust (caliche) profiles: criteria for subaerial exposure. *J. Sedim. Petrol.*, 42: 817-836.
- Jones, B. y Kahle, C.F. (1993). Morphology, relationship, and origin of fiber and dendritic calcite crystals. *J. Sedim. Petrol.*, 63: 1018-1031.
- Jones, B. y Ng, K.-C. (1988). The structure and diagenesis of rhizoliths from Cayman Brac, British West Indies. *J. Sedim. Petrol.*, 58: 457-467.
- Kawaguchi, T. y Decho, A.W. (2002). A laboratory investigation of cyanobacterial extracellular polymeric secretions (EPS) in influencing CaCO₃ polymorphism. *J. Cryst. Growth*, 240: 230-235.
- Knorre, H.V. y Krumbain, W.E. (2000). Bacterial calcification. In: *Microbial Sediments* (R.E. Riding y S.M. Awramik, edit.) Springer, Berlín, p. 25-31.
- Laiz, L., Groth, I., Gonzalez, I. y Saiz-Jimenez, C. (1999). Microbiological study of the dripping waters in Altamira cave (Santillana del Mar, Spain). *J. Microbiol. Meth.*, 36, 129-138.
- Laiz, L., Groth, I., Schumann, P., Zezza, F., Felske, A., Hermosin, B. y Saiz-Jiménez, C. (2000). Microbiology of the stalactites from Grotta dei Cervi, Porto Badisco, Italy. *Int. Microbiol.*, 3: 25-30.
- Le Métayer-Levrel, G., Castanier, S., Loubiere, J-F. y Perthuisot, J-P. (1997). Bacterial carbonatogenesis in caves. SEM study of an helicite from Clamuse, Hérault (France). *C.R. Acad. Sci. Paris, Earth & Planetary Sciences*, 325, 179-184.
- Little, B.J., Wagner, P.A. y Lewandowski, Z. (1997). Spatial relationships between bacteria and mineral surfaces. In: *Geomicrobiology: Interactions between microbes and minerals*. (J. F. Banfield and y K.H. Nealson, edit.) Reviews in Mineralogy 35, Mineralogical Society of America, p. 123-159.
- Loisy, C., Verrecchia, E.P. y Dufour, P. (1999). Microbial origin for pedogenic micrite associated with a carbonate paleosol (Champagne, France). *Sedim. Geol.*, 126, 193-204.
- Monger, H.C., Daugherty, L.A. y Lindemann, W.C. (1991). Microbial precipitation of pedogenic calcite. *Geology*, 19: 997-1000.
- Northup, D.E., Dahm, C.N., Melim, L.A., Spilde, M.N; Crossey, L.J., Lavoie, K.H., Mallory, L.M., Boston, P.J., Cunningham, K.I. y Barns, S.M. (2000). Evidence of geomicrobiological interactions in Guadalupe caves. *J. Cave Karst Stud.*, 62: 80-90.
- Phillips, S.E. y Self, P.G. (1987). Morphology, crystallography and origin of needle-fibre calcite in Quaternary pedogenic calcretes of South Australia. *Aust. J. Soil Res.*, 25: 429-444.
- Pouget, M. y Rambaud, D. (1980). Quelques types de cristallization de calcite dans les sols à croûte calcaire (steppes algériennes). Apport de la microscopie électronique. In: *Cristallization-Déformation-Dissolution des Carbonates*. Université de Bordeaux III, Institut de Géodynamique, p. 371-380.
- Saiz-Jiménez, C. y Hermosín, B. (1999) The nature of the organic matter present in dripping waters from Altamira cave. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 49: 337-347.
- Sánchez-Moral, S., Soler, V., Cañaveras, J.C., Sanz, E., Van Grieken, R. y Gysells, K. (1999). Inorganic deterioration affecting Altamira Cave. Quantitative approach to wall-corrosion (solutional etching) processes induced by visitors. *Sci. Total Environ.*, 243: 67-84.
- Sánchez-Moral, S., Soler, V. y Cañaveras, J.C. (2000). Caracterización microambiental en sistemas kársticos someros (Cueva de Altamira, Cantabria). *Geotemas*, 1: 345-350.
- Sánchez-Moral, S., Cañaveras, J.C., Laiz, L; Saiz, C., Bedoya, J. y Luque, L. (2003). Biomediated precipitation of calcium carbonate metastable phases in hypogean environments. *Geomicrobiol. J.*, in press.
- Schabereiter-Gurtner, C., Saiz-Jiménez, C., Piñar, G., Lubitz, W. y Rolleke, S. (2002a). Altamira cave paleolithic paintings harbour partly unknown bacterial communities. *FEMS Microbiol. Lett.*, 211, 7-11.
- Schabereiter-Gurtner, C., Saiz-Jiménez, C., Piñar, G., Lubitz, W. y Rolleke, S. (2002b). Phylogenetic 16S rRNA analysis reveals the presence of complex and partly unknown bacterial communities in Tito Bustillo cave, Spain, and on its Paleolithic paintings. *Environ. Microbiol.*, 4: 392-400.
- Schmittner, K-E. y Giresse, P. (1999). Micro-environmental controls on biomineralization: superficial processes of apatite and calcite precipitation in Quaternary soils, Roussillon (France). *Sedimentology*, 46, 463-476.
- Soler, V., Sánchez-Moral, S., Cañaveras, J.C., Sanz, E., Lasheras, J.A. y Lario, J. (1999). Microenvironmental monitoring system at Altamira Cave (Northern Spain). In: *Science and technology for the safeguard of cultural heritage in the Mediterranean basin* (A. Guarino y A. Ferrari, eds.), p. 304.
- Stolz, J.F. (2000). Structure of microbial mats and biofilms. In: *Microbial Sediments* (R.E. Riding y Awramik, S.M., edit.) Springer, 1-8.
- Strong, G.E., Gilews, J.R.A. y Wright, V.P. (1992). A Holocene calcrete from North Yorkshire, England: implications for interpreting paleoclimates using calcretes. *Sedimentology*, 39: 333-347.
- Supko, P.R. (1971). 'Whisker' crystal cement in a Bahamian rock. In: *Carbonate cement* (O.P. Bricker, ed.), *Studies in Geology*, 19, 143-146.
- Vergès, V., Madon, M., Bruand, A. y Bocquier, G. (1982). Morphologie et cristallogénèse de microcristaux supergénés de calcite en aiguilles. *Bull. Mineral.*, 105: 351-356.
- Verrecchia, E.P. y Dumont, J.L. (1996). A biogeochemical model for chalk alteration by fungi in semiarid environments. *Biogeochemistry*, 35: 447-470.
- Verrecchia, E.P. y Verrecchia, K.E. (1994). Needle-fiber calcite: a critical review and a proposed classification. *J. Sediment. Res.*, A64: 650-664.