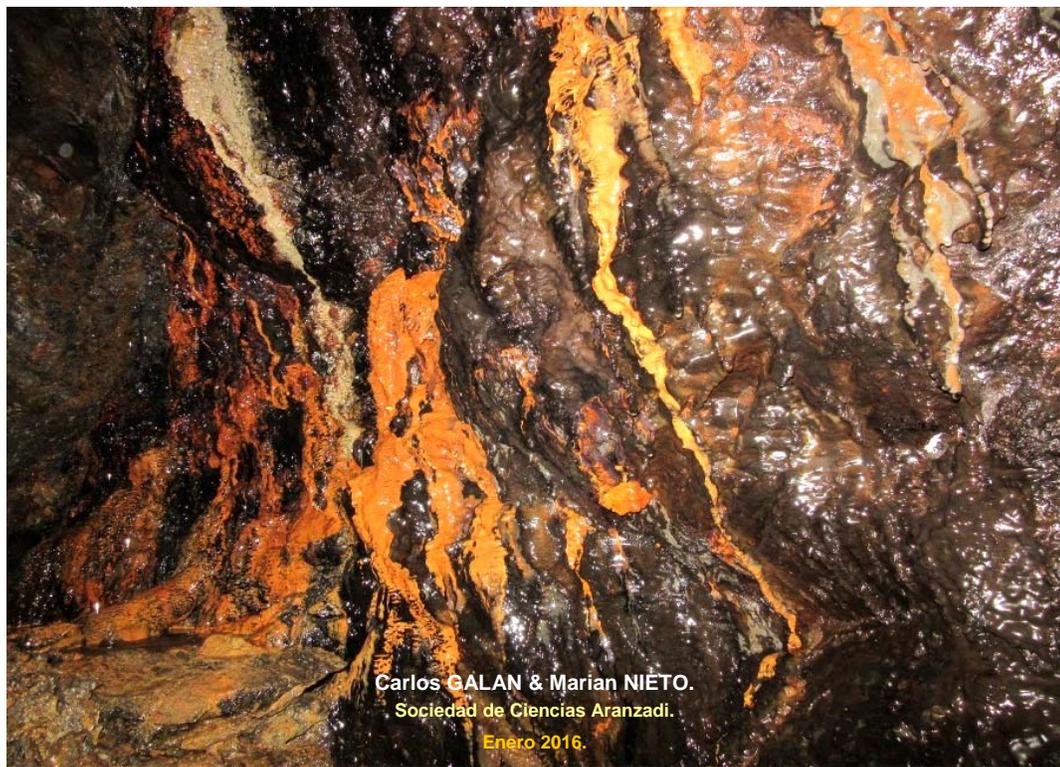


**NUEVO HALLAZGO DE ESPELEOTEMAS DE CHRYSOCOLLA, MALAQUITA Y GOETHITA-LIMONITA EN
UNA ANTIGUA MINA EN PIZARRAS PALEOZOICAS, EN LA CUENCA DEL RÍO LEIZARÁN.**

New discovery of chrysocolla, malachite and goethite-limonite speleothems in an old mine in Palaeozoic shales, in the basin of river Leizarán.



Carlos GALAN & Marian NIETO.
Sociedad de Ciencias Aranzadi.
Enero 2016.

NUEVO HALLAZGO DE ESPELEOTEMAS DE CHRYSOCOLLA, MALAQUITA Y GOETHITA-LIMONITA EN UNA ANTIGUA MINA EN PIZARRAS PALEOZOICAS, EN LA CUENCA DEL RÍO LEIZARÁN.

New discovery of chrysocolla, malachite and goethite-limonite speleothems in an old mine in Palaeozoic shales, in the basin of river Leizarán.

Carlos GALAN & Marian NIETO

Laboratorio de Bioespeleología. Sociedad de Ciencias Aranzadi.

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

E-mail: cegalham@yahoo.es

Enero 2016.

RESUMEN

Se describen espeleotemas de chrysocolla, malaquita, goethita, y otros minerales secundarios, hallados en una antigua mina en el monte Urepel, cuenca del río Leizarán (Norte de Navarra, límite con Gipuzkoa). La mina se desarrolla en una unidad geológica de esquistos, pizarras y grauvacas de edad Carbonífero (Paleozoico).

La cavidad artificial ha sido ampliada por procesos naturales de erosión y colapso, constituyendo actualmente la surgencia de un pequeño río subterráneo que captura las filtraciones locales. La cavidad posee una gran diversidad de espeleotemas, llamativas por sus contrastantes colores. Entre ellas destacan coladas y recubrimientos de color turquesa de chrysocolla, así como atractivas estalactitas y coladas rojas, anaranjadas y negras de oxi-hidróxidos de hierro, y raras combinaciones blancas y amarillas de sulfuros y sulfatos. Las espeleotemas de chrysocolla (un silicato complejo de cobre y aluminio hidratado) son extraordinariamente raras a nivel mundial, constituyendo este el segundo reporte para cavidades de la región Vasco-Navarra, y previamente sólo conocidas en cuevas naturales de un único reporte de una cavidad en Kirguistán.

El trabajo describe la cavidad y sus espeleotemas, ilustrando sus principales rasgos con fotografías a color, y aportando otros detalles de interés biológico, hidrogeológico y sobre su probable génesis y evolución.

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

ABSTRACT

It is described speleothems of chrysocolla, malachite, goethite, and other secondary minerals found in an old mine on Mount Urepel, Leizarán river basin (north of Navarre, on the border with Gipuzkoa). The mine is developed in a geologic unit of schists, slates and greywacke of Carboniferous age (Palaeozoic).

The artificial cavity has been enlarged by natural erosion and collapse process, now constituting the upwelling of a subterranean river that captures small local leaks. The cavity has a great diversity of speleothems, striking by its contrasting colours. These include flowstones and coatings turquoise of chrysocolla and attractive stalactites and flowstones red, orange and black of oxy-hydroxides of iron and rare white and yellow combinations of sulphides and sulphates. The speleothems of chrysocolla (a complex hydrated copper and aluminium silicate) are extremely rare worldwide, constituting the second report for the cavities of the Vasco-Navarra region, previously known only in natural caves of a single report of a cavity in Kyrgyzstan.

The paper describes the cavity and its speleothems, illustrating its main features with color photographs and providing further details of biological and hydrogeological interest and over their likely genesis and evolution.

Keywords: Physical Speleology, Geology, Mineralogy of speleothems, Chrysocolla, Microbiology.

INTRODUCCION

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, 1993). 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 con las cuevas naturales un conjunto de características: oscuridad total, alta humedad relativa, circulaciones hídricas, etc.

En ellas pueden formarse espeleotemas y rellenos sedimentarios, comparables a los que ocurren en cuevas naturales. También presentan cierto contenido en materia orgánica, constituyendo un hábitat de reciente creación, susceptible de ser colonizado y poblado por microorganismos y animales cavernícolas. La actividad metabólica de los microorganismos (principalmente bacterias) puede dar lugar a procesos de meteorización de la roca y formación de nuevos minerales secundarios o espeleotemas (Northup & Lavoie, 2001; Northup et al, 1997). A medida que se incrementa la infiltración, se amplían las fisuras de la roca y se produce la captura y formación de sistemas de drenaje subterráneo, que desaguan hacia las galerías de mina. De este modo se crea un sistema hipógeo en roca inicialmente compacta, que, aunque en su origen es artificial, progresivamente va adquiriendo características que lo asemejan a cavidades naturales, en variable grado. Una suma de rasgos que resultan en consecuencia de interés para la Espeleología científica.

Ha sido objeto de controversia en qué medida las minas (u otras cavidades artificiales) puedan ser consideradas o presentar rasgos naturales. Para algunos autores los depósitos de minerales secundarios en cavidades artificiales no constituyen verdaderas espeleotemas. Hill & Forti (1997) señalan que las formaciones secundarias en cavidades artificiales son mucho menos frecuentes y mucho más pequeñas que las espeleotemas presentes 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 naturales presentan un período de crecimiento mucho mayor (hasta de cientos de miles de años). No obstante, en algunos casos, estas formaciones en cavidades artificiales pueden crecer lo suficiente para enmascarar completamente la forma de las paredes y bóvedas (Hill & Forti, 1997). Otros autores prefieren referirse a minerales secundarios en cavidades artificiales (Urbani, 1996). No obstante, los autores citados utilizan en sus descripciones las tipologías morfológicas de estalactita, estalagmita, colada, gours, etc. (teniendo en cuenta en todos los casos que se trata de depósitos de minerales secundarios, formados en el interior de las cavidades). Por lo que el uso del término "espeleotemas" puede ser una simple cuestión de preferencia de léxico.

Las espeleotemas en cavidades artificiales pueden ser mucho más variadas mineralógicamente que las halladas en cuevas naturales, debido a las diferentes clases de rocas y componentes químicos involucrados en su génesis. En galerías de minas se pueden formar fácilmente espeleotemas con minerales que raramente ocurren en cuevas naturales (p.ej.: smithsonita, hidrocincita, melanterita) o incluso minerales que son extraordinariamente raros a nivel mundial (p.ej.: gaspeita, copiapita, etc.). Esta es una importante diferencia a considerar. Al respecto conviene decir que el estudio de tales minerales puede ayudar a la comprensión de los modos de formación de otras espeleotemas en cuevas, las cuales se forman en ambientes subterráneos análogos.

La mina que describiremos en este trabajo llamó nuestra atención por contener un río subterráneo surgente y una considerable diversidad de espeleotemas, de colores contrastantes, en combinaciones de gran belleza estética (Figuras 1 a 8). Entre ellos destaca de modo especial la ocurrencia de espeleotemas de chrysocolla, un raro silicato de color turquesa. Aunque el mineral en sí es conocido por formarse como producto de alteración de otros minerales de cobre (azurita, malaquita), su presencia como espeleotemas en cavidades resulta excepcional. De cuevas naturales sólo existe un único reporte en el mundo, de Tyuya-Muyun Cave, en Kirgistán (Smolianinova, 1970; Shopov, 1993). El mineral aparece en distintos puntos de la cueva, pero sólo en pequeñas cantidades, junto con malaquita, sobre la superficie de barita marrón, en lutitas, y sobre arcilla gris (Hill & Forti, 1997). Forma costras de hasta 4 mm de espesor, de color turquesa o verde pálido, y frecuentemente está recubierto con una delgada capa de cuarzo. La chrysocolla deriva de la alteración de minerales de cobre. Nosotros reportamos la ocurrencia de espeleotemas de chrysocolla en Mina Erankio (Leiza, Navarra), en una mina-cueva de hierro ampliada por procesos erosivos naturales (Galán, 2003). Es posible que ocurra también en otras minas de hierro, o de cobre, pero no encontramos otros reportes como espeleotemas en la bibliografía geológica revisada. El presente hallazgo de chrysocolla constituye por consiguiente el segundo reporte para la región vasco-navarra y, posiblemente el tercer ejemplo descrito a nivel global. Lo que ha motivado la presente nota.

MATERIAL Y METODOS

Nuestras prospecciones en minas de la región del Leizarán han tenido por finalidad principal la búsqueda de fauna cavernícola, especialmente quirópteros y fauna troglobia. Con algunos interesantes hallazgos en las minas de Tolarea, Erankio y otras cavidades menores (Galán, 1970, 1993, 2003, 2006, 2007), tanto en el valle del Leizarán como en la cresta que se extiende entre los montes Adarra, Mandoegui y Urepel, sobre ambas vertientes. En este caso, la mina fue hallada durante una salida de prospección en el monte Urepel.

En la exploración de la cavidad se emplearon las técnicas usuales en espeleología. La mina fue topografiada con instrumental de precisión Suunto. El plano de la mina fue dibujado en programa Freehand. Los datos descriptivos han sido completados con fotografía digital (con cámaras Nikon y Canon de hasta 16 megapíxeles de resolución), a fin de ilustrar las principales características de la cavidad y sus espeleotemas. Fueron tomadas varias muestras de la roca-caja y de espeleotemas, las cuales fueron objeto de observación microscópica, caracterización de propiedades físicas, análisis químico cuantitativo y análisis mineralógico por difracción de rayos-X (DRX). La información bibliográfica disponible ha sido contrastada con observaciones y datos de campo. Fueron consultadas también algunas referencias históricas sobre minas y ferrerías en la región. El trabajo representa un estudio de geoespeleología, hidrogeología, y mineralogía de las espeleotemas halladas.



Figura 01. Espeleotemas de goethita y hematita (arriba) y de goethita-limonita (debajo).



Figura 02. Espeleotemas de limonita y goethita, con pequeñas banderas dentadas de calcita en la imagen superior.



Figura 03. Espeleotemas de hematita y goethita (arriba) y zona del sifón inicial, con algunas espeleotemas blancas de calcita entre otras de goethita y limonita (debajo).



Figura 04. Boca de la cavidad y río subterráneo surgente. Tapices de algas verdes y musgos en la zona de entrada.



Figura 05. Primer tramo de la galería del río, con espeleotemas blancas y amarillentas de yeso y sulfuros, junto a otras negras de goethita, y aguas teñidas de rojo al removerse el sedimento arcilloso del fondo.



Figura 06. Espeleotemas turquesa de chrysocolla, junto a otras blancas de yeso, y rojizas de goethita y limonita. Los colores cambian ligeramente a tenor de la intensidad de la iluminación del flash.



Figura 07. Contrastantes colores de las aguas del río y espeleotemas en la zona de la cascada de 2 m.



Figura 08. Ampliaciones laterales con rellenos detríticos. Entre y sobre estos hay recubrimientos de espeleotemas de yeso, sulfuros, ankerita, calcopirita, marcasita, calcita combinada con ópalo CT, y goethita-limonita.

RESULTADOS

CONTEXTO GEOLÓGICO Y MINERO

Los terrenos aflorantes son parte de la serie Paleozoica del macizo de Cinco Villas - La Rhune y han sido detalladamente descritos por Campos (1979). La sucesión de esquistos Paleozoicos es eminentemente detrítica, y alterna de forma irregular esquistos, pizarras y grauwacas de edad Carbonífero (Paleozoico), 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 (Campos, 1979) y son frecuentes en ellas mineralizaciones de tipo filoniano, con importantes contenidos en hierro y óxidos metálicos. La asociación litológica observada en la mina de Merku, que describimos en este trabajo, corresponde a pizarras ferruginosas y limosas carbonáceas, de colores grises a negros, con venas de cuarzo y abundancia de micas. La mina en sí se desarrolla siguiendo un filón entre las pizarras, con alto contenido en minerales de hierro: siderita (FeCO_3), pirita (FeS_2), calcopirita (CuFeS_2) y óxidos de hierro (hematita y limonita).

Las referencias históricas sobre las minas de esta región indican que la actividad minera se centró en la extracción de mineral de hierro en filones polimetálicos (con ganga de siderita) y también de cierta cantidad de cobre (pirita cobriza o calcopirita) (Trapote Redondo et al, 2010). En general, en el valle del Leizarán existe un gran número de mineralizaciones filonianas, algunas de ellas polimetálicas, las cuales fueron explotadas desde antiguo (desde antes del siglo 19) para la obtención de los minerales oxidados de hierro localizados en la parte superior de los filones. De las numerosas minas de hierro que se explotaron en la época de esplendor de las ferrerías (hasta el siglo 18), varias volvieron a ser explotadas a mediados y finales del 19, coincidiendo con el nuevo impulso de la minería. Las minas navarras más conocidas de esta región fueron las de Udegi, Urremeatzeta, Frankio o Frankio, Ormakio y Tolarea, todas ellas en el término de Leiza. Otras, aunque localizadas en Guipúzcoa, estaban próximas a Navarra, por lo que es probable que los filones tuvieran continuidad en ambas zonas.

De entre las minas citadas, las más cercanas a Mina Merku son las minas de Urremeatzeta. La mina principal de Urremeatzeta (Mina Regina) se localiza en el distrito de Leiza (coto de Urumeatzeta), a 1 km escaso de la de Merku, pero en el fondo del valle (cota 625 m snm) del cual la regata de Merku es un afluente, en su cabecera de cuenca. Las referencias indican que en Mina Regina se explotaron mineralizaciones de hierro desde finales de 1800 hasta 1907, existiendo un plano de 1898 en el catastro minero. Los filones eran polimetálicos, mayoritariamente de siderita, pero también fue explotado el cobre como subproducto. Mina Regina tuvo producción de piritas cobrizas (calcopirita); el mineral tenía una ley de 10% de Cu; tras unos años de interrupciones e inactividad por accidentes y/o dedicados a la prospección del yacimiento (y a intentos abortados de nueva explotación) en 1907 se recuperaron las escombreras, con un resultado de 60 toneladas de mineral de cobre (Trapote Redondo et al, 2010). A tenor de los minerales y espeleotemas encontrados en Mina Merku, suponemos que ésta fue objeto de una explotación similar. Tratándose en consecuencia de una mina (de hierro y cobre) abandonada hace algo más de 100 años. En ese lapso de tiempo, las filtraciones del entorno local, en el flanco Sur del monte Urepel, fueron drenando hacia la galería de mina, retrabajando sus contornos por erosión y colapso, e inundando tramos de la misma. De este modo se organiza un pequeño río subterráneo que emerge por su boca de acceso. De igual forma se fueron recubriendo sus paredes y bóvedas con una gran profusión de espeleotemas, de débil espesor. Procesos estos que siguen activos en la actualidad.

DESCRIPCIÓN DE LA CAVIDAD

La Mina Merku se localiza en el flanco Sur del monte Urepel (1.058 m snm de altitud), en la cabecera hidrográfica de Merkuko erreka, afluente de Urremeatzetako erreka, en la cuenca del río Leizarán, en término de Leiza (Navarra). La mina se localiza a una altitud de 845 m snm, en coordenadas UTM (ETRS-89, SITNA): N 4.775.700; E 589.056.

Este punto está situado a 630 m de distancia en planta, al Sur de la cumbre de Urepel; a 450 m de la muga Gipuzkoa-Navarra, y a 260 m de la divisoria de aguas de las cuencas Leizarán-Urumea. La mina es una cavidad surgente y por su boca emerge un pequeño caudal de agua aún en épocas de estiaje. La topografía de la cavidad se presenta en la Figura 9.

La cavidad consta de una galería única de 34 m de desarrollo y +2 m de desnivel, con sección media de 2-4 m de diámetro, y con algunas ampliaciones generadas por excavación del río, derrumbe y remoción de los materiales desprendidos. Tras un primer tramo amplio y con orilla, de 12 m, sigue otro inundado con 60 cm de agua y otros 12 m de longitud hasta el pié de una cascada formada sobre una colada estalagmítica de goethita que recubre sedimentos detríticos. Estos sirven de represa para el siguiente tramo, donde la cavidad dobla en ángulo pronunciado hacia el W y sigue por la orilla de una ampliación por derrumbe hasta una poza profunda que constituye el sifón inicial. El río recibe otros aportes por filtraciones en forma de fuertes goteos. La presencia de restos de tuberías sugiere que la cavidad continuaba en su fondo, ahora inundado, y que el agua era extraída por bombeo.

Las aguas del río tienen en el fondo de su cauce recubrimientos de varios cm de espesor de sedimentos de arcillas rojas, que, disturbadas al pasar, tiñen de rojo las aguas. En distintos puntos los sedimentos son más oscuros y al ser removidos desprenden gases, probablemente sulfuro de hidrógeno, de olor apreciable, pero en general la atmósfera de la galería está bien ventilada.

El trazado de la galería sigue un azimut N para luego doblar en dirección NW. En la poza final la bóveda baja hasta tocar el agua y su profundidad supera los 2 m, pudiendo deberse no tanto a un efecto de represa por el dique de la cascada, sino a una profundización de la galería hacia niveles inferiores de excavación, ahora totalmente inundados. Nosotros nos inclinamos por esta segunda hipótesis y suponemos que la mina debió tener una galería de explotación más extensa, que seguiría el filón a mayor profundidad, y de la que actualmente sólo resulta accesible (sin buceo) el sector descrito.

El buzamiento de los estratos de las pizarras en la mina es de 25° SE. Las paredes y bóvedas son compactas, pero en las dos ampliaciones existentes la roca se presenta fracturada y disgregable, con el suelo ocupado por conos de deyección de pequeños bloques y clastos angulosos. En casi toda la cavidad existen recubrimientos de espeleotemas, que alcanzan su mayor profusión en la zona de la colada estalagmítica por la que fluye el río en cascada y en la zona interna a partir de este punto.

DESCRIPCIÓN DE ESPELEOTEMAS

Las espeleotemas predominantes son de goethita, limonita y hematita, de contrastantes colores negro brillante, anaranjado y rojo intenso. En la zona profunda hay también recubrimientos menos extensos de espeleotemas de chrysocolla, malaquita y calcita, de colores respectivamente turquesa, verde y blanco. En distintos puntos, pero sobretodo en la zona oscura próxima a la entrada, son frecuentes recubrimientos blancos y amarillos de eflorescencias de pequeñas agujas de yeso y de calcopirita, recubriendo las paredes y sobre rellenos detríticos del suelo. En estos rellenos también ocurren espeleotemas de marcasita y ankerita, de colores amarillo a marrón. Sus principales rasgos y modos de ocurrencia son descritos a continuación (Figuras 10 a 20).

Entre los óxidos e hidróxidos de hierro, la goethita es el mineral secundario predominante en las espeleotemas. Su fórmula química es: $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$. Oxi-hidróxido de hierro (III). Cristaliza en el sistema ortorrómbico pero su morfología puede ser muy variada. Contiene 63% de hierro y puede tener algo de manganeso (hasta un 5%). Su color es negro a ocre, pero puede variar hasta rojizo o amarillento. Su raya es pardo-amarillenta. En la cavidad forma coladas estalagmíticas y pequeñas estalactitas (de hasta 10 cm) de color negro, con brillo metálico a menudo con irisaciones. Seguramente está presente en la composición de otras espeleotemas compuestas, rojas y anaranjadas, asociada a hematita y limonita.

La limonita no es un verdadero mineral, sino una mezcla de óxidos e hidróxidos de hierro, de fórmula general $\text{FeO}(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$. Carece de cristales visibles y tiene colores pardo-amarillos y anaranjados. Su raya es pardo-amarilla. La limonita normalmente está compuesta de goethita, pero puede consistir también en proporciones variables de goethita, hematita, magnetita, lepidocrocita, etc. En la mina forma coladas y recubrimientos estalagmíticos de colores anaranjados, amarillentos y ocre, de consistencia blanda. Se origina por descomposición de minerales de hierro, especialmente pirita.

La hematita es óxido férrico (Fe_2O_3). Forma espeleotemas rojizas, principalmente en forma de estalactitas y coladas. Tiene un color que varía desde rojizo a pardo y negro, y un color de raya roja, que mancha la piel al tocarla. Con frecuencia contiene trazas de manganeso, aluminio y titanio. La hematita parda es una mezcla de hematita y arcilla, diversamente hidratada.

Entre los silicatos, la ocurrencia más llamativa es la de espeleotemas de color turquesa de chrysocolla. En la cavidad se encuentra en la zona profunda, en recubrimientos estalagmíticos con microgours y costras verde-azuladas de espesor milimétrico, de un bello y llamativo color turquesa. La chrysocolla es un silicato de cobre y aluminio hidratado que cristaliza en el sistema ortorrómbico. Es una especie mineralógica formada como producto de alteración de otros minerales de cobre (azurita, malaquita), de un notable efecto estético. Su fórmula química es: $(\text{Cu}^{2+}, \text{Al})_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Al estar en zona oscura, su color varía a tenor de la intensidad de luz utilizada. Las muestras colectadas, a la luz del día, muestran una coloración turquesa, pero en la cavidad varían entre tonos turquesa, azul-claro y verde. Su génesis se debe a la alteración de otros minerales de cobre (principalmente calcopirita, pero posiblemente también malaquita) contenidos en la roca-caja. Como ha sido dicho, la ocurrencia de este mineral en forma de espeleotemas (en el interior de cavidades) resulta excepcional, a nivel global.

Al lado de las espeleotemas de chrysocolla se encuentran también finos recubrimientos cristalinos de color verde claro, en los que se ha identificado la presencia de malaquita. La malaquita es un dihidróxido de carbonato de cobre (II), de fórmula química: $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$. El cobre, como en caso anterior, debe proceder de la calcopirita incluida en la roca-caja. Su efecto estético es igualmente muy llamativo.

La calcita (carbonato de calcio, CaCO_3) ha sido detectada en una muestra tomada en el fondo de la cavidad, en pequeñas estalactitas blancas en forma de banderas de bordes dentados. Otros recubrimientos cristalinos blanco-brillantes probablemente pueden contener también calcita, aunque la inmensa mayoría de los recubrimientos blancos presentes en la mina son de yeso y no de calcita, siendo esta rara en la cavidad. Hay también algunas eflorescencias blancas sobre paredes y bloques del suelo que parecen corresponder a una combinación de calcita con ópalo CT. El carbonato de calcio debe proceder de cierto porcentaje de calcio-siderita ($(\text{Fe}, \text{Ca})\text{CO}_3$), del propio filón de siderita o bien de nivelitos de caliza incluidos en los esquistos suprayacentes.

Figura 9. Plano de la cavidad.

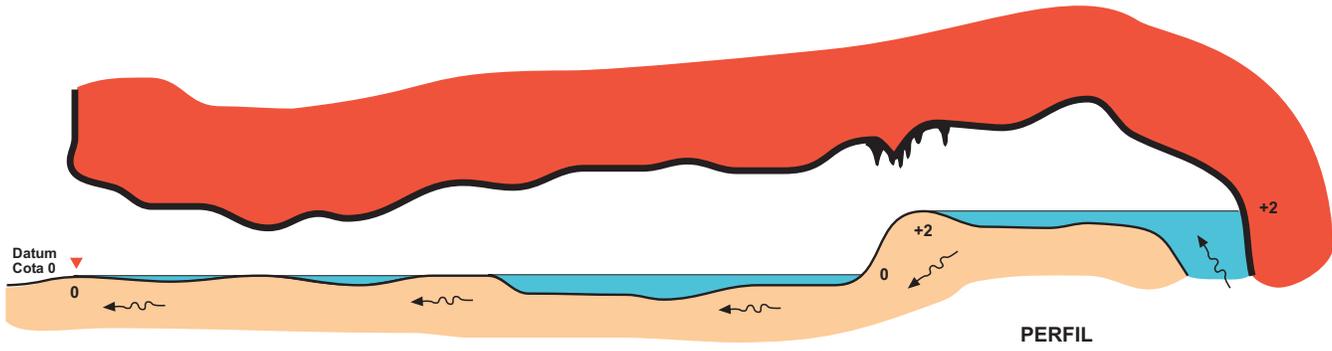
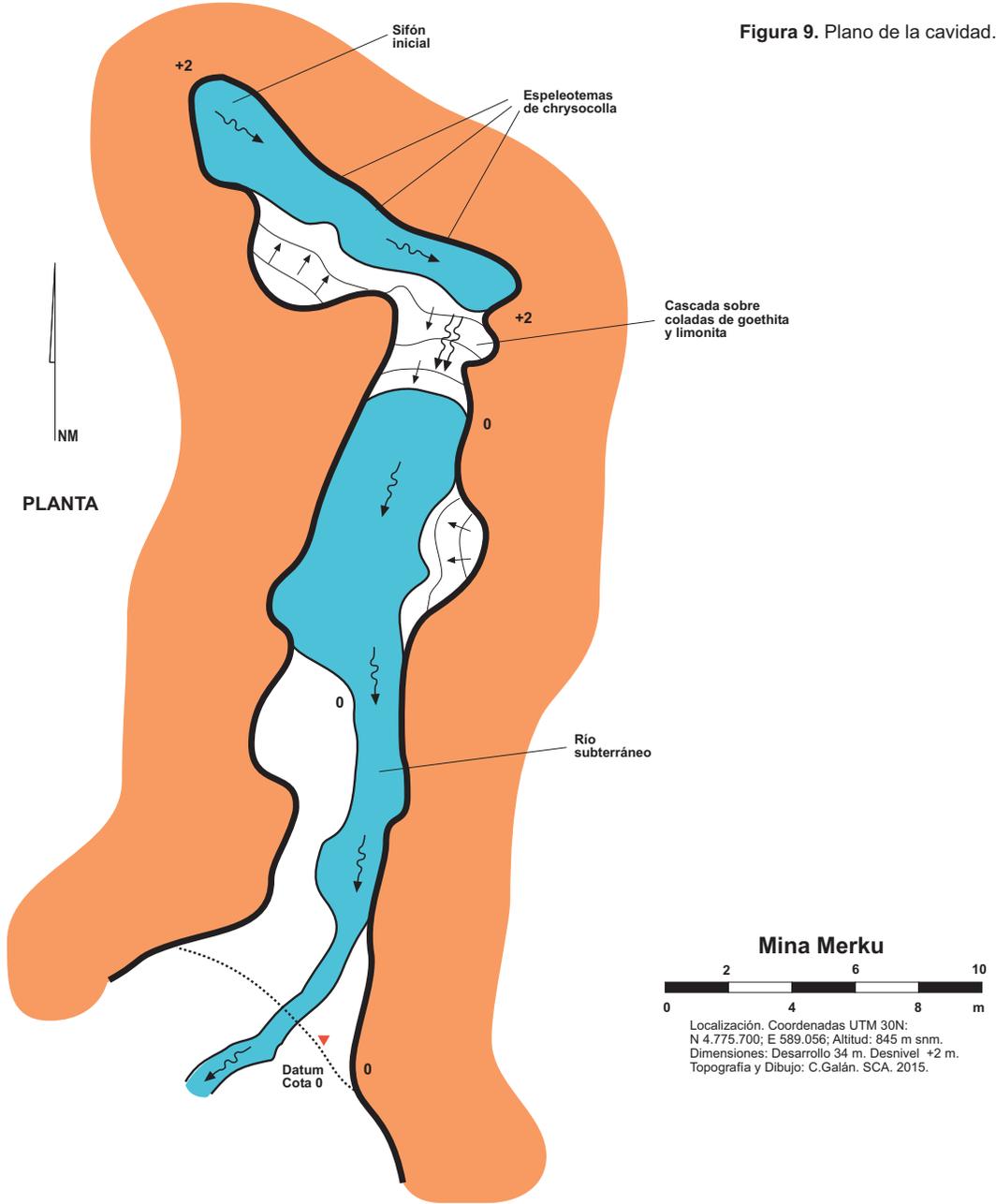




Figura 10. Impactantes colores de las espeleotemas de goethita-limonita, aguas rojas teñidas por oxi-hidróxidos de hierro, y espeleotemas blancas y amarillas de yeso y sulfuros metálicos.



Figura 11. Colada estalagmítica anaranjada de goethita-limonita (arriba) y espeleotemas rojas y negras de hematita y goethita (debajo), contrastando con recubrimientos blancos de micro-agujas de yeso.



Figura 12. Espeleotemas de color turquesa de chrysocolla, con micro-gours, entre otras rojizas de goethita y limonita, y algunos recubrimientos blancos de yeso.



Figura 13. Espeleotemas de color turquesa y verde claro de chrysocolla, con algo de malaquita en su periferia. Los recubrimientos blancos son de yeso y, minoritariamente, algo de calcita en algunos puntos. Rodeados de espeleotemas rojas, anaranjadas y negras de limonita y goethita.



Figura 14. Detalle de coladas estalagmíticas parietales, con microgours, compuestas de espeleotemas de colores turquesa y verde de chrysocolla y malaquita, junto a recubrimientos del mismo tipo de oxi-hidróxidos de hierro, y algunos otros blancos y grises de micro-agujas de yeso.



Figura 15. En la parte central de la galería del río predominan espeleotemas blancas y amarillentas de yeso, junto a otras con óxidos, carbonatos y sulfuros de hierro.



Figura 16. Espeleotemas blancas y amarillas de yeso. Hay también espeleotemas de ankerita y calcopirita en algunos de los recubrimientos amarillo-oscuro y ocre (de la imagen inferior), junto a óxidos de hierro.

Ankerita. Es un carbonato doble de calcio y Fe, que puede contener también algo de Mg y Mn. Cristaliza en el sistema trigonal y su fórmula química es: $\text{Ca}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$. En la cavidad forma delgadas cortezas cristalinas de color amarillo-oscuro a marrón de escasos 2 mm de espesor, sobre rellenos detríticos del suelo pero también como pequeñas estalactitas. La ankerita ha sido reportada como mineral de minas en El Covarón (Muskiz, Bizkaia) y junto con pequeñas piritas oxidadas sobre siderita en Mina Josefa (Castro Urdiales, Cantabria). Las espeleotemas de este mineral en Mina Merku parecen haber sido depositadas por precipitación a partir de soluciones.

En la cavidad son abundantes y extensos los recubrimientos de finas acículas de yeso, sobre todo en la primera mitad de la mina, más próxima a la entrada y más ventilada. El yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sulfato de calcio) parece formarse en la cavidad por evaporación de pequeñas cantidades de aguas de percolación que ascienden por capilaridad, ya que se encuentra tanto sobre paredes como rellenos del suelo. Forma recubrimientos de 1-2 mm de espesor, generalmente blancos, pero también amarillos, de finísimas agujas, que pueden crecer tanto sobre la roca-caja como sobre una delgada interfase arcillosa, también de espesor milimétrico. El azufre debe proceder de la pirita u otros sulfuros contenidos en la roca-caja.

La calcopirita (CuFeS_2) es un disulfuro de hierro y cobre metalizado. Forma parte de los componentes minoritarios de la roca-caja de la mina y se lo encuentra en el suelo en fragmentos detríticos de colores amarillo-miel y amarillo-latón. Pero también parece estar presente como espeleotema, junto a yeso y azufre, en costras muy delgadas de color amarillo, sobre las paredes.

La marcasita (FeS_2) es un sulfuro de hierro, dimorfo de la pirita, que cristaliza en el sistema ortorrómbico. Forma pequeños agregados cristalinos entre los sedimentos detríticos de la mina, de color amarillo pálido, brillo metálico y raya negra. Posiblemente sea formado como mineral secundario en los sedimentos por reducción bacteriana de sulfatos de hierro a sulfuros en ambiente orgánico. La marcasita generada de este modo puede producirse cuando el pH es neutro o débilmente ácido. Expuesta a la atmósfera de la cavidad o en contacto con el agua de infiltración, gran parte de la marcasita es parcialmente oxidada para formar oxi-hidróxidos de hierro (seudomorfos de goethita/limonita). Durante el proceso de oxidación también suele formarse algo de azufre nativo (Hill & Forti, 1997).

Al respecto, cabe destacar que en la zona oscura de la mina hay ocurrencias de distintos tipos de recubrimientos orgánicos, en forma de tapices bacteriales y biofilms. Mas cerca de la entrada, en zona de penumbra, hay también numerosas ocurrencias de tapices de algas verdes, y de musgos en la proximidad de la boca.

La presencia de microorganismos, a menudo poco tenida en cuenta, es un factor más, que también puede influir en la génesis de algunas de las espeleotemas y fases minerales encontradas en esta mina. Tal vez no generando pero sí contribuyendo a la reactividad química y precipitación de minerales secundarios. Téngase en cuenta que muchas bacterias producen p.ej. ácidos, y que subproductos de su metabolismo pueden con frecuencia cambiar el pH de las soluciones o producir compuestos quelantes y complejantes. En fin, una suma de posibilidades de interacción geomicrobiológica a la que crecientemente se está otorgando mayor importancia (Northup & Lavoie, 2001; Northup et al, 1997). En los ambientes de cuevas y minas la forma estable del hierro ocurre en un estado férrico hidratado. Los minerales de óxido de hierro en las cavidades pueden formar espeleotemas y depósitos secundarios en las arcillas. Las bacterias del hierro (p.ej. *Gallionella*, *Leptothrix*, *Siderocapsa*) pueden ayudar en la precipitación de minerales 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).

BIOLOGÍA SUBTERRÁNEA

En adición a los aspectos geo-microbiológicos indicados, la cavidad alberga distintas formas de vida. A falta de estudios detallados ha sido sugerida la acción de bacterias en procesos tanto de alteración de la roca-caja como de formación de espeleotemas, principalmente de oxi-hidróxidos de hierro. Las bacterias del azufre pueden también contribuir o mediar en la formación de otras espeleotemas, o a la producción de gases como el sulfuro de hidrógeno a partir de compuestos orgánicos en sedimentos bajo el agua. El sulfuro de hidrógeno se forma de modo usual en la Naturaleza en zonas pantanosas, mediante transformaciones anaeróbicas del azufre contenido en las proteínas así como por reducción bacteriana de los sulfatos.

Entre la macrofauna, en la galería de mina han sido observados distintas especies de araneidos (Argiopidae, Linyphiidae y Agelenidae), troglófilas, que obviamente deben preñar sobre otras especies troglóxenas que frecuenten la mina (sobre todo dípteros, lepidópteros y tricópteros). En la cavidad también encontramos un ejemplar vivo de quiróptero (*Rhinolophus hipposideros*) (Figura 19), por lo que se trata de un hábitat que pueden usar diversas especies de quirópteros para hibernación o descanso. Llamó también nuestra atención que en la misma boca, en las aguas que emergen de la mina, había una puesta de huevos (paquete gelatinoso grande, en masa flotante sumergida, con un número de huevos mayor de 100, negros, de unos 3 mm, envueltos en cápsulas individuales de unos 7 mm de diámetro) de alguna especie de anfibio, que identificamos como pertenecientes al género *Rana*, y posiblemente a la especie *Rana temporaria*. Parte de los huevos estaban eclosionados y otros con renacuajos en



Figura 17. La diversidad de minerales secundarios es considerable y su distribución heterogénea. Los datos presentados se refieren a las muestras analizadas, pero puede haber más fases minerales distintas, muchas de ellas en forma de films sobre una interfase arcillosa de alteración. Igualmente hay diversos recubrimientos de microorganismos y algas verdes.



Figura 18. El colorido de las espeleotemas predominantes de goethita y otros óxidos de hierro es espectacular.



Figura 19. Un ejemplar de quiróptero (*Rhinolophus hipposideros*) en bóveda tapizada de espeleotemas de yeso (imagen superior). Morfología de la galería en la zona de entrada, siguiendo el filón de siderita (imagen inferior).



Figura 20. Detalles de la boca, con vegetación de musgos, algas verdes, y puesta de huevos de *Rana sp.*

movimiento. La periferia de la masa de huevos estaba para entonces teñida de amarillo-ocre (al igual que el sedimento del fondo) por pigmentos derivados del contenido en hierro de las aguas (Figura 20). En fin, una suma de detalles que no dejan de ser curiosos y que muestran el potencial de las fuerzas de la vida en la Naturaleza para colonizar hábitats artificiales de reciente creación. Las minas, como los pecios y arrecifes artificiales en el mar, constituyen hábitats de reciente creación que progresivamente, con el paso del tiempo, se van asemejando a hábitats naturales. Sus rasgos resultan así de interés, en muchos sentidos, tanto hidrogeológicos como biológicos.

CONCLUSIONES

La mina Merku alberga notables ejemplos de espeleotemas, con hasta 10 minerales secundarios distintos, de colorido y estética remarcable, así como otros rasgos de interés científico. De modo especial es de destacar la ocurrencia de espeleotemas de color turquesa de chrysocolla, así como otras de malaquita, oxi-hidróxidos de hierro, sulfuros y carbonatos, con contrastantes colores y/o de rara ocurrencia en el karst clásico en caliza.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos la colaboración y ayuda en los trabajos de campo y toma de datos a Iñigo Herraiz y Ainhoa Miner. Igualmente a Carlos Oyarzabal y Luis Viera, por su ayuda en la analítica de muestras tomadas en la cavidad y otras de comparación de otras localidades. A dos revisores anónimos de la Sociedad de Ciencias Aranzadi y Sociedad Venezolana de Espeleología que nos aportaron referencias bibliográficas y útiles recomendaciones.

BIBLIOGRAFÍA

- Campos, J. 1979. Estudio geológico del Pirineo vasco al W del río Bidasoa. *Munibe, S.C.Aranzadi*, 31(1-2): 3-139.
- Galán, C. 1970. Aporte al conocimiento de los Quirópteros Cavernícolas del País Vasco. *Munibe, S.C.Aranzadi*, 22(1-2): 61-66.
- Galán, C. 1993. Fauna Hipógea de Gipuzcoa: su ecología, biogeografía y evolución. *Munibe (Ciencias Naturales), S.C.Aranzadi*, 45 (número monográfico): 1-163.
- Galán, C. 2003. Fauna cavernícola, hidrogeología y mineralogía de espeleotemas en una mina-cueva de Leiza, Navarra. Gobierno de Navarra, Dpto. Obras Públicas, Transporte y Comunicaciones, Servicio de Proyectos, Tecnología y Obras Hidráulicas, Pamplona, 14 pp + 12 lám. fotograf. + Pág. Web S.C.Aranzadi, 26 pp.
- Galán, C. 2006. Estudio de probables afecciones del Parque Eólico de Mandoegi (Guipúzcoa-Navarra) sobre poblaciones de Quirópteros. Trabajo realizado para Eólicas de Euskadi, S.A. Inf. Técnico, 19 pp.
- Galán, C. 2007. Fauna de Quirópteros del País Vasco. *Munibe (Ciencias Naturales), S.C. Aranzadi*, 49: 77-100.
- Hill, C.A. & Forti, P. 1997. *Cave minerals of the world*. 2nd ed. Huntsville, Ala., National Speleological Society, 463 p.
- Juberthie, C. 1983. Le Milieu souterrain: étendue et composition. *Mémoires de Biospéologie*, Tome X : 17-66. Biogeographie 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.
- Shopov, Y. Y. 1993. Genetic classification of cave minerals. *Proc. 10th Int. Cong. Speol.*, Beijing. Pp: 101-105.
- Smolianinova, N. N. 1970. Some data on mineralogy and geochemistry of the Tyuya-Muyun ore deposits. *Geology and geochemistry of ore deposits*. Moscow, Nauka, pp: 56-90.
- 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.