

**COLADAS ESTALAGMÍTICAS NEGRAS Y ESPELEOTEMAS COMPLEJAS DE TODOROKITA EN UNA SIMA DE LA SIERRA DE URBASA.**

Black stalagmitic flowstones and complex speleothems of todorokite in an abyss of the Urbasa Mountain range.



**Carlos GALÁN. Laboratorio de Bioespeleología. Sociedad de Ciencias Aranzadi.**

# COLADAS ESTALAGMÍTICAS NEGRAS Y ESPELEOTEMAS COMPLEJAS DE TODOROKITA EN UNA SIMA DE LA SIERRA DE URBASA.

Black stalagmitic flowstones and complex speleothems of todorokite in an abyss of the Urbasa Mountain range.

---

**Carlos GALÁN.**

Laboratorio de Bioespeleología. Sociedad de Ciencias Aranzadi.

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

E-mail: [cegalham@yahoo.es](mailto:cegalham@yahoo.es)

Agosto 2019.

## RESUMEN

Se describe la ocurrencia de coladas estalagmíticas negras y espeleotemas complejas de todorokita, formando recubrimientos extensos en la cueva-sima de Urigitxi (Sierra de Urbasa). Las coladas tapizan la pared de una sima de -15 m y forman una colada menor en una sala superior. Su periferia presenta tramas de alteración, con aspecto de vermiculaciones arcillosas de tipo "piel de leopardo". La cavidad se desarrolla en calizas bioclásticas masivas y en calcarenitas arenosas con microconglomerados silíceos, de edad Thanetiense - Luteciense (Paleoceno tardío - Eoceno, Terciario marino). Se describen las espeleotemas y se discute su probable origen biogénico.

*Palabras clave:* Karst en caliza, Hidrogeología, Espeleología Física, Mineralogía de espeleotemas, Microbiología.

## ABSTRACT

The occurrence of black stalagmitic flowstones and complex speleothems of todorokite is described, forming extensive coatings in the cave-abyss of Urigitxi (Urbasa Mountain range). The flowstones cover the wall of an abyss of -15 m and form a minor flow in an upper room. Its periphery presents alteration patterns, with the appearance of clayey vermiculations of the "leopard skin" type. The cavity develops in massive bioclastic limestones and in sandy calcarenites with siliceous microconglomerates, of Thanetian - Lutetian age (late Paleocene - Eocene, marine Tertiary). Speleothems are described and their probable biogenic origin is discussed.

*Keywords:* Karst in limestone, Hydrogeology, Physical speleology, Mineralogy of speleothems, Microbiology.

## INTRODUCCION

La Sierra de Urbasa (Navarra) constituye un importante karst. En su parte central, en el límite con la Sierra de Entzia (Álava, País Vasco), se localiza una cavidad en la que efectuamos prospecciones biológicas en fechas recientes (Galán, 2019 a, 2019 b). El ecosistema hipógeo comprende un interesante conjunto de invertebrados cavernícolas troglófilos y troglobios (araneidos Tetragnathidae, quilópodos Lithobiidae, diplópodos Glomeridae, coleópteros Leiodidae y colémbolos Isotomidae y Entomobryidae); así como diversos microorganismos y protozoos, destacando la ocurrencia de amebas gigantes Mycetozoa (Amoebozoa).

La cavidad, denominada Urigitxi, es una cueva-sima de 120 m de desarrollo. De entrada horizontal, posee varias salas, dos simas internas y galerías a varios niveles, presentando un pequeño río subterráneo que desciende -27 m de desnivel. Las galerías atraviesan varios horizontes carbonáticos de distinta litología: calizas bioclásticas masivas y calcarenitas arenosas con microconglomerados silíceos. La edad de estos materiales es Thanetiense - Luteciense (Paleoceno tardío - Eoceno). Las salas y galerías inferiores poseen una variada representación de espeleotemas de calcita y diversas geoformas de antiguo origen freático.

Llamó también nuestra atención la ocurrencia de coladas estalagmíticas negras y brillantes, compuestas fundamentalmente por todorokita (un complejo óxido de manganeso), de aspecto orgánico, así como oxi-hidróxidos de Fe y cuarzo detrítico, de probable origen biogénico. Lo que nos llevó a tomar muestras para efectuar su estudio.

La todorokita es un óxido múltiple e hidratado de Mn y otros metales (Mg, Al, Ca, Na) que cristaliza en el sistema monoclinico. Es un mineral secundario formado por intemperismo o por alteración hidrotermal de otras especies portadoras de Mn y ha sido hallado en minas, siendo rara su ocurrencia en cuevas en caliza, donde puede formar recubrimientos ténues o depósitos de polvo o barro en rellenos sedimentarios. Su ocurrencia como espeleotema es extremadamente rara a nivel global (Hill & Forti, 1997).

## MATERIAL Y METODOS

Se tomaron muestras de las espeleotemas negras, las cuales fueron analizadas en laboratorio por sus propiedades físicas. Se realizaron análisis de las muestras mediante técnicas de difracción de rayos-X (DRX), microscopio electrónico de barrido (FEG-SEM Quanta-650F) y espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS). Se tomaron fotografías de las espeleotemas en la cavidad y bajo microscopio binocular, a fin de ilustrar sus principales rasgos.

## RESULTADOS

### Descripción de la cavidad.

La boca de la cavidad se sitúa en Navarra, a escasos metros del límite con Álava, pero sus galerías subterráneas se extienden entre Urbasa y Entzia. Las coordenadas ETRS89, UTM30N, de la cavidad son: E 560.727; N 4.740.797; altitud 970 m snm.

La boca, de 7 m de ancho x 2 m de alto, se abre en calcarenitas, dando paso a una galería descendente que se amplía formando una sala. En su fondo prosigue hacia el N a través de una galería subhorizontal de menores dimensiones. Esta alcanza un nicho con espeleotemas donde se abre una sima de -7 m. Tras un paso estrecho la sima se amplía y puede hacerse pie en una cornisa con bloques acuñados a los 5 m. Desde ésta, con varios escalones, se alcanza con facilidad el suelo de la galería inferior (cota -10 m), la cual posee una pequeña corriente de agua. (Ver plano de la cavidad en Figura 01).

El agua emerge de varios puntos entre el suelo de sedimentos y coladas laterales. Río arriba finaliza enseguida en varios nichos con espeleotemas, mientras que río abajo se prolonga y se amplía en sentido descendente formando una espaciosa sala, de 30 m de largo y bóveda a 4-6 m de altura. En varios puntos y en el perímetro de la sala hay diversas espeleotemas de calcita.

En la parte más baja de la sala (cota -12 m) se abre una amplia sima tubular de -15 m de desnivel y 4-6 m de diámetro en su base, más amplia. Un pequeño caudal cae en cascada (fuertes goteos) sobre su lado S. En la base de la sima se forma un pequeño estanque, de poco fondo, con playas de arena en sus orillas. El caudal del río se entalla en un meandro sinuoso, en calizas blancas, que a los pocos metros se torna impracticable por estrecho (punto más bajo de la cavidad, cota -27 m).

En las paredes de la sima (y también en un punto de la sala previa) hay curiosas coladas estalagmíticas negras y brillantes, compactas, pero formadas por materiales de consistencia blanda, con alto contenido de oxi-hidróxidos de manganeso. En varias partes estos recubrimientos negros se presentan fragmentados a modo de vermiculaciones de tipo "piel de leopardo".

La sima presenta una cornisa o ventana colgada en su pared N, a -4 m bajo el borde superior, que da paso a una red ramificada de pequeñas galerías en calizas masivas blancas entre las cotas -16 y -18 m. El desarrollo total de la cavidad es de 122 m y el desnivel de -27 m. Las coladas negras se presentan en el nivel inferior, de calizas bioclásticas masivas.

### Contexto geológico.

Las rocas en que se desarrollan las galerías de la cueva-sima corresponden a dos niveles litológicos distintos. El nivel superior constituye la unidad litológica 235 (Olive Davó et al, 2004), formada por un tramo de 25 m de espesor máximo, compuesto por calcarenitas arenosas y microconglomeráticas que contienen una alta proporción de material terrígeno (fundamentalmente cuarzo). La proporción de este material varía de unos puntos a otros, principalmente se concentra en la base de la unidad, donde puede incluso llegar a ser mayoritario y alcanzar tamaño de grano conglomerático, aunque lo normal es que no pase de la fracción arena. Dentro de estas calcarenitas, que poseen un carácter masivo, son apreciables macroforaminíferos (operculinas, nummulites y alveolínidos muy fragmentados), más algunos restos de bivalvos y otros bioclastos indeterminables. A esta unidad, por su posición estratigráfica, se le ha asignado una edad Luteciense medio (Eoceno) (Olive Davó et al, 2004). Sus depósitos corresponden a un ambiente de plataforma marina somera, con un alto gradiente energético y alto aporte terrígeno.

Bajo dichas calcarenitas arenosas se presenta otro nivel, de 50 m de potencia, que constituye la unidad litológica 208 (Olive Davó et al, 2004), formada por una sucesión de calizas bioclásticas masivas, con algas calcáreas, corales, briozoos y foraminíferos bentónicos (discocyclinas, operculinas, rotálidos). Localmente puede contener intercalaciones de margocalizas y calcarenitas finas. La parte superior de la unidad suele tener un carácter calcarenítico, y contiene una asociación de foraminíferos bentónicos entre los que se reconocen alveolínidos. Estos depósitos definen un ambiente sedimentario de tipo para-arrecifal, de tendencia progradante y somerizante. La edad de la unidad es Thanetiense medio (Paleoceno tardío) (zona de *Alveolina primaeva* Reichel).

En el interior de la cavidad se aprecia el contacto entre ambos niveles a lo largo de la sala de la cota -10/-12 m, mientras que la parte inferior y la sima terminal (cotas -12 á -27 m) está compuesta por una caliza masiva blanca, muy compacta. El buzamiento de los estratos en las galerías es de 8-10° ESE. El drenaje subterráneo se dirige hacia la charnela del sinclinal de Urbasa, cuyo acuífero descarga a través del Nacedero del Urederra, de 4,5 m<sup>3</sup>/s de caudal medio. La temperatura ambiente de la cavidad es de 8°C, con temperatura del agua de 7°C (en primavera), siendo la atmósfera subterránea muy húmeda (humedad relativa de 100%).

## Contexto biológico.

La fauna cavernícola hallada comprende 12 especies distintas de invertebrados (tres de ellas troglobios). Pero además hay diversos microorganismos y protozoos. En la zona profunda son frecuentes tapices blancos y grises de bacterias quimioautótrofas y, sobretodo, en distintos puntos de alta humedad en la sala de la cota -12 m encontramos eflorescencias amarillas extensas, que corresponden a plasmodios de amebas gigantes Mycetozoa (protozoos Amoebozoa), las cuales se alimentan fagocitando bacterias quimioautótrofas sobre sustrato rocoso (Figura 02). Estos organismos unicelulares (protozoos), alcanzan tallas macroscópicas, y completan todo su ciclo de vida en el interior de la cueva, por lo que cabría adscribirlos a la categoría de troglobios.

Las amebas gigantes Mycetozoa encontradas pertenecen al orden Trichiida y aún no han sido descritas taxonómicamente a nivel específico. Sus plasmodios unicelulares cubren superficies extensas (de hasta varios metros) y sus cuerpos fructíferos poseen una ultraestructura muy compleja (de túbulos y festones) de brillantes colores amarillo-oro (Figura 03). Señaladas en primer lugar para cuevas de Gipuzkoa (Galán & Nieto, 2010), han sido hallados recientemente en las cuevas de Lezeaundi, Las Armas, Ezkarretabaso 4 y Urigutxi (Urbasa y Entzia) (Galán, 2019 a, 2019 b). Habitan en zonas de alta humedad y oscuridad total, en la proximidad de tapices bacteriales. En ejemplos estudiados de Gipuzkoa, aparecen fagocitando bacterias quimiolitótrofas del grupo *Xanthobacter* y de grupos que utilizan la oxidación del Fe o Mn como vías metabólicas (*Pedomicrobium manganicum*, *Leptothrix* y bacterias oxidantes del hierro). Estas poblaciones bacteriales en la zona profunda de la cueva son capaces de corroer la roca-caja, alterar la calcita, y producir residuos de materiales ferruginosos, oxi-hidróxidos de hierro y manganeso (todorokita, goethita, hematita y fases férricas amorfas), lo que nos indujo a pensar que probablemente las coladas negras pueden tener un origen biogénico o su precipitación como espeleotemas de todorokita puede estar mediada por la actividad metabólica bacterial.

En general es conocida la intervención de microorganismos, especialmente bacterias, en la alteración del sustrato rocoso y en la génesis de diversas espeleotemas. Muchas bacterias, como producto de su metabolismo, generan ácidos que atacan el sustrato rocoso, produciendo corrosión de la roca. De igual modo es frecuente que las bacterias generen polímeros extracelulares, usualmente ácidos, que contienen grupos funcionales que fácilmente enlazan iones metálicos y contribuyen a la corrosión y a la ruptura de carbonatos y silicatos (Ford & Mitchell, 1990; Little et al, 1986). Muchos de estos microorganismos son parte de la dieta de invertebrados micrófagos, tales como diplópodos, colémbolos y coleópteros troglobios (tanto de adultos como en sus estados larvarios y juveniles), y aportan una fuente de proteínas, vitaminas y oligoelementos, que los troglobios no pueden obtener por otros medios, dada la ausencia de plantas verdes en el medio hipógeo y dada la pérdida en los animales de la capacidad de síntesis (Galán, 1993). Así, además del interés que reviste la mineralogía de las espeleotemas, existe toda una serie de interacciones entre los microorganismos y la macrofauna visible, y entre los seres vivos y el medio inorgánico, en el ecosistema de la cueva.

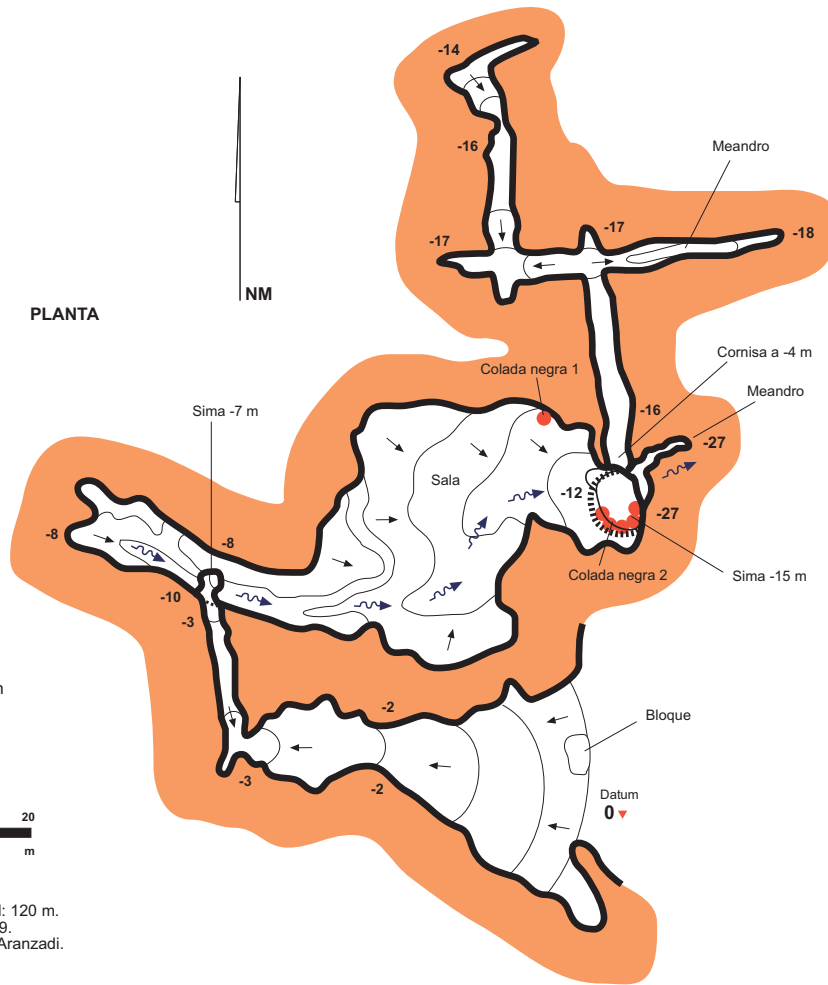
La ocurrencia de Mycetozoa que se alimentan de bacterias, y de distintos tapices bacteriales en la cavidad, sugieren que, además de procesos químicos (de concentración y precipitación de minerales secundarios, a partir de componentes en solución en las aguas subterráneas), la génesis de las coladas negras de todorokita puede estar mediada o influida por la acción bacterial. Para elucidar estos aspectos analizamos las características de las ocurrencias observadas.

## Espeleotemas y analítica de las coladas de todorokita.

En distintos puntos de la cavidad se observa zonas de las paredes y de espeleotemas de calcita con coloraciones grises a negras (Figuras 04-05). Generalmente el color negro es atribuido a la ocurrencia de trazas de óxidos e hidróxidos de manganeso. Aunque los óxidos de Mn son la sustancia negra más común en cuevas, sólo es uno entre muchos otros posibles agentes colorantes negros, y su presencia debe ser verificada por tests químicos u otras técnicas analíticas. Espeleotemas, films y rellenos de óxidos de Mn de composiciones no identificadas han sido reportados de muchas cuevas. Generalmente se trata de compuestos amorfos o de baja cristalinidad que contienen mezclas de oxi-hidróxidos de hierro y manganeso, de coloraciones negras. Por lo general el Mn en estos casos procede del suelo superior y el Fe de la alteración de sulfuros de Fe primarios, como la pirita, y/u otros minerales minoritarios incluidos en la roca-caja o en depósitos secundarios en la arcilla de las cuevas.

Los óxidos de Mn que ingresan a las cuevas con las aguas de infiltración contienen Mn reducido derivado de materia orgánica de los suelos de superficie, que habitualmente forma compuestos orgánicos solubles con ácidos húmicos, oxálico, acético, en ambiente reductor. El  $Mn^{2+}$  transportado en solución es progresivamente oxidado a  $Mn^{4+}$  insoluble, un proceso generalmente influido o mediado por acción bacterial. Las bacterias pueden utilizar la parte orgánica de moléculas complejas, liberando así el ión manganeso (Moore, 1981; Onac, 1996). Los óxidos de hierro en cuevas por lo común ocurren, de forma estable, en estado férrico hidratado. También en este caso las bacterias del hierro pueden ayudar en la deposición de minerales de oxi-hidróxidos de Fe, por oxidación de los iones ferrosos entrantes a iones férricos (Hill & Forti, 1997), siendo los minerales más comunes la goethita y la hematita, de colores que van del negro al rojo, y que pueden ocurrir como espeleotemas o como sedimentos de grano fino.

Pero aparte de estas pátinas o tonalidades negras a grises, existen en la cavidad dos coladas estalagmíticas conspicuas, de color negro brillante, extensas, y de varios milímetros de espesor, que son las que analizamos en este trabajo (Figuras 06-10).

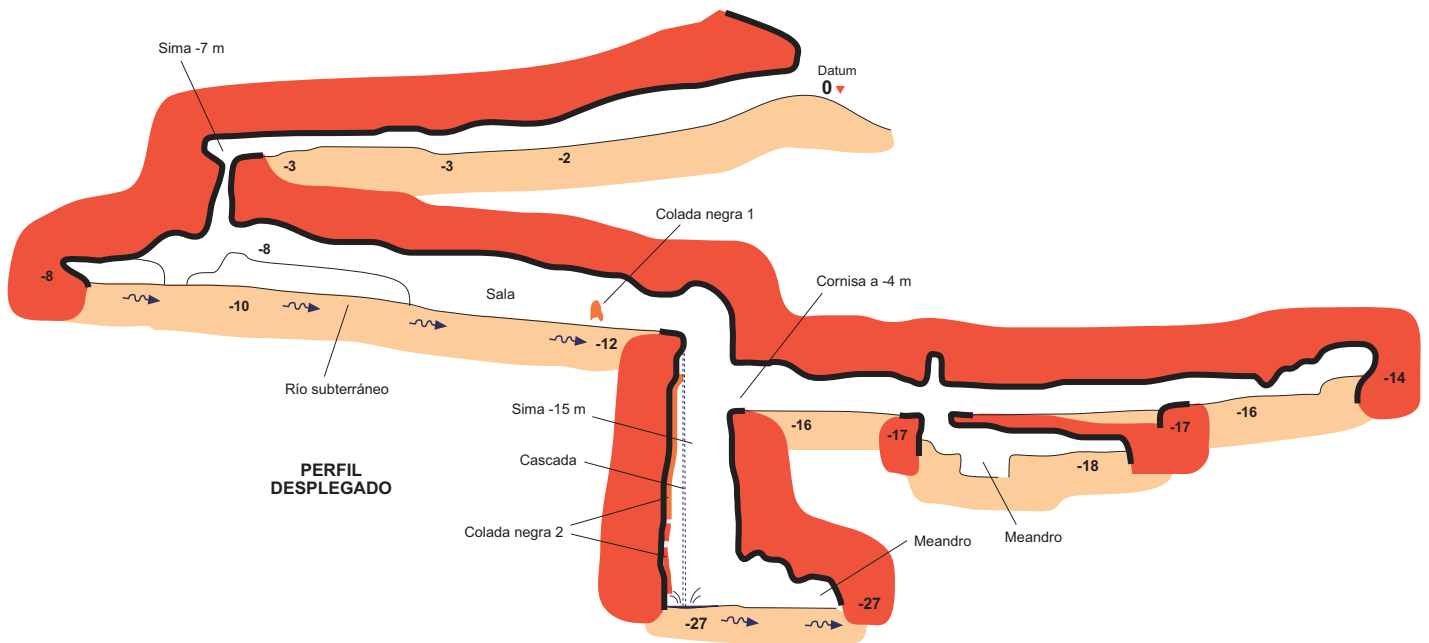


**Figura 01.** Plano de la cavidad y ubicación de las coladas de todorokita.

**Cueva-sima de Urigutxi**



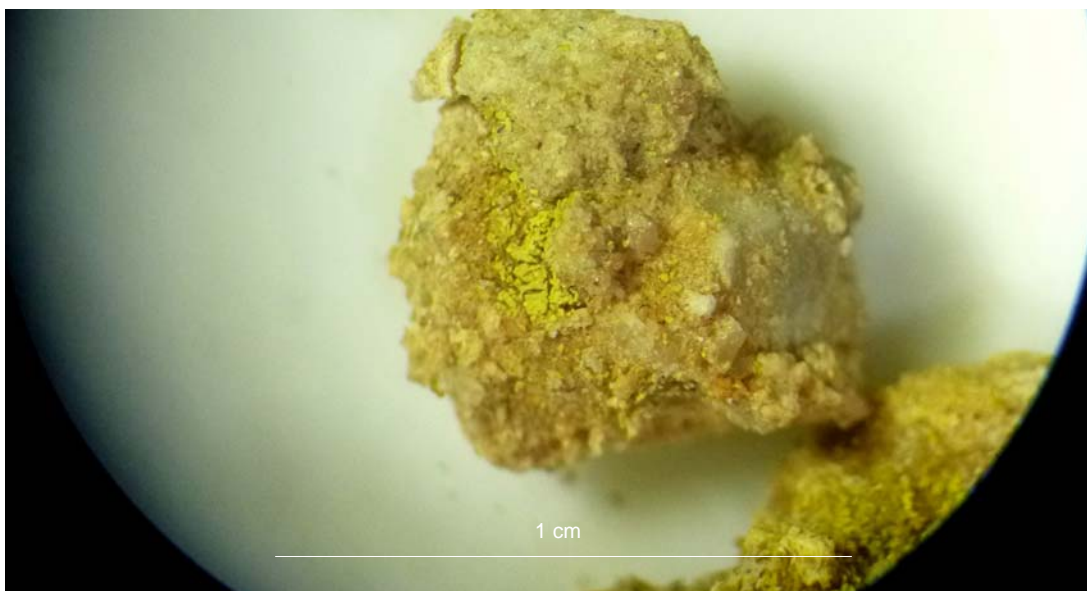
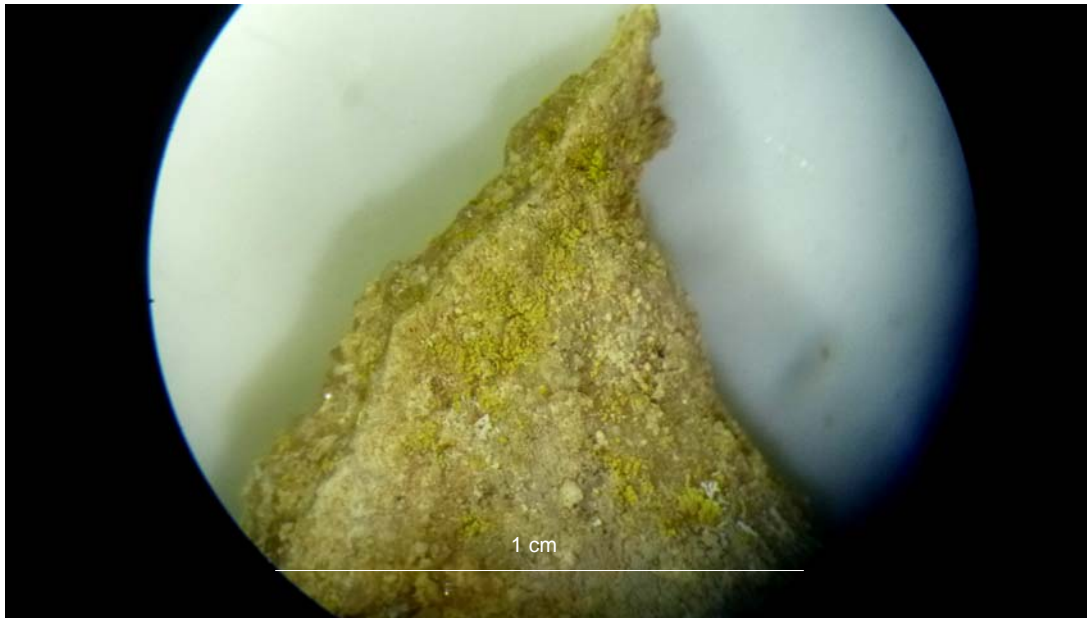
Coordenadas ETRS89, UTM30N:  
 N 4.740.797; E 560.727. Altitud: 970 m snm.  
 Dimensiones: Desnivel: -27 m. Desarrollo espacial: 120 m.  
 Topografía: C.Galán & A. Miner. S.C. Aranzadi. 2019.  
 Dibujo: C.Galán. Laboratorio Bioespeleología. S.C.Aranzadi.







**Figura 02.** Recubrimientos orgánicos amarillos de amebas gigantes (protozoos Mycetozoa) sobre extensas superficies (imagen superior 3 m de ancho) en la sala de la cota -12 m y detalle de los mismos (imagen inferior), junto a tapices bacteriales blancos y grises.



**Figura 03.** Aspecto a bajo aumento, al microscopio binocular, de una muestra de protozoos Mycetozoa.





**Figura 04.** En varios puntos de la cavidad, como éste, en el inicio de la sima de -7 m, hay espeleotemas de calcita teñidas por coloraciones negras, probablemente debidas a trazas de oxi-hidróxidos de hierro y manganeso.





**Figura 05.** Espeleotemas de calcita en la sala de la cota -12 m, teñidas de coloraciones grises a negras.





**Figura 06.** Colada negra 1 de todorokita, de 1 m de alto, junto a espeleotemas de calcita, en la sala de la cota -12 m.





**Figura 07.** Colada negra 2 de todorokita, sobre una interfase de material detrítico, con cuarzo y oxi-hidróxidos de Fe (goethita y hematita), en las paredes de la sima de -15 m. (Escala: imagen superior 4 m de ancho; imagen inferior 2 m de ancho).





**Figura 08.** Base de la cascada con estanque y playas de arena y galería-meandro terminal (cota -27 m). Se puede apreciar sobre la caliza masiva blanca, fragmentos residuales de la colada negra. (Ancho de las imágenes: 3 m).





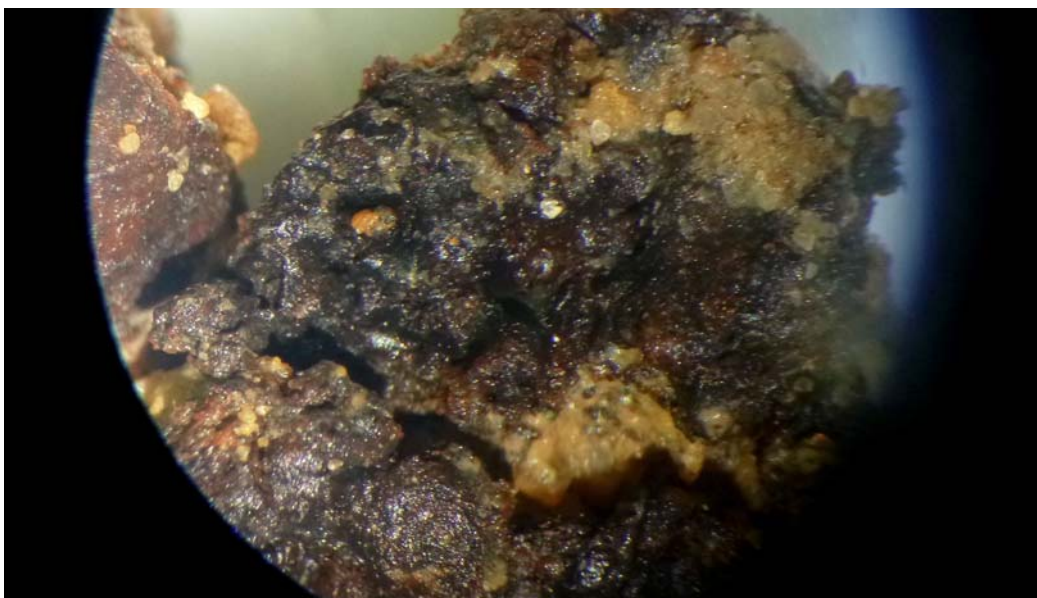
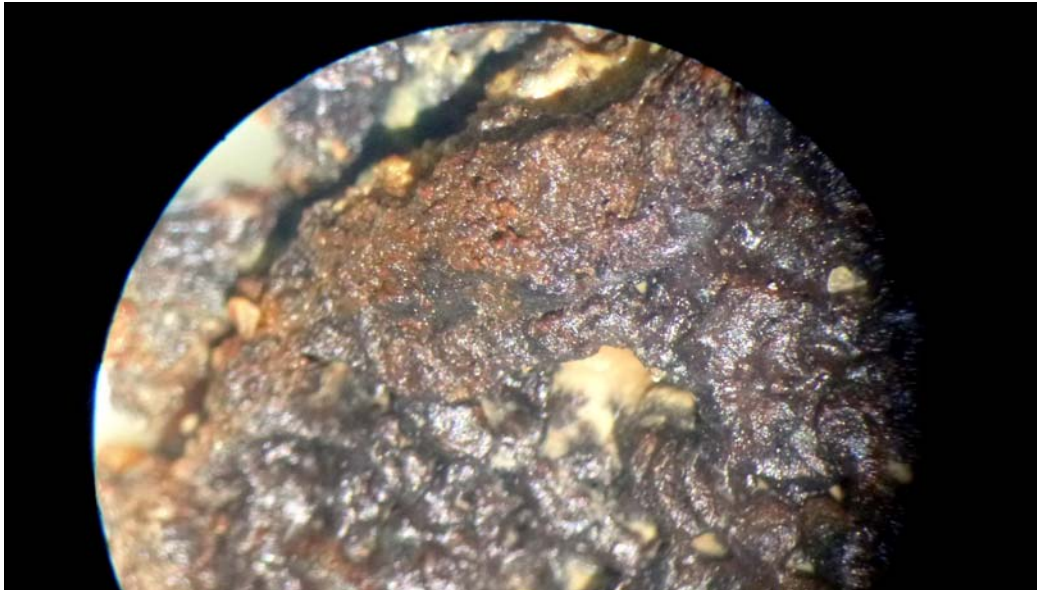
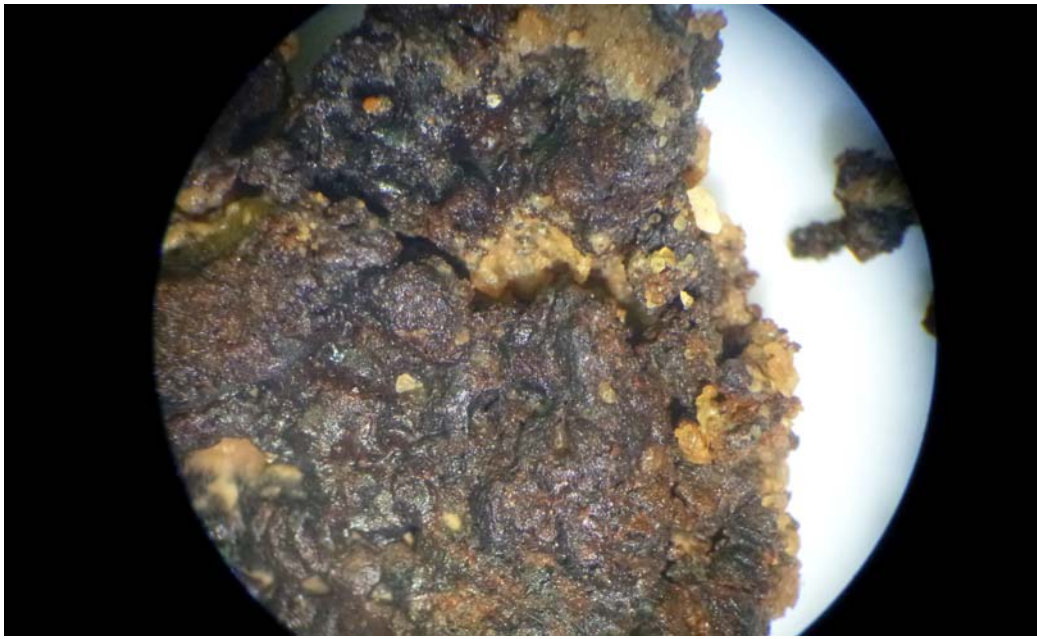
**Figura 09.** Aspecto de las coladas negras en las paredes de la sima, desagregadas lateralmente y en la base.





**Figura 10.** Sima de -15 m, con coladas negras de todorokita. Su periferia presenta tramas de alteración, con aspecto de vermiculaciones de tipo "piel de leopardo". Se aprecia también una colada de calcita y rellenos de arena en la base.





**Figura 11.** Detalles de un borde residual de la colada: todorokita sobre material detrítico de la interfase, con granitos de cuarzo y oxi-hidróxidos de Fe (goethita y hematita). (Ancho de las imágenes: 4 mm).

La primera forma una colada de 1 m de altura, a partir de fluidos que percolan de la roca-caja en la sala de la cota -12. La segunda ocupa la pared de una vertical con cascada de 15 m de altura y 3-4 m de ancho, con fragmentos o restos de la misma sobre una extensión mayor. La colada no se origina en el borde superior de la sima, sino un par de metros más abajo, donde de igual modo percola el caudal de un pequeño río subterráneo, que recorre antes los rellenos sedimentarios de la sala superior.

Estas dos coladas estalagmíticas están bien cristalizadas y alcanzan 5-8 mm de espesor. Su superficie externa tiene un microrelieve arriñonado o botroidal, brillo metálico, de intenso color negro, y están formadas por diminutos cristales. No obstante su dureza es baja (1,5 en la escala de Mohs), es un material ligero (densidad de 3,6), de raya marrón, y se desagrega con facilidad al tomar las muestras o bajo la presión de los dedos. La interfase entre la colada y la pared de caliza blanca es un material detrítico que posee granitos de arena de cuarzo y partículas menores de silicatos. En la base de la cascada se forma un estanque con suelo y orillas con playas de arena fina, de este mismo material, de colores blanco-grisáceos.

En torno a su periferia las coladas se presentan desagregadas formando vermiculaciones en "piel de leopardo", más delgadas (3-5 mm) y más separadas de la pared. En estos residuos fragmentados, la interfase con partículas de arena alcanza mayor espesor y posee zonas con oquedades e intercalaciones de oxi-hidróxidos de Fe, reduciéndose la superficie negra a 1 mm escaso.

Las muestras tomadas corresponden a bordes de fragmentos de la colada mayor de la sima de -15 m y vistas al microscopio binocular presentan una superficie negra o púrpura, de aspecto botroidal, con micro-oquedades en las que aparecen cristallitos de cuarzo y silicatos, de colores claros, así como materiales ferruginosos amorfos, de colores pardo-rojizos (Figura 11).

Los análisis DRX, centrados en los films negros, permitieron identificar el mineral todorokita. Además, soldados por la colada, hay numerosas partículas de arena (cuarzo) y, bajo ella, interfases con una mezcla de silicatos y cuarzo detrítico. El análisis DRX de una fracción pardo-rojiza permitió identificar oxi-hidróxidos de hierro en forma de goethita y hematita, más otros componentes amorfos. La analítica EDS de las zonas negras muestra un alto contenido en Mn y O, y un contenido menor en otros metales (Al, Ca, Mg, Na, K). En forma cuantitativa la muestra posee una composición química de: 54,2% de Mn; 40,6% de O; 3,2% de H<sub>2</sub>O; 0,4% de Ca; 0,2% de K; 0,3% de Al; 0,3% de Na; y trazas de Si, Fe, Ba, Sr, y Mg.

Se puede así caracterizar la muestra de las coladas negras como compuesta fundamentalmente por todorokita, un óxido múltiple e hidratado de varios metales: manganeso, sodio, calcio, potasio, bario, estroncio, magnesio y aluminio, de fórmula química (Mn<sup>2+</sup>, Ca, Na, K) (Mn<sup>4+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Mg)<sub>6</sub> O<sub>12</sub> · 3H<sub>2</sub>O. Su estructura molecular se denomina "en forma de túnel", ya que consiste en cadenas de octaedros que comparten bordes, los cuales están unidos en las esquinas por octaedros MnO<sub>6</sub>, formando túneles o pseudo-túneles. Lo que permite sustituciones en la red de octaedros MnO<sub>6</sub> o absorción de metales en huecos de la microestructura (Tebo et al, 2004). El tipo de crecimiento en agregados botroidales, con texturas porosas, presenta algunas morfologías que, vistas al SEM, recuerdan a colonias de bacterias.

Una muestra menor, de un borde más seco, mostró en cambio un alto contenido en arena fina y materiales amorfos con algo de Fe, y ausencia casi total de Mn. Su composición química cuantitativa (determinada por EDS) es de: 68,5% de O; 17,2% de Si; 7,4% de Al; 2,6% de Fe; 2,1% de Ca, 0,6% de K; y 0,2% de Mn. Esta analítica indica que la colada va siendo alterada en sus bordes, perdiéndose los óxidos de Mn y quedando sólo fracciones mayoritarias de la interfase detrítica arenosa.

Las coladas negras descritas de la cueva de Urigutxi son hidrológicamente activas (están en pleno crecimiento), pero a la vez su periferia aparece desagregada en fragmentos menores y más secos (inactivos), de aspecto vermiculado. También, en otros puntos de las paredes de la cueva, hay fragmentos más secos de menor extensión, en zonas donde eventual o raramente percola agua, a través de fisuras o de la porosidad de la roca. Ello sugiere que ocurren fases alternas, unas muy húmedas, con ingreso de agua y precipitación de todorokita, y otras secas o menos húmedas, donde la todorokita es alterada y la colada (o sus bordes) se retrae y fragmenta, pudiendo resultar completamente removida.

## DISCUSIÓN

Es conocido que en el ambiente normal de las cuevas en caliza, la actividad del agua es bastante uniforme, con un pH típicamente comprendido entre 7 y 8 y un potencial redox (Eh) de entre +0,4 y +0,6 voltios (White, 1976). La goethita y/u otras mezclas de goethita con óxidos e hidróxidos de Fe y Mn son hallados con cierta frecuencia en cuevas, aunque más raramente formando espeleotemas. Los óxidos de Mn y Fe difieren en su dependencia del pH, formándose los óxidos de Fe a pH's por encima de 6, y los óxidos de Mn a pH's de 8,5 o por encima (Onac, 1996). Pequeños cambios de pH puedan dar lugar a la precipitación de ambos. De igual modo, las aguas de infiltración muestran diferencias estacionales en el contenido de metales disueltos entre verano e invierno. Su circulación a través del suelo y de las fisuras y porosidad de la roca-caja y rellenos sedimentarios, propicia el lavado de las zonas drenadas y la incorporación de metales (entre otros, Mn, Fe) contenidos en el suelo y en las distintas litologías que atraviesan, lo que permite en parte explicar la precipitación de oxi-hidróxidos de Mn y Fe. En invierno es habitual que las aguas de infiltración en el karst presenten saturación o sobresaturación con respecto a un buen número de fases minerales de Mn de baja cristalinidad, dando lugar a laminaciones y precipitados, donde el Mn químicamente reducido contenido en las aguas es oxidado a manganeso insoluble Mn<sup>4+</sup> el cual puede precipitar de modo abiótico, aunque la participación de microorganismos facilita considerablemente la oxidación del Mn, incrementando notablemente su cinética de precipitación.

Dependiendo del ambiente local el Mn puede ser oxidado y reducido abióticamente en los suelos. En el ciclo redox de oxidación abiótica del manganeso, la oxidación de Mn(II) a Mn(IV) es favorecida con un pH alto y presencia de oxígeno. Si la concentración de Mn(II) es baja, la oxidación a Mn(IV) es reforzada por disociación del producto intermedio Mn(III) (Tebo et al, 2004). A pesar de que la oxidación es termodinámicamente posible, la cinética de esta reacción es muy lenta, con una vida media del orden de cientos de años. El proceso de reducción del Mn a Mn(II), que se presenta con frecuencia en solución o absorbido a minerales, es favorecido bajo un pH bajo y en ausencia de oxígeno. Termodinámicamente los óxidos de manganeso tienen un alto potencial de oxidación, lo que hace de ellos uno de los más importantes agentes oxidantes en los suelos (Tebo et al, 2004).

Comparando óxidos de manganeso biogénicos producidos en cultivos de laboratorio con los hallados en la naturaleza se encuentran grandes similitudes, por lo que es muy probable que la mayoría de los óxidos de manganeso naturales sean de origen biogénico. A partir de óxidos biogénicos primarios pueden formarse óxidos secundarios de Mn, bajo reacciones que dependen de las condiciones físico-químicas. Estos óxidos de Mn aparecen también en estructuras cadena/túnel, llamadas tectomanganatos, como es el caso para la todorokita y birnessita (Tebo et al, 2005).

En la naturaleza, las bacterias son capaces de oxidar el Mn(II) a Mn(III) y Mn(IV) enzimáticamente. La cinética de esta reacción catalizada enzimáticamente es mucho más rápida que la reacción abiótica, con una vida media del orden de días (en comparación a cientos de años, para la reacción abiótica). De ahí la preponderancia de una vía biogénica en la formación de espeleotemas de todorokita. Las bacterias usan la oxidación de Mn(II) para derivar energía para su crecimiento quimiolitótrofo. También lo usan como mecanismo celular, utilizando el Mn como un antioxidante que protege a las células de especies de oxígeno reactivo.

Un interrogante abierto es el modo en que la oxidación del Mn(II) es usada intracelularmente o intermembrana, ya que las bacterias precipitan los óxidos de Mn extracelularmente.

Una gran variedad de microorganismos (principalmente bacterias) pueden intervenir en la producción de óxidos de Mn, habiéndose estudiado el proceso en grupos tales como: *Leptothrix*, *Pseudomonas*, *Arthrobacter*, *Erythrobacter*, *Pedomicrobium*, *Hyphomicrobium*, y *Citrobacter* (Tebo et al, 2004, Hill & Forti, 1997). Usualmente los óxidos de Mn más comunes hallados en cuevas forman depósitos negros compuestos de minerales tales como todorokita, birnessita y romanechita. La mayoría de los precipitados son de baja cristalinidad. La presencia de formas bacteriales en los óxidos y la recuperación de distintas especies de bacterias conocidas por oxidar el Mn en las aguas de infiltración que alcanzan las cuevas ha proporcionado evidencias limitadas de que estos microorganismos puedan precipitar minerales con óxidos de Mn en cuevas. Diversos ejemplos de bacterias manganeso-oxidantes halladas en cuevas, atribuyen la formación de los óxidos a la precipitación alrededor de formas (sheaths) de bacterias. La presencia de varillas, láminas, hebras, filamentos y morfologías esferoides suaves en restos fósiles de precipitados de manganeso en espeleotemas, son generalmente la base para atribuir a los precipitados un origen biogénico. El reto no obstante consiste en determinar si los microorganismos están activamente envueltos en la formación de las espeleotemas o, si por el contrario, ellos simplemente han sido enterrados como producto de la deposición de las espeleotemas.

Aunque los estudios geomicrobiológicos en cuevas pudiéramos decir que están en sus primeras fases, hay creciente evidencia de que muchos microorganismos son los responsables primarios de la formación de muy diversas espeleotemas, bien sea por su capacidad de oxidar compuestos, cambiar el pH de las soluciones, utilizar la oxidación para producir energía para su metabolismo, o producir enzimas que catalizan y aceleran la reactividad química favoreciendo la precipitación y formación de minerales secundarios. En el caso que nos ocupa, de espeleotemas de óxidos de manganeso como la todorokita, han sido estudiados diferentes casos para bacterias como *Leptothrix*, *Clonothrix*, *Pseudomonas* y *Bacillus*, a veces acompañando la oxidación de minerales con mezclas de oxi-hidróxidos de Fe y Mn, como ha sido señalado para *Gallionella*, *Leptothrix* y *Siderocapsa* (Moore, 1981; Ford & Mitchell, 1990; Onac, 1996; Hill & Forti, 1997; Tebo et al, 2005).

Las coladas estudiadas muestran que están en activo crecimiento y que su ocurrencia alterna fases de formación y destrucción de las espeleotemas. Si se tratara de un simple proceso químico (abiogénico) de precipitación, las espeleotemas tenderían a crecer en volumen y acumularse, como en las coladas de calcita normales, y esto no sucede. La alternancia de fases de precipitación de todorokita con otras en que resultan destruidas las espeleotemas previamente formadas, es también un claro indicio de que existe una importante actividad bacteriana, y que la génesis de las coladas es fundamentalmente un proceso biogénico y está controlado por la actividad metabólica de los microorganismos.

## CONCLUSIONES

La cueva-sima de Urigutxi se desarrolla en calcarenitas arenosas y calizas bioclásticas masivas, bajo suelos y cobertura vegetal de hayedos, en la parte central de la estructura sinclinal de Urbasa. Sus salas y galerías internas presentan una gran diversidad de espeleotemas de calcita, en forma de estalactitas, estalagmitas y coladas con algunos gours, que recubren y enmascaran en muchas partes la roca-caja subyacente. Algunas de ellas poseen ténues coloraciones grises a negras, que pueden atribuirse a la ocurrencia de trazas de oxi-hidróxidos de Fe y Mn, que tiñen la calcita. Pero además, destaca la ocurrencia localizada de coladas estalagmíticas negras, formadas por óxidos de Mn (todorokita), depositadas sobre interfases entre la espeleotema y la roca-caja, de material detrítico (principalmente granitos de cuarzo), con oxi-hidróxidos de hierro (goethita, hematita) y fases férricas amorfas.



Las coladas negras han sido caracterizadas como compuestas fundamentalmente por el mineral todorokita, un óxido múltiple e hidratado de varios metales (principalmente manganeso), de probable origen biogénico.

Aunque el mineral en sí es ampliamente conocido, su ocurrencia en el medio hipógeo es rara, y ha sido reportado sobre todo de distintas minas y canteras (de hecho, su localidad tipo es la mina de Todoroki, en Japón) y algunas cuevas alrededor del mundo. Es un mineral secundario producto de la meteorización y/o alteración hidrotermal de otros minerales de Mn, siendo el principal óxido constituyente de los nódulos de Mn de las profundidades marinas y depósitos de fumarolas submarinas.

En las cuevas, por lo general, la todorokita forma recubrimientos delgados, residuos de corrosión y/o depósitos en rellenos sedimentarios, siendo mucho más rara su ocurrencia como espeleotema. En la cavidad forma coladas extensas que se disgregan en su periferia, con una morfología que no hallamos descrita y que difiere considerablemente de otras ocurrencias de todorokita reportadas en la literatura geo-espeleológica (White, 1976; Moore, 1981; Onac, 1996; Hill & Forti, 1997).

La cavidad posee además en la zona profunda ("deep cave environment") numerosos recubrimientos orgánicos, de diversos microorganismos (bacterias quimiolitótrofas) y amebas gigantes Mycetozoa (Amoebozoa), que fagocitan sobre los primeros. Por otro lado, las coladas de todorokita (hidrológicamente activas) están sujetas a fases alternas de formación y destrucción de las espeleotemas, asociadas a su vez a variaciones hidrológicas. Indicios que, entre otros, sugieren un origen biogénico, controlado por la actividad metabólica de los microorganismos.

Una suma de características que hacen de estas coladas negras de todorokita un caso extraño o singular, que se aparta de otros reportes conocidos para espeleotemas de óxidos de Mn en cuevas, a nivel global. Lo que resulta de interés para incrementar el conocimiento científico sobre mineralogía de espeleotemas y geomicrobiología del karst.

## AGRADECIMIENTOS

A los miembros del Dpto. de Espeleología de la Sociedad de Ciencias Aranzadi (SCA) Marian Nieto, Iñigo Herraiz, Juliane Forstner y Ainhoa Miner, por su colaboración en la exploración de la cavidad y toma de muestras de las espeleotemas. A Biosphere Consultancies & Bullard Laboratories (United Kingdom), por la analítica de las muestras de espeleotemas por DRX, SEM y EDS. Al Dr. Franco Urbani (Sociedad Venezolana de Espeleología) por la revisión crítica del manuscrito y sus útiles sugerencias. A tres árbitros de Biosphere Consultancies y de la SCA por sus correcciones y recomendaciones.

## BIBLIOGRAFIA

- Ford, T. & R. Mitchell. 1990. The ecology of microbial corrosion. In: Marshall, K.C. (Ed.). *Advances in microbial ecology II*. Plenum Press, New York, NY: 231-262.
- Galán, C. 1993. Fauna Hipógea de Gipuzkoa: su ecología, biogeografía y evolución. *Munibe (Ciencias Naturales)*, S.C.Aranzadi, 45 (número monográfico): 1-163. (Reedición digital 2000 en Publ. Dpto. Espeleol. Web aranzadi-sciences.org, PDF, 163 pp).
- Galán, C. 2019 a. Notas hidrogeológicas y biológicas sobre una cavidad de la Sierra de Urbasa en calcarenitas arenosas, calizas y microconglomerados silíceos de edad Eoceno. Publ.Dpto.Espeleo. S.C.Aranzadi. Web aranzadi-sciences.org, PDF, 24 pp.
- Galán, C. 2019 b. Addenda a la fauna cavernícola de la Sierra de Entzia (Álava) y notas sobre la distribución espacial de especies troglóbias. Publ. Dpto. Espeleo. S.C. Aranzadi. Web aranzadi-sciences.org, Archivo PDF, 41 pp.
- Galán, C. & M. Nieto. 2010. Mycetozoa: curiosas formas de vida en cuevas de Gipuzkoa. Nuevos hallazgos en caliza Urgoniana en los karsts de Aizkorri (Igitegi), Izarraitz (Aixa), y Udalaiz (Montxon koba). Publ. Dpto. Espeleol. S.C. Aranzadi. Web aranzadi-sciences.org, Archivo PDF, 33 pp.
- Hill, C.A. & P. Forti. 1997. *Cave minerals of the world*. 2nd ed. Huntsville, Ala., National Speleological Society, 463 p.
- Little, B.J.; P. Wagner & S.M. Gerchakov. 1986. A quantitative investigation of mechanisms for microbial corrosion. In: Dexter, S.C. (Ed.). *Biologically induced corrosion*. National Association of Corrosion Engineers: 209-214.
- Moore, G.W. 1981. Manganese deposition in limestone caves. *Proc. 8<sup>th</sup> Int. Congr. Speleol.*, Bowling Green, v 2: 642-644.
- Olive Davo, A.; M. López-Horgue; J. Baceta; S. Niñerola & E. Villanueva. 1996. *Cartografía Geológica de Navarra*. Escala 1:25.000. Memoria de la Hoja 139-II - Eulate. Gobierno de Navarra. Dpto. de Obras Públicas, Transportes y Comunicaciones. 88 pp.
- Onac, B.P. 1996. Mineralogy of speleothems from caves in Padurea Craiului Mountains and their palaeoclimatic significance. Unpub. Ph.D. Diss, Univ. Cluj, 200 p.
- Tebo, B.; J. Bargar; B. Clement; G. Dick; K. Murray; D. Parker; R. Verity; S. Webb. 2004. Biogenic manganese oxides: Properties and mechanisms of formation. *Ann. Rev. Earth & Plan. Sci.*, 32: 287-328.
- Tebo, B.; H. Johnson; H. McCarthy & A. Templeton. 2005. Geomicrobiology of manganese (ii) oxidation. *Trends in Microbiology*, 13 (9): 421-428.
- White, W.B. 1976. Cave minerals and speleothems. In: Ford & Cullingford (Eds.). *The Science of Speleology*. London, Academic Press, pp: 267-327.