

CUEVA LOS MINERALES, VOLCÁN IRAZÚ, COSTA RICA: DESCRIPCIÓN, MINERALOGÍA Y ORIGEN

MINERALS CAVE, IRAZÚ VOLCANO, COSTA RICA: DESCRIPTION, MINERALOGY AND ORIGIN

Andrés Ulloa^{1,3,4*}, Cristian S. Campos-Fernández² & Leonardo Rojas²

¹Centro de Investigaciones en Ciencias Geológicas, Universidad de Costa Rica

²Escuela de Química, Universidad de Costa Rica

³Grupo Pangeas S.A.

⁴Grupo Espeleológico Anthros

*Autor para contacto: grupopangeas@gmail.com

(Recibido: 29/8/2012; aceptado: 11/6/2013)

ABSTRACT: Two caves located on the NW sector of the main crater of Irazú volcano are described for the first time. The caves, called Mucolitos and Minerales, are located at the base of the landslide on December 8th, 1994, and are found in pyroclastic rocks with intense hydrothermal alteration. We suggest that both caves are associated with spaces between blocks in block slide with stepped surface and this mechanism is proposed as new vulcanospeleological mechanism. We collected twenty samples which were analyzed based on x-ray diffractometry studies and their physical properties. Twenty one different minerals corresponding to twenty sulfates and one native element were identified. Five of these minerals are reported for the first time in worldwide caves (aplowite $\text{CoSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, boyleite (Zn, Mg) $\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ferrinaitrite $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, magnesiocopiapite $\text{MgFe}^{+3}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ and wupatkiitea (Co, Mg, Ni) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$). The cave presents different speleothemes, the crust is the most common one, but also stalactites, stalagmites and geysermites are present. In both caves, the presence of snottites formations (extremophile bacteria colonies) was identified. We propose four principal mineralogical mechanisms for the formation of these minerals, which correspond to degassing, solubilization alteration and dehydration. The influence of biogenic activity in the precipitation of some minerals is also suggested.

Keywords: Irazú volcano, Costa Rica, volcanic caves, mineralogy, sulfates, vulcanospeleology, snottites.

RESUMEN: Se describe por primera vez dos cuevas que se encuentran en el sector NW de la ladera externa del cráter principal del volcán Irazú, denominadas cuevas Los Mucolitos y Los Minerales, respectivamente. Se ubican en la corona del deslizamiento que se generó el 8 de diciembre de 1994. Ambas cuevas están formadas en rocas piroclásticas con intensa alteración hidrotermal y se sugiere que el origen de estas se encuentra asociado a espacios entre bloques en una zona de deslizamiento con superficie escalonada, el cual se propone como un nuevo mecanismo vulcanoespeleogenético. Con

base en análisis de difracción de rayos X y propiedades físicas, se identificaron veintiún minerales diferentes, correspondientes a veinte sulfatos y un elemento nativo. Cinco de estos minerales se reportan por primera vez en cuevas a nivel mundial (aplowita $\text{CoSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, boyleíta $(\text{Zn, Mg})\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ferrinatríta $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, magnesiocopiapita $\text{MgFe}_4^{+3}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ y wupatkiíta $(\text{Co, Mg, Ni})\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$). En la cueva Los Minerales se encuentran diferentes espeleotemas, siendo los agregados cristalinos tipo corteza los más comunes; también se observaron estalactitas, estalagmitas y geiseritas. En ambas cuevas se identificó la presencia de colonias de bacterias extremófilas (mucolitos). Se proponen cuatro mecanismos principales para explicar la formación de los minerales, que corresponden a: desgasificación, solubilización, alteración y deshidratación. Asimismo, se sugiere que la actividad biogénica también podría influenciar en la precipitación de algunos de esos minerales.

Palabras clave: volcán Irazú, Costa Rica, cuevas volcánicas, mineralogía, sulfatos, vulcanoespeleología, mucolitos.

INTRODUCCIÓN

Según Halliday (2004), las cuevas volcánicas (comúnmente llamadas cuevas de lava) incluyen solo a aquellas formadas por procesos volcánicos tales como: túneles de lava, túmulos huecos, cuevas de levantamiento de lava, hornitos huecos, cuevas de flujo del lóbulo, cuevas de molde de lava, cuevas de fisuras y conductos volcánicos verticales abiertos. También existen cuevas en rocas volcánicas formadas por procesos no volcánicos, tales como las cuevas de molde en rocas volcanoclásticas, cuevas por erosión y cuevas en coluvios, entre otras (Halliday, 2004; Palmer, 2007). De acuerdo con la definición de Hill & Forti (1997), un mineral de cueva es un depósito secundario precipitado dentro de una cavidad que puede contener a un humano. A su vez, el término genérico que abarca todos los minerales secundarios formados en cuevas es espeleotema. En Costa Rica hay varios trabajos en los que se describen a detalle cuevas de origen kárstico (Mora, 1981; Hempel et al., 1993; Goicoechea, 2008; Ulloa et al., 2011), sin embargo, las cuevas en rocas volcánicas han sido poco estudiadas. Solamente Mora et al. (2008) y Ulloa (2009) han presentado alguna información de estas en resúmenes de congresos.

La existencia de cuevas en la falda NW del volcán Irazú fue informada por varios vulcanólogos de la Red Sismológica Nacional (RSN) y del Observatorio Vulcanológico y Sismológico de Costa Rica (OVSICORI) desde

1998; sin embargo, no existe ninguna información de detalle (ubicación, dimensiones, características, descripción, origen, etc.) en la literatura especializada. El volcán Irazú es volcán más elevado de Costa Rica (3432 m); corresponde a un escudo andesítico complejo, ubicado en el sureste de la Cordillera Volcánica Central. El cráter principal (activo entre 1962 y 1965) tiene una forma casi circular, y alberga una laguna con temperaturas entre 16 y 35° C. Al este se encuentra el cráter Diego de la Haya, y al sur de estos, se hallan los restos de un borde caldérico antiguo, separados por una terraza volcánica denominada playa Hermosa (Alvarado, 2009). Al noroeste del cráter principal, se encuentra un sector geológicamente inestable conocido como “las fumarolas”, cerca del cual se encuentran ubicadas las cuevas descritas en este trabajo. Esta es una zona de intensa alteración hidrotermal, donde en diciembre de 1994 se dio una supuesta explosión freática y un deslizamiento (Fernández et al., 1994; Barquero et al., 1995). El ambiente volcánico donde se ubican estas cuevas reunió las condiciones para la formación de un gran número de minerales.

El presente trabajo describe por primera vez y en detalle, la existencia de dos cuevas en las faldas del volcán Irazú (Fig. 1), siendo acá incorporada en la literatura vulcanoespeleológica. Los espeleotemas ahí encontrados, son particulares, tanto a nivel nacional como internacional. De igual modo, su origen, aunque controversial, resulta particular dentro de la literatura especializada de espeleología volcánica.

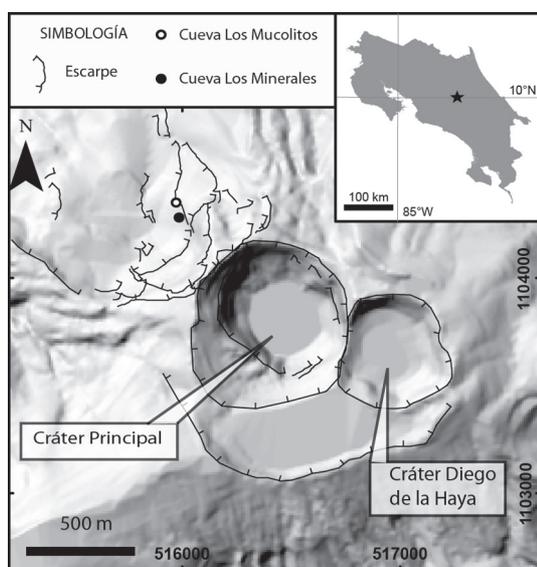


Fig. 1: Modelo de elevación digital del terreno del sector NW del cráter principal del volcán Irazú. Se indica la delimitación de los escarpes principales, los principales cráteres y la ubicación de las cuevas Los Mucolitos y Los Minerales.

El deslizamiento del 08 de diciembre de 1994

A partir del 27 de octubre de 1994 se reporta un incremento en la actividad sísmica del volcán Irazú, sismos que fueron asociados a fallas locales y localizados a una distancia entre 0,5 y 10 km del cráter, correspondiendo los registros máximos a noviembre y diciembre (Fernández et al., 1994; Barquero et al., 1995; Mora, 1997). En la noche del 08 de diciembre de 1994, al ser las 10:48 p.m., uno de dos grandes estruendos fueron escuchados por varios vecinos y se dio la caída de ceniza en varias ciudades, entre ellas, Rancho Redondo y San Pedro de Montes de Oca, hasta unos 30 km al W-SW del volcán. A la mañana siguiente percató de la presencia de un gran deslizamiento en el flanco noroeste del volcán Irazú, justo en el sector conocido localmente como “Las Fumarolas”; asociado a este evento se dio una corriente de barro direccionada hacia el río Sucio (Fernández et al., 1994; Barquero et al., 1995; Mora, 1997). Varios investigadores reportan una erupción freática lateral (Fernández et al., 1994; Barquero et

al., 1995), sin embargo, el punto de discusión es si existió dicha erupción y si ésta pudo disparar el deslizamiento, o si el deslizamiento disparó la erupción freática por descompresión del sistema hidrotermal o, incluso, si solamente se trató de un deslizamiento acompañado de *debris flows* y de “cenizas” co-deslizamiento, debido a la autofragmentación de las rocas, que simplemente sería polvo y no cenizas *sensu stricto* por la fragmentación explosiva, tal y como lo describe Alvarado et al. (2013) para los deslizamientos de Arancibia en el 2000, registrados en la cordillera de Tilarán.

Ambas cuevas se encuentran en la base de la corona del deslizamiento (Fig. 2) y su origen se encuentra ligado a este tipo de fenómenos, como se discutirá más adelante.

INVESTIGACIONES DE CAMPO Y MÉTODOS ANALÍTICOS

Para el reconocimiento de estas cuevas, se organizaron dos exploraciones en marzo del 2011 y una en febrero del 2013; en ambas se ingresó a la zona bordeando el cráter principal por el sector norte. La primera exploración fue de reconocimiento donde se lograron ubicar dos cuevas. En la segunda y tercera exploración se trabajó solamente en la cueva Los Minerales, donde se colectaron muestras para análisis mineralógicos y se realizó la topografía de la mayor parte de la cueva. Ambas cuevas fueron geo-referenciadas mediante GPS.

Los resultados de difracción de rayos X, se basan en 20 muestras colectadas en marzo del 2011. Se evitó tomar muestras directamente de los espeleotemas para proteger la integridad de la cueva; en su lugar, se colectaron muestras desprendidas naturalmente y se ubicó la posición en la que se encontraron. Todas las muestras fueron examinadas y fotografiadas con un microscopio marca *Dino-Lite* y algunas se seleccionaron para obtener patrones de difracción de rayos X. Para esta técnica se utilizó el equipo de difracción de rayos X en polvos *D8 Advance* marca *Bruker*,

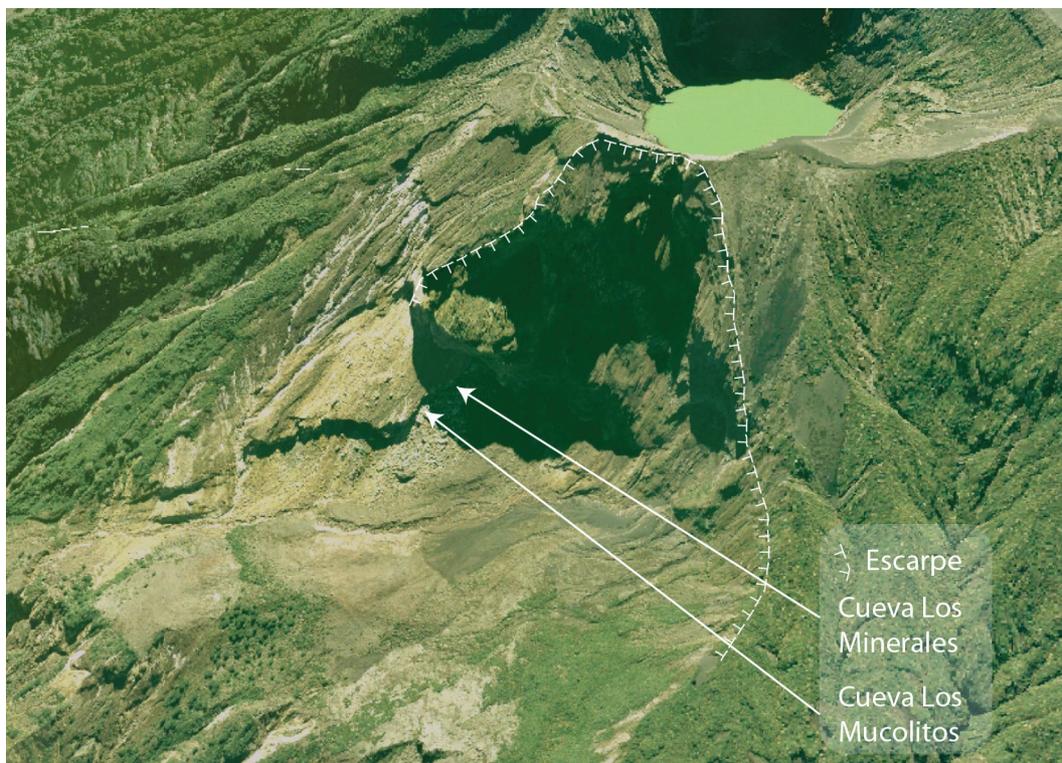


Fig. 2: Vista de la cara NW del volcán Irazú generada a partir de fotografías aéreas georeferenciadas y un modelo de elevación digital. Se observa la corona del deslizamiento de 1994 y la ubicación de las cuevas Los Minerales y Los Mucolitos.

de la Escuela de Química de la Universidad de Costa Rica. Se utilizó una fuente de $\text{CuK}\alpha_1\text{-}\alpha_2$, con configuración *Bragg Bentano* y detector lineal *Lynx-eye*. Se realizaron barridos en 2θ de 10° a 60° con un incremento de $0,018^\circ$ por paso y una velocidad por paso equivalente de 233,8 s. Se utilizó la base de datos de difracción de rayos X en polvo PDF-2 del 2007 ICDD, *International Centre for Diffraction Data*, para la comparación e identificación de los minerales presentes en las muestras y con ello, se identificaron las diferentes fases cristalinas existentes. La información de difracción de los minerales analizados se encuentran en un repositorio del artículo.

DESCRIPCIÓN DE LAS CUEVAS

En la base de una corona de deslizamiento del sector NW del volcán Irazú, se encuentran dos cuevas en una zona de piroclastos muy alterados por los efectos hidrotermales (vapores y soluciones), que podrían corresponder a unidades más antiguas del volcán Irazú. Estos piroclastos buzanan $N50^\circ W/31^\circ$. En el sitio se exploraron dos cuevas las cuales fueron denominadas Los Mucolitos y Los Minerales. Ambas se encuentran a un mismo nivel estratigráfico y están asociadas a campos de fumarolas e intensa alteración hidrotermal. En la figura 2 se observa un modelo de elevación digital con fotos aéreas del sector NW del volcán

Irazú, en el cual se señala la ubicación de dichas cuevas y la corona principal del deslizamiento. A continuación se presenta una descripción general de estas cuevas. La mineralogía de la cueva Los Minerales se detalla en una sección aparte.

Cueva Los Mucolitos

Se encuentra en las coordenadas CRTM05 515971 E y 1104346 N, a una elevación de 2890 m. La boca es estrecha (50 cm de alto por 1 m de ancho), con una longitud aproximada de 15 m, desarrollándose como espacios entre bloques. La pared donde inicia la cavidad tiene aproximadamente 8 m de altura y hay una serie de estrías en dirección de la pendiente que sugieren el límite lateral de un deslizamiento (Fig. 3 A). La cueva tiene un rumbo predominantemente N-S, con una inclinación aproximada de 45° al N. Para ingresar se requirió remover algunas rocas para agrandar pasajes, y dentro de la cueva existen algunos colapsos producto de la alteración que presentan las rocas piroclásticas en la zona. Se

midieron temperaturas cercanas a los 16° C con una humedad relativa del 96,8 %.

Dentro de esta cueva se identificaron diferentes minerales, entre los cuales se puede mencionar cristales de yeso en las paredes y algunos sulfatos de coloración verdosa y amarillenta (melanterita?), así como otros agregados cristalinos en las paredes de la cueva. En esta caverna no se recolectaron muestras de minerales para analizar. Aproximadamente a 10 m de la entrada de la cueva, se observaron mucolitos (*snottites*) de hasta 20 cm de longitud (Fig. 3B). Los mucolitos son colonias de bacterias, que viven en ambientes sulfurosos y sulfatados, con formas de estalactitas que cuelgan de las paredes y techos de la cueva, organismos que han sido estudiados en otras cuevas como Villa de la Luz, en México (Hose et al., 2000).

Cueva Los Minerales

Se encuentra en las coordenadas CRTM05 515982 E y 1104280 N, a una elevación de 2905 m. Se ubica en una zona altamente inestable, con



Fig. 3: A) Boca de la cueva Los Mucolitos, B) Mucolito de aproximadamente 20 cm de longitud en una de las paredes de la cueva.

caída de bloques de tamaños métricos, ya que se encuentra en la base de la corona del deslizamiento principal (Fig. 2). La boca de esta cueva es bastante amplia y puede alcanzar los 50 m de largo y la altura entre el piso y el techo varía entre los 5 y 12 m (Fig. 4). En la cueva se evidencia la caída de bloques del techo y en algunos casos estos se encuentran estriados en dirección de la estratificación. En la cueva se midieron temperaturas entre los 9 y 16° C en la sala principal y hasta 30° C en una fumarola. La humedad relativa varía entre 74,2 y 92,4 %. La cueva presenta una gran diversidad de minerales, siendo la mayoría de ellos sulfatos, los cuales se presentan principalmente a manera de agregados cristalinos en las paredes, el piso y el techo. La mineralogía se describe a detalle en una sección aparte. En la figura 5 se presenta el plano de la sala principal de la cueva y la ubicación de algunas zonas de minerales.

MINERALOGÍA Y ESPELEOTEMAS DE LA CUEVA LOS MINERALES

En la cueva Los Minerales se han reconocido 21 diferentes minerales, entre los que se encuentran 20 sulfatos y un elemento nativo. En el Cuadro 1 se muestran los minerales que fueron reconocidos, el grupo al que pertenecen, la composición química y las muestras en que se hallaron. Estos minerales se presentaban en diferentes tipos de espeleotemas, siendo los agregados cristalinos a manera de corteza los más comunes. También se reconocieron estalactitas, estalagmitas y geiseritas (*geysermites*). Hay espeleotemas morfológicamente

similares a flores, *rims* y *frostwork*, (*sensu* Hill & Forti, 1997); pero se requiere un trabajo más detallado para su clasificación. La mayoría de estos espeleotemas se encuentran compuestos por diferentes asociaciones de sulfatos. En la figura 6 se muestran fotografías de algunos espeleotemas reconocidos en la cueva.

Forti (2005) y Onac & Forti (2011a), mencionan procesos y mecanismos mineralogénicos para la formación de minerales en cuevas volcánicas, entre los que podrían haberse dado en la formación de los minerales hallados en esta cueva, la desgasificación, solubilización, geoquímicos (oxidación-reducción, hidratación-deshidratación) y actividad biogénica. A continuación se presenta una descripción de los minerales encontrados en la cueva, con referencia a sus propiedades mineraloquímicas, génesis, las muestras y sectores de la cueva donde se encontraron.

Sulfatos

Los sulfatos son el grupo de minerales más abundantes presentes en esta cueva; hasta el momento se han identificado 20 tipos de sulfatos (Cuadro 1), pero probablemente hay muchos más que podrían determinarse en futuros análisis. Hill & Forti (1997) proponen cinco posibles fuentes de soluciones sulfatadas: a) oxidación de sulfuros, b) estrato sulfatado, c) guano de murciélagos, d) roca basáltica y e) actividad fumarólica. De éstas, se descarta el guano de murciélagos y la presencia de un estrato sulfatado como fuentes para las soluciones sulfatadas, debido a la ausencia de



Fig. 4: Fotografía de la boca principal de la cueva Los Minerales.

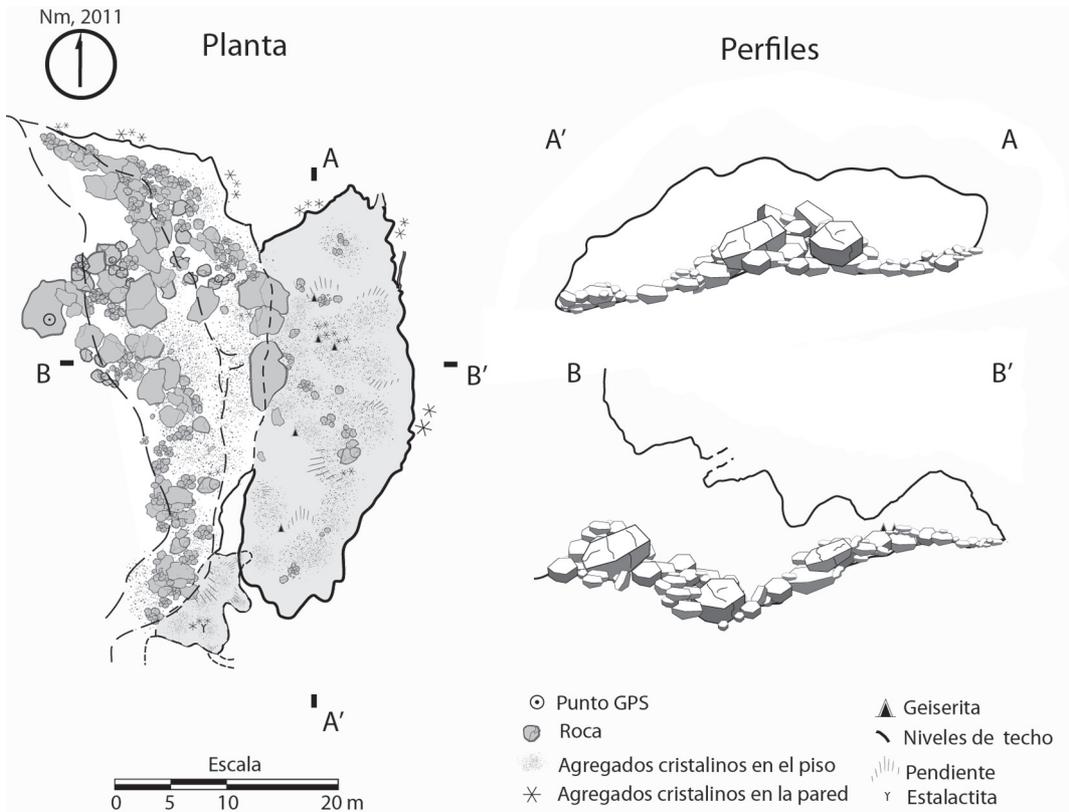


Fig. 5: Plano de un sector de la cueva Los Minerales, con ubicación de algunos espeleotemas. Modificado de F. Alvarado, D. Brizuela H., Madrigal y A. Alvarado del Grupo Espeleológico Anthros, 2011.

murciélagos y aves en la cueva que puedan producir cantidades importantes de guano y la inexistencia de estratos sulfatados en el ambiente volcánico.

Alunógeno $Al_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$

Cristaliza en el sistema triclinico, tiene un brillo vítreo a sedoso, una dureza de 1,5 a 2 y se encontró asociado a la halotriquita y wupakiíta en minerales traslucidos, amarillentos a anaranjados. Este mineral principalmente como agregado cristalino en las paredes de la cueva. El mismo ha sido reportado en cuevas con alteración hidrotermal y su origen se asocia principalmente a la interacción de gases de fumarolas (Hill & Forti, 1997), principalmente fumarolas de baja temperatura (Forti, 2005).

Aplowita $CoSO_4 \cdot 4H_2O$

Cristaliza en el sistema monoclinico, tiene un brillo vítreo y presenta una dureza de 3 y pertenece al grupo de la Rozonita (MINDAT, 2012). Se encontró principalmente como agregados cristalinos en las paredes de la cueva. Este mineral no se encuentra en la lista de minerales de cuevas (Onac & Forti, 2011b), siendo registrado por primera vez en un ambiente de cuevas en este artículo.

Blödita $Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4(H_2O)$

Este sulfato hidratado de sodio y magnesio, cristaliza en el sistema monoclinico, pertenece al grupo de la blödita, tiene un brillo vítreo, es incoloro a verde-azulado, dureza entre 2,5 y 3 y

Cuadro 1

Minerales determinados por difracción de rayos X y métodos físicos de la cueva Los Minerales.

Grupo	Minerales	Formula química	Muestras
	Alunógeno	$Al_2(SO_4)_3(H_2O)_{12} \cdot 5H_2O$	CA-2A, CA-2B, CR-2G
	Aplowita	$CoSO_4 \cdot 4H_2O$	CA-2CII
	Blödita	$Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4(H_2O)$	CA-2C
	Boyleíta	$(Zn, Mg)SO_4 \cdot 4H_2O$	*
	Copiapita	$Fe^{2+}(Fe^{3+})_4(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20H_2O$	CR-2H, CR-2G
	Coquimbita	$(Fe^{+3})_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	CR-2E, CR-2A, CR-2G
	Epsomita	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	CR-1D
	Ferrinatrita	$Na_3Fe(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$	CR-1D, CR-1A
	Halotriquita	$Fe^{+2}Al_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$	CR-2H, CA-2A, CA-2B, CR-1CII
	Hexahidrita	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$	CR-1A
Sulfatos	Magnesiocopiapita	$MgFe_4^{+3}(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20H_2O$	CA-3C
	Melanterita	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	CA-2C, CA-3-EV, CA-P
	Pickeringita	$MgAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$	CR-2A, CR-1C
	Römerita	$Fe^{2+}(Fe^{3+})_2(SO_4)_4 \cdot 14H_2O$	CA-3A, CA-3AII, CR-2B
	Rozenita	$Fe^{2+}SO_4 \cdot 4H_2O$	CR-2D,
	Starkeyita	$MgSO_4 \cdot 4H_2O$	CA-2CII
	Szomolnokita	$FeSO_4 \cdot H_2O$	CA-3B
	Tamarugita	$NaAl(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	CR-1D, CR-2A,
	Wupatkiíta	$(Co, Mg, Ni)Al_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$	CA-2A, CA-2B, CA-P, CR-1CII, CR-2H
	Yeso	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	CA-1A, CA-2C, CA-2CII, CR-2B, CR-2D
Elementos nativos	Azufre	S	--

*Reportado por María Martínez, com. esc., 2012

es muy soluble en agua (MINDAT, 2012). En la cueva se encontró junto con minerales de yeso y melanterita. Se presentaba tanto en las paredes como en el piso de la cueva. Hill & Forti (1997) indican que la temperatura de las cuevas donde este mineral ha sido colectado varía entre 12 y 15° C, pero no se ha medido la estabilidad en función de la solubilidad.

Boyleíta $(Zn, Mg)SO_4 \cdot 4H_2O$

Este mineral no fue reconocido en este estudio, sino más bien reportado por la Dra. María Martínez del OVSICORI (com. esc., 2012), quien identificó la presencia de este mineral, cuando realizó a algunos minerales de la cueva, análisis

de difracción de rayos X en la Universidad de Utrecht a algunos minerales de la cueva. Cristaliza en el sistema monoclinico, es miembro del grupo de la rozonita, dureza de 2 en la escala de Mohs y es soluble en agua (MINDAT, 2012). Este mineral no se encuentra en la lista de minerales de cuevas (Onac & Forti, 2011b), siendo registrado por primera vez en un ambiente de cuevas.

Copiapita $Fe^{2+}(Fe^{3+})_4(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20H_2O$

Cristaliza en el sistema triclinico, color es amarillo y tiene dureza entre 2,5 y 3. Es un mineral fácilmente soluble en agua, formando una solución amarillenta. Raramente forma cristales, dado que por lo general se presenta como

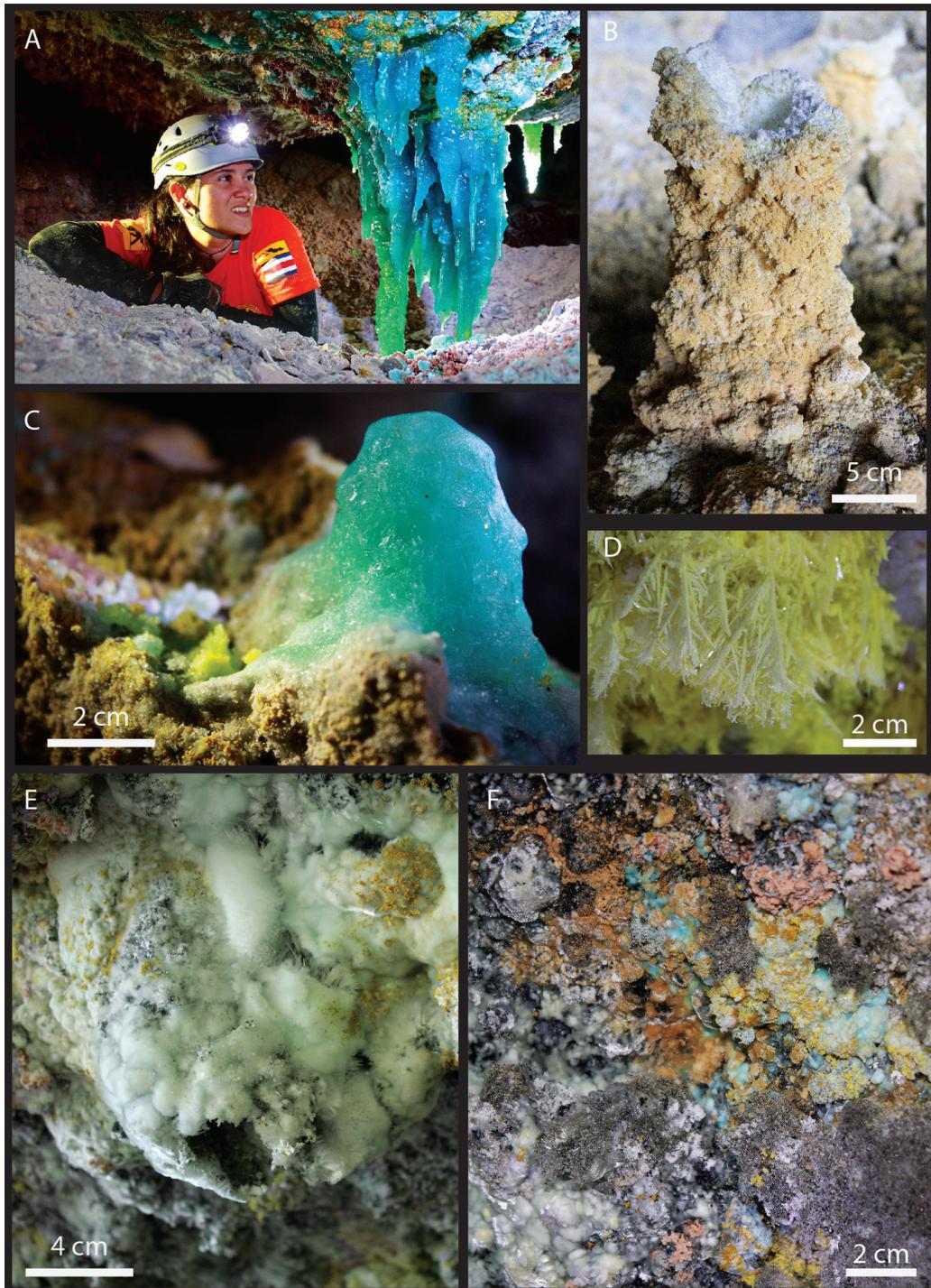


Fig. 6: Espeleotemas presentes en la cueva Los Minerales. A) Estalactita de melanterita, B) chimenea tipo geiserita en el piso de la cueva, C) estalagmita de melanterita, D) cristales de azufre en las paredes de una fumarola, E y F) agregados cristalinos en las paredes de la cueva.

incrustaciones finas-granulares y se encuentra en áreas de oxidación de pirita (FeS_2) (MINDAT, 2012). El mineral se presenta como un polvo de color amarillo-canario (Hill & Forti, 1997). Perteneció al grupo de la copiapita y se encontró como agregado cristalino en las paredes de las cuevas. En la cueva volcánica Alum, Italia, este mineral se deriva de vapores de fumarolas que alteran a las cenizas y tobas volcánicas (Forti et al., 1995; 1996). Dada la similitud de condiciones en la cueva Los Minerales, su origen podría ser similar.

Coquimbita $(\text{Fe}^{+3})_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Cristaliza en el sistema trigonal, dureza de 2,5 (MINDAT, 2012). Se encontró en las paredes de la cueva. Su génesis se puede asociar a la actividad fumarólica y los ácidos lixiviados por tobas y cenizas (Hill & Forti, 1997).

Epsomita $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Cristaliza en el sistema ortorrómbico, brillo vítreo, sedoso a terroso, transparente a traslucido, se caracteriza por un sabor amargo, dureza de 2 a 2,5 (MINDAT, 2012). La epsomita se encontró como agregado cristalino en las paredes de las cuevas y de acuerdo a Hill & Forti (1997) es muy sensible al calor y al viento.

Ferrinatrilita $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Cristaliza en el sistema trigonal, con brillo vítreo y dureza de 2,5 (MINDAT, 2012). Se encontró como agregado cristalino en las paredes de la cueva y en conjunto con la epsomita y hexahidrita, por lo que se puede encontrar asociado a fumarolas. Este mineral no se encuentra en la lista de minerales de cuevas (Onac & Forti, 2011), siendo registrado por primera vez en un ambiente de cuevas.

Halotriquita $\text{Fe}^{+2}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$

Cristaliza en el sistema monoclinico, dureza de 1,5 a 2, incoloro, blanco o amarillento, brillo vítreo y pertenece al grupo de la halotriquita. Los cristales son aciculares (MINDAT, 2012). Se encuentra constituido por cristales de hábito fibroso (0,02 mm de ancho por 0,5 a 0,7 mm de largo), que tienden a ser blancos y presenta cierta transparencia. En algunas ocasiones se observó formando esférulas (de 1 a 3 mm de diametro) en hábito botroidal, las cuales superficialmente son blanco amarillentas. Estos minerales se encontraron como agregados cristalinos, tanto en el piso como en las paredes. Se encuentra en paragénesis mineral con otros miembros del grupo de la halotriquitita como la pickeringita y wupatkíita, también con aulogeno y copiatita. Este mineral ha sido reportado en algunas cuevas de origen volcánico y usualmente se presenta como fibras alargadas y comúnmente de color blanco con un brillo sedoso (Hill & Forti, 1997). Forti et al. (1995) indican que la génesis de este mineral se asocia a actividad fumarólica o ácidos asociados a la disolución de ceniza volcánica o tobas.

Hexahidrita $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Cristaliza en el sistema monoclinico, presenta un brillo lustre a perlado, puede ser incoloro, blanco, verde pálido y presenta una dureza entre 2 y 2,5 en la escala de Mohs (MINDAT, 2012). Este mineral se encontró como agregados cristalinos en las paredes de la cueva. Hill & Forti (1997) indican que la hexahidrita es un producto de deshidratación de la epsomita ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

Magnesiocopiapita $\text{MgFe}^{+3}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$

Cristaliza en el sistema triclinico, dureza de 2,5 a 3, pertenece al grupo de la copiatita (MINDAT, 2012). Se encontró como agregado cristalino, en las paredes de la cueva. Al igual que

la copiatita, su origen se deriva de vapores de fumarolas y lixiviados a partir de cenizas y tobas volcánicas. Este mineral no se encuentra en la lista de minerales de cuevas (Onac & Forti, 2011), por lo que se añade por primera vez en un ambiente de cuevas.

Melanterita $FeSO_4 \cdot 7H_2O$

Cristaliza en el sistema monoclinico, dureza de 2, de color verde a verde azulado. Se encontró en las paredes y en el piso como agregado cristalino, formando estalactitas y estalagmitas (Figs. 6A y 6C). Se analizó un corte a lo largo del eje de crecimiento de una estalactita, y se determinó un centro de 2 cm. La melanterita, es un mineral secundario asociado a la oxidación de sulfuros de hierro (como la pirita o la marcasita) (MINDAT, 2012). El origen en la cueva podría estar asociado a actividad fumarólica o a la lixiviación ácida de cenizas y tobas volcánicas (Hill & Forti, 1997). Las estalactitas y estalagmitas de melanterita se originaron por la infiltración y precipitación mineralógica de las aguas meteóricas.

Pickeringita $MgAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$

Cristaliza en el sistema monoclinico, hábito fibroso o reniforme, pero puede presentarse también como incrustaciones. Es incoloro, o puede ser blanco amarillento, también transparente a translucido (MINDAT, 2012). Se encuentra en paragénesis con otros minerales del grupo de la halotriquinita como la halotriquinita y wupatkiita, principalmente como agregado cristalino tipo corteza. El origen de la pickeringita podría estar asociado a actividad fumarólica o a la infiltración de aguas meteóricas a través de rocas volcánicas (Hill & Forti, 1997).

Römerita $Fe^{2+}(Fe^{3+})_2(SO_4)_4 \cdot 14H_2O$

Cristaliza en el sistema triclinico, con dureza de 3 a 3,5. Presenta un brillo vítreo o graso,

traslucido y puede ser de color rosa (MINDAT, 2012). Fue encontrado en las paredes de la cueva y en algunas muestras junto con yeso.

Rozenita $Fe^{2+}SO_4 \cdot 4H_2O$

Cristaliza en el sistema monoclinico, dureza entre 2 y 3, generalmente incoloro a blanco. (MINDAT, 2012). Se encontró junto con yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). La rozenita es el resultado de la evaporación total de soluciones ricas en sulfatos después de la deposición de yeso en un ambiente fuertemente ácido y bajo en oxígeno (Hill & Forti, 1997).

Starkeyita $MgSO_4 \cdot 4H_2O$

Cristaliza en el sistema monoclinico, dureza entre 2 y 3, translucido a opaco, normalmente como agregados y eflorescencias y pertenece al grupo de la rozenita (MINDAT, 2012). En la cueva se encontró en el piso y paredes junto con yeso y aplowita (este último también miembro del grupo de la rozenita).

Szomolnokita $FeSO_4 \cdot H_2O$

Cristaliza en el sistema monoclinico, dureza de 2,5 en la escala de Mohs, color amarillo pálido, azul claro a blanco. Podría tener un origen secundario por oxidación de sulfuros, comúnmente producto de oxidación de la pirita (MINDAT, 2012).

Tamarugita $NaAl(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

Cristaliza en el sistema monoclinico, incoloro y transparente, brillo vítreo, con cristales de hábito masivo, prismático o tabular, dureza de 3 (MINDAT, 2012). Se encontró en las paredes y el piso de la cueva. Se ha registrado en la cueva Alum (isla Vulcano, Italia) y su génesis se le

asocia al resultado de actividad fumarólica y la ceniza volcánica en las paredes de las cuevas (Hill & Forti, 1997) o a la desgasificación de baja temperatura (Forti, 2005).

Wupatkiita (Co, Mg, Ni)Al₂(SO₄)₄•22H₂O

Cristaliza en el sistema monoclinico, color rosado, dureza entre 1,5 y 2 en la escala de Mohs y pertenece al grupo de la halotriquinita (MINDAT, 2012). Este mineral no se encuentra en la lista de minerales de cuevas (Onac & Forti, 2011), siendo registrado por primera vez en un ambiente de cuevas.

Yeso CaSO₄•2H₂O

Cristaliza en el sistema monoclinico. Las muestras colectadas de este mineral presentan un brillo vitreo, incoloras o con colores blancos a amarillentos y rosados (transparentes a translúcidas). Presentan cristales entre 1 y 3 mm de largo, con anchos entre 0,5 y 1 mm. Este es uno de los minerales más abundantes de la cueva, que generalmente se encuentra en las paredes y el techo. Su origen podría estar asociado a oxidación de sulfuros.

Elementos nativos

Este es uno de los grupos minerales más comunes en la cueva y en las fumarolas que se encuentran en el sector NW del cráter. Su origen está asociado a la precipitación del azufre proveniente de los gases sulfurosos de las fumarolas.

Azufre S

Cristaliza en el sistema ortorrómbico, dureza entre 1,5 y 2,5, brillo resinoso y es de color amarillo. Normalmente, se deriva de los gases de las fumarolas (Cornelis & Cornelius, 1993). Comúnmente, se presentaban en las fumarolas o

paredes de las cuevas, llegando a formar cristales idiomórficos de hasta 2 cm y pueden llegar a alcanzar hasta 4 cm de longitud (Fig. 6D). Estos cristales se encuentran en el sector este de la cueva, donde se midieron temperaturas de 30° C a nivel del suelo y pH de 1.

Origen de las cuevas

La mayoría de cuevas volcánicas hacen referencia a las diferentes cavidades producidas durante el proceso de enfriamiento de la lava, tales como tubos de lava, túmulos, pozos en cráteres volcánicos, fisuras volcánicas en lava o cuevas en molde en lava (Halliday, 2004; Palmer, 2007). En el presente caso particular, las cuevas encontradas en la falda externa noroeste del Irazú (cuevas Los Mucolitos y Los Minerales) se desarrollan en zonas de debilidad estructural, en diferentes secuencias de piroclastos en una zona de intensa alteración hidrotermal. Dada la poca información existente en este flanco del volcán, debido a sus difíciles condiciones de acceso, se desconoce con exactitud el proceso que dio origen a ambas cuevas. La cueva Los Mucolitos podría tener un origen asociado a espacios entre bloques en una zona de roca deslizada, dicho espacio pudo haber sido limpiado por efecto de salida de gases. Para la cueva Los Minerales, hay varios mecanismos para explicar su origen, por lo que se plantean tres posibles hipótesis (cuadro 2).

De los mecanismos mencionados en el cuadro 3, se sugiere un deslizamiento de bloques en superficie escalonada como el método más probable. De acuerdo a los modelos de varios autores (Kovári & Fritz, 1984; Hutchinson, 1988; Wyllie & Norris, 1996), este tipo de deslizamiento puede producir cavidades en los saltos de la superficie de ruptura, la cual podría seguir las discontinuidades verticales (muy prominentes en el talud) y las discontinuidades por la estratificación de los piroclastos (Fig. 7). Esta variedad de deslizamiento sería un nuevo mecanismo de origen para cuevas en la literatura vulcanoespeleológica.

Cuadro 2

Argumentos a favor y en contra de los mecanismos de formación de la cueva Los Minerales

Posibles mecanismos de formación	Argumentos	
	A favor	En contra
Deslizamiento	<p>Se encuentra en la base de la corona de un deslizamiento. Los registros fotográficos de los últimos 5 años evidencian que la morfología de la boca de la cueva ha cambiado considerablemente, siendo el deslizamiento y la caída de bloques el responsable del cambio</p> <p>Presencia de estrías en el techo y paredes de la cueva que sugieren movimientos de los bloques a favor de la pendiente</p> <p>El perfil de la cueva sugiere la caída de bloques del techo.</p> <p>En los modelos de deslizamiento de bloques en superficie escalonada, se sugiere la presencia de cavidades en los saltos de la falla</p>	<p>Es difícil explicar la remoción de material en algunas partes de la sala principal de la cueva</p>
Explosión freática	<p>La cueva podría corresponder con el conducto de explosión, mecanismo viable para explicar la cavidad.</p> <p>Hay presencia de fumarolas y geiseritas que sugieren una importante actividad fumarólica</p>	<p>No se sabe con exactitud si ocurrió dicha explosión</p> <p>El supuesto cráter de explosión se encuentra en otro sector del volcán (por ejemplo Barquero et al., 1995)</p> <p>Nadie habla de la cuevas hasta alrededor de 1998 y se fotografía hasta el 2008</p>
Escorrentía	<p>Se podría sugerir que las aguas de la laguna del cráter principal podrían salir por el sector de la cueva</p>	<p>Hay presencia de minerales muy solubles en el piso de la cueva, los cuales se disolverían con la escorrentía</p> <p>No hay evidencia de campo ni fotos aéreas de cárcavas producidas por escorrentía aguas debajo de la cueva</p> <p>No hay cursos de agua importantes en la cueva</p>

Origen de los espeleotemas

Sin lugar a dudas, la cueva Los Minerales presenta condiciones especiales para que se lleven a cabo varios mecanismos para la formación de espeleotemas. Forti (2005) y Onac & Forti (2011a) proponen diferentes mecanismos mineralogénicos principales relacionados con la formación de espeleotemas en cuevas, de los cuales podrían haberse dado cuatro de ellos (degasificación, solubilización, alteración, deshidratación y actividad biogénica) en la formación de los minerales de la cueva del Irazú. La degasificación de alta temperatura (>100° C) se evidencia con sublimados de azufre (S), principalmente en algunas de las paredes de las fumarolas (Fig. 6 D); cerca de éstas se observaron sulfatos o agregados

crystalinos en las paredes (Fig. 8) que podrían haberse originado por procesos de degasificación de baja temperatura (50-100° C), o el alunógeno $(Al_2(SO_4)_3(H_2O)_{12} \cdot 5H_2O)$. Se reconocieron minerales formados por solubilización, o las estalactitas y estalagmitas de melanterita $(FeSO_4 \cdot 7H_2O)$ (Figs. 6A y 6C), los cuales están en relación con las aguas meteóricas que infiltran hasta la cueva; estas aguas podrían provenir de lluvias o de la laguna del cráter principal, lo cual se desconoce en este momento. Es importante mencionar que algunos de los análisis químicos realizados por el ICE indican que las aguas del lago del volcán Irazú son sulfatadas y podrían tener alguna correlación con la diversidad de sulfatos reportados en la cueva. Algunos minerales pudieron haberse formado por alteración (oxidación) de sulfuros (o la pirita

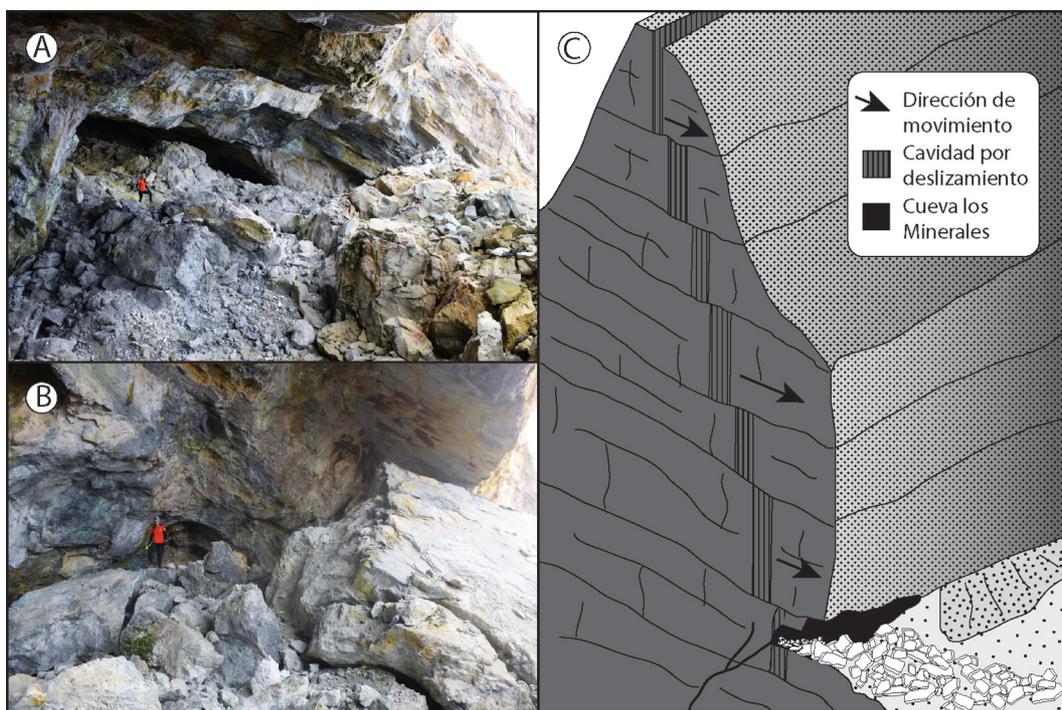


Fig. 7: Modelo de deslizamiento con superficie escalonada. A y B) Fotografías de caída de bloques en la cueva, asociado con el modelo propuesto. C) Modelo esquemático de deslizamiento con superficie de falla escalonada que podría generar cavidades.

FeS_2). También la oxidación de H_2S a H_2SO_4 interactuando con diferentes iones metálicos pudo ocasionar algunos de los espeleotemas o la szomnokita ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Las condiciones ambientales de la cueva, podrían permitir la deshidratación de algunos minerales. La epsomita ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) podría perder parte de su agua estructural y convertirse en un puestro diferente o es la hexahidrita ($\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), que se encuentran en un mismo sector de la cueva (CR-1, Fig. 5). Otros minerales pueden tener más de un mecanismo mineralogénico, o es el caso de la coquimbita ($(\text{Fe}^{+3})_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), halotriquita ($\text{Fe}^{+2}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$), melanterita ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), pickeringita ($\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$) y tamarugita ($\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) que podrían asociarse a actividad fumarólica o ácidos asociados a disolución de cenizas o tobas. Algunos otros, o el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), se observaron en relación directa con mucolitos, los cuales presentaban precipitados cristalinos en un extremo de estos (Fig. 9), lo que sugiere que la

actividad biogénica podría haber sido también un mecanismo mineralogénico en la cueva.

Se registraron temperaturas dentro de la cueva entre los 9 y 15 °C. Solamente algunas de las solfataras con precipitados de azufre presentaban zonas de temperaturas un poco más elevadas dentro de la cueva, alcanzando 30° C a nivel de donde estaban saliendo los gases. Se midieron pH de 1,5 y 2, en las solfataras de azufre y en los Mucolitos respectivamente. La presencia de minerales solubles dentro de la cueva (p.e. epsomita, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) sugiere un microambiente de baja humedad relativa dentro de la cueva.

De acuerdo con Onac & Forti (2011a), en los últimos 20 años en, promedio se descubren 3 minerales de cuevas nuevos por año. En este estudio se reportan 5 nuevos minerales para cuevas (aplowita $\text{CoSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, boyleíta (Zn, Mg) $\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ferrinatrita $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, magnesiocopiapita $\text{MgFe}^{+3}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ y wupatkiíta (Co, Mg, Ni) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$). Estos cinco minerales, no habían sido incluidos en los



Fig. 8: Agregados cristalinos de sulfatos en las paredes de la cueva, los cuales pudieron haberse formado por un proceso de desgasificación de baja temperatura.

319 minerales reportados para cuevas recopilados por Onac & Forti (2011b). El Mg en la boyleíta y magnesiocopiapita y el Ni en la wupatkiíta, podrían asociarse a las posiciones anómalas de MgO y Ni que presentan algunas lavas del Irazú (Alvarado, 1993; Alvarado et al., 2006). Dada la importancia de estos nuevos minerales se muestra parte del difractograma (Fig. 10) que se utilizó para su determinación (a excepción de la Boyleíta, que fue determinado en otro estudio por M. Martínez (com. esc., 2012). Los difractogramas de los otros minerales se encuentran en un repositorio del artículo.

CONCLUSIONES

En el sector NW del cráter principal del volcán Irazú, en la base de la corona de un deslizamiento, se encuentran dos cuevas descritas en este estudio (Los Mucolitos y Los Minerales), las cuales están en una zona de

debilidad estructural del macizo, desarrolladas en secuencias de piroclastos con alteración hidrotermal. Para la cueva Los Mucolitos se sugiere un origen asociado a espacios entre bloques en una zona de roca deslizada. La cueva Los Minerales podría explicarse con diferentes mecanismos de origen (deslizamiento, explosión freática o escorrentía), sin embargo, se sugiere un deslizamiento de bloques con superficie escalonada como el mecanismo de origen más probable. Cualquiera que sea el mecanismo, son mecanismos no descritos anteriormente en la literatura vulcanoespeleológica.

En la cueva Los Minerales se identificaron 21 diferentes minerales, entre los que se encuentran 20 sulfatos y un elemento nativo. La mayoría de estos minerales ya habían sido identificado en otras cuevas del mundo (Hill & Forti, 1997; Onac & Forti, 2011), sin embargo, 5 de los minerales mencionados en este artículo son reportados por primera vez en cuevas, de los cuales 5 se identificaron en

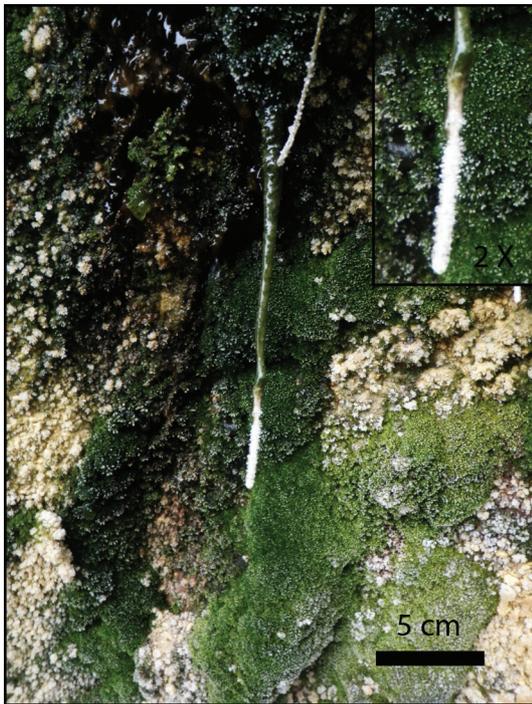


Fig. 9: Posible mucolito en la cueva Los Minerales que presentan cristales en uno de sus extremos, lo que podría sugerir un mecanismo de precipitación biogénica.

esta investigación: aplowita $\text{CoSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ferrinatrilita $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, magnesiocopiapita $\text{MgFe}^{+3}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ y wupatkiita $(\text{Co}, \text{Mg}, \text{Ni})\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$. La boyleíta ($\text{Zn}, \text{Mg})\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ que había sido reportada por la Dra. M. Martínez del OVSICORI (com. esc., 2012). El Mg en la boyleíta y magnesiocopiapita y el Ni en la wupatkiita, podrían asociarse a los contenidos elevados de MgO y Ni que presentan algunas lavas del Irazú (Alvarado, 1993; Alvarado et al., 2006).

La mayoría de minerales se presentan como agregados cristalinos tipo corteza en las paredes de las cuevas, sin embargo, también se reconocieron espeleotemas como: estalactitas, estalagmitas y geiseritas. Se identificaron otros espeleotemas con morfologías similares a flores, *rims* y *frostwork* de acuerdo con las definiciones del Hill & Forti (1997).

Se considera que los mecanismos mineralogénicos principales relacionados con los espeleotemas presentes en la cueva Los Minerales

son: degasificación, solubilización y alteración. La degasificación de alta temperatura, puede ser la responsable de la presencia de sublimados de azufre, principalmente en las paredes de algunas fumarolas. Algunos agregados cristalinos cerca de fumarolas, pudieron haberse originado por procesos de degasificación de baja temperatura, como es el caso del aulógeno. También se identificaron espeleotemas formados por solubilización como las estalactitas y estalagmitas de melanterita, formadas por la precipitación de las soluciones en las aguas meteóricas que infiltran hacia la cueva. La oxidación también es sugerida como un proceso geoquímico en la formación de algunos minerales, como la oxidación de algunos sulfuros metálicos (como la pirita FeS_2) o la oxidación de H_2S a H_2SO_4 que al interactuar con iones metálicos podría ser responsable de la formación de algunos espeleotemas como la szomolnokita y el yeso. Otros minerales que se encontraron interactuando en la cueva, se sugieren procesos geoquímicos de deshidratación-hidratación como es el caso de la epsomita ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) que puede perder parte de su agua para formar hexahidrita ($\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Otros minerales pueden tener más de un mecanismo mineralogénico, como es el caso de la coquimbita, halotriquitita, melanterita, pickeringita y tamarugita que podrían asociarse a actividad fumarólica o ácidos asociados a disolución de cenizas o tobas. Se observó un mucolito con precipitados cristalinos en uno de sus extremos (Fig. 8), por lo que también la actividad biogénica podría ser responsable de algunos minerales presentes en la cueva.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la administración del Parque Nacional Volcán Irazú, ACCVC, principalmente al señor Reddy Conejo por su apoyo, y a todos los guardaparques por estar pendientes de las exploraciones. A los miembros del Grupo Espeleológico Anthros que colaboraron en esta investigación: Ronald Ramírez, Dany Brizueña, José Gilbert, Catalina Soto, Scarlett Brenes, Víctor Carvajal, Scott Trescott, María Ramírez, Adrián Alvarado, Frank Alvarado,

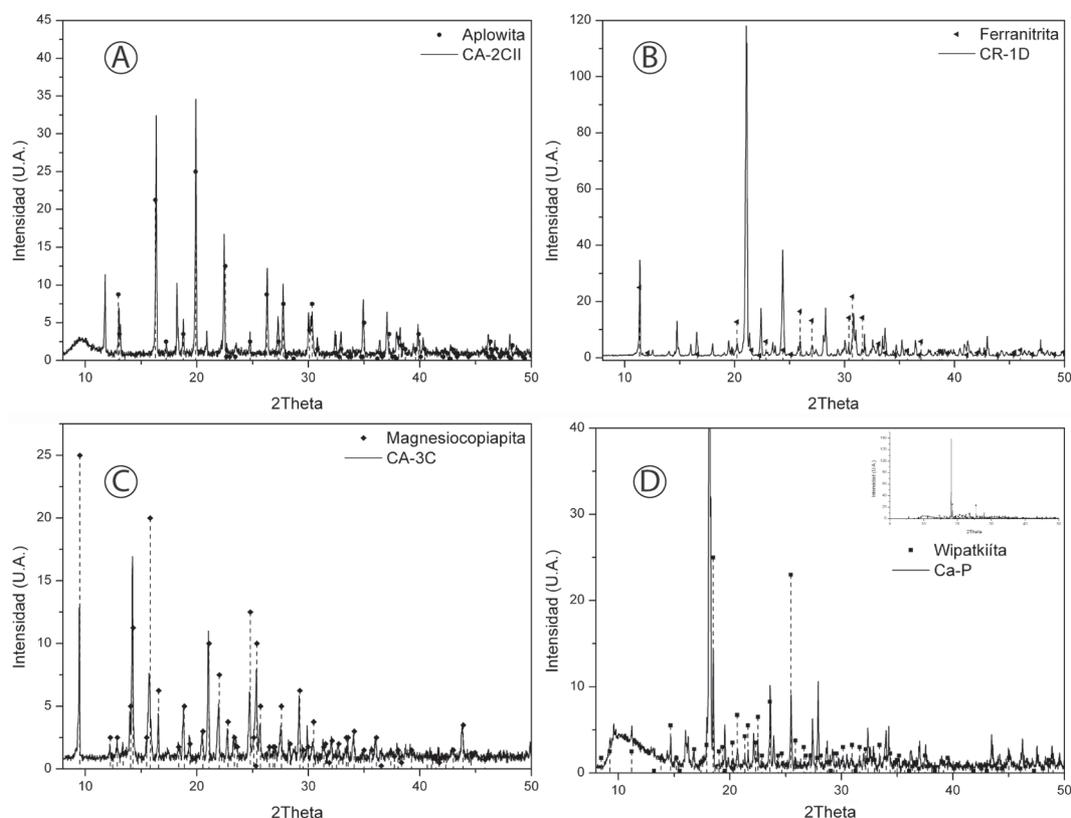


Fig. 10: Patrón de difracción de rayos-x en polvo y reflexiones características de los minerales identificados en este estudio que son reportados por primera vez en ambientes de cuevas. A) Aplowita $\text{CoSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, B) ferrantrita $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, C) magnesiocopiapita $\text{MgFe}^{+3}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ D) wipatkiita $(\text{Co,Mg,Ni})\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$.

Isaac Baldizón, Diana Salazar, Mariangela Vargas, Heiner Madrigal y Daniel Rocchi. A Carlos Ramírez y Raúl Mora de la Red Sismológica y Vulcanológica Nacional, a María Martínez y Geoffroy Avard del OVSICORI, por su colaboración y recomendaciones. Se agradece a Scott Trescott por facilitar las fotos de la figura 3 y a Víctor Carvajal por facilitar las fotografías utilizadas en las figuras 4, 6 y 7. Un especial agradecimiento a Guillermo Alvarado, Paolo Forti y Jorge Laguna por sus valiosas observaciones en la revisión de este artículo.

RECOMENDACIONES

Para complementar los estudios realizados en estas cuevas se sugiere realizar análisis para identificación y caracterización de microorganismos

presentes en este ecosistema, su posible interacción con algunos minerales y los mecanismos que indiquen su presencia en este ambiente. De igual manera es necesario realizar análisis químicos e isotópicos de las aguas que infiltran a la cueva que permitan tener un mejor control de los procesos hidroquímicos.

REFERENCIAS

ALVARADO, G.E., 1993: Volcanology and Petrology of Irazú Volcano.- 261 págs. Univ. de Kiel, Alemania [Tesis Ph.D.]

ALVARADO, G.E., 2009: Los volcanes de Costa Rica: geología, historia, riqueza natural y su gente.- 386 págs. [3^{ed.}] EUNED, San José, Costa Rica.

- ALVARADO, G.E.; CARR, M.J.; TURRIN, B.D.; SWISHER, C.C.; SCHMINCKE, H.U. & HUDNUT, K.W., 2006: Recent volcanic history of Irazú volcano, Costa Rica: Alternation and mixing of two magma batches, and pervasive mixing.- En: ROSE, W.I., BLUTH, G.J.S., CARR, M.J., EWERT, J., PATINO, L.C. & VALLANCE, J. (eds): Volcanic Hazards in Central America.- Geol. Soc. Amer. Sp. Paper, 412: 259-276.
- ALVARADO, G.E., MORA, M.M & ULLOA, A., 2013: La caída de "ceniza" proveniente del volcán Irazú (Costa Rica) el 8 de diciembre de 1994 ¿Una explosión freática?.- Rev. Geól. Amér. Central, 48: 159-168
- BARQUERO, R., MORA, M., MADRIGAL, L., VARGAS, I., ARIAS, F. & SOTO, G., 1995: Resumen anual de sismos y actividad volcánica en Costa Rica durante 1994.- 19 págs. Oficina de Sismología y Vulcanología, RSN [Inf. Interno].
- CORNELIS, K. & CORNELIUS, S., 1993: Manual of Mineralogy.- 681 págs. [21st edition, edición revisada después de J.D. Dana]. Ed. John Wiley & Sons Inc., New York.
- FERNÁNDEZ, E., BARQUERO, J., BARBOZA, V., VAN DER LAAT, R., MALAVASSI, E., SÁENZ, R., MARINO, T. & MARTÍNEZ, M., 1995. Estado de los volcanes.- Bol. Vulcanología, OVSICORI [Informe Interno].
- FORTI, P., PANZICA LA MANNA, M., & ROSSI, A., 1995: Il particolare ambiente minerogenetico della Grotta dell'Allume (Vulcano Sicilia): Atti 2° Conv. Reg. Speleol., Catania, 1994, Act. Cad. Geoenia, 37(348): 251-272.
- FORTI P., PANZIXA LA MANNA, M. & ROSSI, A., 1996: The peculiar mineralogical site of the Alum cave (Vulcano Sicily): 7th International Simposium on Vulcanospeology, Canarie: 35-44.
- FORTI, P., 2005: Genetic processes of cave minerals in volcanic environments: an overview. – Journal of Caves and Karst Studies, 67 (1): 3-13.
- GOICOECHEA, C., 2008: La caverna de "Gabinarraca" (o Cavernas de Venado) y los sistemas kársticos aldeaños.- 160 págs. EUNED, San José, Costa Rica.
- HALLIDAY, W.R., 2004: Volcanic caves. – En: GUNN, J. (ed.): Encyclopedia of Caves and Karst Science.- 1940 págs. Ed. Taylor and Francis Group, New York.
- HEMPEL, J.C., VENN, C. & STORRICK, G., 1993: Karst geology on the Corredor River basin.- En: PEACOCK, D. & HEMPEL, J. (eds): Studies in the rio Corredores basin.- NSS J. of Caves and Karst, 55: 5-31.
- HILL, C. & FORTI, P., 1997: Cave minerals of the world.- 463 págs. 2 ed. Nat. Speleological Soc. Inc., Alabama.
- HOSE, L.D., PALMER, A.N., PALMER, M.V., NORTHUP, D.E., BOSTON, P.J., CUCHENE, H.R., 2000: Microbiology and geochemistry in a hydrogen-sulphide-rich karst environment.- Chemical Geol. (169): 399-423.
- HUTCHINSON, J.N., 1988: Morphological and geotechnical parameters of landslides in relation to geology and hydrogeology (General report). En: BONNARD, C. (ed.): Landslides.- Proc. 5th Int. symp., Lausanne. Balkema, Rotterdam: 3-34.
- KOVÁRI, K. & FRITZ, P., 1984: Recent developments in the analysis and monitoring of rock slopes.- 4th Int. Symp. On Landslides, Toronto: 1-17.

- MINDAT, 2012: The mineral and locality database.-<http://www.MINDAT.org> [Consulta: 15 de mayo de 2012].
- MORA, S., 1981: Barra Honda.- 94 págs. Editorial Universidad Estatal a Distancia, San José.
- MORA, M., 1997: Informe sobre la actividad de los volcanes Poás e Irazú 1994-1996.- 64 págs. Red Sismológica Nacional (RSN: ICE-UCR), San José.
- MORA, R.; ALVARADO, G.E. & RAMIREZ, C., 2008: Caverns in volcanic terrains in Costa Rica, Central América.- XI International Symposium on Vulcanoespeleology 2004. Pico Island, Azores.- En: ESPINASA-PEREÑA, R. & PINT, J. (eds.).- Proceedings of the X, XI, and XII International Symposia on Vulcanoespeleology: 78-79.
- ONAC, B.P., FORTI, P., 2011a: Mineralogenetic mechanisms occurring in the cave environment: an overview.- *Int. J. Speleology*, 40 (2): 79-98.
- ONAC, B.P., FORTI, P., 2011b: State of the art and challenges in cave minerals studies.- *Studia UBB Geologia*, 56(1): 33-42.
- PALMER, A., 2007: *Cave Geology*.- 454 págs. Ed. Cave Books, Dayton.
- ULLOA, A., 2009: Caves of Costa Rica (Central America) and their geologic origin.- 15th Int. Congress of Speleology, Texas, 3:1930-1935.
- ULLOA, A., AGUILAR, T., GOICOECHEA, C. & RAMIREZ, R., 2011: Descripción, clasificación y aspectos geológicos de las zonas kársticas de Costa Rica.- *Rev. Geól. Amér. Central*, 45: 53-74.
- WYLLIE, D. & NORRISH, N., 1996: Rock strength properties and their measurement.- En: TURNER, K., & SCHUSTER, R. (eds): *Landsides investigation and mitigation*.- Transportation research board special report, 247: 372-390.



