

El Valle de Carranza (Bizkaia) y su Patrimonio Mineralógico

/ MIKEL A. LOPEZ-HORGUE (1), JOSÉ-MIGUEL HERRERO (2*), ARANTZA ARANBURU (2), IÑAKI YUSTA (2), ALEJANDRO FRANCO (3), FRANCISCO VELASCO (2)

(1) Departamento de Estratigrafía y Paleontología, Facultad de Ciencia y Tecnología. Universidad del País Vasco UPV/EHU. C/ Sarriena s/n, 48940 Leioa (Bizkaia, España)

(2) Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencia y Tecnología. Universidad del País Vasco UPV/EHU. C/ Sarriena s/n, 48940 Leioa (Bizkaia, España)

(3) Dpto. de R. Geológicos. Ente Vasco de la Energía (EVE). Alda. de Urquijo, 36. Ed Plaza Bizkaia, 1. 48011, Bilbao (España)

INTRODUCCIÓN

La celebración en Bilbao del congreso SEM-SEA 2012, reunión conjunta de las sociedades españolas de Mineralogía (SEM) y de Arcillas (SEA), ha impulsado la programación de excursiones geológicas post-congreso, una de las cuales nos acerca al patrimonio mineralógico del Valle de Carranza (Karrantza Harana en su denominación cooficial en euskera, Karrantza como nombre de la zona en este texto), municipio enclavado en el sector más occidental de Bizkaia.

Esta excursión tiene como hitos principales la observación de fenómenos de dolomitización en las formaciones carbonatadas del Cretácico Inferior (dolomías de Ranero), la aproximación a la génesis y características de un sistema kárstico, con una inmensa torca (Carlista) y una cueva visitable (Pozalagua), con espeleotemas de helictitas y el reconocimiento de las labores abandonadas de una mina de Zn-Pb-F que se pretende abrir al público con un carácter didáctico y turístico Mina Ángela (Franco, 2012).

La zona se ubica en el valle del río Carranza, encajado en un macizo montañoso con crestas de carbonatos albienses, con diferencias de cota entre los 140 m de Ambagas y los 720-823 m (picos del Carlista, El Mazo y el Moro). Mientras que en el s. XX la actividad minera incluyó las minas de Matienzo y las dolomías de Ranero, hoy permanece activa solo la cantera de áridos de La Cadena.

Se presentan aquí los rasgos geológicos de este sector de la Cuenca Vasco - Cantábrica y se repasan algunos aspectos de la estratigrafía, modelo

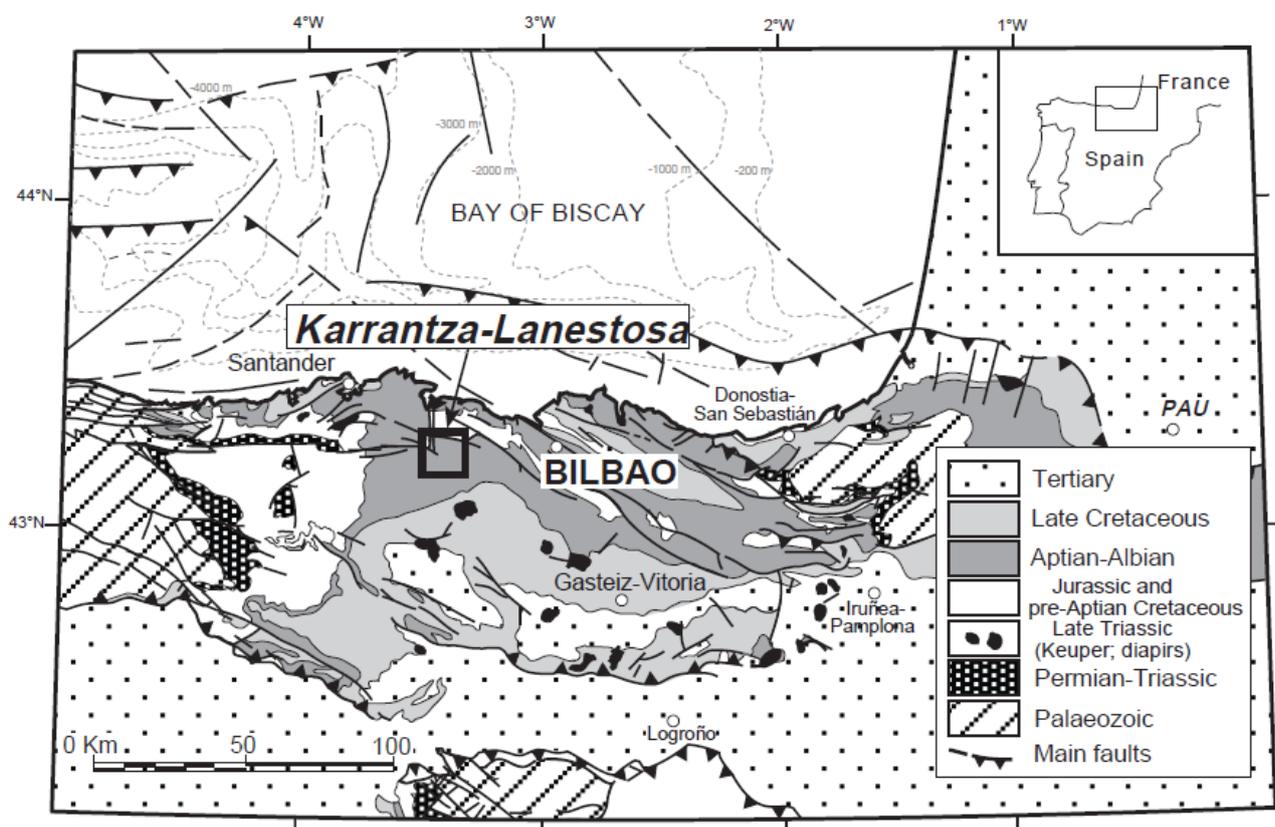


fig 1. Mapa geológico de la Cuenca Vasco-Cantábrica con la localización del área de Karrantza-Lanestosa. En esa zona las estructuras principales muestran un cambio de orientación de NW-SE a W-E.

palabras clave: Excursión geológica, Valle de Carranza, Dolomitización, Helictitas, Mineralizaciones Zn-Pb-F.

key words: Geological field trip, Valle de Carranza, Dolomitization, Helictites, Zn-Pb-F ore deposits

resumen SEM/SEA 2012

* corresponding author: josemiguel.herrero@ehu.es

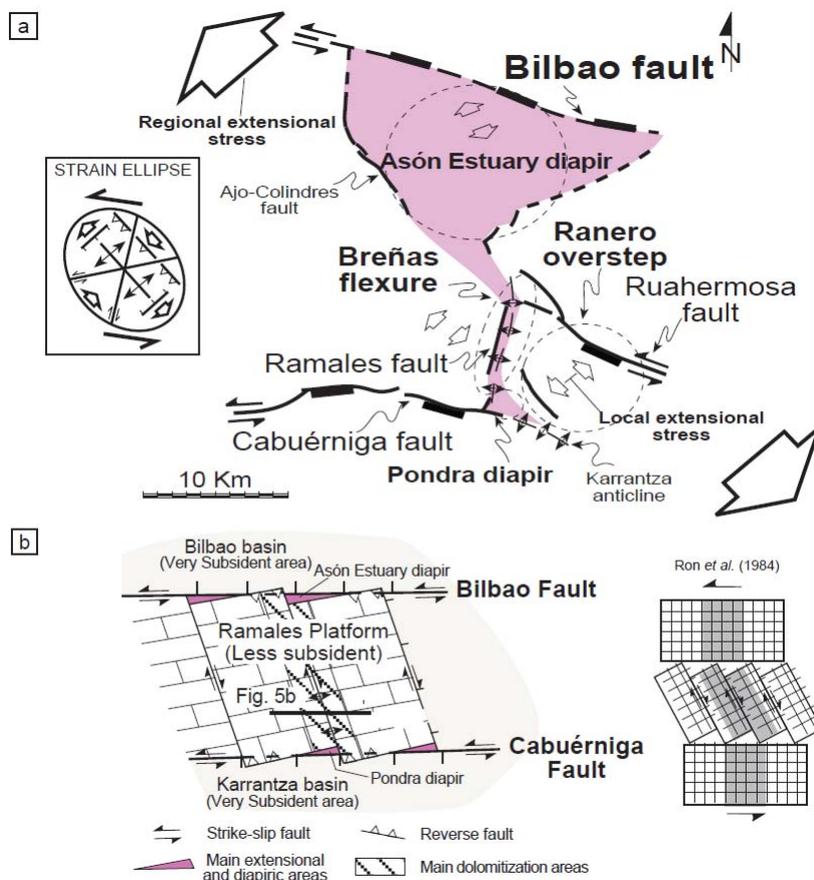


fig 2. Modelo estructural para la zona Carranza-Ramales-Laredo. A) Estadios de esfuerzos regionales y locales deducidos, procesos tectónicos y estructuras durante las fases de dolomitización en el área, comparados con una elipse de deformación de cizalla. B) Esquema estructural regional propuesto para el área de estudio y su análogo experimental de Ron et al. (1984). Modificado de López-Horgue et al (2010a).

sedimentario, transformaciones diagenéticas, hidrotermalismo y otros procesos mineralizadores que dieron origen a yacimientos de metales base.

CONTEXTO GEOLÓGICO

El Valle de Carranza se ubica hacia el margen occidental de la Cuenca Vasco-Cantábrica (CVC, Fig. 1), una cuenca sedimentaria principalmente cretácico-paleógena limitada por macizos paleozoicos y fallas profundas. Su origen está ligado a la extensión del Atlántico norte y la apertura del Golfo de Bizkaia durante el Triásico-Cretácico, así como al desplazamiento relativo de la placa Ibérica respecto de la placa Europea durante el Cretácico-Paleógeno (Boillot y Malod, 1988).

La CVC experimentó dos fases principales de rifting durante el Triásico inferior y durante el Jurásico terminal-Cretácico inferior, separadas por fases

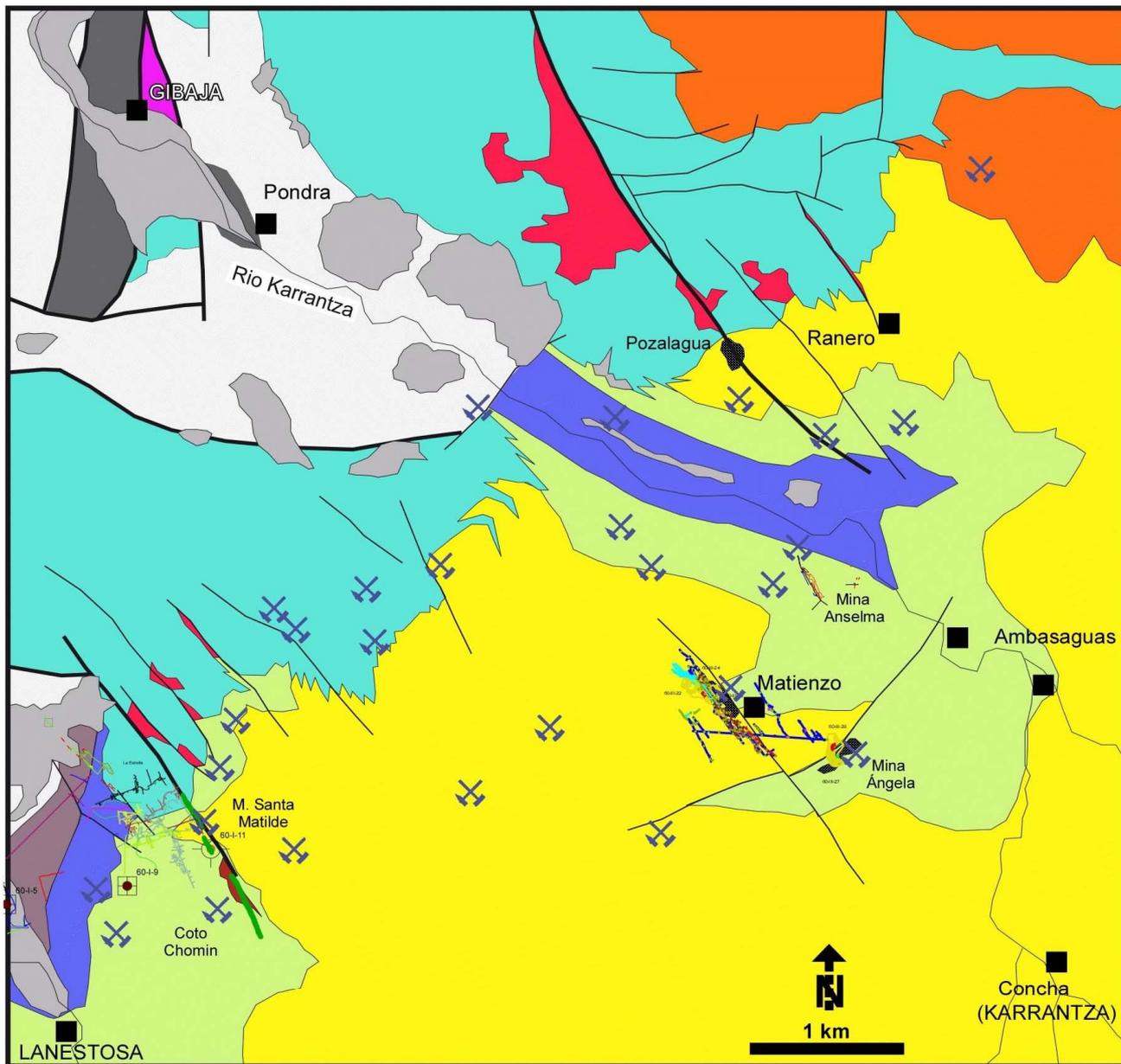
de quiescencia relativa (e. g., García-Mondéjar et al., 1996). Al comienzo de la segunda fase de rifting (Jurásico terminal) la placa Ibérica comenzó a separarse y moverse hacia el SO. Desde este tiempo se produjo primero el relleno continental del rift (Purbeck-Weald; Pujalte, 1977) seguido por un relleno marino que comenzó en el Aptiense y que se caracterizó por el desarrollo de plataformas carbonatadas hasta el Albiense Superior. Durante el Albiense - Santoniense Iberia experimentó una deriva hacia el SE a favor de fallas de desgarre NO-SE (e. g., Sibuet et al., 2004). Este proceso provocó que la cuenca Albiense se dividiera en bloques elevados y hundidos limitados por fallas, donde se produjo sedimentación carbonatada marino somera y marino terrígena más profunda respectivamente.

Actividad Tectónica Sinsedimentaria Durante el Cretácico Medio

En la zona de Karrantza-Ramales se han distinguido cuatro fallas principales con actividad sinsedimentaria (Fig. 2), especialmente importante durante el Albiense (e. g., López-Horgue, 2000): la falla W-E de Cabuérniga; la N-S de Ramales, y las fallas NO-SE de Ruahermosa y Bilbao. Las fallas de Cabuérniga y Ruahermosa tuvieron actividad de desgarre y formaron un relevo en sus terminaciones (*overstep* de Ranero) conectado por la falla de Ramales que fue activo al menos durante el Aptiense y Albiense (e. g., López-Horgue et al., 2010a). En este *overstep* las fracturas con orientación NO-SE han sufrido dolomitizaciones, siendo la más importante la falla de Pozalagua. También se han identificado diapiros de evaporitas del Triásico (la zona diapírica del estuario del Asón y el diapiro de Pondra) y flexuras relacionadas a la actividad de estas fallas principales: la flexura anticlinal de Breñas y el anticlinal de Karrantza.

En este contexto, las dolomitizaciones del oeste de Bizkaia y Cantabria reemplazan calizas de la Plataforma Carbonatada marina de Ramales. Esta plataforma fue una extensa área de sedimentación marino somera principalmente carbonatada desarrollada en bloques elevados rodeados por series marinas más profundas principalmente siliciclásticas originadas en bloques hundidos (Fig. 2b). Este esquema paleogeográfico condicionado por el funcionamiento de fallas fue especialmente activo durante el Albiense y propició la circulación de los fluidos que dieron origen a mineralizaciones estratoligadas.

Las estructuras tectónicas sinsedimentarias han sido diferenciadas por criterios estratigráficos y sedimentológicos tales como cambios de facies y espesores sedimentarios en cortas distancias, discontinuidades estratigráficas, discordancias, márgenes de plataforma carbonatada persistentes durante largos periodos de tiempo y rellenos sedimentarios en fallas extensionales posteriormente fosilizados. A pequeña escala se distinguen indicadores cinemáticos de la actividad de desgarre y de la formación de estructuras dilacionales ligadas (e. g., *dilational jogs*), tales como pequeñas fallas y diaclasas "en echelon", a lo largo de algunas de las fracturas con dolomitización o mineralización de



- | | | |
|--|--|--|
| Calizas micríticas y calcarenitas. Albiense. | Silicificaciones. | Dolomita hidrotermal. |
| Calizas micríticas. Aptiense. | Lutitas y areniscas. Albiense. | Cuaternario indiferenciado. |
| Areniscas. Cretácico inferior. | Margas, brechas calizas y areniscas. Albiense. | Depósitos antrópicos. |
| Calizas y margas. Jurásico. | Calizas micríticas. Albiense. | X Labores mineras y mineralizaciones Zn-Pb (F) |
| Arcillas. Triásico Keuper | Calcarenitas y margas. Alb. | |

fig 3. Mapa geológico de la zona de Karrantza-Lanestosa. Principales unidades litológicas, alteraciones hidrotermales principales, estructuras condicionantes de las mineralizaciones y ubicación de indicios de mineralizaciones Zn-Pb (F-Ba). Incluye la proyección de las labores subterráneas abandonadas de Lanestosa y Matienzo (EVE, 2004). Base geológica de López-Horgue (2000), con datos de López-Horgue et al. (2010a) y Herrero (1989).

sulfuros, las cuales han servido para entender el juego tectónico que condicionó la dolomitización.

ESTRATIGRAFÍA DE LA ZONA DE KARRANTZA

En la zona de Karrantza-Lanestosa afloran principalmente calizas del Albiense originadas en el margen este de la Plataforma carbonatada somera de Ramales y sus equivalentes laterales terrigenos depositados en medios marinos más profundos (López-Horgue, 2000; Figs. 3 y 4).

El margen de la Plataforma carbonatada de Ramales está bien preservado en el macizo de Ranero y en Lanestosa. Aquí se distingue bien la arquitectura estratigráfica de las calizas albienses formadas por tres etapas sedimentarias distintas caracterizadas todas ellas por calizas micríticas en plataforma interna y en margen de plataforma y calizas brechoides y margosas intercaladas entre margas y areniscas en zonas de talud y externas más profundas (López-Horgue, 2000; López-Horgue et al., 2010a):

- (a) rampas carbonatadas del Albiense basal formadas por calizas micríticas con rudistas y Chondrodonta con transición a calizas margosas y areniscas de rampa externa. Este cambio de facies se produce mediante un suave talud que gana en inclinación gradualmente hacia techo desde 5° hasta 20°.
- (b) estadio de plataforma carbonatada con resalte del Albiense inferior alto a Albiense superior basal. El cambio de facies micríticas con rudistas y microbialitas se produce mediante un talud con clinofomas de 25° a 40° de inclinación. Las facies resedimentadas son frecuentes y los olistolitos llegan a alcanzar 400 m de longitud (olistolito de Aldeacueva).
- (c) rampa mixta carbonatado terrígena del Albiense superior. Esta fase presenta un margen monticular con tránsito brusco a facies lutíticas y areniscosas de mar somero.

DOLOMITIZACIONES Y MINERALIZACIONES DE ZN-PB-F CONTROLADAS POR FRACTURACIÓN

Visita a las Dolomitizaciones de Ranero (M.A. López-Horgue)

Las dolomitas hidrotermales y las calizas con alteración hidrotermal

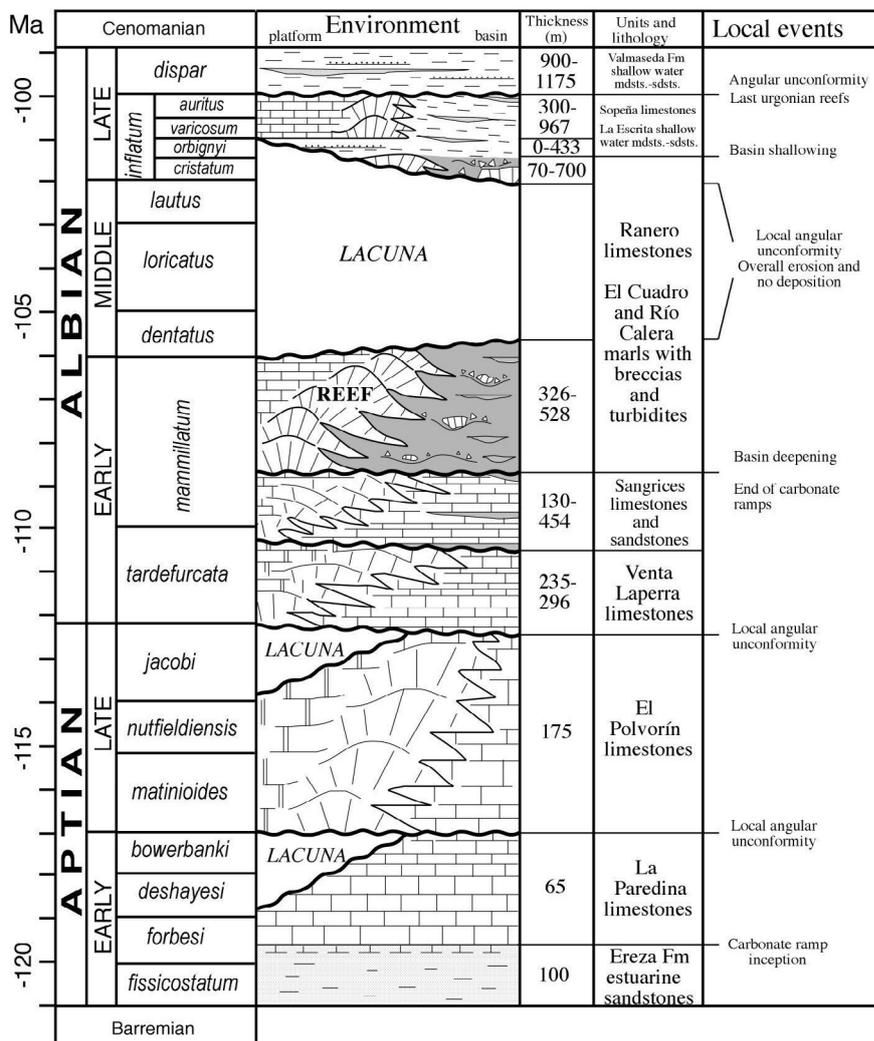


fig 4. Sección estratigráfica compuesta representativa del Valle de Carranza y zonas aledañas, con indicación de las unidades estratigráficas, los medios deposicionales, las variaciones de espesor entre plataforma marina somera y cuenca relativa, los principales hiatos y eventos regionales significativos. Modificada de García-Mondéjar et al. (2005).

(leached limestones) relacionadas han sido almacenes de hidrocarburos de importancia en América del Norte, con bien conocidos ejemplos de subsuelo en series sedimentarias del Paleozoico y Mesozoico; no obstante, este tipo de dolomitas son escasamente conocidas en afloramiento (e. g., Davies y Smith, 2006). Ejemplos de afloramiento sirven para mejorar nuestro conocimiento respecto a los procesos y los factores condicionantes de la dolomitización hidrotermal, la estructura tridimensional y el volumen de los litosomas, así como las variaciones de porosidad y permeabilidad.

Las dolomitas hidrotermales del oeste de Bizkaia y de Cantabria, originadas durante un periodo de intensa actividad tectónica extensional-transtensional en el Cretácico, constituyen uno de los

mejores análogos de afloramiento a nivel mundial, permitiendo el estudio de este tipo de mineralizaciones en condiciones inmejorables.

Las dolomías hidrotermales que se visitan en el marco de esta excursión afloran en el macizo kárstico de Ranero, al N del Valle de Karrantza, entre las provincias de Bizkaia y Cantabria. Las dolomitas hidrotermales que reemplazan parcialmente estas calizas forman cuerpos longitudinales ligados a fallas que cortan la estratificación, así como extensiones laterales desde éstas con morfologías aproximadamente estratoligadas (Fig. 5). Las dolomías forman relieves deprimidos en el macizo kárstico. Algunas de las mineralizaciones de Zn, Pb (Ba) encajan en las dolomías en algunos puntos, especialmente en el sector del sur del

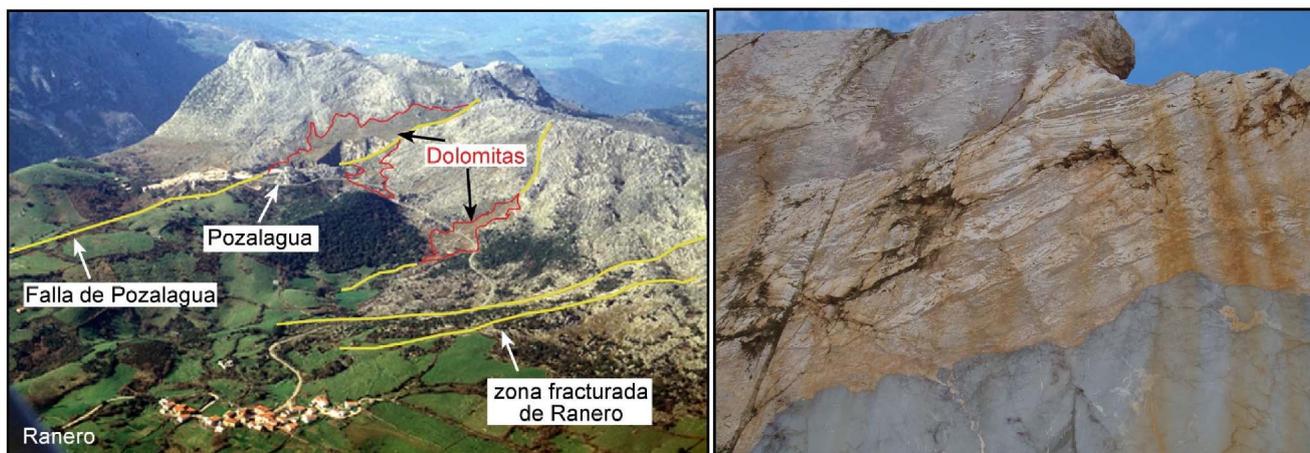


fig 5. Panorámica aérea oblicua del margen de plataforma del Albiense inferior en Ranero (Karrantza, Bizkaia), con indicación de las principales fracturas con mineralización de dolomita hidrotermal. Derecha, Detalle de las dolomías hidrotermales, reemplazando a calizas del Albiense Inferior, en la cantera de Pozalagua,

valle, próximo a Lanestosa: indicios de Peña Rebuño, El Moro, La Peña, El Mazo, Coto Chomin, Filón de los Ingleses, etc. (Herrero, 1989).

Geometría de los Litosomos de Dolomita Hidrotermal a Gran Escala

Las dolomías del oeste de Bizkaia y Cantabria afloran en bloques estructurales diferentes. El origen de estas dolomitizaciones está relacionado al juego de las fallas sinsedimentarias; reemplazan distintos tipos de calizas, presentan una mineralogía similar y muestras secuencias paragenéticas correlacionables. En conjunto, se interpretan como el resultado del mismo proceso de dolomitización en distintos bloques estructurales de la plataforma carbonatada de Ramales (López-Horgue et al., 2010a).

Los litosomos de dolomita presentan distintas escalas, desde venillas que rellenan diaclasas milimétricas hasta cuerpos de varios kilómetros de longitud. Los cuerpos verticales cortan la estratificación, estando localizados a lo largo de las principales fallas, desde donde presentan expansiones aproximadamente estratoligadas formando cuerpos tabulares de varios metros de espesor. En las fallas y sus proximidades las dolomías hidrotermales son pervasivas, presentan relaciones texturales complejas, facies únicas y frecuentes texturas brechoides de origen hidroclástico, todo ello indicativo de un proceso de dolomitización multifásico a favor de vías principales de migración de fluidos. Fuera de las fallas, los cuerpos estratiformes preservan frecuentemente

las texturas primarias de la caliza.

El overstep de Ranero se originó por el juego en dirección de las fallas de Ruahermosa y Cabuérniga (Fig. 2), siendo la falla de Ramales una estructura antitética que sirvió de zona de transferencia. La falla de Pozalagua se originó como consecuencia de la formación del overstep. A lo largo de la falla de Pozalagua (Fig. 5) el cuerpo de dolomita hidrotermal presenta una extensión longitudinal de cerca de 5 km, un desarrollo vertical máximo de 900 m, con terminación en cuña hacia arriba (*pinch out*), y con extensiones laterales de hasta 2 km de largo con morfología tabular aproximadamente estratiforme. Esta falla se interpreta como una de las principales vías de expulsión de fluidos (López-Horgue et al., 2010a).

Dolomita Hidrotermal: Principales Facies y Estructuras

Facies

- *Dolomita fina de reemplazamiento (FRD)*. Mosaicos de cristales de dolomita de 0,05 a 0,5 mm principalmente anhedrales. Texturas de no planares a planares-s.
- *Dolomita sacaroidea (SUD)*. Formada por cristales subhedrales de 0,1 a 1,5 mm originando texturas planares frecuentemente. Con buena porosidad inter-cristalina y frecuentes cementos de calcita. Hay transiciones de FRD a SUD y de ésta a SD (*saddle dolomite*), indicativo de fenómenos de neomorfismo agradacional.
- *Saddle dolomite (SD)*. Cristales anhedrales a subhedrales de 0,5 a 6 mm, excepcionalmente hasta 15 mm, formando mosaicos xenotópicos a

hipidotópicos. Porosidad variable, desde inter-cristalina (micra, mm) a macroporosidad tipo vuggy centimétrica.

Calcita espática. Ocurre principalmente:

- como fase previa a la dolomitización rellenando porosidad de disolución en facies brechoides de talud o en fósiles y como relleno de fracturas.
- cemento inmediatamente posterior al proceso de dolomitización, encontrándose como relleno de fracturas, de porosidad inter-cristalina y de macroporosidad en dolomitas.
- ocluyendo porosidad remanente en una fase muy posterior al proceso de dolomitización.

Fábricas

- *Dolomita cebrada*. Formada por bandas de entre 3 y 15 mm de espesor de SUD-SD y de FRD-SUD-SD, con tránsitos agradacionales rápidos. Frecuentemente presentan porosidad tipo vuggy paralela a las bandas, con o sin cementos calcíticos. Su origen está relacionado con fracturas originadas en corredores de desgarre a lo largo de las fallas condicionantes. En algunos casos, estos corredores son cuasi paralelos a la estratificación como respuesta a un proceso de deslizamiento flexural (López-Horgue et al., 2010).
- *Dolomita caótica vuggy (VCD o Geodic Dolomite)*. Formada por SUD y SD con un alto porcentaje de porosidad. Los contactos entre SUD y SD son irregulares y muestran frecuentemente texturas pseudobrechoides. En la falla de Pozalagua SUD se presenta casi

totalmente reemplazada por SD, según zonas.

- **Dolomita en brechas.** Formadas por clastos de tamaño mm a cm de distintos tipos de facies y estructuras. Presentan texturas clasto-soportadas frecuentemente de tipo puzzle (*jigsaw puzzle textures*), aunque no son extrañas las texturas cemento-soportadas. En las brechas de dolomita el cemento es frecuentemente calcita, aunque también se distinguen cementos de dolomita bandeada según zonas. Presentan tanto texturas con dominancia de clastos o de cemento. Las texturas en bloques de puzzle tienen un origen hidroclástico, debido a fluidos a sobrepresión que fluyen a través de fracturas y cavernas de dolomitas previas (e.g., Ohle, 1985).

Brechas calizas. Compuestas por clastos de caliza cementados por dolomita saddle (SD), con texturas similares a las de las brechas de dolomita.

Geoquímica Isotópica e Inclusiones Fluidas

Isótopos de Sr. Presentan ratios $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ que exceden los valores del agua marina del Albiense, lo que sugiere: (a) interacción con fluidos con aguas de series siliciclásticas (e. g., Banner, 1995) o (b) entrada de agua marina neógena (López-Horgue et al., 2010a).

Isótopos estables (C, O). Valores muy negativos de $\delta^{18}\text{O}$ respecto de la calcita de referencia marina (e. g., Veizer et al., 1999). Las dolomitas de las zonas de falla muestran valores más empobrecidos en ^{18}O que las de las zonas alejadas (extensiones laterales). Las calcitas relacionadas con la dolomitización muestran valores isotópicos semejantes a los de las dolomitas, sustancialmente diferentes de los de las calcitas claramente post-dolomitización.

Inclusiones Fluidas. Las temperaturas de homogeneización (T_h : 75-240 °C) superan a las temperaturas buriales estimadas según análisis de enterramiento (60-75 °C). Las muestras que ofrecen mayores temperaturas de homogeneización se localizan en zonas de falla o cercanas a la fractura.

Los fluidos dolomitizantes son muy salinos, hasta seis veces más elevados que los del agua marina del Albiense. Se

han distinguido tres grupos de salinidad en las dolomitas hidrotermales: 0,5-7,8, 9,4-13,8 and 16-22,2 wt.% NaCl equiv.

Modelo de Dolomitización

En la zona de Karrantza se han distinguido tres intervalos de subsidencia:

- Triásico final a Jurásico final, con tasas medias de 7 m/Ma.
- Transición Jurásico-Cretácico (145,5 Ma) a Albiense final (99,6 Ma), de carácter multifásico y con varias fases de inversión local, representadas por discontinuidades estratigráficas bien diferenciadas. La tasa media es cercana a 24 m/Ma, con un pico máximo de 240 m/Ma durante el tránsito Albiense-Cenomaniense.
- Turoniense a Eoceno. Esta fase presenta una tasa media de 4.5 m/Ma.

Durante el Cretácico medio la subsidencia es de tipo diferencial con tasas relativamente bajas en bloques tectónicos elevados (zonas expuestas a erosión y no depósito) y extremadamente altas en surcos marinos profundos en bloques tectónicos hundidos. Este estilo estructural se explica por la dinámica de desgarre que afectó a la CVC debido al desplazamiento de Iberia con respecto de Europa (e. g., García-Mondéjar et al., 2004; Iriarte, 2004). Una intensa actividad volcánica en el centro de cuenca acompaña a este estadio

geotectónico (e. g., Cabanis and Le Fur Balouet, 1990).

El efecto conjunto de esta dinámica de desgarre y de diapirismo asociado provocó pulsos locales de inversión en la zona de Karrantza. En este contexto, los fluidos responsables de la mineralización pudieron tener su origen en la expulsión de aguas connatas de series compactándose en los surcos más subsidentes que pudieron atravesar zonas de intrusión de sales triásicas, aprovechando los sistemas de fracturas como vías principales de escape.

Durante el Aptiense-Albiense se ha propuesto para la zona de Karrantza-Ramales (García-Mondéjar et al., 2005) un adelgazamiento cortical de hasta 8,5 km teniendo en cuenta una corteza inicial (*pre-rift*) de 35 km de espesor; en esta situación el ascenso de las isothermas por adelgazamiento cortical habría originado la anomalía térmica necesaria para calentar los fluidos mineralizantes por encima de la temperatura "normal" de enterramiento (López-Horgue et al., 2010a).

LA CUEVA DE POZALAGUA

Visita a la Cueva (A. Aranburu, I. Yusta)

La cueva de Pozalagua (Fig. 6), conocida por sus espeleotemas excéntricos, se descubrió en 1957 gracias a una voladura en la cantera de dolomía situada junto a ella. La belleza del entorno y de sus formaciones



fig 6. Foto aérea de la zona de Ranero donde se han superpuesto las vistas en planta de la Torca del Carlista y la Cueva de Pozalagua, esta última junto a la cantera-anfiteatro

condujeron a su apertura al turismo en 1990, contabilizándose hasta 30.000 visitantes anuales. Sin embargo, el valor de la cueva aumenta cuando se hace hincapié en aspectos geológicos que expliquen la formación de la cavidad y de sus espeleotemas, entre los que destacan las estalactitas excéntricas, así como otros espeleotemas atípicos (e. g. cristales de aragonito).

La Cueva de Pozalagua está ubicada en el Macizo de Ranero (Oeste de Bizkaia), donde predominan los afloramientos de calizas urgonianas y zonas localizadas con litosomos de dolomía. Esta doble litología del Macizo de Ranero queda claramente reflejada en el tipo de modelado kárstico. Las calizas son rocas muy poco porosas y precisan de zonas de fracturación para incrementar la porosidad. En la zona se observa un paisaje kárstico bastante evolucionado con desarrollo de lapiaz con grietas longitudinales profundas, sumideros y

poljes. Las dolomías, por contra, son rocas de textura cristalina con elevada microporosidad que presentan menor disolución por la acción de agua de lluvia ligeramente ácida. En consecuencia, predomina el proceso de meteorización mecánica por arenización (disgregación de la textura cristalina, produciéndose un sedimento de tamaño arena gruesa) tras la disolución del cemento calcítico, y sus afloramientos naturales son menos abruptos, sin relieves importantes.

Dentro de la extensa red de cavidades kársticas de la zona carbonatada del valle de Karrantza destacan la Cueva de Pozalagua y la Torca del Carlista, ambas desarrolladas en litosomos de dolomía de Ranero. La Torca del Carlista, una de las mayores salas de Europa (500 m de largo, 250 m de ancho y 120 m de alto), se sitúa a escasos 100 m de la primera (Fig. 6). Pozalagua es, sin embargo, de discretas dimensiones (100 m de largo,

50 m de ancho y 20-30 m de alto) pero presenta unas características geológicas que la convierten en una cavidad singular de alto valor (López-Horgue et al., 2010b).

Rasgos Geomorfológicos de la Cueva de Pozalagua

La Cueva de Pozalagua es una cavidad desarrollada casi exclusivamente en el cuerpo de dolomía que se extiende desde la falla de Pozalagua en sentido SE. A diferencia de otras cuevas en entornos calizos, en Pozalagua destaca la escasez de rasgos de disolución en las paredes de roca, herencia de la época de formación del hueco principal. Entre estas ausencias estarían los conductos abovedados freáticos con huellas de corriente (*scalops*), los rellenos alóctonos (e.g. sedimentos procedentes del exterior y transportados bien por el agua que generó la cavidad, por infiltración a partir de fisuras o por

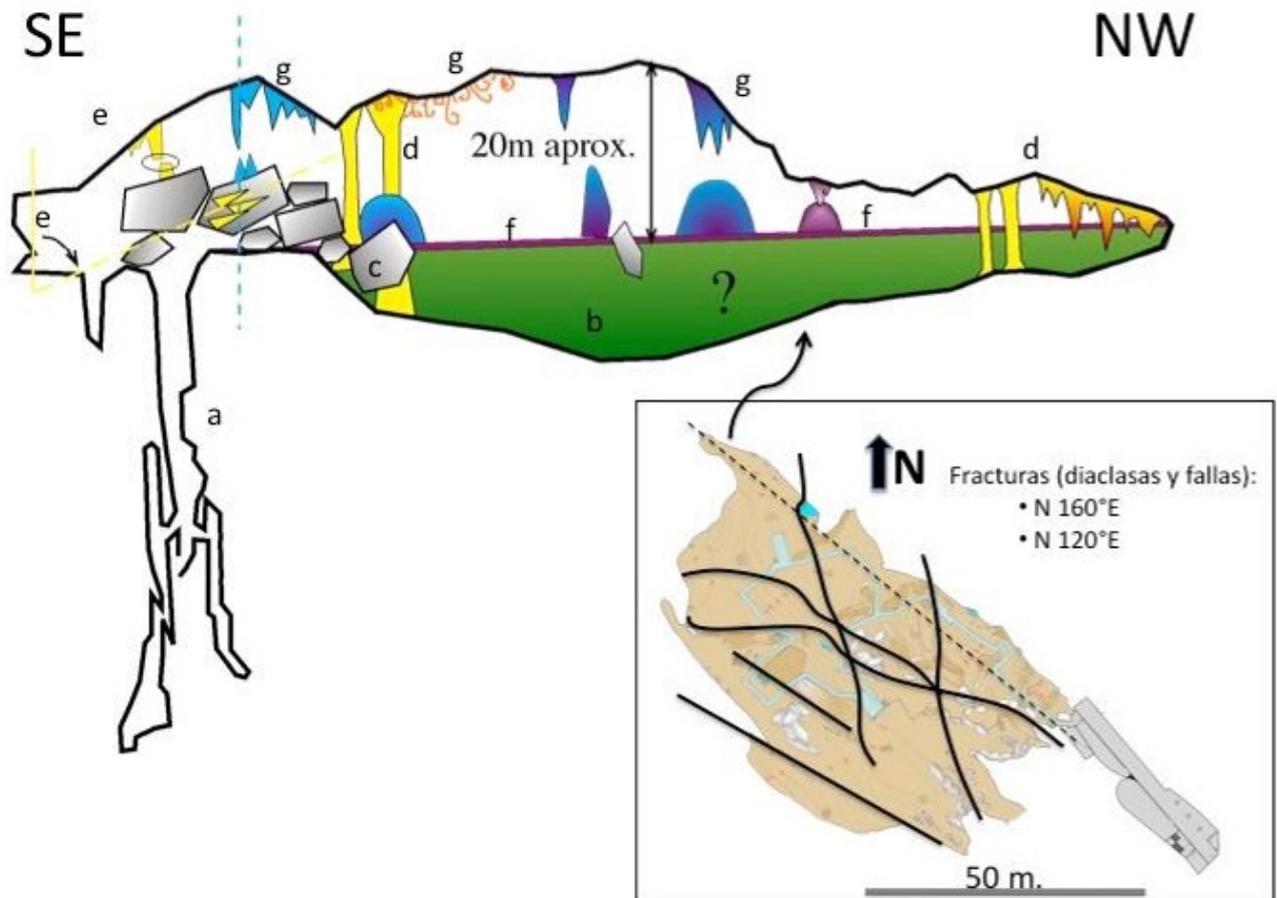


fig 7. Cueva de Pozalagua. El esquema inferior derecho muestra la planta con las principales fracturas; la línea discontinua indica el corte estratigráfico principal donde se aprecia la relación estratigráfica de los distintos depósitos de la cueva (a - g) y su distribución espacial.

gravedad desde la boca de entrada a la (1997), destacan:

Sin embargo, en la primera mitad de la cueva predominan las formas gravitacionales (bloques de colapso antiguos) y los planos de fractura, tanto en el techo como suelo, cubiertos por distintos tipos de espeleotemas. Estos rasgos sugieren que la formación de la cueva tuvo un desarrollo mixto de disolución en el borde calizo y de disgregación (arenización) de la dolomía y colapso de bloques, a favor de los dos sistemas de fracturas principales NW-SE y NE-SW. Este rejuvenecimiento de las paredes junto con el profuso desarrollo de espeleotemas y, concretamente, la colada que configura el suelo actual de la cueva pueden ser la razón de la falta de evidencias fluviokársticas antes comentada.

Los depósitos que configuran en la actualidad el interior de la Cueva de Pozalagua son todos de naturaleza autóctona y de ellos destacan:

Depósitos gravitacionales: bloques aislados o bien acumulaciones constituidos por fragmentos de roca y grandes estalactitas de tamaño decamétrico a métrico con morfología angulosa y disposición aparentemente caótica. Estos bloques presentan recubrimientos por espeleotemas que, en ocasiones, nos permiten distinguir más de una fase de movimiento en los bloques. Se pueden observar en la zona de la entrada actual (artificial) a la cueva, ligados a los sistemas de fracturación NW-SE y NE-SW.

Destaca, por el contrario, la ausencia de *éboulis* (fragmentos angulosos de menor calibre -cm-) generados por la fragmentación de la roca caja por variaciones de temperatura (crioclastia) y relativamente frecuentes en las entradas naturales de cueva.

Depósitos de precipitación química: Las alineaciones de espeleotemas en el techo de la cavidad manifiestan un fuerte control estructural. Dos de las principales fracturas que han condicionado la génesis de la cueva (N85°E y N120°E), se evidencian en dichas alineaciones de espeleotemas.

En cuanto a la tipología de los precipitados carbonatados, definida según las directrices de Hill & Forti

- Espeleotemas asociadas a **flujo de agua laminar (flowstone)**. Se caracterizan por presentar una estructura interna laminar con crecimiento de cristales en abanico, perpendicular a la superficie. Estas coladas pueden presentar una morfología planar o en cascadas, con piscinas o *gours* a su techo. Indican condiciones de un caudal de agua relativamente elevado y constante, ligado a importantes fisuras de la roca (fracturas NW-SE).
- Espeleotemas asociados a **masas de agua estancada (pool spar)**: en Pozalagua solamente aparecen asociados a los *gours*. Podemos encontrar cristales escalenoédricos de calcita (*dogtooth spar*) que tapizan el fondo, o finas capas de calcita que precipitan en la superficie del agua y flotan en ella gracias a la tensión superficial, hasta que adquieren un grosor determinado y caen al fondo. La formación de este tipo de espeleotemas indica una extrema estabilidad de la masa de agua, durante un relativo lapso de tiempo.
- Espeleotemas asociadas al **goteo (dripstone)**, entre las que se distinguen las estalactitas, estalagmitas, cortinas y las columnas. El tamaño de éstas puede variar desde unos pocos centímetros hasta decimétricas a métricas. En el interior de algunas estalactitas, y junto a las excéntricas, también se pueden observar delgadas formas tubulares de ~5 mm de diámetro (*soda straw stalactite*).
- Espeleotemas **excéntricos (helictitas, vermiforms, Hill y Forti, 1997)**: son espeleotemas de hasta 2 cm de diámetro y varios cm de longitud que crecen en cualquier dirección, incluso en contra de la gravedad. Para su crecimiento necesitan un canal central con aporte agua por capilaridad y la fuerza de cristalización ha de superar a la hidráulica para que el agua pueda desplazarse desafiando a la gravedad. Ello implica que el flujo de agua debe ser lo suficientemente lento como para no formarse una gota (White, 1976).

En su formación concurren múltiples factores como giros de los ejes de cristalización, aparición de poros laterales (por haberse obstruido el

conducto central), concentración de impurezas por evaporación del agua o corrientes de aire. La causa de la curvatura en los espeleotemas excéntricos está atribuida a las impurezas que co-precipitan en el frente de cristalización y torsionan el eje c, provocando la rotación regular de los ejes del cristal (Sletov 1985). El desarrollo de las excéntricas requiere condiciones microclimáticas de la cueva estables.

Estratigrafía de Eventos

Al ordenar en el tiempo y espacio los distintos elementos geológicos que se observan en la cueva, y siguiendo el criterio de la superposición, en la cueva de Pozalagua se distinguen como mínimo 7 eventos geológicos diferentes (Fig. 6):

- a) La propia formación de la cavidad que, a tenor de lo discutido en el apartado anterior, parece regirse más por la disgregación mecánica y colapso, que por la disolución.
- b) Relleno parcial de la cavidad por sedimentos (cubierto actualmente).
- c) Colapso de algunos bloques (zona de la entrada actual y sector SW, por ejemplo) a favor de la intersección de fracturas.
- d) Formación de la primera fase de espeleotemas, tanto en el suelo como encima de los bloques caídos.
- e) Basculamiento de los bloques, quizás por hundimiento del substrato, que provoca la fragmentación y desplazamiento de las columnas que se apoyaban en los bloques y basculamiento de estalagmitas formadas en la etapa previa.
- f) Formación de la segunda fase de espeleotemas, con grandes estalagmitas, cascadas, columnas y la colada pavimentaria que fosiliza todo el relleno sedimentario previo, formando el suelo actual de la cueva.
- g) Formación de la tercera generación de espeleotemas, con crecimientos de estalactitas, estalagmitas, excéntricas y *gours* encima de la colada. La espectacular formación de espeleotemas excéntricos pertenece a la última fase, y corresponde con un estadio más seco de la cueva en el que domina la infiltración.

La relación temporal de los distintos procesos geológicos diferenciados en la cueva no ha podido ser establecida

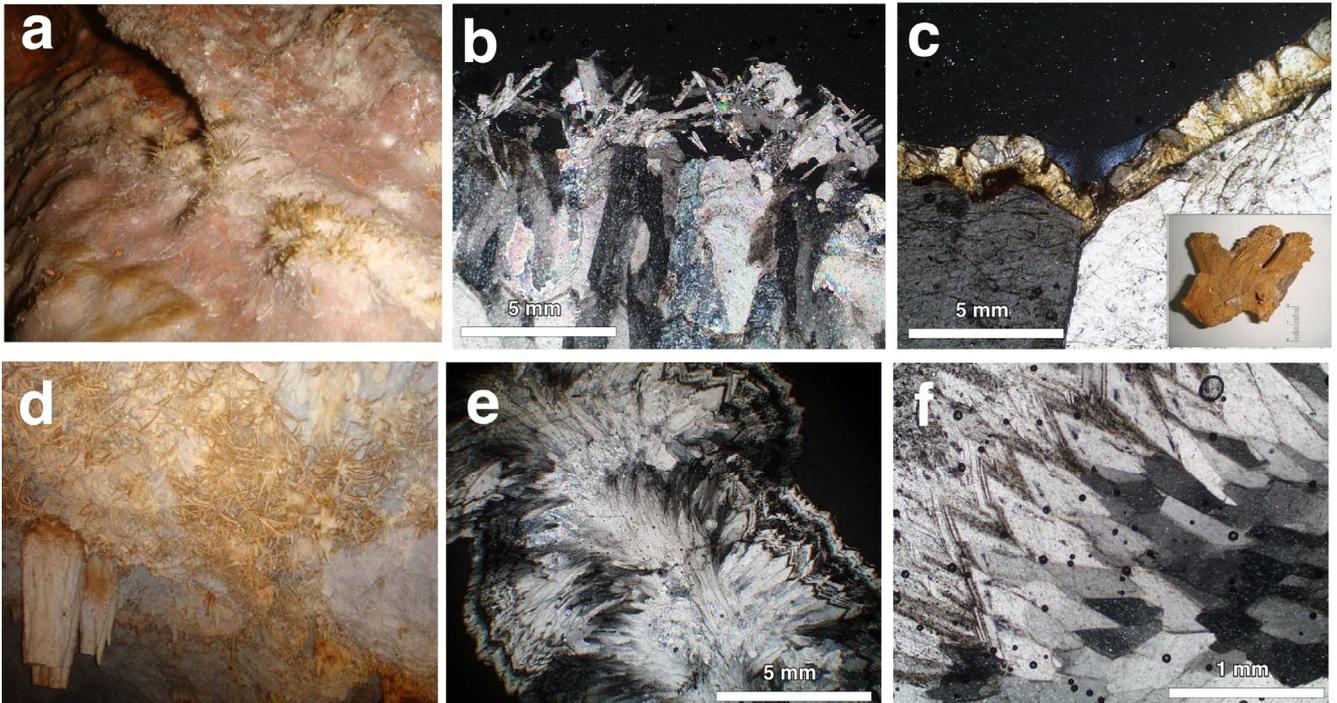


fig 8. Espeleotemas de la cueva de Pozalagua: depósitos de aragonito en cristales mm. (a y b, sobre formaciones de calcita a cm (c) y aspecto general de las formaciones excéntricas (d), en las que se observan crecimientos de calcita en forma de abanico (e, f).

hasta el momento, dada la baja concentración en Uranio que presentan las muestras de espeleotemas analizadas.

Mineralogía de los Espeleotemas

En la cueva de Pozalagua, los espeleotemas se forman o bien por el goteo/flujo que circula por las distintas discontinuidades, principalmente las desarrolladas en dirección NW-SE (estalactitas, estalagmitas, coladas,...) o bien por el agua que circula por capilaridad (excéntricas).

En los espeleotemas ligados a discontinuidades los flujos de infiltración son más rápidos y disminuye el tiempo de contacto agua-roca, por lo que las modificaciones del exterior (naturales o antrópicas) pueden transmitirse en un período corto de tiempo al interior de la cueva. Los precipitados de carbonato originados por flujo laminar y goteo son, en su casi totalidad, de naturaleza calcítica. Existen, sin embargo, dos puntos muy localizados donde aparecen cristales de aragonito, bien con la típica forma de cristales submilimétricos tapizando de forma irregular la superficies de espeleotemas de calcita (Fig. 8a y b), o como cristales de hasta varios centímetros (Fig. 8c). La precipitación de aragonito en estos

entornos se ha relacionado con períodos de aridez –variaciones atribuidas al clima o microambientales– y a la presencia del ión Mg^{2+} que inhibe la precipitación de calcita (Hill y Forti 1997; Frisia et al., 2002).

La formaciones relacionadas con procesos de flujo por capilaridad (Fig. 8d-f), sin embargo, aparecen ligadas a la roca más o menos homogénea, donde prima la microporosidad de la roca frente a las discontinuidades, y el tiempo de residencia o contacto roca-agua es superior (apenas hay goteo), favoreciendo una mayor incorporación del Mg de la dolomía al sistema hídrico. La lenta velocidad de percolación permite también un mayor período de contacto entre el agua que surge en la cavidad y la atmósfera del interior de la misma, favoreciendo la precipitación mineral e impidiendo que el agua alcance un mayor grado de sobresaturación. Esto, unido al desequilibrio existente entre la pCO_2 de las aguas de infiltración y la del aire de la cavidad, favorece la formación de espeleotemas de crecimiento lento (Lario et al, 2005). En las paredes de la dolomía domina la precipitación de estalactitas excéntricas, posiblemente relacionado con un flujo lento por capilaridad a través de la microporosidad de la roca, e

influenciado asimismo por la presencia de Mg^{2+} que puede condicionar la rotación de ejes cristalográficos durante la precipitación de la calcita (Sletov, 1985).

Patologías Principales

En la zona más elevada de la cueva, destacan los procesos de desintegración de espeleotemas, especialmente en las excéntricas (Fig. 9), quizás debido a procesos de corrosión por condensación.



fig 9. Ejemplo de degradación de las excéntricas en la cueva de Pozalagua. Obsérvese la pérdida de masa en las zonas internas de los espeleotemas.

Este tipo de degradación requiere un interés particular en los estudios en cuevas turísticas ya que puede alterar de forma irreparable las formaciones que albergan (e.g. de Freitas y Schmekal, 2003; Tarhule-Lips y Ford,

1998).

En función del grado de corrosión alcanzado, Ford y Williams (2007) definen tres niveles de impacto:

- a) menor, cuando los espeleotemas muestran pequeños canales de corrosión superficial;
- b) intermedio, cuando se mantiene su forma original a pesar de aparecer corroído el 75% del volumen; y
- c) mayor, cuando se pierde la forma original y las marcas de aire (*air scallops*) cortan o modelan la zona.

Según estos criterios, en la Cueva de Pozalagua la degradación alcanza el **grado intermedio a mayor**, con importante pérdida de masa en algunos casos.

En puntos muy localizados de esta cueva también se observan rasgos de disolución por circulación o goteo de agua ligeramente ácida, que provoca una importante pérdida de masa en estalagmitas y columnas. La acidificación de estas aguas de goteo, concretamente, puede deberse a causas más o menos naturales (variación del curso del agua y/o tiempo de residencia en la roca) o bien estar afectada por el uso intensivo del suelo sobre la cueva.

MINERALIZACIONES ESTRATOLIGADAS ZN-PB-F EN EL VALLE DE CARRANZA

Visita a la Mina Ángela (A. Franco, J.M. Herrero, F. Velasco)

Tipología, Mineralogía y Geoquímica de las Mineralizaciones

La mayor parte de las mineralizaciones de Fe y de metales base (Zn, Pb, Cu, Ba) del Cretácico de la cuenca Vasco Cantábrica (Velasco et al., 1994), aparecen en el dominio estructural denominado Arco Vasco

Se conocen centenares de indicios en relación con esos materiales, pero solo unos pocos fueron excavados con relativo rendimiento económico: Reocin en Cantabria (explotado por AZSA hasta 2003, 62 Mt @8,7% Zn, 1% Pb, Velasco et al., 2003), los de Gallarta-Bodovalle en Bizkaia (que explotó AGRUMINSA para abastecer de mineral de hierro a Altos Hornos de Vizcaya, ca. 90 Mt @35% Fe), Matienzo en el Valle de Carranza (activo hasta 1977, CEMINSA, 2 Mt @ 3% Zn, 2,4% Pb, 5% F) y en

Gipuzkoa los de Arditurri, Legorreta (CEMINSA, @10% Zn, 3% Pb) y Troya-Mutiloa (hasta 1983 por EXMINESA, 4 Mt @11% Zn, 1% Pb, 0,2% Cu).

La mayoría de estos depósitos e indicios mineros son de tipo estratoligado, clasificables como tipo Mississippi Valley (MVT, Leach et al., 2010) y encajan en formaciones carbonatadas del Cretácico Inferior, bien en el Aptiense (minas de Reocin y Troya, aunque esta última presenta características compatibles con Sedex) o en el Albiense Inferior (minas de Legorreta y las del oeste de Bizkaia), asociadas en general a una intensa dolomitización. Algunos indicios sin embargo están asociados a estructuras diapíricas (Orduña, Murguía).

Las mineralizaciones estratoligadas muestran una importante variación textural que incluye diseminaciones, texturas bandeadas, acumulaciones colomorfos, ritmitas, brechas de colapso y diversas texturas de reemplazamiento o relleno de espacios abiertos. El encajante son calizas, normalmente con dolomitizaciones ferríferas y cuarzo microcristalino.

Las mineralizaciones del **Valle de Carranza** (Fig. 2) tienen en común su asociación con materiales sedimentarios del Cretácico Inferior (sistemas biosedimentarios urgonianos, Aptiense-Albiense) de la CVC, con carácter estratiforme (Coto Chomin) o estratoligado (Anselma, Ingleses), si bien algunos constituyen el relleno más tardío de fracturas o espacios abiertos en materiales de esa edad (Matienzo, Filón de los Ingleses, Santa Matilde). Los depósitos estratoligados se emplazan, epigenéticamente, en los bordes de pequeñas plataformas en transición hacia taludes o cuencas.

La mineralogía de los indicios de esta zona es sencilla: esfalerita, galena, a veces con pirita-marcasita escasas; localmente pueden darse pequeñas concentraciones de fluorita, barita o calcopirita-cobres grises y los correspondientes minerales supergénicos. La ganga es mayoritariamente de dolomita ferrosa-ankerita (áreas extensas de dolomitización), sílice (silicificación hidrotermal del encajante) o calcita (en grandes cristales, rellenando cavidades). Estas características y las texturas observadas (bandeados, ritmitas,

rellenos de cavidades, brechas y estructuras de colapso) son típicas de los yacimientos MVT.

Los trabajos de Herrero y Velasco (1988), Herrero et al (1988), Herrero (1989), Velasco et al (1994 y 1996) ofrecen detalles de las características mineralógicas y geoquímicas de estas mineralizaciones y su relación con las series en que encajan. Datos adicionales sobre las características de los fluidos mineralizadores se han publicado con posterioridad en Grandia et al (2003).

Los estudios geoquímicos realizados revelan los siguientes datos:

Las mineralizaciones tienen leyes bajas (aproximadamente 3-5% Zn, 1-2% Pb). Los sulfuros presentan bajos contenidos de elementos traza: las esfaleritas solo están ligeramente enriquecidas en Fe (hasta el 6-8%) y Cd (hasta el 0.6%) y pueden tener algunas inclusiones de calcopirita o pirrotita; las galenas pueden contener trazas de Sb, Ag y As, e inclusiones de boulangerita. En las labores de Matienzo la Ag se consideró un subproducto (220 ppm de Ag).

Los isótopos de S en sulfuros ofrecen valores de $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ tanto positivos como negativos. Los valores más ligeros se encuentran en los sulfuros diseminados de Mina Anselma (-9,3‰ en esfalerita y -13‰ en galena). La galena masiva estratiforme de Chomin tiene un ratio de -4‰. Esfaleritas y galenas filonianas de Matienzo presentan valores positivos entre 1-6‰. En la barita diseminada de Anselma se obtienen valores de +26‰ $\delta^{34}\text{S}$ y la de grandes cristales de Pozalagua +27‰. En general puede hablarse de una fuente de azufre reducido termoquímicamente. Los modelos de fraccionamiento para pares cogenéticos barita-galena sugieren temperaturas de hasta 250°C.

La composición isotópica de los carbonatos se agrupa entre -3 y 4‰ $\delta^{13}\text{C}$ y 14-26‰ $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$. Estos datos reflejan, en algunos casos, condiciones diagenéticas con mezcla de aguas marinas y meteóricas y en otros, especialmente los de $\delta^{18}\text{O}$ sugieren condiciones de removilización e hidrotermalismo de temperaturas intermedias.

Los isótopos de Pb común son bastante homogéneos sugiriendo la misma fuente cortical superior (Velasco et al.,

1996), en torno a $15,7^{207/204}\text{Pb}$ y $18,6^{206/204}\text{Pb}$ con edades modelo concordantes con la de los sedimentos o una ligera tendencia hacia el tipo B (edad modelo ligeramente más antigua que la estratigráfica). Se observa que el reservorio de Pb para las mineralizaciones del oeste de Bizkaia es distinto del de las del Sinclinal de Santillana.

Hay un paralelismo en los espectros de distribución de los REE en los carbonatos y fluoritas (Herrero, 1989), con valores propios de ambientes carbonatados e influencia del hidrotermalismo, de igual modo que ocurre en los Alpes Orientales.

Las inclusiones fluidas en fluoritas (Herrero et al., 1988), mayoritariamente secundarias, señalan salinidades moderadas, pero siempre denotan fenómenos térmicos tardíos, alcanzando los 250°C . Las temperaturas de homogeneización de las fluoritas precoces, diseminadas de Anselma

presentan un histograma relativamente regular, con una moda hacia los 250°C . Las fluoritas fiolonianas de Anselma y mina Ángela presentan temperaturas de homogeneización dispersas entre 100 y 320°C .

Las soluciones atrapadas en las inclusiones de fluorita de Carranza presentan salinidades bajas o medias (de 5 a 11-15% en peso eq. NaCl) y temperaturas eutécticas variables, algunas muy bajas sugiriendo soluciones relativamente complejas con CaCl_2 (fluidos de cuenca) y otras más simples, pertenecientes al sistema $\text{NaCl-H}_2\text{O}$. Habría por tanto un primer episodio de salmueras más salinas y baja temperatura y un segundo con soluciones más diluidas y temperaturas que superan los 200°C vinculadas a eventos térmicos tardíos durante la orogenia alpina.

Estos datos concuerdan con los publicados por López Horgue et al. (2010b) para las dolomitas de Ranero y

por Grandia et al (2003). Este último ofrece datos de relaciones Cl/Br-Na/Br para muestras de Coto Chomin (esfalerita, calcita, dolomita, cuarzo) y Matienzo (esfalerita, fluorita, calcita), sugiriendo que concurren salmueras altamente evaporadas. Las muestras de Matienzo reflejan sin embargo mezcla de fluidos.

Para las mineralizaciones estratoligadas, las hipótesis genéticas implican la lixiviación, de los elementos contenidos en los sedimentos del Wealdense y del Aptiense inferior y en menor medida en los del Aptiense Superior y Albiense. Los fluidos, calentados en profundidad en su circulación por las fracturas del basamento inestable, permitirían el reemplazamiento epigenético de los carbonatos de borde de plataforma, en algunos casos preparados previamente por paleokarstificaciones o en otros con estructuras con alta porosidad, del tipo paleocanales, o simplemente, con una alta permeabilidad deposicional o diagenética.

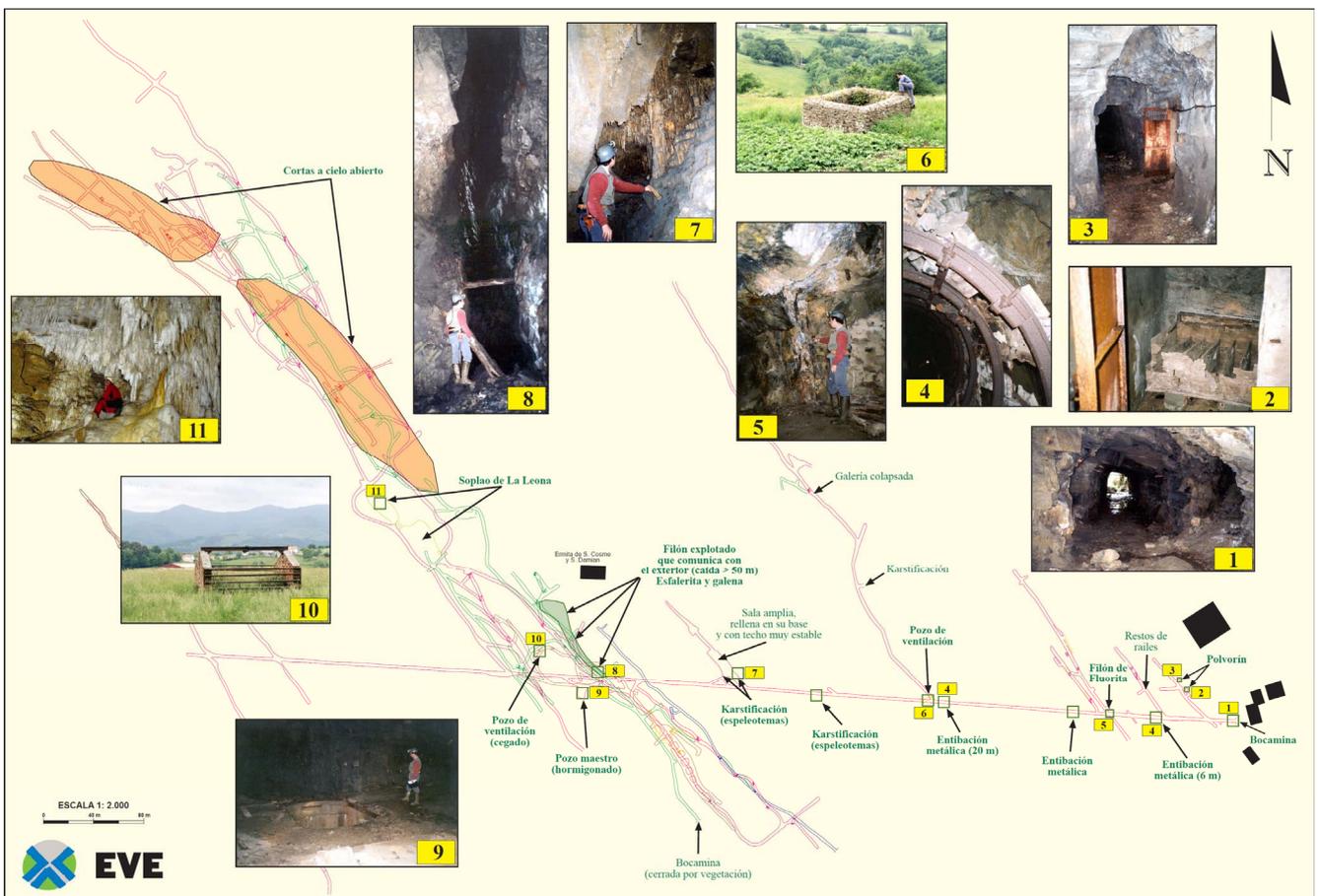


fig 10. Puntos de interés en el recorrido por la galería principal de Mina Ángela (Matienzo, Valle de Carranza). Fuente EVE.

Un evento hidrotermal tardío removilizaría las preconcentraciones y darían lugar a mineralizaciones de carácter irregular o de relleno filoniano, en parte en relación con la orogenia pirenaica.

Labores y Visita a Mina Ángela

Junto al barrio de Matienzo, en el Valle de Carranza, se han explotado desde antiguo diversas labores mineras especialmente para extraer el plomo.

La minería de esta zona comienza en la edad del bronce, donde los arqueólogos han datado varios asentamientos. También se han documentado monedas romanas en cuevas del valle. El Diccionario de la Real Academia de la Historia de 1802 cita en este área las minas de "alcohol de vidriero" del s. XVI y la actividad de minería de Pb y Ag documentada entre 1519 y 1751. La documentación de la actividad minera queda recogida en numerosas publicaciones. La actividad reciente puede consultarse en Franco (2012).

En esta zona se han llegado a explotar en labores de exterior e interior, hasta 11 filones (fracturas con orientación NW-SE, subverticales, con potencias desde algunos mm hasta 3 m), rellenos de fluorita, esfalerita y galena con ganga calcítica.

En el paraje Las Veneras se ubicaba la planta de tratamiento de mineral de las últimas instalaciones de CEMINSA. Hoy solo quedan las ruinas y parte de las escombreras de estériles y balsa de lodos. El concentrado de esfalerita y galena se llevaba a Rentería y el de fluorita a Ontón. Las leyes medias del "todo-uno" eran de 54% sílice, 31.7% calcita, 5% fluorita, 4.5% esfalerita y 2.8% de galena. En los años 60 se extraían entre 200 y 600 toneladas mensuales de "todo-uno".

Aún se conserva la galería principal (de arrastre) de acceso a las labores de interior que se inician en la concesión minera Ángela (Fig. 10). Este será el punto de inicio de la visita, dado que las labores en la corta están parcialmente ocultas por un vertedero incontrolado. En el futuro se prevé que el acceso a la misma sea abierto al público, en especial con un carácter didáctico.

Un largo corredor aproximadamente E-W de unos 850 m, da acceso a galerías de explotación transversales que seguían la traza de los filones subverticales, extendiéndose hacia el SE y principalmente hacia el NW (hasta 600 m). A unos 650 m de la bocamina de entrada, estas galerías comunican, en la zona más explotada, con las labores de exterior de la corta. En esa zona se accede a algunas galerías naturales de origen kárstico, con espeleotemas.

En el interior se observa la serie sedimentaria subhorizontal (buzando unos 8-12° al SE) con calizas micríticas, calizas margosas (localmente brechoides) e intercalaciones areniscosas. Estas rocas han sufrido una fuerte silicificación -reemplazamiento del carbonato por cuarzo microcristalino-de tipo jaseroide en el contacto con las fracturas mineralizadas

En las dos primeras galerías hacia el NW se observan trazas de la mineralización, pero su mayor desarrollo se percibe en la tercera galería (a unos 80 m de la bocamina), con un filón métrico (subvertical, orientación N165E) de esfalerita, fluorita y en menor proporción galena, con ganga de calcita espática. Las mayoría de las fracturas tienen un buzamiento de 75-80° al SW y una orientación N135-150.

Una muestra típica de la mineralización de Matienzo sería un filón con salbandas de carbonatos silicificados, con ganga de calcita espática blanca, en grandes cristales, con galena de hábito cúbico (cristales subcentimétricos), con esfalerita acaramelada en cristales anhédricos subcentimétricos y fluorita masiva o en cubos con coloraciones blanca, verdosa, azulada, violeta o incolora.

AGRADECIMIENTOS

Parte de la investigación relacionada con la Cueva de Pozalagua fue co-financiada por la Diputación Foral de Bizkaia y los proyectos de investigación EHU 11/21 y UFI 11/09. Agradecemos al Gobierno Vasco por la financiación de la investigación de una parte de este equipo (Grupo Consolidado IT-340-10) y al personal que guía la visita a la cueva, al Ayuntamiento de Karrantza y al Centro de Aranzadi Geo-Q por las facilidades prestadas en todo momento.

REFERENCIAS

- Banner, J.L. (1995). Application of the trace element and isotope geochemistry of strontium to studies of carbonate diagenesis. *Sedimentology*, 42, 805-824.
- Boillot, G. and Malod, J. (1988). The north and north-west Spanish continental margin: a review. *Rev. Soc. Geol. Esp.* 1(3-4), 295-316.
- Cabanis, J.A. & Le Fur Balouet, S. (1990): Le magmatisme Crétacé des Pyrénées - Apport de la géochimie des éléments en traces - conséquences chronologiques et géodynamiques. *Bull. Center Rech. Explor.-Prod. Elf-Aquitaine*, 14-1:155-184.
- EVE (Ente Vasco de la Energía), Gobierno Vasco. Geología de la Cuenca Vasco-Cantábrica. <http://www.shesa.es/es/geologia.html>
- EVE (2004): Análisis de riesgos en estructuras mineras abandonadas en el territorio de la Comunidad Autónoma Vasca. CD-ROM.
- Davies, G. R. and Smith, L. B. Jr. (2006): *AAPG Bull.*, 90(11), 1641-1690.
- Ford, D., Williams, P. 2007. *Karst Hydrogeology and Geomorphology*. Wiley & Sons, Ltd. 562 p.
- Franco-San-Sebastián, A. (2012): Puesta en valor de una mina abandonada: Mina Ángela, Karrantza (Bizkaia), *Macla 16*, este volumen.
- de Freitas, C.R. y Schmekel, A.A. (2003): Condensation as a microclimate process: Measurement, numerical simulation and prediction in the Glowworm Tourist Cave. *New Zealand. International Journal of Climatology*, 23 (5), 557-575.
- Frisia S, Borsato A, Fairchild IJ, Mcdermott F, Selmo EM. (2002): Aragonite calcite relationships in speleothems (Grotte de Clamouse, France): environment, fabrics, and carbonate geochemistry. *Journal of Sedimentary Research*, 72: 687-699.
- García-Mondéjar, J., Agirrezabala, L.M., Aranburu, A., Fernández-Mendiola, P.A., Gómez-Pérez, I., López-Horgue, M., Rosales, I. (1996): Aptian-Albian tectonic pattern of the Basque-Cantabrian Basin (northern Spain). *Geol. Jour.*, 31, 13-45.
- García-Mondéjar, J., Fernández-Mendiola, P.A., Agirrezabala, L.M., Aranburu, A., López-Horgue, M.A., Iriarte, E. and Martínez de Rituerto, S. (2004): In: *Geología de España (Vera Ed.)*. SGE-IGME, Madrid, 340-343.
- García-Mondéjar, J., López-Horgue, M. A., Aranburu, A., Fernández-Mendiola, P. A. (2005): Pulsating subsidence during a rift episode: stratigraphic and tectonic consequences (Aptian-Albian, northern Spain). *Terra Nova*, 17, 517-525.
- Gil, P.P. (1991) *Las Mineralizaciones de Hierro en el Anticlinal de Bilbao: Mineralogía, Geoquímica y Metalogenia*. Tesis Doctoral. Univ. del País Vasco, 343 p.
- Grandia, F., Canals, A., Cardellach, E., Banks, D., Perona, J. (2003): Origin of Ore-Forming Brines in Sediment-Hosted Zn-Pb Deposits

- of the Basque-Cantabrian Basin Northern Spain. *Economic Geology*, 98, 1397-1411.
- Herrero, J.M. (1989): Las mineralizaciones de Zn, Pb, F en el sector occidental de Vizcaya: mineralogía, geoquímica y metalogenia. Tesis doct. Univ. País Vasco. 285 p.
- Herrero, J.M., Pérez-Alvarez M., Touray, J.C., Velasco, F. (1988): Late thermal events in the mesozoic Basque basin: evidence from secondary fluid inclusions in Mississippi-valley type fluorite occurrences. *Bull. Minéral.* 111: 413-420.
- Herrero, J.M. & Velasco, F (1988): Control sedimentológico de las mineralizaciones de Zn, Pb, F en el sector occidental de Vizcaya. XII Congreso Español de Sedimentología. Simposios, v2, 307-318.
- Hill, C., y Forti, P., eds., (1997) *Cave Minerals of the World, Second Edition*: Huntsville, Alabama, National Speleological Society, 463 p
- Iriarte, E. (2004): La Depresión Intermedia entre Leitz y Elizondo (Pirineo Occidental): Estratigrafía y relaciones tectónica-sedimentación durante el Cretácico. Ph.D. thesis, Univ. del País Vasco/EHU, 310 pp.
- Lario, J., Sánchez-Moral, S., Soler, V., Cañaveras, J.C., and Cuezva, S., (2005): Caracterización microambiental de la Cueva de Pozalagua (Vizcaya): Aplicación a la gestión y protección de cavidades turísticas: *Estudios Geológicos*, v. 61, p. 41-59
- López-Horgue, M. A. (2000): El Aptiense-Albiense de Karrantza-Lanestona (Bizkaia y Cantabria). Tesis doctoral, inéd., Univ. del País Vasco/EHU, 264 p.
- López-Horgue, M. A., Fernández-Mendiola, P. A., Iriarte, E., Sudrie, M., Caline, B., Gomez, J.P. and Corneyllie, H. (2005): Fault-related hydrothermal dolomite bodies in early Cretaceous platform carbonates, Karrantza area (North Spain): outcrop analogues for dolomite reservoir characterization In: 10ème congrès français de sédimentologie, Presq'île de Giens (France), Abstract book.
- López-Horgue, M. A., Aranburu, A., (2008): La plataforma carbonatada cretácica de Ranero: Contexto geológico para la cueva de Pozalagua y la Torca del Carlista (Bizkaia y Cantabria, Euryale 2, 4-17.
- López-Horgue, M. A., Iriarte, E., Schröder, S., Fernández-Mendiola, P. A., Caline, B., Corneyllie, H., Frémont, J., Sudrie, M. and Zerti, S. (2010a): Structurally controlled hydrothermal dolomites in Albian carbonates of the Asón valley, Basque Cantabrian Basin, Northern Spain, *Mar. Petrol. Geol.*, 27, 1069-1092.
- López-Horgue, M. A., Aranburu, A., Castellano, A., Razkin, A., Iridoy, P., Echeverría y Arriolabengoa, M., (2010b): La Cueva de Pozalagua (Karrantza, Bizkaia). En: J. J. Durán y F. Carrasco (Eds.), *Cuevas: Patrimonio, Naturaleza, Cultura y Turismo*, Asociación de Cuevas Turísticas Españolas Madrid, 383-396.
- Ohle, E.L. (1985): Breccias in Mississippi Valley-Type deposits, *Econ. Geol.*, 80, 1736-1752.
- Pujalte, V. (1977): El Complejo PurbeckWeald de Santander: Estratigrafía y Sedimentación. Ph.D. thesis, Univ. de Bilbao, 204 p.
- Rat, P. (1959): Les Pays Crétacées Basco-cantabriques (Espagne). Tesis Doctoral, Université de Dijon. 525 p.
- Sletov, V.A., (1985.): Concerning the ontogeny of crystallite and helictite aggregates of calcite and aragonite from the karst caves of southern Fergana: *Novye Dannye o Mineralakh CCCP (New Data on Minerals)*, Nauka,
- Tarhule-Lips, R. & Ford, D. (1998): Morphometric studies of bellhole development on Cayman Brac. *Cave and Karst Science*, 25(3), 119-130.
- Yusta, I. (1993): Litogeoquímica del Cretácico inferior del Anticlinal de Bilbao (cuenca Vasco-Cantábrica). Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco. 485 p.
- Ron, H., Freund, R., Garfunkel, Z. and Nur, A. (1984): Block rotation by strike-slip faulting - Structural and paleomagnetic evidence, *Jour. Geophys. Res.*, 89-B7, 6256-6270.
- Schröder, S., Rigaud, S., Zerti, S., Borgomano, J., Caline, B., Gomez, J. P., Hennuy, J., Iriarte, E., Lamarche, J., López-Horgue, M. and Sudrie, M. (2008): Characterization of fault-related dolomites bodies from outcrop analogs: application to carbonate reservoirs In: 8th Middle East Geoscience Conference and Exhibition, Bahrein, Conference Program, CD format.
- Sibuet, J. C., Srivastava, S. P. and Spakman, W. (2004): Pyrenean orogeny and plate kinematics, *Jour. of Geoph. Res.*, 109, B08104, doi.10.1029/2003JB002514.
- Sudrie, M., Caline, B., López-Horgue, M. A., Fernández-Mendiola, P. A. and Iriarte, E. (2006): Fault-related hydrothermal dolomites in Cretaceous platform carbonates from the Karrantza area (North Spain) : outcrop analog for dolomite reservoir characterization, In: 7th Middle East Geoscience Conference and Exhibition, Bahrein, Conference Program, CD format.
- Veizer, J., Ala, D., Azmy, K., Bruckschen, P., Buhl, D., Bruhn, F., Carden, G. A. F., Diener, A., Ebner, S., Godderis, Y., Jasper, T., Korte, C., Pawellek, F., Podlaha, O. G. and Strauss, H. (1999): $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater, *Chem. Geol.*, 161, 59-88.
- Velasco, F., Herrero, J.M., Gil, P.P., Alvarez, L. Y Yusta, I (1994): Mississippi Valley-type, sedex and Iron deposits in Lower Cretaceous rocks of the Basque-Cantabrian Basin, Northern Spain. En: "Sediment-hosted Zn-Pb ores". L. Fontboté y M. Boni, eds. Special Publication of the Society for Geology, vol.10, Springer-Verlag, Berlin, 246-270
- Velasco, F., Pesquera, A., and Herrero, J. M., (1996): Lead isotope study of Zn-Pb ore deposits associated with the Basque-Cantabrian basin and Paleozoic basement, northern Spain, *Mineralium Deposita*, 31, 84-92.
- Velasco, F., Herrero, J.M., Yusta, I., Alonso, J.A., Seebold, I., Leach, D., (2003): Geology and geochemistry of the Reocin zinc-lead deposit, Basque-Cantabrian basin, Northern Spain. *Economic Geology*, 98(7), 1371-1396.
- White, W.B., 1976, *Cave minerals and speleothems*, in Ford, T.D., and Cullingford, C.H.D., eds., *The Science of Speleology*: London, Academic Press, p. 267-327