

# Geoquímica isotópica ( $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ ) de los espeleotemas de aragonito, calcita y dolomita de la Cueva de Castañar de Ibor (Cáceres)

## *Isotope geochemistry ( $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ ) of aragonite, calcite and dolomite speleothems of Castañar de Ibor Cave, (Cáceres)*

A. Martín-Pérez, R. Martín-García y A.M. Alonso-Zarza

Departamento de Petrología y Geoquímica - Instituto de Geología Económica. Facultad de Ciencias Geológicas, CSIC-UCM. 28040 Madrid  
andreamartin@geo.ucm.es; rmartingarcia@geo.ucm.es; alonsoza@geo.ucm.es

**Resumen:** En la cueva de Castañar de Ibor (Cáceres), aparecen una gran variedad de espeleotemas de aragonito, calcita, dolomita, huntita y magnesita. Muchos de estos minerales son de origen primario, pero también se han observado transformaciones diagenéticas recientes como disolución, micritización, inversión aragonito-calcita y dolomitización. En este contexto se ha realizado un estudio preliminar de los isótopos estables de algunos espeleotemas centrándonos en los que son de calcita, aragonito y dolomita, para ver si su composición isotópica puede aportar datos sobre sus condiciones de formación y transformación. Se observa un enriquecimiento en isótopos pesados en las muestras de aragonito respecto a la calcita, lo cual es indicativo de la formación del aragonito a partir de soluciones más enriquecidas en isótopos pesados que la calcita. La dolomita presenta también valores más altos en  $\delta^{18}\text{O}$ , sin embargo, se produce un enriquecimiento en isótopos ligeros del  $\delta^{13}\text{C}$  lo cual podría ser explicado por una posible participación de actividad orgánica en su formación.

**Palabras clave:** isótopos estables, espeleotemas, carbonatos, diagénesis, Cueva de Castañar.

**Abstract:** In Castañar de Ibor cave (Cáceres), aragonite, calcite, dolomite, huntite and magnesite speleothems are found. These minerals can be primary in origin, but also suffer recent diagenetic processes such as dissolution, micritization, aragonite-calcite inversion or dolomitization. In this context, a preliminary study of stable isotope has been done focusing on calcite, aragonite and dolomite, in order to check if their isotopic geochemistry can help to understand their formation and transformation conditions. The aragonite is a little more enriched in the heavy isotopes than the calcite. This indicates that aragonite precipitated from waters enriched in  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$ . Dolomite shows higher values in  $\delta^{18}\text{O}$  as well, but there is a lighter value for  $\delta^{13}\text{C}$ , what may indicate organic activity.

**Key words:** stable isotopes, speleothems, carbonates, diagenesis, Castañar Cave.

## INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Los datos de isótopos estables complementan los estudios mineralógicos, texturales y geoquímicos previos realizados en la Cueva de Castañar. Estos estudios nos han llevado a describir procesos diagenéticos poco estudiados hasta el momento en espeleotemas, como son la inversión aragonito-calcita y la dolomitización. Las características propias de esta cueva, como son su alta estabilidad ambiental y el fácil acceso, nos ofrecen la posibilidad de observar en directo y comprender procesos genéticos y diagenéticos que pueden ser extrapolables a otros ambientes. El análisis de isótopos estables de estos espeleotemas nos ayudara a obtener un mayor conocimiento de dichos procesos diagenéticos, escasamente discutidos en la literatura.

## CONTEXTO GEOLÓGICO

La cueva de Castañar de Ibor se sitúa en la provincia de Cáceres, en la región de los Ibores-Villuercas. Se encaja en los materiales que forman el Grupo Ibor. Dichos materiales son pizarras y grauvacas con

intercalaciones de niveles dolomíticos que localmente están muy magnesitizados. La cueva presenta un claro control estructural y litológico (Fig.1), generándose por la disolución de las dolomías y el posterior ensanchamiento de las cavidades por el colapso de pizarras y grauvacas suprayacentes a favor de los ejes de los anticlinales de la zona (Alonso-Zarza *et al.*, 2005).

Muestra una alta estabilidad microambiental, tanto en la humedad relativa del aire, como en la concentración de  $\text{CO}_2$  y en la temperatura, con una  $T^a$  media anual de  $16.94^\circ\text{C}$  (Sánchez-Moral *et al.*, 2006). La composición química de las aguas es del tipo  $\text{Mg}^{2+}$  -  $\text{Ca}^{2+}$  -  $\text{HCO}_3^-$  (Sánchez-Moral *et al.*, 2006) ya que proceden de la disolución de las dolomías y magnesitas.

## METODOLOGÍA

En este estudio se analiza la composición isotópica de espeleotemas de aragonito y calcita de diversas morfologías: estalactitas, estalagmitas, banderas, lagos y fibrosorradiados fundamentalmente. En cuanto a la

dolomita, se han analizado los isótopos en la dolomita de costras de pocos centímetros de espesor que cubren el suelo de la cueva.

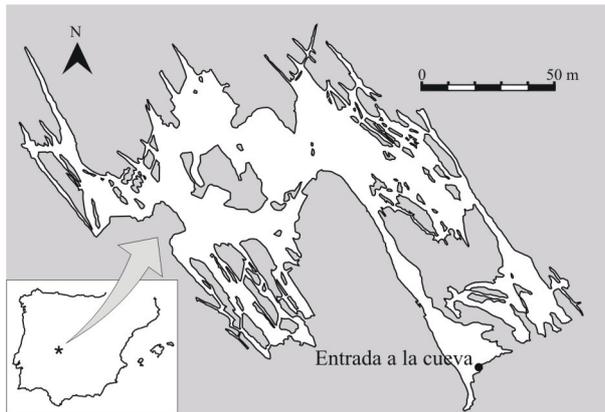


FIGURA 1. Localización de la cueva de Castañar y mapa de la cavidad. La orientación de salas y galerías sigue la dirección NW-SE de los pliegues de la zona.

En primer lugar se ha realizado la caracterización mineralógica de las muestras mediante DRX. Así mismo se ha realizado un estudio petrográfico detallado mediante microscopía convencional y microscopía electrónica de barrido

Una vez realizada la caracterización petrográfica y mineralógica se seleccionaron los fragmentos más apropiados para el estudio isotópico y se molieron y tamizaron con un tamiz de luz de malla de 100 micras. Los análisis isotópicos se han llevado a cabo en el Servicio General de Análisis de isótopos estables de la

Universidad de Salamanca.

## MINERALOGÍA Y TEXTURA

En la Cueva de Castañar los espeleotemas son muy variados y abundantes. Se encuentran en todas las salas en el suelo, paredes y techo. Los espeleotemas son de aragonito y calcita, aunque existen espeleotemas menos frecuentes formados por carbonatos magnésicos (dolomita y huntita) (Fig. 2). Presentan además muy diversas morfologías. Los más característicos son los pompones y las excéntricas de aragonito y el moon-milk formado por carbonatos magnésicos.

**Calcita (Fig. 2a y 2b):** La calcita puede ser primaria o ser el resultado de la inversión aragonito-calcita. En el primer caso, los cristales de calcita pueden formar espeleotemas o rellenar poros de diferentes tipos (disolución, canal central, porosidad intercrystalina inicial...). Estos cristales son milimétricos y limpios y generalmente de textura equant. Cuando la calcita es resultado de la inversión del aragonito los cristales presentan un aspecto más sucio que en el caso anterior, e incluso se pueden ver relictos del primer mineral dentro del segundo.

**Aragonito (Fig. 2c y 2d):** La inversión aragonito-calcita es irreversible, por lo que nunca un aragonito se forma por un proceso de neomorfismo a partir de calcita (Klein y Hurlbut, 1997), siempre es de precipitación primaria. Se encuentra formando los espeleotemas, rellenando porosidad intercrystalina o poros de disolución. En todos los casos la textura es la misma y suelen ser cristales muy brillantes y transparentes.

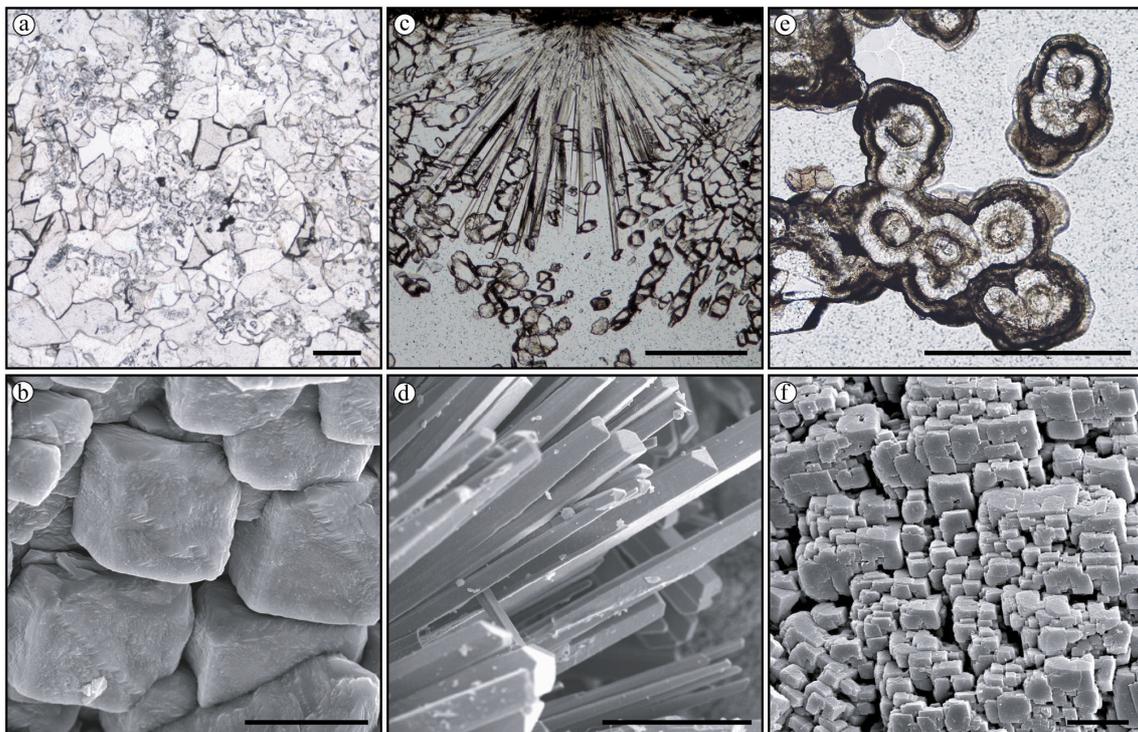


FIGURA 2. a, c) y d) Microfotografías de microscopio petrográfico con nicóles paralelos. Barra 0.5 mm. b), d) y f) Microfotografías de SEM. Barra 15  $\mu$ m. a) Mosaico equidimensional de calcita, b) Mosaico de cristales idiomorfos de calcita, c) Abanico formado por fibras de aragonito, los cristales pequeños son fibras cortadas transversalmente, d) Fibras de aragonito, e) Esferoides de dolomita mostrando el bandeo interno característico y f) Cristales romboédricos de dolomita que constituyen los esfesoides

El aragonito se presenta como cristales aciculares que tienen algunas micras de ancho y varios mm de largo. Estos cristales se disponen radialmente a partir de un punto formando abanicos que se van cruzando entre sí y uniéndose, constituyendo el cuerpo del espeleotema.

**Dolomita (Fig.2e y 2f):** La dolomita se presenta formando esferoides cuyos tamaños oscilan entre las 50 y las 300  $\mu\text{m}$ , que internamente muestran una textura fibrosorradial y un bandeado concéntrico debido a variaciones composicionales. Estos esferoides que forman parte de las costras pueden aparecer aislados entre los cristales aciculares de aragonito, o coalescer formando recubrimientos. Pueden llegar a reemplazar por completo al aragonito, conservando los hábitos alargados de éste y en muchas ocasiones, relictos. La dolomita también se encuentra en los depósitos de moon-milk junto a la huntita, recubriendo, o reemplazando este mineral.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los valores isotópicos obtenidos en las muestras de Castañar de Ibor están representados en la figura 3, así como el valor medio para cada mineral. Los resultados muestran una clara diferenciación en la distribución de los valores en función de la mineralogía. Para los espeleotemas de calcita, la composición isotópica media es de  $-5,2\text{‰}$  para el  $\delta^{18}\text{O}$  y  $-9,6\text{‰}$  para el  $\delta^{13}\text{C}$ , para el aragonito,  $-4,5$  y  $-9,1\text{‰}$  respectivamente, y por último, para la dolomita,  $-3,5\text{‰}$  para el  $\delta^{18}\text{O}$  y  $-10,0\text{‰}$  para el  $\delta^{13}\text{C}$ .

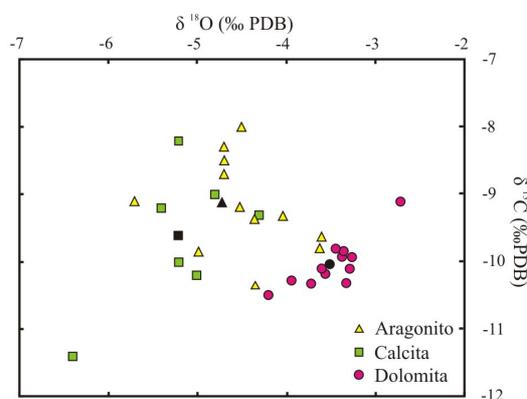


FIGURA 3. Valores isotópicos de las muestras de calcita, aragonito y dolomita. Los símbolos que aparecen rellenos en negro representan el valor isotópico medio para cada mineral.

La mayor dispersión de los valores en la calcita y el aragonito respecto a la dolomita puede explicarse por la mayor diversidad morfológica de los espeleotemas de los que provienen. Mientras que la mayoría de las muestras dolomíticas son costras, existen distintos tipos de espeleotemas de calcita y aragonito, y sus diferentes mecanismos de formación dan lugar a diferencias en la señal isotópica.

Los valores más ligeros para la calcita ( $-6,4\text{‰}$   $\delta^{18}\text{O}$  y  $-11,4\text{‰}$   $\delta^{13}\text{C}$ ) corresponden a depósitos formados bajo lámina de agua en un paleolago, mientras que los más pesados ( $-5,2\text{‰}$   $\delta^{18}\text{O}$  y  $-8,2\text{‰}$   $\delta^{13}\text{C}$ ) corresponden a una

estalagmita. En este caso el fraccionamiento cinético (Hendy, 1971) que se produce en los goteos que forman las estalagmitas, podría ser el responsable del enriquecimiento en pesados del agua que forma la estalagmita. En el aragonito se observa la misma tendencia en el  $\delta^{18}\text{O}$ : el valor más ligero ( $-5,7\text{‰}$   $\delta^{18}\text{O}$ ) corresponde a un lago, y el más pesado ( $-4,5\text{‰}$   $\delta^{18}\text{O}$ ) a cristales fibrosos (frostwork) que se forman en el extremo de algunas estalactitas. Estos cristales se enriquecen en pesados porque el agua de formación es un agua residual empobrecida en los isótopos ligeros que han sido incorporados en la calcita que ha precipitado previamente.

El enriquecimiento en isótopos pesados que se observa en el aragonito frente a la calcita puede deberse a: 1) el diferente factor de fraccionamiento para cada mineral; 2) la formación a partir de una misma solución de calcita y posteriormente de aragonito que se enriquece en pesados, puesto que el agua residual ha quedado empobrecida en los isótopos ligeros utilizados por la calcita; 3) distintos momentos de formación en los que la composición isotópica de las aguas era diferente.

Este fraccionamiento del aragonito ha sido observado también en otras cuevas similares, con gran abundancia de espeleotemas de aragonito como son la Grotte de la Clamouse en Francia (Frisia *et al.*, 2002) o la cueva de Jungteogeorí en Corea (Woo y Choi, 2006) (Fig.4). En esos casos el fraccionamiento es mayor que en la Cueva de Castañar, pero se observa la misma tendencia hacia un enriquecimiento en los isótopos pesados en los espeleotemas de aragonito frente a los de calcita.

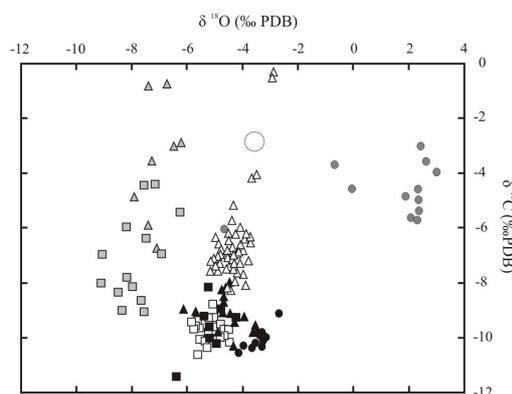


FIGURA 4. Datos isotópicos. ■, ▲, ● calcita, aragonito y dolomita de los espeleotemas de Castañar; □, △ calcita y aragonito de los espeleotemas de la Grotte de la Clamouse (Frisia *et al.*, 2002) □, △, calcita y aragonito de los espeleotemas de Jungteogeorí Cave (Woo y Choi, 2006), ○ dolomitas esferoidales en karst de edad Viseense (Nielsen *et al.*, 1997) y ● dolomitas holocenas de la laguna de Gallocanta (Mayayo *et al.*, 2003).

Las muestras de dolomita también muestran un enriquecimiento en pesados respecto a la calcita y el aragonito en cuanto al oxígeno, pero los valores de carbono son más ligeros. Esta covarianza negativa indica que hay un proceso que fracciona el carbono hacia ligeros. Una explicación podría encontrarse en la participación de actividad orgánica en la formación de

la dolomita. Esta posibilidad ya ha sido considerada anteriormente (Martín-Pérez y Alonso-Zarza, 2005), puesto que las morfologías que presenta este mineral, se han atribuido en numerosas ocasiones a procesos con intervención orgánica (Buczynski y Chafetz, 1993). De cualquier modo, la dolomita es un caso especial. No es frecuente encontrar dolomita reciente en un ambiente meteórico vadoso como es una cueva. Por este motivo, los datos con los que podemos comparar son tan solo las dolomitas esferoidales de un sistema cárstico de edad Viseense en Bélgica (Nielsen *et al.*, 1997). En este ejemplo, los valores isotópicos son considerablemente más pesados que los hallados en la Cueva de Castañar, pero al ser materiales mucho más antiguos han podido perder la señal isotópica inicial. Las dolomitas recientes de la laguna holocena de Gallocanta (Mayayo *et al.*, 1993) presentan valores más pesados que los encontrados en la Cueva de Castañar, puesto que la dolomita se ha formado en un ambiente salino. Evidentemente, el ambiente de formación es muy diferente pero es precisamente por esto por lo que no hemos querido dejar de mencionarlos para destacar la singularidad de la dolomita de Castañar de Ibor y el hecho de que nuestros datos son los primeros datos de isótopos de dolomitas recientes formadas en cuevas.

## CONCLUSIONES

En la cueva de Castañar se forman espeleotemas de distinta mineralogía, fundamentalmente aragonito, calcita, y dolomita. En sus valores isotópicos se observa una clara diferenciación para cada uno de los minerales. Los valores más ligeros los presentan los espeleotemas de calcita, y los más pesados los de aragonito. Los valores de dolomita no son los esperados, presentando valores algo más pesados de oxígeno frente a los otros minerales, pero ligeros en el carbono. Este hecho sugiere la participación biológica en la formación de esta dolomita, pero deberá ser estudiado con mayor atención dada la escasez de estudios sobre la dolomita en cuevas.

Como hemos visto, varios son los factores que influyen en la composición isotópica de los espeleotemas. Los principales factores que se plantean en este trabajo son la mineralogía y el modo de formación, incluyendo la posible participación de actividad orgánica. Pero no hemos de perder de vista que el factor fundamental es la composición isotópica del agua de formación, que a su vez, será variable espacial y temporalmente en función de la composición de la roca caja, la variabilidad del clima, su estacionalidad o el tiempo de residencia de esta agua en la roca caja.

Este trabajo nos aporta una información previa que ha de ser completada con posteriores estudios específicos tanto de las diferentes texturas que presenta cada mineral, como de las aguas actuales de la cueva. De esta manera, se llegará a una mayor comprensión de los procesos que intervienen en la formación de los espeleotemas, y en especial de la diagénesis meteórica en ambiente vadoso.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por la Junta de Extremadura, a través de fondos FEOGA-ORIENTACIÓN-FEDER y por el Proyecto del MEC CGL2005-05953-C02-02 y es una contribución al proyecto IGCP-513 de la UNESCO. AMP disfruta de un contrato predoctoral I3P del CSIC.

## REFERENCIAS

- Alonso Zarza, A.M., Gil Peña, I., Martínez Flores, E. y Muñoz Barco, P., (2005). La cueva de Castañar. En: *Patrimonio Geológico de Extremadura: geodiversidad y lugares de interés geológico* (P. Muñoz Barco y E. Martínez Flores eds.). Junta de Extremadura, pp. 99-111.
- Buczynski, C. y Chafetz, H.S., (1993). Habit of Bacterially Induced Precipitates of Calcium Carbonate: Examples from Laboratory Experiments and Recent Sediments. En: *Carbonate Microfacies*. (R. Rezak y D.L. Lavoie eds.). Springer-Verlag, New York, pp. 105-116.
- Frisia, S., Borsato, A., Fairchild, I.J., McDermott, F. y Selmo, E.M., (2002). Aragonite-calcite relationships in speleothems (Grotte de Clamouse, France): environment, fabrics and carbonate geochemistry. *Journal of Sedimentary Research*, 72 (5): 687-699.
- Hendy, C.H., (1971). The isotopic geochemistry of speleothems-I. The calculation of the effects of different modes of formation on the isotopic composition of speleothems and their applicability as palaeoclimatic indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 35(8): 801-824.
- Klein, C. y Hurlbut, C.S., (1997). *Manual de Mineralogía*. Reverté, Barcelona, 679 pp.
- Martín-Pérez, A. y Alonso-Zarza, A.M., (2005). Dolomitización en sistemas kársticos actuales: el caso de la Cueva de Castañar de Ibor (Cáceres). *Geotemas*, 8: 67-71.
- M.J. Mayayo, Luzón, A., Soria, A.R., Roc, A.C., Sánchez, J.A. y Pérez, A. (2003). Sedimentological evolution of the holocene Gallocanta Lake, NE Spain. En: *Limmogeología en España: a tribute to Kerry Kelts*. (B.L. Valero-Garcés ed.). CSIC, Madrid, pp. 359-414.
- Nielsen, P., Swennen, R., Dickson, J.A.D., Fallick, A.E. y Keppens, E., (1997). Spheroidal dolomites in a Visean karst system - bacterial induced origin?. *Sedimentology*, 44(1): 177-195.
- Sánchez-Moral, S., Cuezva, S., Lario, J. y Taborda-Duarte, M., (2006). Hydrochemistry of karstic waters in a low-energy cave (Castañar de Ibor, Spain). En: *Karst, cambio climático y aguas subterráneas*. (J.J. Durán, B. Andreo y F. Carrasco eds.) IGME, Madrid, pp. 339-347.
- Woo, K.S. y Choi, D.W., (2006). Calcitization of aragonite speleothems in limestone caves in Korea: Diagenetic process in a semiclosed system. En: *Perspectives on karst geomorphology, hydrology and geochemistry*. (R.S. Harmon y C. Wicks eds.). GSA Special Paper, pp. 297-30.