

**ESPELEOTEMAS AZULES DE HYDROZINCITA Y SMITHSONITA EN ANTIGUAS MINAS DE
GALENA ARGENTÍFERA (CUENCA DEL RÍO URUMEA).**

Hydrozincite and smithsonite blue speleothems in old mines of argentiferous galena (Urumea river basin).



Carlos GALAN

Sociedad de Ciencias Aranzadi.

Mayo 2017.

ESPELEOTEMAS AZULES DE HYDROZINCITA Y SMITHSONITA EN ANTIGUAS MINAS DE GALENA ARGENTÍFERA (CUENCA DEL RÍO URUMEA).

Hydrozincite and smithsonite blue speleothems in old mines of argentiferous galena (Urumea river basin).

Carlos GALÁN

Laboratorio de Bioespeleología. Sociedad de Ciencias Aranzadi.

Alto de Zorroaga. E-20014 San Sebastián - Spain.

E-mail: cegalham@yahoo.es

Mayo 2017.

RESUMEN

Se describe el hallazgo de espeleotemas azules de hydrozincita y smithsonita, así como otros minerales secundarios asociados (principalmente sulfuros y oxi-hidróxidos de hierro) en antiguas minas de galena argentífera. Las minas se desarrollan en una unidad geológica de pizarras y grauvacas de edad Carbonífero (Paleozoico) que contiene filones de galena (sulfuro de plomo) ricos en plata. Las minas se localizan en la cuenca del río Urumea, a 7 km al Sur de Goizueta (Navarra), y fueron explotadas en 1910.

Las galerías artificiales poseen algunos rasgos naturales, ya que capturan la infiltración local y han sido retrabajadas por procesos de erosión, disolución y colapso, presentando un nivel inferior inundado y pequeños ríos subterráneos. El sistema posee más de 500 m de galerías, a cuatro niveles (interconectados por simas), y se extiende sobre -90 m de desnivel. En distintos puntos de los filones las galerías subterráneas poseen espeleotemas de llamativos y contrastantes colores, con combinaciones de distintos minerales. Entre ellas destacan coladas y recubrimientos azules de hydrozincita y smithsonita. Su composición y ultraestructura sugieren que han sido formadas por procesos biogénicos, con intervención de bacterias y archaea.

El trabajo describe y caracteriza las espeleotemas más llamativas, ilustrando sus rasgos con fotografías a color, y aportando datos analíticos y detalles de interés geo-microbiológico, a la vez que discute su probable génesis.

Palabras clave: Espeleología física, Geología, Mineralogía de espeleotemas, hydrozincita, smithsonita, Geomicrobiología.

ABSTRACT

The discovery of blue speleothems of hydrozincite and smithsonite is described, as well as other associated secondary minerals (mainly sulphides and oxyhydroxides of iron) in old mines of galena silver. The mines are developed in a geological unit of shales and greywakes of Carboniferous age (Paleozoic) which contains galena (lead sulfide) rich in silver. The mines are located in the basin of the river Urumea, 7 km south of Goizueta (Navarra), and were exploited in 1910.

The artificial galleries possess some natural features, since they capture the local infiltration and have been reworked by processes of erosion, dissolution and collapse, presenting a lower level flooded and small underground rivers. The system has more than 500 m of galleries, at four levels (interconnected by chasms), and extends over -90 m of depth. At different points in the reefs underground galleries have speleothems of striking and contrasting colors, with combinations of different minerals. Among them are blue flowstone and coatings of hydrozincite and smithsonite. Their composition and ultrastructure suggest that they have been formed by biogenic processes, with bacterial and archaea intervention.

The work describes and characterizes the most striking speleothems, illustrating their features with color photographs, and providing analytical data and details of geo-microbiological interest, while discussing their probable genesis.

Keywords: Physical Speleology, Geology, Mineralogy of speleothems, hydrozincite, smithsonite, Geomicrobiology.

INTRODUCCION

Las espeleotemas de colores azules son raras a nivel mundial. En cuevas en caliza han sido descritos algunos ejemplos de espeleotemas azules de azurita y de aragonito. En minas se dan ejemplos, también raros, de espeleotemas azules compuestas de carbonatos y silicatos que incluyen elementos metálicos en su composición. Los colores azules generalmente han sido atribuidos a la presencia de minerales de cobre, pero el mismo color puede ser producido por distintos minerales o trazas de los mismos.

Las trazas de un mineral o de un elemento químico con gran poder colorante, incluidas en forma minoritaria en otro mineral translúcido, blanco o poco colorido, puede a su vez teñir o colorear la espeleotema del segundo mineral otorgándole una coloración atípica. También muchas espeleotemas son formas compuestas de varios minerales distintos.

Por su coloración los minerales han sido clásicamente clasificados en: (1) Minerales alocromáticos (= coloreados por otros), los cuales pueden adoptar más de una coloración. Estos minerales deben su color a pequeñas cantidades de impurezas, que son usualmente metales: hierro, cromo, cobre, manganeso. Algunos de ellos pueden poseer prácticamente cada color imaginable, incluso en un solo cristal. (2) Minerales idiocromáticos (= autocoloreados); son siempre del mismo color. Deben su color a ciertos elementos, pero esos elementos constituyen una parte esencial de la composición del mineral, de modo que no son impurezas. Muchos minerales metálicos son de este tipo. Sus colores no obstante pueden variar debido a la presencia de pequeñas cantidades de otros metales. (3) Minerales pseudocromáticos (= de falso color), cuya coloración proviene de la estructura física del cristal, que al difractar la luz que lo atraviesa ocasiona que se separen y resulten visibles sólo algunos de los colores del espectro.

Las espeleotemas son minerales secundarios, depositados a partir de las aguas subterráneas que disuelven las rocas que atraviesan y luego precipitan algunos minerales en forma cristalina. La coloración particular de una espeleotema puede ser debida a los minerales constituyentes, a la presencia de ciertos elementos traza o constituyentes minoritarios, a su estructura cristalina o incluso a propiedades físicas (mayor o menor porosidad, tamaño cristalino, difracción de la luz, etc.). Además, no existe una relación directa entre el contenido en elementos traza y el color, ya que incluso la presencia de otras sustancias tal como ácidos orgánicos pueden también modificar el color de las espeleotemas (Gascoyne, 1977; Hill & Forti, 1997; James, 1997; White, 1997).

Algunos minerales idiocromáticos son especialmente colorantes, sobre todo cuando contienen metales como hierro, cobre y manganeso, los cuales pueden teñir con facilidad las espeleotemas. Los minerales que los contienen son denominados cromóforos. Generalmente son metales que tienen un alto poder colorante, debido a sus propiedades moleculares. Así que las espeleotemas en cavidades excavadas en rocas con altos contenidos de distintos metales son particularmente proclives para presentar coloraciones inusuales. El color de las espeleotemas es por consiguiente un tema complejo, y para explicar los colores hallados en espeleotemas peculiares es necesario recurrir a analizar su composición química y mineralógica concreta y su modo de ocurrencia.

Las minas de galena argentífera exploradas en este trabajo se desarrollan en filones polimetálicos ricos en siderita incluidos en rocas metamórficas (pizarras carbonáceas y paraconglomerados cuarzosos) del macizo Paleozoico de Cinco Villas - La Rhune. La galena en sí es de color gris plomo y brillo metálico, más clara cuando su contenido en plata es mayor. En las galerías más antiguas de las minas se encuentran ocurrencias dispersas de espeleotemas, principalmente de oxihidróxidos de hierro (goethita y hematita) de colores rojizos y negros, pero también algunas otras, blancas y grises (que pueden contener calcita, ópalo), y algunos sulfuros y sulfatos, generalmente amarillentos. Aunque la ocurrencia de espeleotemas en estas minas es muy limitada, encontramos un sector con una gran profusión de coladas estalagmíticas y recubrimientos bien cristalizados de minerales secundarios de distintos colores, entre los que destacan llamativas espeleotemas azules, que son el objeto central de este trabajo. Y que, como veremos, poseen composiciones originales, con altos contenidos en zinc, y una sorprendente ultraestructura, constituyendo ejemplos novedosos. Es de destacar además que resultan estéticamente llamativas y cubren superficies de cierta extensión.

MATERIAL Y METODOS

En la prospección de la cavidad se utilizó cuerda estática y técnicas de escalada para el descenso de algunos tramos verticales y rampas con bloques inestables. Se puso especial cuidado en zonas de colapso y en la detección de gases tóxicos o falta de oxígeno, factores éstos presentes en algunas zonas bajas y confinadas del nivel inferior. Igualmente las concentraciones de plomo y otros metales pesados (de cierta toxicidad para la salud humana) son altas en las aguas subterráneas y en los sedimentos, y fueron tenidas en cuenta durante la exploración y en la manipulación de muestras.

Por ello cabe destacar, dado el atractivo estético de las espeleotemas halladas y su interés científico, que se trata de galerías de mina con zonas inestables, no aptas para la frecuentación humana o planes de turismo. Durante las prospecciones se tomaron fotografías digitales para ilustrar las características principales de la cavidad y sus espeleotemas.

Una selección de muestras fue analizada en laboratorio por medio de técnicas de difracción de rayos-X (DRX) y, para las muestras de espeleotemas azules, de espectrografía de transmisión de alta resolución (EDS), microscopía óptica, microscopio electrónico de barrido (MEB) y microfotografía con técnicas espectroscópicas de electrones retrodispersados (BES). Una parte de estos análisis fue realizada gracias al inestimable apoyo técnico del Centro de Caracterización superficial, Biomateriales y Nanotecnología, de Tecnalia, a quienes agradecemos su colaboración. Los resultados analíticos físico-químicos, mineralógicos y estructurales han sido objeto de una interpretación de conjunto y de una subsiguiente caracterización de las espeleotemas y sus minerales componentes, discutiendo su naturaleza y probable origen.

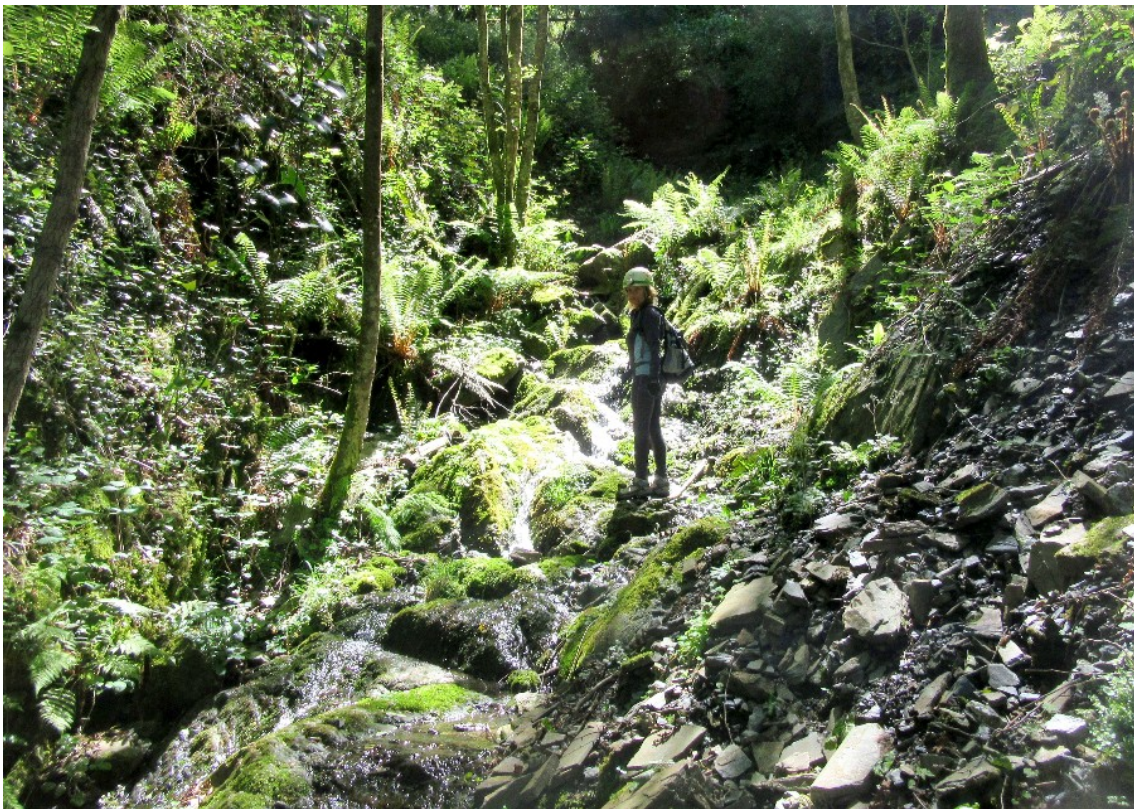


Figura 01. Valle del río Ollín en la vecindad de las minas de galena argentífera y aspecto del paraje en la proximidad del filón Santa Bárbara. La humedad del sector propicia la infiltración hacia las galerías.



Figura 02. Aspecto de una de las bocas de mina y galería con un pequeño río subterráneo y espeleotemas de oxi-hidróxidos de hierro.

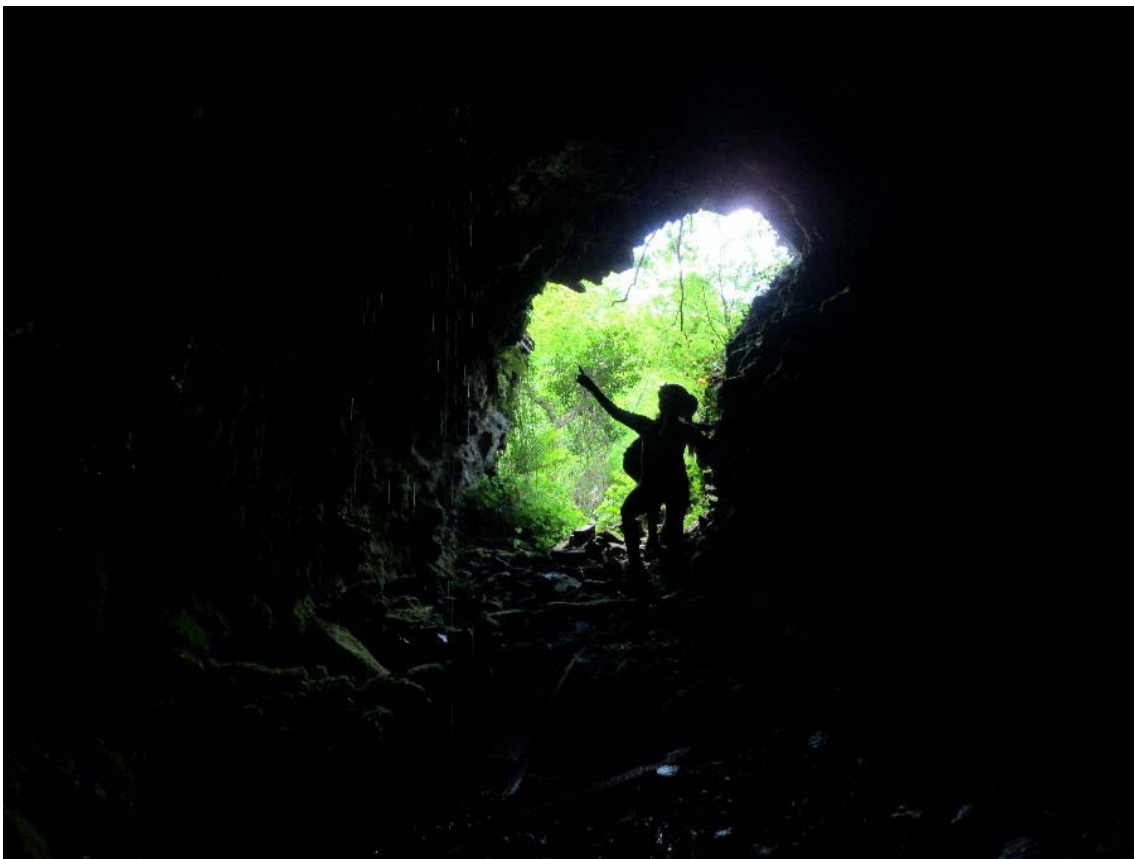


Figura 03. Aspecto de dos galerías en rampa, con restos de troncos y materia vegetal. Las galerías se extienden a varios niveles, intercomunicados, sobre -90 m de desnivel. Pero los niveles inferiores están actualmente inundados.



Figura 04. Sima en rampa de fuerte pendiente, con bloques inestables, que requiere el empleo de cuerda para un descenso seguro. Nótese pequeñas estalactitas de calcita en la bóveda y recubrimientos blancos sobre las paredes. La roca-caja es de color gris oscuro.



Figura 05. Estanques de agua, algas, musgos y tapices de microorganismos en una de las bocas (imagen superior). En la imagen inferior, de otra pequeña boca, se aprecia un ejemplar de opilión *Gyas titanus*, y recubrimientos de espeleotemas blancas y ocre (de calcita y ankerita) y otras negras (de goethita).



Figura 06. Galería en rampa con algunas espeleotemas de oxi-hidróxidos de hierro y diversidad de minerales secundarios en la pared externa de la boca, prácticamente al aire libre.



Figura 07. Algunos ejemplos del crecimiento de hongos sobre materia orgánica (madera muerta) y espeleotemas de oxi-hidróxidos de hierro en una galería con elevadas concentraciones de CO₂.



Figura 08. Espeleotemas de calcita formando pequeñas estalactitas, banderas y recubrimientos blancos. Probablemente hay también otros carbonatos y óxidos.



Figura 09. Espeleotemas de oxi-hidróxidos de hierro (principalmente goethita y hematita) en otra galería.



Figura 10. Espeleotemas de goethita y hematita formando coladas sobre las paredes.



Figura 11. Otros ejemplos de espeleotemas rojizas de oxi-hidróxidos de hierro en galería con un pequeño río subterráneo. Las manchas blancas corresponden a carbonatos y sulfuros no determinados.

RESULTADOS

Las galerías de mina exploradas son parte de la denominada mineralización de Ollín, localizada a 7 km de Goizueta (Navarra), junto al río Ollín, que desemboca en el río Urumea 2 km aguas abajo. La mina está situada en una zona abrupta, con varias bocas a distintos niveles. Los terrenos aflorantes son parte de la serie Paleozoica del macizo de Cinco Villas - La Rhune y han sido detalladamente descritos, entre otros, por Campos (1979). La sucesión de esquistos es eminentemente detrítica, y alterna de forma irregular esquistos, pizarras y grauvacas, con algunas intercalaciones de paraconglomerados cuarzosos. Las pizarras y lutitas constituyen la litología dominante; el color de los materiales es oscuro, gris a negro, con considerables cantidades de materia carbonácea y óxidos de hierro. La potencia total de la serie puede sobrepasar los 2.000 m de espesor.

La edad de los materiales ha sido atribuida a un Paleozoico alto, posiblemente Carbonífero (Westfaliense), sin desechar la posibilidad de que también esté incluido el Devónico terminal (Campos, 1979). Estas rocas han experimentado un metamorfismo de grado moderado y son frecuentes en ellas mineralizaciones de tipo filoniano, formadas por el tránsito de soluciones hidrotermales con importantes contenidos en hierro y óxidos metálicos.

La mina de Ollín fue una de las principales productoras de plomo y plata del macizo de Cinco Villas y del NW de Navarra. La asociación litológica observada corresponde a filones de galena argentífera incluidos entre las pizarras. En ellos se trabajó una mineralización filoniana de Pb-Zn-F-Fe, similar a otras muchas de ese dominio. En sus alrededores (Leiza-Goizueta), existen otras pequeñas mineralizaciones similares que también fueron explotadas por la misma empresa minera. Este grupo de minas, muy próximas entre sí, se iniciaron en el siglo 19 pero sólo fueron objeto de trabajos mineros de importancia en su segunda época, en el periodo 1904-1910, por la sociedad francesa La Navarresa (Trapote Redondo et al, 2010). En ese periodo, se extrajeron cerca de 8.000 toneladas de mineral de plomo (concentrados) muy argentífero, con ley media de 58% de plomo y entre 1.000 y 2.500 g/t de plata. La mineralización de Ollín se localiza en una zona de gran complejidad tectónica, en la que varias fallas trastocan la disposición de los filones de galena.

La mineralización polimetálica está centrada en varias estructuras filonianas de dirección N150° a 180°E, con características algo diferentes: (a) El filón *Santa Bárbara*, subvertical, fragmentado por numerosas fallas. (b) El filón *San Pedro*, al E del anterior, está menos afectado por el sistema de fallas y su zona más rica coincide con un engrosamiento del filón. (c) Algo al W del anterior existe un filón con mineralización de pirita. (d) En la zona Sur se presentan otros dos filones, el filón *San Alfonso* y el filón *San Benito*, con buzamiento al W y armados en esquistos subverticales (Trapote Redondo et al, 2010).

En *Santa Bárbara* y *San Pedro* la mineralización de plomo, en general, estaba diseminada en masas de espato flúor y carbonato de hierro, que eran los componentes principales de los rellenos filonianos. El todo extraído, tanto de filones como de las diseminaciones en la roca encajante variaba entre 3 y 5% de plomo y 1,5-2% de zinc. Los filones *San Alfonso* y *San Benito*, situados algo más al S y al E de los anteriores eran similares, aunque con una extensión y riqueza menores, y se explotaron algo posteriormente a ellos, en la "Ampliación a Ollín" y, por otras compañías en 1926 y 1952-1963 (coto minero de Ollín), con trabajos de extracción menores y labores a cielo abierto. Las labores mineras de las mineralizaciones de Ollín se extienden a ambos lados (E y W) del río Ollín, aunque fundamentalmente al E, en la ladera del valle. El laboreo principal del filón *Santa Bárbara* extendió la explotación a cotas por debajo del nivel del río, en los niveles más bajos del filón, siguiendo su buzamiento hacia el W. Posteriormente (1906-1910) se explotaron las pizarras entre los filones de *Santa Bárbara* y *San Pedro*. El mineral explotado estaba constituido por pizarras negras carboníferas, casi horizontales, impregnadas de galena (ley del 6-7% de Pb), dando lugar a concentrados con ley media de 50% de Pb y 700 g de Ag/tonelada. La explotación se realizaba por fajas horizontales sin relleno. Para la preparación del mineral contaban con dos lavaderos, uno para el mineral tal como salía de la mina y otro para enriquecer los mixtos procedentes del primer lavadero. Las técnicas utilizadas en esa época eran gravimétricas y se recuperaba exclusivamente el plomo, no obteniéndose concentrados de zinc (Trapote Redondo et al, 2010).

Del conjunto de galerías perforadas hoy se encuentran inundados los niveles inferiores, a la vez que existen zonas obstruidas por colmatación y colapso, restando algo más de 500 de galerías subterráneas accesibles, algunas de ellas intercomunicadas por pozos verticales y rampas inestables de difícil recorrido (aspecto de algunas galerías y bocas en Figuras 1 a 4). En las galerías prospectadas se encuentran así mismo numerosas filtraciones, goteos y tramos recorridos por pequeños ríos subterráneos de escaso caudal, producto de la infiltración actual de las precipitaciones hacia las galerías de mina.

En el nivel inferior de una de las galerías del lado Norte, que desciende en rampa -50 m, detectamos elevadas concentraciones de CO₂ y escasez de oxígeno, probablemente producto de la descomposición de materia orgánica. Las prospecciones faunísticas revelaron una notable escasez de fauna, detectándose en zonas cercanas a las bocas algunos ejemplares de opiliones, dípteros y lepidópteros troglóxenos, pero sin hallazgo de ninguna especie de invertebrados troglobios. En otra de las galerías observamos un quiróptero Vespertilionidae que no fue posible identificar por alzarse en vuelo. Atribuimos la escasez de fauna al alto contenido en plomo y otros metales pesados en las aguas subterráneas y sedimentos de este ambiente hipógeo. No obstante observamos crecimientos de hongos sobre madera muerta y zonas con tapices orgánicos de bacterias y archaea, así como recubrimientos de algas verdes y musgos, muy abundantes en la zona de penumbra de algunas bocas (Figuras 5 a 7). Algunos films orgánicos se encuentran sobre o en la proximidad de zonas de percolación con espeleotemas, lo que sugiere su potencial intervención o influencia de los microorganismos en la génesis de algunos de los tipos de espeleotemas hallados.

En distintos puntos, a lo largo de las galerías de mina, aparecen de modo intermitente espeleotemas de oxi-hidróxidos de hierro (goethita, hematita, limonita) en forma de coladas rojizas y anaranjadas, mayoritariamente. En menor proporción hay también algunas otras ocurrencias de espeleotemas de carbonatos (calcita, ankerita), ópalo-CT, sulfuros (calcopirita, marcasita y azufre nativo) (Ver Figuras 8 á 14), minerales estos identificados por sus propiedades físicas y DRX. Estos tipos de espeleotemas han sido encontradas también en otras minas de hierro de la región NW de Navarra (Galán, 2003; Galán & Nieto, 2016; Galán et al, 2014, 2016). Generalmente forman pequeñas estalactitas, recubrimientos y coladas de poco espesor.

Las espeleotemas azules se encuentran en un sector localizado tras bajar una sima, en la zona profunda del tercer nivel, y algo por encima de un nivel completamente inundado en la cota -50 m. Estas espeleotemas se encuentran al lado de otras coladas de colores crema, amarillento y rojizo, y también de modo disperso formando pequeños recubrimientos parietales (Figuras 15 á 20). En otra pared próxima hay también espeleotemas azules junto a toda una gama, con gradaciones entre distintos colores y combinaciones de ellos. Mayoritariamente las coladas estalagmíticas azules presentan microgours y micro-relieves botroidales.

Por su inusual coloración, morfología y remarcable efecto estético de las espeleotemas azules, indagamos algo más para tratar de identificar su composición química y mineralógica. Los análisis DRX de las muestras daban compuestos amorfos (de baja cristalinidad) que no permitía discernir los minerales presentes. Por lo que recurrimos a técnicas de microscopía y espectrografía de transmisión de alta resolución sobre dos de las muestras, previamente secadas: una centrada en las espeleotemas azules, y otra tomada en la vecindad inmediata (en la misma colada estalagmítica), con similar morfología pero de color blanco (Figuras 21 y 22).

La muestra blanca mostró altos contenidos de zinc (20%), en forma de hidroxicarbonato de zinc y óxido de zinc. En las muestras azules además de carbonato de zinc como mineral mayoritario, hay una alta cantidad de cobre, y, en mucha menor proporción (inferior al 5%), otros elementos, tales como aluminio, azufre y silicio.

Las propiedades físicas de las muestras y las composiciones químicas encontradas, sugieren las siguientes composiciones mineralógicas: (1) Para las muestras blancas, hydrozincita mayoritaria, con contenidos minoritarios de zincita. (2) Para las muestras azules: una combinación nueva de smithsonita e hydrozincita, con trazas de otros elementos. (3) El color azul parece ser debido, fundamentalmente, a la presencia de trazas mayoritarias de cobre en la smithsonita e hydrozincita. Las espeleotemas azules poseen adicionalmente trazas minoritarias de otros elementos, producto de la alteración de otros minerales secundarios, tales como hemimorphita y sphalerita.

Dada esta inusual y novedosa composición, tratamos de indagar sobre la probable estructura de las espeleotemas azules. Mediante microfotografía al MEB, con electrones retrodispersados, obtuvimos imágenes de la forma de los cristales (Figura 22). La ultraestructura corresponde a agregados de ovillos (de 80 micras de diámetro individual), compuestos a su vez por una intrincada trama de filamentos (de 10 micras de longitud). Cada filamento individual tiene una micra de diámetro y formas algo curvas longitudinalmente y ahusadas (con terminaciones distales más delgadas).

Este tipo de estructura no ha sido reportada para ningún mineral conocido y, en cambio, es consistente con morfologías orgánicas presentes en distintos tipos de bacterias y archaea. Todo ello sugiere un origen biogénico, donde las fases minerales precipitarían dentro de (o en torno de) las cápsulas celulares de microorganismos.

Al considerar la ocurrencia de espeleotemas de otras coloraciones en la vecindad inmediata de las espeleotemas azules, y de tapices de microorganismos sobre o cerca de la inusual proliferación de espeleotemas en el sector donde se encuentran las espeleotemas azules, pensamos que, aunque no han sido analizadas, otras coladas de colores blanco-crema, amarillos, verdosos, anaranjados, rojizos y blancos (Figuras 15 á 20, y especialmente Figuras 18.1, 18.2 y 19.1), bien pudieran contener hydrozincita y smithsonita como elementos mayoritarios, variando su color a tenor de las distintas cantidades de impurezas y/o trazas de distintos elementos metálicos. Es probable también que las coladas más rojizas puedan incluir algo de Fe procedente de otros minerales, como goethita y ankerita.

Los datos analíticos confirman que las espeleotemas azules están compuestas de variables combinaciones de hydrozincita y smithsonita (carbonatos de zinc), pero con trazas de otros elementos, y que poseen un origen biogénico, debiendo su color a la presencia de cobre.

Al respecto cabe destacar que los datos analíticos corresponden a las muestras puntuales tomadas en la cavidad y analizadas en laboratorio. Tratar de atribuir estos datos al conjunto de espeleotemas observables en las fotografías es un ejercicio de interpretación que encierra mayor incertidumbre. De igual modo, la ultraestructura de tipo orgánico observada al MEB corresponde a la porción analizada de las muestras azules. Pero bien pueden formarse espeleotemas similares (o parte de sus componentes o combinaciones minerales) a través de procesos exclusivamente geoquímicos, o incluso por una combinación de ambos procesos.

La hydrozincita generalmente se forma de modo inorgánico como producto de alteración de la smithsonita y son conocidos ejemplos en minas de coladas de hydrozincita con bellos colores azules causadas por trazas de cobre, mientras que las trazas de hierro generan colores verde-pálidos, más inestables. Con la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} el color de las coladas cambia de verde-pálido a marrón-rojizo. En estos ejemplos el hierro es derivado de la oxidación de menas de sulfuros contenidos en la roca-caja (Hill & Forti, 1997). Las espeleotemas de smithsonita son más frecuentes en distritos mineros de plomo-zinc, y generalmente presentan superficies botroidales y colores blanco-amarillentos (hasta rojizos y marrones) existiendo ejemplos en minas de recubrimientos botroidales azules de smithsonita, formadas por la oxidación de menas de Zn primario, asociados con otros minerales de plomo supergénicos (Shopov, 1993).



Figura 12. Galería de pequeño diámetro en el tercer nivel, con espeleotemas amarillentos de sulfuros, con algo de azufre nativo, y otros recubrimientos blancos de carbonatos.



Figura 13. Pequeñas estalactitas de calcita y altas coladas de calcita y ópalo-CT.



Figura 14. Sima que atraviesa varios niveles de galerías hasta alcanzar un pozo inundado. En los rellenos detríticos del suelo hay también fragmentos de diversos minerales secundarios.



Figura 15. Sector con coladas amarillentas, ocre y rojizas, junto a recubrimientos estalagmíticos con microgours, de colores azules, compuestos fundamentalmente de hidrozinco y smithsonita.



Figura 16. Detalles del modo de ocurrencia y aspecto de las espeleotemas azules, junto a otras coladas.



Figura 17. Aspecto y diversidad de espeleotemas en uno de los sectores con mayor profusión de espeleotemas azules. El espeleólogo da la escala del tamaño de la galería y extensión de las superficies con coladas azules.



Figura 18. Diversidad de coloraciones. Junto a las espeleotemas azules hay otras, de colores amarillentos y ocre, que probablemente contienen también smithsonita e hydrozincita. Los tonos más rojizos sugieren que también puede haber combinaciones y/o sustituciones con minerales de hierro y/u otros metales.



Figura 19. Gama de colores junto a las espeleotemas azules, que sugieren variaciones y combinaciones de distintos minerales secundarios. Las muestras analizadas fueron tomadas en las coladas azules y blancas mostradas en la imagen inferior. Las espeleotemas forman recubrimientos duros y bien cristalizados (no se trata de espeleotemas blandas o porosas).



Figura 20. Otras ocurrencias de espeleotemas azules aparecen diseminadas en distintos puntos, junto a otras espeleotemas y recubrimientos (ocres y blancos) con óxidos de hierro y carbonatos.

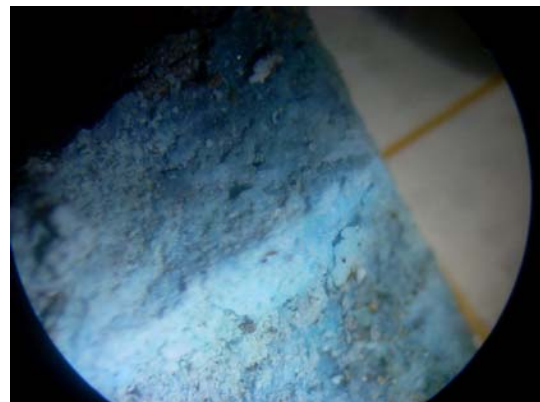
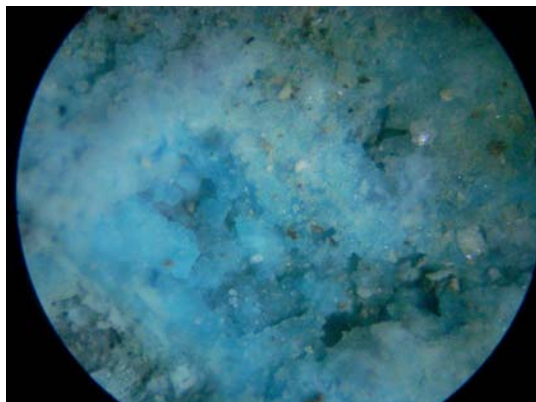
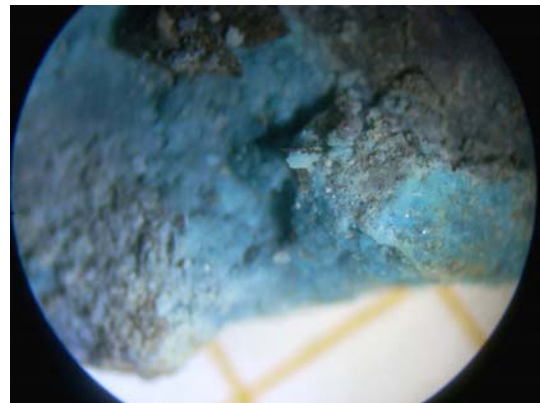
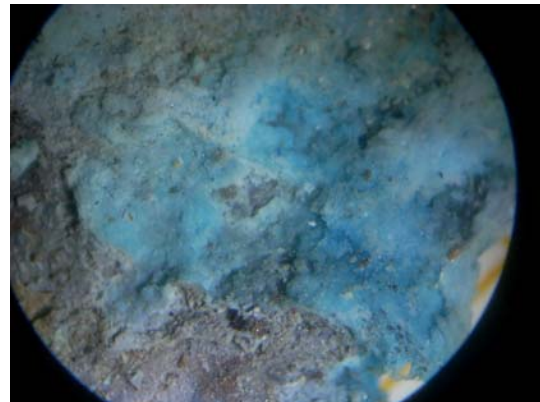
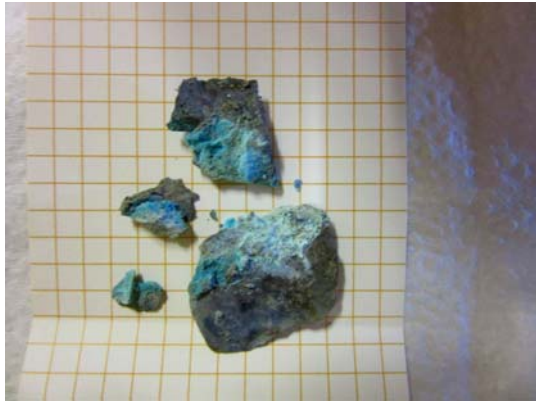


Figura 21. Detalle de muestras secas de espeleotemas azules de hydrozincita y smithsonita, vistas a distintas escalas bajo el microscopio binocular. La cuadrícula de fondo tiene 5 mm de lado. En húmedo, el color azul es algo más intenso y oscuro. Nótese la superficie en agregados botroidales.

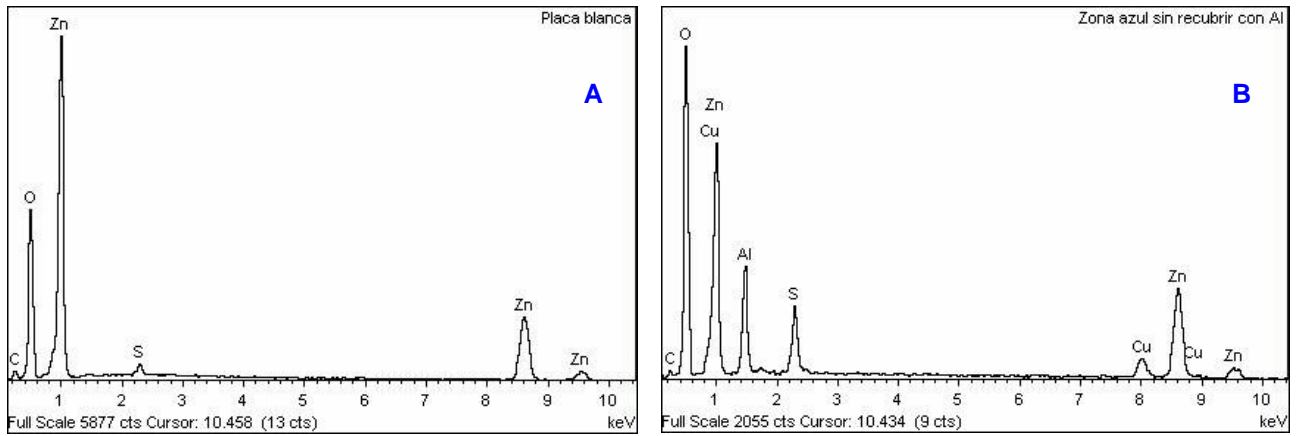


Figura 22. Espectros EDS de las muestras blancas (A) y azules (B). Fotografía al MEB (electrones retrodispersados) de la estructura de las muestras azules (C). En la imagen inferior (D) la colada donde se tomaron las muestras.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

La presencia de microorganismos, a menudo poco tenida en cuenta, es un factor que influye en la génesis de las espeleotemas azules y fases minerales asociadas encontradas en esta mina. Tal vez no generando pero sí contribuyendo a la reactividad química y precipitación de minerales secundarios como la smithsonita e hidrozincita. Téngase en cuenta que muchas bacterias producen ácidos y que subproductos de su metabolismo pueden con frecuencia cambiar el pH de las soluciones o producir compuestos quelantes y acomplejantes. En fin, una suma de posibilidades de interacción geomicrobiológica en general poco estudiada, pero a la que crecientemente se está otorgando mayor importancia (Northup & Lavoie, 2001; Northup et al, 1997).

De modo parecido, las bacterias y archaea pueden producir espeleotemas de hierro en los ambientes de cuevas y minas. La forma estable del hierro ocurre en un estado férrico hidratado. Las bacterias del hierro (*Gallionella*, *Leptothrix*, *Siderocapsa*) pueden ayudar en la precipitación de minerales con óxidos de hierro al oxidar el ión ferroso entrante a ión férrico. Cuando ocurre la oxidación de la pirita, por ejemplo, las soluciones ácidas retienen primero el hierro en solución; luego, cuando estas soluciones son neutralizadas al percolar hacia la cavidad, el hierro precipita. La limonita y la goethita habitualmente son transportadas en suspensión, en estado coloidal o en partículas de grano muy fino, y al alcanzar la atmósfera de la cavidad precipitan para formar estalactitas, coladas y recubrimientos estalagmíticos (Hill & Forti, 1997).

La smithsonita ($ZnCO_3$) es un carbonato de zinc que cristaliza en el sistema romboédrico. Pertenece al grupo de los carbonatos, formando una solución sólida con la siderita, sustituyendo gradualmente el zinc por hierro. Raramente aparece bien cristalizado y normalmente aparece como agregados con morfologías botroidales y estalactíticas. Presenta variedades, de muy diversos colores, en los que el átomo de zinc está sustituido parcialmente por otros metales, tales como cobre y cobalto. Es frecuente en las zonas de oxidación de los depósitos mineros de zinc y puede formarse como producto de oxidación directa de la blenda (sulfuro de zinc) o por la alteración de los sulfuros a sulfatos de zinc que reaccionan con las rocas carbonatadas. Su ocurrencia como espeleotemas en minas o minas-cueva es variada y forma depósitos con superficies botroidales, generalmente de colores claros (blancos y amarillentos), siendo muy raros los ejemplos de colores azules.

La hidrozincita ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$) es un hidroxicarbonato de zinc que cristaliza en el sistema monoclinico, aunque rara vez forma cristales y por lo general se lo encuentra en masas terrosas y costras de formación secundaria en las zonas de oxidación de mineralizaciones de zinc, apareciendo con frecuencia asociado a la smithsonita. De colores variables (blanco, amarillento, ocre y azulado), su ocurrencia como espeleotemas es también rara y asociada a depósitos mineros de plomo-zinc. Forti (1985) ha reportado la ocurrencia de espeleotemas de hidrozincita con trazas de cobre de bellos colores azules, de hábito similar a las de este trabajo, en pequeñas oquedades dentro de una mina, en Cerdeña (Italia). Por su parte Podda et al (2000) han encontrado tapetes blancos de hidrozincita coprecipitados con metales pesados en aguas residuales de minas abandonadas, cuya formación está causada por microorganismos (bacterias filamentosas *Scytonema* sp. y microalgas *Chlorella* sp., en este caso, también en Cerdeña, Italia). Las fases minerales han precipitado en torno a las estructuras biológicas, formando una red de túbulos microscópicos, que conforman costras de hidrozincita sobre las fundas de las bacterias filamentosas. Su morfología es no obstante muy diferente a la reportada para las espeleotemas azules de este trabajo.

En todo caso, existen evidencias para soportar el origen biogénico de estas y parecidas ocurrencias en espeleotemas halladas en ambientes de mina y cuevas-minas. Probablemente estos procesos son más comunes de lo que se cree, sólo que han sido muy poco estudiados. Cabe destacar que en la zona oscura con espeleotemas azules de la mina de Ollín hay ocurrencias de distintos tipos de recubrimientos orgánicos, en forma de tapices bacteriales, y, en zona de penumbra, de tapices de algas verdes. Las aguas de infiltración que percolan a través de la roca-caja también atraviesan suelos y tapices orgánicos, aportando una compleja trama de interacciones y reactividad química en las soluciones que luego precipitan formando las espeleotemas.

El medio subterráneo comprende cuevas y sistemas de vacíos en distintas litologías. Las minas y otras cavidades artificiales pueden estar en comunicación con mesocavernas y vacíos menores (Juberthie, 1983; Galán, 2003). Una vez cesada la actividad extractiva, el paso del tiempo y la infiltración de las aguas van retrabajando y remodelando los espacios subterráneos. Las galerías de mina abandonadas comparten así con las cuevas naturales un conjunto de características: oscuridad total, alta humedad relativa, circulaciones hídricas, etc. Y en ellas pueden formarse espeleotemas y rellenos sedimentarios, comparables a los que ocurren en cuevas naturales. La actividad metabólica de los microorganismos puede dar lugar a procesos de meteorización de la roca y formación de nuevos minerales secundarios (Northup et al, 1997). Las espeleotemas en minas son no obstante mucho menos frecuentes y mucho más pequeñas que las espeleotemas en cuevas naturales. Hecho debido principalmente a que han dispuesto de escaso tiempo para formarse (sólo algunas decenas a cientos de años), mientras que las espeleotemas en cuevas presentan un período de crecimiento mucho mayor (hasta de cientos de miles de años) (Urbani, 1996; Hill & Forti, 1997). A su vez, las espeleotemas en minas suelen ser mucho más variadas mineralógicamente que las halladas en cuevas, debido a las diferentes clases de rocas y componentes químicos involucrados en su génesis.

Nuestra principal conclusión es que estos ambientes hipógeos, de antiguas minas, pueden contener ejemplos geobiológicos de gran interés científico, que abren un amplio campo para nuevas investigaciones. La ocurrencia en la mina de Ollín de espeleotemas azules de hidrozincita y smithsonita, de origen biogénico e inusual ultraestructura, constituye un reporte novedoso para la mineralogía de espeleotemas a nivel global.

AGRADECIMIENTOS

A los miembros del Departamento de Espeleología de la S.C. Aranzadi, Marian Nieto, David Arrieta, Juliane Forstner, José M. Rivas y Laura Núñez, por su valiosa ayuda en la prospección de las cavidades. A Carolina Vera Martín, del Centro de Caracterización superficial, Biomateriales y Nanotecnología, de Tecnalia, por su colaboración y ayuda en el trabajo analítico de estas y otras muestras de espeleotemas. A dos revisores anónimos de la Soc. Venezolana de Espeleología (SVE) y S.C. Aranzadi (SCA) por sus recomendaciones y útiles sugerencias.

BIBLIOGRAFIA

- Campos, J. 1979. Estudio geológico del Pirineo vasco al W del río Bidasoa. *Munibe*, S.C.Aranzadi, 31(1-2): 3-139.
- Forti, P. 1985. Alcuni nuovi minerali carsici dell'Iglesiente. *Not. Mineral. Paleontol. Riccione*, 43: 3-10.
- Galán, C. 2003. Fauna cavernícola, hidrogeología y mineralogía de espeleotemas en una mina-cueva de Leiza, Navarra. Dpto. Obras Públicas Gob. Navarra, Servicio de Proyectos y Obras Hidráulicas, Pamplona, 26 pp + Pág. Web S.C.Aranzadi, 26 pp.
- Galán, C.; J. Rivas & M. Nieto. 2014. Minas y cuevas de Elama (Artikutza): Hidrogeología, fauna y evolución. *Publ. Dpto. Espeleol. S.C. Aranzadi*. Web aranzadi-sciences.org, Archivo PDF, 62 pp.
- Galán, C. & M. Nieto. 2016. Nuevo hallazgo de espeleotemas de chrysocolla, malaquita y goethita-limonita en una antigua mina en pizarras Paleozoicas, en la cuenca del río Leizarán. *Publ.Dpto.Espeleol. SCAranzadi*. Web aranzadi-sciences.org, Archivo PDF, 27 pp.
- Galán, C.; M. Nieto; I. Herraiz & A. Miner. 2016. Nuevos datos sobre antiguas minas de hierro en pizarras Paleozoicas: Merku 2 (cuenca del río Leizarán). *Publ. Dpto. Espeleol. S.C. Aranzadi*. Web aranzadi-sciences.org, Archivo PDF, 38 pp.
- Gascoyne M. 1977. Trace element geochemistry of speleothems. *Proceedings of the 7th Intern. Speleol. Congress*, Sheffield, England, 205-207.
- Hill, C.A. & Forti, P. 1997. *Cave minerals of the world*. 2nd ed. Huntsville, Ala., National Speleological Society, 463 p.
- James J.M. 1997. Minor, trace and ultra-trace constituents of speleothems. In: Hill & Forti, eds. *Cave minerals of the world*. National Speleological Society, 236-237.
- Juberthie, C. 1983. Le Milieu souterrain: étendue et composition. *Mémoires de Biospéologie*, Tome X : 17-66. *Biogéographie de la faune souterraine. Colloque de la Société de Biospéologie*, Béziers, 1982. *Communications Libres*.
- Northup, D. E. & K. H. Lavoie. 2001. Geomicrobiology of caves: a review. *Geomicrobiology Journal*, 18(3): 199-222.
- Northup, D. E.; Reysenbach, A. L. & N. R. Pace. 1997. Microorganisms and speleothems. In: Hill & Forti, eds., *Cave Minerals of the World*, 2nd ed, National Speleological Society, Huntsville, p. 261-266.
- Podda, F.; P. Zuddas; A. Minacci; M. Pepi & F. Baldi. 2000. Heavy metal coprecipitation with Hydrozincite $[Zn_5(CO_3)_2(OH)_6]$ from mine waters caused by photosynthetic microorganisms. *Applied and Environmental Microbiology*, 66 (11): 5092-5098.
- Shopov, Y. Y. 1993. Genetic classification of cave minerals. *Proc. 10th Int. Congr. Speleol.*, Beijing, pp: 101-105.
- Trapote Redondo, M.; C. Marchán; J. Gómez de las Heras; M.T. López; J.C. Arranza; B. Martínez; J. Locutura; J. Rubio; E. Alberruche & C. Avilés. 2010. *Minería en Navarra*. D.G. Industria y Comercio; IGME Dir. Recursos Minerales y Geoambiente & EUI Técnica Minera y OP (UPV) Colaboración. Navarra, 211 p.
- Urbani, F. 1996. Venezuelan cave minerals: a review. *Bol. Soc. Venezol. Espeleol.*, 30: 1-10.
- White W.B. 1997. Color of speleothems. In: Hill & Forti, eds. *Cave minerals of the world*. National Speleological Society, ed., 239-244.