

Los espeleotemas: un archivo de información paleoambiental de los últimos millones de años

Speleothems: an archive of paleoenvironmental information from the last million years

FERNANDO GÁZQUEZ^{1,3} Y JOSÉ MARÍA CALAFORRA^{2,3}

¹ Department of Earth Sciences. University of Cambridge. Downing Street, Cambridge. CB2 3EQ, UK. E-mail: f.gazquez@ual.es

² Departamento de Biología y Geología. CAES Cambio Global. Universidad de Almería. Ctra. Sacramento s/n, 04120. La Cañada de San Urbano, Almería. E-mail: jmcalaforra@ual.es

³ Centro Andaluz de Evaluación y Seguimiento del Cambio Global (CAESCG). Universidad de Almería. Ctra. Sacramento s/n, 04120 La Cañada de San Urbano, Almería.

Resumen Los minerales precipitados en el interior de cavidades (espeleotemas), generalmente en forma de estalagmitas y estalactitas de carbonato cálcico, se han convertido en una herramienta fundamental para entender los cambios climáticos ocurridos durante el Cuaternario, y especialmente durante los últimos 500.000 años. El desarrollo de técnicas de datación radiométrica de alta precisión ha permitido determinar su edad, y mediante el estudio de diversas variables geoquímicas (isótopos estables y concentración de elementos minoritarios) se han generado multitud de registros climáticos de ambientes continentales en cuevas de la mayor parte del planeta. En el presente artículo hacemos un recorrido por la historia de los estudios paleoclimáticos a partir de espeleotemas, poniendo especial hincapié en los últimos avances en este campo, que van desde la datación de espeleotemas “antiguos” (>500.000 años) hasta las últimas tendencias en el análisis de isótopos estables poco convencionales ($\delta^{44}\text{Ca}$, $\delta^{26}\text{Mg}$ y $\delta^7\text{Li}$).

Palabras clave: Dataciones U-Th, elementos traza, espeleotemas, isótopos estables, paleoclimatología.

Abstract Minerals precipitated in caves (speleothems), which usually appear in the form of stalagmites and stalactites of calcium carbonate, have turned into an essential tool to understand the climatic variability over the Quaternary, and especially during the past 500.000 years. New analytical radiometric techniques for precise dating of carbonate have made it possible to determine the age of many speleothems. The study of geochemical variables (stable isotopes, minor elements content, etc.) in speleothems has produced dozens of paleoclimate records from a number of caves worldwide. In the present article, we review the major milestones in the study of speleothems with paleoclimate purposes, with special focus on the most recent advances in this field, including dating “old” speleothems (>500.000 years) and the most recent developments in the analysis of uncommon stable isotopes ($\delta^{44}\text{Ca}$, $\delta^{26}\text{Mg}$ and $\delta^7\text{Li}$).

Keywords: Paleoclimatology, speleothems, stable isotopes, trace elements, U-Th dating.

INTRODUCCIÓN

La palabra espeleotema hace referencia a minerales secundarios precipitados en el interior de cavidades subterráneas. Este término tiene en cuenta solamente la morfología que presentan los minerales en las cuevas, independientemente de su composición química (Hill y Forti, 1997). Su mineralogía, al igual que su forma, puede ser muy variada, pudiéndose encontrar estalagmitas, estalactitas y una amplia gama de morfologías con gran diversidad composicional (Fig. 1). Aunque la abundancia de concreciones de calcita y aragonito (CaCO_3) supera

con creces la de cualquier otro mineral, otros minerales como el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Gázquez *et al.*, 2011a), el ópalo ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) (Daza y Bustillo, 2015) o diversos óxidos de hierro y manganeso (Gázquez *et al.*, 2011b) se pueden encontrar en muchas otras cuevas (Hill y Forti, 1997) y pueden aportar importante información paleoclimática.

Los espeleotemas de calcita han proporcionado excelentes registros paleoclimáticos de ambientes continentales (Fairchild *et al.*, 2006; Fairchild y Baker, 2012). Esto se debe a que los espeleotemas son capaces de capturar la respuesta de las cuevas al ambiente externo. Por ejemplo, la temperatura de las cuevas



Fig. 1. Estalagmitas (A), estalactitas (B) y columnas (C) en la cueva de El Soplao (Cantabria) y corte longitudinal de una estalagmita de la cueva del agua de Iznalloz (Granada) (D) donde se pueden apreciar las distintas láminas de crecimiento.

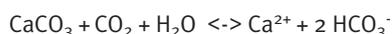
suele ser similar a la media de la temperatura anual en el entorno en el que se encuentra. Por otro lado, la tasa de goteo puede reflejar la cantidad y características de la infiltración. Mediante el estudio de la edad de las distintas capas de los espeleotemas y de las pequeñas variaciones en las características químicas,

mineralógicas y morfológicas de estas láminas se puede obtener información valiosa sobre las condiciones ambientales que predominaban en la cueva en el momento de su precipitación. En muchas ocasiones, estos cambios en el ambiente subterráneo pueden relacionarse con cambios climáticos a escala

regional. Como ventajas sobre otros materiales geológicos, los espeleotemas se pueden encontrar en cuevas casi en cualquier parte del mundo y suelen verse poco afectados por procesos de alteración una vez depositados, por lo que son capaces de preservar información paleoclimática, en ocasiones de hace varios millones de años. En el presente artículo se hace un recorrido por los fundamentos de los estudios paleoclimáticos a partir de espeleotemas, poniendo especial atención en el uso de isótopos estables en carbonatos como indicador paleoclimático y otras variables menos convencionales que han empezado a estudiarse en los últimos años.

¿CÓMO SE FORMAN LOS ESPELEOTEMAS?

Para entender los mecanismos de precipitación de espeleotemas en cavidades hay que echar la vista hacia los procesos que ocurren en el suelo sobre las mismas. Las raíces de las plantas respiran y producen dióxido de carbono (CO_2), que se une al generado por los microorganismos heterótrofos que degradan la materia orgánica edáfica. El CO_2 gaseoso se difunde en el agua del suelo, reaccionando con ella y dando lugar a ácido carbónico (H_2CO_3). La disociación de H_2CO_3 produce una ligera acidificación del agua que facilita la disolución de la roca caliza. Este proceso de meteorización química se propaga en profundidad y genera fracturas y microfisuras en una zona subsuperficial denominada epikarst (Fig. 2). Dicho mecanismo ocurre según la reacción química en equilibrio:



De esta reacción reversible se desprende que el aumento en la concentración de ácido carbónico

($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$), o lo que es lo mismo, la acidificación del agua, da lugar a la disolución de la roca caliza en sus iones, calcio y bicarbonato (o carbonato, CO_3^{2-} , dependiendo del pH).

De manera simplificada se podría decir que la karstificación sustituye la roca caliza por masas de aire y/o agua en el medio subterráneo. La atmósfera subterránea suele presentar concentraciones de CO_2 de entre 2 y 10 veces más elevadas que la atmósfera exterior. Esto se debe tanto a la difusión de este gas a través de poros y fracturas, que ocurren en cuevas someras en las que el suelo se encuentra relativamente cerca de la cavidad, como a la pérdida de CO_2 por parte del agua que llega a las cavidades en forma de goteo. Este mecanismo de disolución carbónica puede generar la abertura de conductos, grietas y oquedades que en ocasiones dan lugar a cuevas.

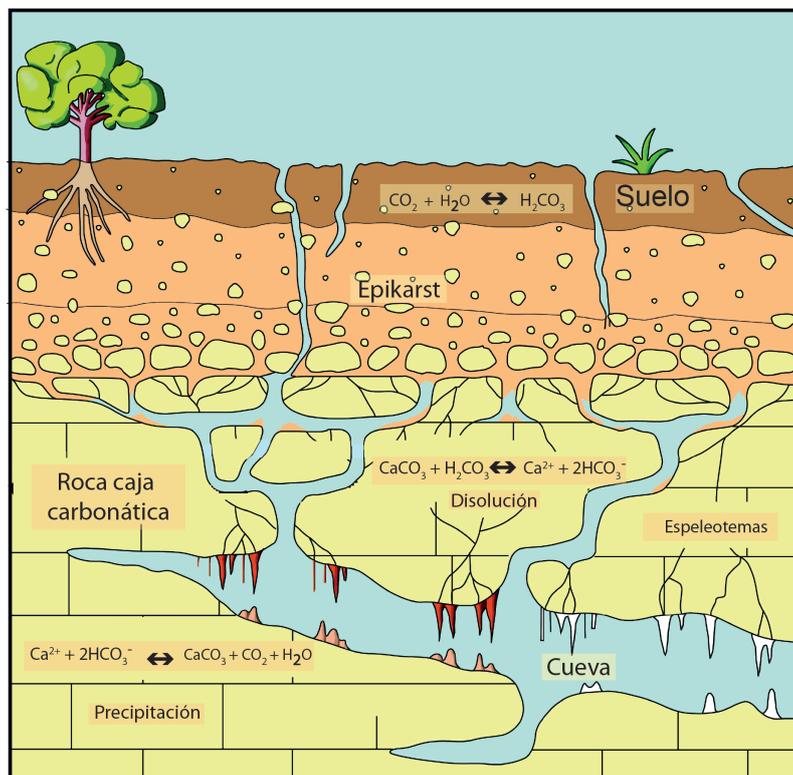
Debido al carácter reversible de la ecuación química expuesta anteriormente, el proceso se puede revertir dando lugar a la precipitación de carbonato cálcico. El predominio de uno u otro mecanismo (disolución frente a precipitación) está controlado principalmente por la presión parcial de CO_2 en el aire y en el agua de la cueva. De este modo, cuando la presión parcial de CO_2 en el aire de la cueva es inferior a la de la disolución, el gas escapa del agua hacia la atmósfera subterránea y el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, dando lugar a la precipitación del mineral y, por consiguiente, a la formación de espeleotemas. De forma inversa, si la concentración de CO_2 en el aire supera a la de la disolución, el flujo de CO_2 se produce desde la atmósfera hacia el agua, dando lugar a la formación de ácido carbónico, que disminuye el pH de la disolución y facilita la corrosión del carbonato (Fig. 2).

Las morfologías de espeleotemas más habituales en cuevas son las de estalactitas y las de estalagmitas, cuya precipitación está ligada al goteo continuado de agua procedente del techo, y que en ocasiones forma coladas al ir fluyendo sobre las paredes y suelos de las cuevas. En el caso de las estalactitas su estructura suele estar condicionada por un canal de alimentación central que permite su crecimiento longitudinal, y flujos de agua laminares sobre su superficie externa, que dan lugar a su engrosamiento. Esta estructura relativamente compleja, desemboca en que el uso de estalactitas en estudios paleoclimáticos haya sido evitado en muchas ocasiones, en favor de las estalagmitas. El mecanismo de crecimiento de éstas últimas suele ser más sencillo y solamente ligado a un goteo que deposita capas de calcita generalmente convexas y cuya estratigrafía es clara, con láminas más antiguas cerca del suelo y más recientes en altura.

¿CÓMO SE DETERMINA LA EDAD DE LOS ESPELEOTEMAS?

Los primeros trabajos relacionados con la datación absoluta de espeleotemas aparecieron en los años 60. En estos estudios preliminares se utilizaban el método del ^{14}C para determinar la edad de espeleotemas. Sin embargo, aunque esta técnica ha sido extensamente utilizada en el ámbito de la

Fig. 2. Los mecanismos de karstificación y precipitación de espeleotemas en cuevas están condicionados por la disolución producida por el agua de infiltración y la producción de CO_2 en el suelo, entre otros parámetros. El agua que llega a la cueva libera el CO_2 transportado desde el suelo y da lugar a la precipitación de CaCO_3 . Modificado de Tooth (2000).



arqueología y la geología, una de las principales desventajas de su aplicación al estudio de la edad de espeleotemas es su escaso rango de datación, que abarca sólo periodos relativamente recientes (< 50.000 años). Aunque en ese momento muchos de los intentos de datación fueron fallidos, esta técnica ha sido recientemente puesta en práctica para datar espeleotemas recientes con buenos resultados (Tuccimei *et al.*, 2011).

Sin duda, el desarrollo de las técnicas de datación de carbonatos mediante el uso de las series de uranio supuso un revulsivo en la década de los 70 para los estudios paleoclimáticos a partir de espeleotemas. El fundamento de estas técnicas se basa en que durante la precipitación de carbonato se incorporan pequeñas cantidades de uranio a niveles de traza (elementos minoritarios), del orden de partes por millón en peso, que queda atrapado en la estructura del espeleotema. A partir de este momento, el uranio (^{238}U) se desintegra de forma natural dando lugar a partículas radiactivas y a otros elementos de menor peso atómico (^{234}U , ^{230}Th ...) (Fig. 3). Dado que el tiempo de vida media de cada uno de estos átomos es conocido, a partir de las relaciones $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ y $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ en una lámina de espeleotema se puede calcular su edad aparente, siempre que sea inferior a 500.000 años. Este límite viene dado por el tiempo de semidesintegración del ^{230}Th , que es aproximadamente de 750.000 años (Fairchild *et al.*, 2006). Las dos técnicas de espectrometría de masas que actualmente se emplean para este fin son el TIMS (*Thermal ionisation mass spectrometry*) y el ICP-MS (*Inductively coupled plasma mass spectrometry*). Ambas técnicas están basadas en la evaporación e ionización de los isótopos de U y Th que posteriormente se separan mediante campos magnéticos en función de su masa y su carga.

Más recientemente se han empezado a utilizar otras relaciones isotópicas para la datación de espeleotemas, con el fin de determinar la edad de muestras con edades superiores a 500.000 años. Este es

el caso del sistema $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, que permite datar espeleotemas “antiguos” de hasta 80 millones de años (Lundberg *et al.*, 2000). Además de los intentos por aumentar el rango de edades comprendido por los métodos de datación, en los últimos años han surgido investigaciones en las que se han datado espeleotemas con técnicas micrométricas, como la ablación láser acoplada a espectrometría de masas (LA-ICP-MS). Esta metodología aumenta la resolución de los modelos geocronológicos que en ocasiones son poco precisos debido a las limitaciones a la hora de muestrear adecuadamente las distintas láminas de crecimiento (Fairchild *et al.*, 2006; Fairchild y Baker, 2012). Esta técnica permite analizar puntos del tamaño de pocas micras mediante un láser (Hoffmann *et al.*, 2009).

¿QUÉ INFORMACIÓN CLIMÁTICA OFRECEN LOS ESPELEOTEMAS?

Multitud de técnicas han sido utilizadas para estudiar los espeleotemas con el fin de obtener registros paleoclimáticos. Sin duda las que mejores resultados han dado han sido el análisis de isótopos estables del carbonato y los registros de elementos traza (Fairchild *et al.*, 2006). No obstante, la sola presencia de determinados espeleotemas en cuevas o incluso su tasa de crecimiento puede ser indicativa de importantes eventos climáticos ocurridos en su entorno (Stoll *et al.*, 2013). Por ejemplo, las oscilaciones del nivel del mar pueden quedar registradas en forma de espeleotemas peculiares precipitados en cuevas costeras. Estas concreciones epifreáticas aparecen sobre estalactitas justo en la zona de contacto entre el agua y el aire, donde el proceso de desgasificación del CO_2 es mayor. Su estudio ha permitido conocer la evolución del nivel del mar durante el Cuaternario en distintos lugares del mundo (Tuccimei *et al.*, 2011).

Isótopos estables ($\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$) en espeleotemas

Se entiende por isótopo de un elemento químico a aquellos átomos del mismo elemento que tienen distinto número de neutrones y, por tanto, distinta masa. Esta diferencia condiciona algunas de sus propiedades físico-químicas y termodinámicas tales como la densidad, la velocidad de reacción, la difusión y la energía de enlace, entre otras. A diferencia de los isótopos radioactivos, los isótopos estables son aquellos cuyo periodo de semidesintegración es tan grande que no puede ser medido.

La notación “delta” (δ) es la forma normalmente empleada para referirse a los valores isotópicos de un elemento. Esta expresión compara la relación isotópica (R) de un elemento (por ejemplo $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) en una muestra dada con el valor de este cociente en un material de referencia, según la fórmula:

$$\delta_{\text{muestra}} = \frac{(R_{\text{muestra}} - R_{\text{referencia}}) \times 1000}{R_{\text{referencia}}}$$

Los valores isotópicos se expresan en ‰ de forma que los más cercanos a 0 se parecerán isotópicamente al material de referencia. Para valores

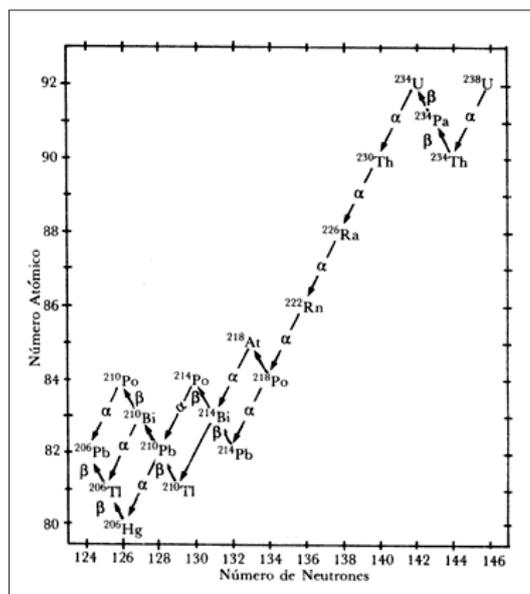


Fig. 3. Serie de desintegración de isótopos radiactivos de ^{238}U y el tipo de partículas emitidas (Collins *et al.*, 1981).

superiores a 0 se habla de muestras enriquecidas mientras que las muestras con valores negativos se considera que están empobrecidas isotópicamente. En el caso de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ en carbonatos, el material de referencia utilizado internacionalmente es el V-PDB (*Vienna Pee Dee Belemnite*), un fósil marino. Por otro lado, los análisis isotópicos de aguas se suelen estandarizar con respecto a V-SMOW (*Vienna Standard Mean Ocean Water*) que representa la composición isotópica media del agua de mar. Al igual que en el caso de los isótopos radiactivos, los isótopos estables se analizan generalmente mediante espectrometría de masas de relaciones isotópicas (IRMS según sus siglas en inglés) y más recientemente mediante la técnicas CRDS (*Cavity Ring Down Spectroscopy*).

Cabe destacar que distintos procesos como la evaporación de agua de mar, la condensación de vapor de agua en las nubes o la mezcla de aguas de distinto origen dan lugar a cambios en la composición isotópica ($\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$) de las masas de agua. Esto permite que mediante su análisis isotópico estos procesos puedan ser trazados. De igual modo, los isótopos de carbono ($\delta^{13}\text{C}$ o la relación $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ estandarizada con respecto a V-PDB) en su camino a través del karst, desde su origen en el suelo hasta su “fossilización” en forma de espeleotemas en las cuevas, sufren variaciones debidas a los procesos de pérdida de CO_2 por parte de la disolución y las interacciones con la roca que normalmente suele ser materiales calizos, ricos en carbono. Además, la señal isotópica del carbonato precipitado en forma de espeleotemas va a depender en muchas ocasiones del tipo de vegetación sobre la cueva (intensidad de la actividad metabólica de las plantas, densidad, etc.) que queda registrada en la composición isotópica del carbono ($\delta^{13}\text{C}$). Normalmente, valores más negativos de $\delta^{13}\text{C}$ (ej. -15‰) en espeleotemas son interpretados como evidencias de vegetación relativamente activa, predominantemente con metabolismo tipo C_3 , normalmente ligadas a climas húmedos en el entorno de la cueva en el momento de la precipitación del espeleotema (McDermott, 2004). Por el contrario, valores de $\delta^{13}\text{C}$ más elevados (ej. -5‰) se han relacionado en algunos casos con condiciones relativamente áridas

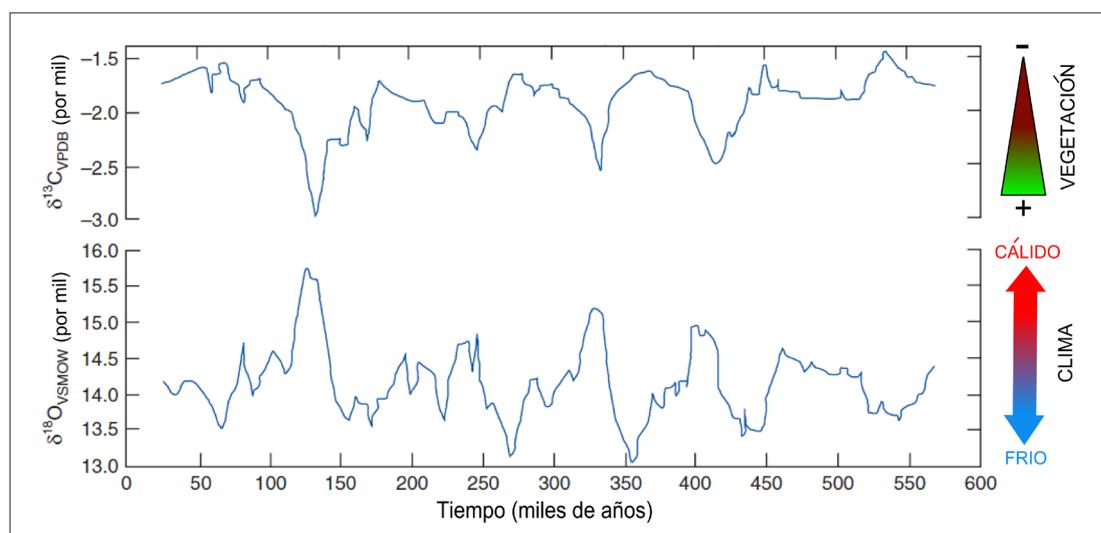
(Fig. 4), con vegetación más escasa y en ocasiones, predominantemente con metabolismo tipo C_4 . A partir de estas premisas, existen algunos trabajos científicos en los que se han estudiado cambios en la densidad y en el tipo de vegetación sobre una cueva a partir de las variaciones en $\delta^{13}\text{C}$ a lo largo del eje de crecimiento de espeleotemas (Talma y Vogel, 1992; Lee-Thorp *et al.*, 2001).

Por otra parte, la composición isotópica del oxígeno ($\delta^{18}\text{O}$) en los espeleotemas se ha relacionado en muchas ocasiones con la temperatura en el interior de la cueva, ya que la incorporación de isótopos de oxígeno en el carbonato depende de la temperatura, con una tasa de aproximadamente $-0,2\text{‰}$ por grado centígrado (Duplessy *et al.*, 1970). Esto quiere decir que el aumento de temperatura en un grado en la cueva produce valores de $\delta^{18}\text{O}$ del carbonato en espeleotemas $0,2\text{‰}$ más negativos. Teniendo en cuenta que la temperatura de las cuevas suele ser prácticamente constante a lo largo del ciclo anual, que representa la temperatura media del entorno en el que se encuentra, y que la cueva equilibra su temperatura con el ambiente exterior a escala geológica, el estudio de $\delta^{18}\text{O}$ en las distintas láminas de un espeleotema puede aportar información sobre la temperatura de las cuevas en el momento de la precipitación del carbonato (Fig. 5).

La monitorización de los parámetros ambientales en cuevas en la actualidad (temperatura del aire, humedad relativa, tasa y variaciones químicas del agua de goteo, etc.) es imprescindible para conocer los factores que controlaron los cambios en la composición isotópica de las distintas láminas de los espeleotemas. De hecho, en muchas ocasiones se puede utilizar la composición isotópica del carbonato reciente precipitado en la cueva (por ejemplo, en la capa superficial de una stalagmita activa), formado a temperatura conocida, como un valor de referencia con el cual se comparan las series de isótopos obtenidas a partir de espeleotemas antiguos.

Cabe destacar, que el valor de $\delta^{18}\text{O}$ en el carbonato precipitado en un momento dado va a depender tanto de la temperatura, como del valor de $\delta^{18}\text{O}$ del agua de goteo, como se desprende de las ecuaciones

Fig. 4. Registro isotópico ($\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$) de un espeleotema epifreático de la cueva Devil's Hole (Nevada, EEUU), modificado de Winograd *et al.* (1997). Se trata del registro climático a partir de espeleotemas más largo e ininterrumpido de los que se han obtenido hasta la fecha.



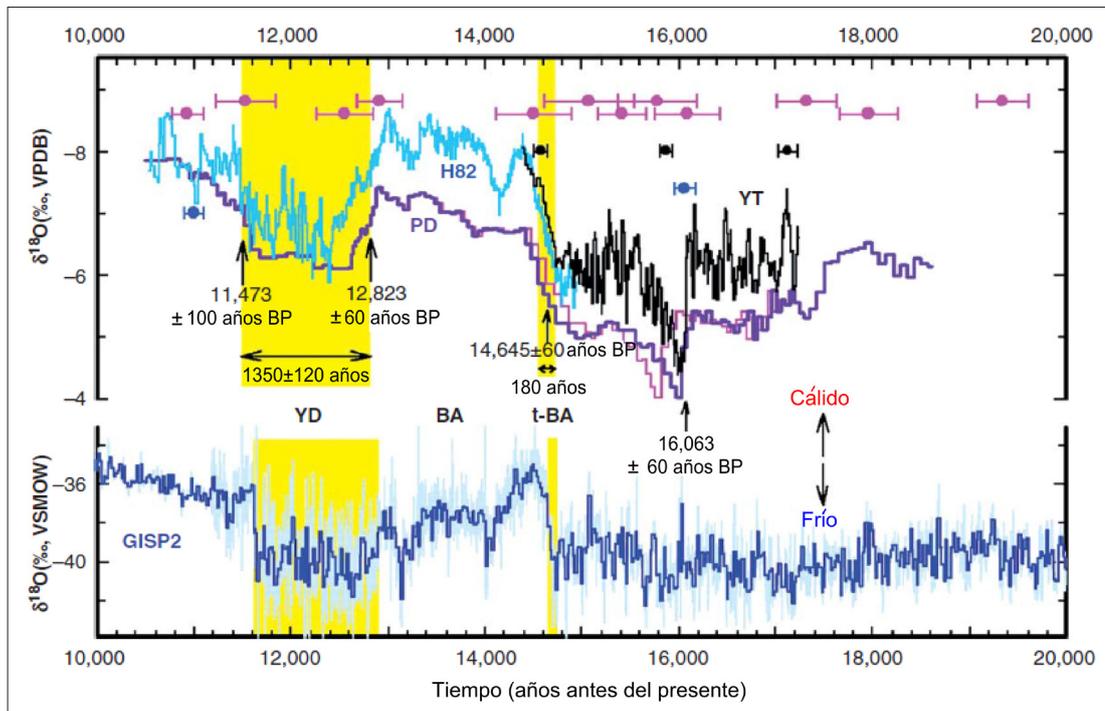


Fig. 5. Registro isotópico de estalagmitas de la cueva Hulu (China) comparado con el registro climático de hielo ártico GISP (Groenlandia), donde se puede apreciar un importante grado de correlación entre ambos. Por ejemplo, el periodo conocido como Younger Dryas (YD, ~12.500 años antes del presente) fue relativamente más frío y seco que el Holoceno (11.800 años y hasta el presente) o el periodo Bølling-Alløred (BA). A su vez, el periodo BA estuvo caracterizado por una temperatura superior y un clima más húmedo que la etapa glacial previa. Modificado de Wang et al., (2001).

ciones de paleotemperatura propuesta por diversos autores, por ejemplo Anderson y Arthur (1983):

$$T^a = 16 - 4,14 \times (\delta^{18}O_{\text{calcita VPDB}} - \delta^{18}O_{\text{agua VSMOW}}) + 0,13 \times (\delta^{18}O_{\text{calcita VPDB}} - \delta^{18}O_{\text{agua VSMOW}})^2$$

donde $\delta^{18}O_{\text{calcita PDB}}$ es la composición isotópica del oxígeno del mineral con respecto al estándar VPDB y $\delta^{18}O_{\text{agua VSMOW}}$ es la del agua de goteo. Utilizando esta fórmula se puede calcular de forma precisa la temperatura a la cual se formó el espeleotema, y por consiguiente, la temperatura media del entorno de la cavidad en un momento dado. Desgraciadamente, el valor de $\delta^{18}O$ del agua de goteo hace miles de años en cualquier cueva es desconocido. Sin embargo, en muchas ocasiones el agua original queda atrapada en planos y huecos de tamaño submilimétrico entre los cristales de calcita de los espeleotemas. Estas pequeñas gotas de agua líquida, denominadas inclusiones fluidas, han sido clave en muchas ocasiones para resolver la ecuación de paleotemperatura, ya que su composición isotópica representa la del agua de goteo original a partir de la que se formó el espeleotema. De este modo, el análisis de $\delta^{18}O$ en el carbonato y de $\delta^{18}O$ del agua en la misma lámina de crecimiento se ha utilizado para calcular paleotemperaturas absolutas a partir de espeleotemas (Schwarcz et al., 1976).

Concentración de elementos minoritarios en espeleotemas

Aunque el catión mayoritario en la calcita (y el aragonito) es el calcio, pequeñas cantidades de otros elementos químicos en forma de impurezas, denominados elementos traza, pueden sustituirlo y quedar atrapados en la estructura del espeleotema. En general, los elementos que más fácilmente substituyen al Ca^{2+} son aquellos que tienen similar radio atómico e igual carga electrónica, como es el caso del Mg^{2+} , el Sr^{2+} y el Ba^{2+} . Aun así, existe una

gran cantidad de elementos que coprecipitan junto al carbonato y que se pueden analizar en espeleotemas (así como su composición isotópica, ver apartado "Otros indicadores paleoclimáticos poco convencionales en espeleotemas").

Existen varias técnicas que permite analizar elementos traza en espeleotemas. La más extendida es la espectrometría de masas, aunque otras técnicas basadas en la espectroscopia de emisión óptica están siendo cada vez más utilizadas. Las nuevas tendencias en este campo van unidas al aumento de la resolución espacial del análisis, que conlleva una mayor resolución temporal en los registros. A este respecto, la ablación láser acoplada a espectrometría de masas (LA-ICP-MS) permite analizar puntos con diámetros de unas pocas micras sobre la superficie de láminas pulidas del espeleotema, pudiendo así analizar láminas anuales e incluso estacionales (Fairchild et al., 2006).

La concentración de elementos traza en espeleotemas depende, por una parte, de su concentración en el agua de goteo, pero también de otros parámetros como la temperatura o la tasa de precipitación del carbonato, a su vez condicionada por parámetros ambientales como la tasa de goteo o la presión parcial de CO_2 en la cueva. Además, existen otros factores a tener en cuenta a este respecto, como son la fuente del elemento en cuestión (ej. el fósforo suele estar relacionado con la actividad de la vegetación sobre la cueva), la precipitación de carbonato en los conductos kársticos antes de que el agua llegue a la cueva, también conocida como precipitación de calcita previa (*prior calcite precipitation*) que suele afectar a la relación $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ en el agua de goteo, o cómo afecta la presencia de compuestos orgánicos en el agua al transporte de estos elementos en el karst, así como a su incorporación en la estructura de los espeleotemas. Como se ha comentado anteriormente, la monitorización de los parámetros ambientales de la cueva, y en el caso concreto de los elementos traza,

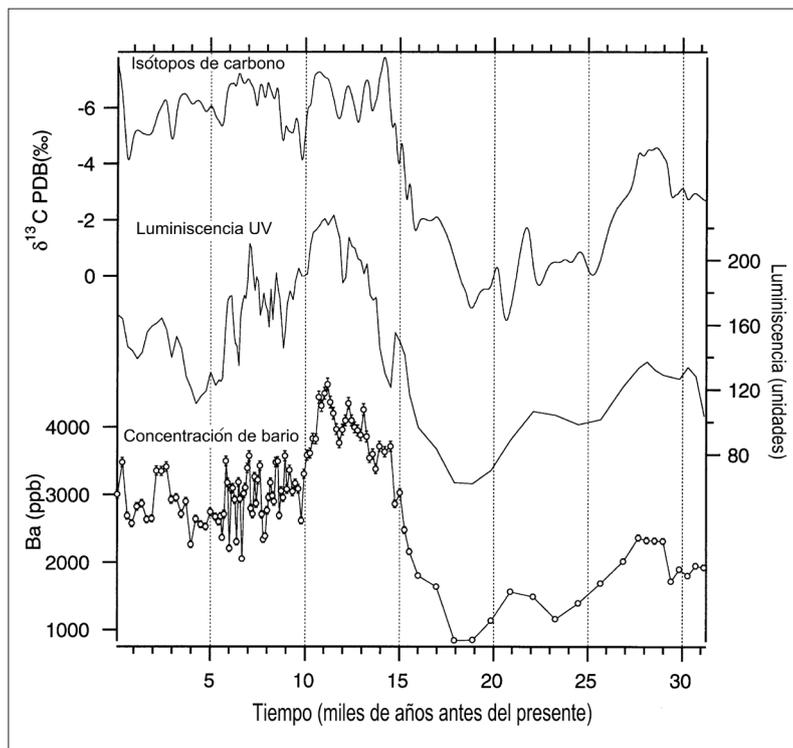


Fig. 6. Registro de isótopos estables de carbono, luminiscencia ultravioleta y concentración de bario en un espeleotema de la cueva Nettlebed (Nueva Zelanda). Modificado de Hellstrom y McCulloch (2000). Los tres registros coinciden en una evolución del clima hacia condiciones más húmedas en la transición entre el último periodo glacial y el Holoceno.

de su concentración en el agua de goteo, es fundamental para entender las variaciones en los registros antiguos a partir de espeleotemas, así como para descifrar su significado paleoclimático (Fig. 6) (Fairchild *et al.*, 2006; Fairchild y Baker, 2012).

La diversidad mineralógica en espeleotemas como indicador paleoclimático

Aunque la mayoría de espeleotemas convencionales (estalactitas, estalagmitas, etc.) están constituidos principalmente por calcita, hasta la fecha se han descrito más de 350 minerales distintos en ambientes subterráneos (Hill y Forti, 1997). Además de las características geológicas, hidrológicas y biológicas de cada cavidad, existen parámetros ambientales que pueden condicionar la presencia de espeleotemas constituidos por minerales distintos a la calcita.

A este respecto, el aragonito (también CaCO_3 , pero con una estructura cristalina distinta a la de la calcita) ha sido propuesto como indicador de periodos relativamente áridos en el entorno de ciertas cavidades. Este hecho no indica necesariamente que la presencia de espeleotemas de aragonito en una cueva esté directamente relacionada con fenómenos climáticos. De hecho, el aragonito es un mineral abundante en cavidades en las que la roca de caja está constituida por dolomías ($(\text{Ca,Mg})\text{CO}_3$), como por ejemplo en la cueva de El Soplao en Cantabria (Gázquez *et al.*, 2012a). Esto se debe a que la presencia de Mg^{2+} en el agua de goteo tiende a inhibir, en cierto modo, la precipitación de calcita y favorece la de su polimorfo, el aragonito (Frisia *et al.*, 2002). Sobre esta idea se puede llegar a la conclusión de que cambios en la concentración de Mg^{2+} (normalmente expresados como $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$) pueden condicionar la precipitación de calcita o aragonito en cavidades. De este modo, la alternancia de láminas de calcita y aragonito en algunos espeleotemas

ha sido interpretada como indicador de cambios en la relación $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ en el agua de goteo, a su vez condicionada por las variaciones en la infiltración de agua en el karst a escala paleoclimática (McMillan *et al.*, 2005; Gázquez *et al.*, 2012a). Esto se debe a que en periodos relativamente áridos, el flujo del agua hacia la cueva se ve reducido y por ello el tiempo de contacto entre el agua y la roca aumenta. En estas circunstancias, el agua tiene mayor capacidad para incorporar minerales menos solubles que contengan otros elementos como el Mg^{2+} y el Sr^{2+} en mayor proporción, lo cual queda reflejado en la mayor concentración de estos elementos en los espeleotemas o en las secuencias de precipitación de calcita/aragonito. Por otro lado, la precipitación de calcita en los conductos por los que circula el agua antes de llegar a la cueva retira Ca^{2+} de la disolución, aumentando así las relaciones con otros elementos (ej. $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$) y favoreciendo la precipitación de aragonito. El fenómeno contrario ocurre durante periodos húmedos, en los que la concentración de Mg^{2+} suele disminuir en el agua de goteo y la precipitación de calcita se ve favorecida. Estas variaciones en la tasa de goteo también pueden afectar a la morfología de los cristales de calcita, siendo éste también un indicador paleoclimático muy estudiado en espeleotemas (Kendall y Broughton, 1978; González *et al.*, 1992; Muñoz-García, 2007).

Cabe destacar que el sistema calcita-aragonito no es el único indicador mineralógico útil para determinar cambios ambientales en cavidades. Por ejemplo, la presencia de espeleotemas de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), aun estando bastante limitada, se suele asociar a determinadas áreas y zonas climáticas, por lo que ha sido propuesta como indicador de periodos áridos en algunas cuevas (Gázquez *et al.*, 2011a). Esto se debe a que el yeso es un mineral bastante soluble, cuya precipitación requiere de tasas de evaporación en la cueva muy elevadas, favorecidas por periodos áridos (Calaforra *et al.*, 2008). En otros casos, la presencia de yeso de características hidrotermales ha sido relacionada con periodos en los que la cueva estuvo sumergida en agua de acuíferos con influencia termal (Gázquez *et al.*, 2012b).

El origen de otros minerales como los óxidos de hierro y manganeso, en muchas ocasiones pudo estar relacionado con variaciones del nivel freático (Gázquez *et al.*, 2011b), mientras que la presencia de láminas de materiales arcillosos "fosilizados" en espeleotemas es considerada como una evidencia de inundaciones o flujos de agua intensos ocurridos en el pasado, en ocasiones también relacionados con eventos climáticos importantes en el entorno de la cueva (Gázquez *et al.*, 2014).

Otros indicadores paleoclimáticos poco convencionales en espeleotemas

Además de las variables geoquímicas y mineralógicas mencionadas anteriormente, existen otras características de los espeleotemas, menos convencionales, que han empezado a ser recientemente aplicadas al estudio de espeleotemas con fines paleoclimáticos. Por ejemplo, existen algunos estudios en los que se ha utilizado la abundancia y tipología del polen atrapado en la estructura de espeleotemas para inferir las especies vegetales que predo-

minaban (ej. bosque, vegetación esteparia, etc.) y sus cambios a lo largo del tiempo en el entorno de una cueva (Carrión *et al.*, 2006). Esto se debe a que el polen puede ser transportado al interior de las cavidades tanto por el agua de infiltración como por el aire, para finalmente quedar fosilizado junto con la calcita como trazas fósiles en los espeleotemas. Como curiosidad, esta técnica también ha sido aplicada al estudio de espeleotemas de yeso con edades de hasta 300.000 años (Garofalo *et al.*, 2010). La composición y abundancia de determinados compuestos orgánicos atrapados en espeleotemas también ha sido recientemente utilizada para evaluar los cambios en la actividad y tipología vegetal sobre las cuevas (Blyth *et al.*, 2007), así como la fluorescencia ultravioleta y el color de estos compuestos (Hellstrom y McCulloch, 2000).

Una mención especial merecen las últimas tendencias en el análisis de relaciones isotópicas poco convencionales en espeleotemas, que suponen un avance con respecto a los estudios tradicionales de la concentración de elementos traza. En este caso no sólo se estudia su concentración, sino que se determinan las composiciones isotópicas de estos elementos (ej. $^{26}\text{Mg}/\text{Mg}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, etc.) que en muchas ocasiones aparecen en concentraciones inferiores a una parte por millón en peso. Por ejemplo, la concentración y composición isotópica del azufre ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$) en espeleotemas se ha confirmado recientemente como un indicador de la polución antrópica por quema de combustibles fósiles, cuyo valor de $\delta^{34}\text{S}$ es muy característico. El aumento de la concentración de azufre acompañado de valores más elevados en la relación $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ en espeleotemas que registraron los últimos milenios en cuevas cercanas a áreas industriales han dado buena prueba del aumento de la contaminación ambiental (Wynn *et al.*, 2008).

Estudios recientes sobre la relación $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ (o $\delta^{24}\text{Mg}$) en espeleotemas también apuntan a que ésta se puede utilizar como indicador de variaciones pluviométricas a escala paleoclimática, aunque con ciertas limitaciones dado el gran tamaño de las muestras requeridas para el análisis, lo cual resta resolución espacial a los registros, y los problemas de contaminación por arcillas (Galy *et al.*, 2002). La composición isotópica del calcio ($\delta^{40}\text{Ca}$) ha sido también propuesta recientemente como un nuevo indicador con una interpretación similar a la normalmente dada a la relación $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ y ligada probablemente a cambios en la humedad en el entorno de la cueva (Owen *et al.*, 2015). Por otro lado, el estudio de la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ha permitido determinar cambios en la composición del polvo atmosférico relacionados con variaciones en la fuente de estroncio, también ligados a variaciones climáticas que pueden afectar a las direcciones predominantes de los vientos (Goede *et al.*, 1998). En otros casos se ha observado que la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en espeleotemas, al igual que la relación $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, experimenta una disminución en periodos húmedos (Ayalon *et al.*, 1999). Uno de los últimos sistemas isotópicos en ser incorporado a la lista de variables estudiadas en espeleotemas es la relación $^7\text{Li}/^6\text{Li}$, que potencialmente podría ser utilizado como un indicador del grado de meteorización de las rocas sobre la cueva y, por consiguiente, de temperatura y/o pluvio-

metría en su entorno a escala paleoclimática (Von Strandmann *et al.*, 2014).

CONSIDERACIONES FINALES

Los espeleotemas presentan ventajas significativas con respecto a otros archivos geológicos, motivo por el cual se han convertido en una importante herramienta en el estudio del clima del Cuaternario. Son relativamente abundantes a escala mundial, generalmente fáciles de datar y contienen una gran cantidad de características químicas y mineralógicas cuyas variaciones pueden estar relacionadas con cambios ambientales en la cueva y, por consiguiente, en el exterior. De este modo, las oscilaciones en isótopos estables están ligadas en muchos casos a cambios en la temperatura ambiental y en la abundancia y tipo de vegetación sobre la cueva. Las variaciones de elementos minoritarios suelen interpretarse como indicadores de cambios hidrológicos en el karst, que a su vez pueden estar unidos a oscilaciones en la cantidad de lluvia. Las variaciones en la mineralogía de los espeleotemas, por ejemplo la alternancia de capas de distintos carbonatos (aragonito/calcita) o yeso/carbonato también pueden estar relacionadas con cambios ambientales. Del mismo modo, otros parámetros como el color, la concentración de compuestos orgánicos, abundancia y tipos de granos de polen atrapados en la calcita o las relaciones isotópicas de elementos minoritarios también pueden ser indicadores paleoclimáticos. Estas características convierten a los espeleotemas en una fuente casi inagotable de información sobre el clima del pasado.

BIBLIOGRAFÍA

- Anderson, T. F. y Arthur M. A. (1983). Stable isotopes of oxygen and carbon and their application to sedimentologic and paleoenvironmental problems. In: Stable Isotopes in Sedimentary Geology, Short Course Notes (Ed. M. A. Arthur). *Society Economic Petroleum Mineralogists*, 1–151.
- Ayalon, A., Bar-Matthews M. y Kaufman A. (1999). Petrography, strontium, barium and uranium concentrations, and strontium and uranium isotope ratios in speleothems as palaeoclimatic proxies: Soreq cave, Israel. *The Holocene*, 9.6, 715–722.
- Blyth, A.J., Asrat, A., Baker, A., Gulliver, P., Leng M.J. y Genty, D. (2007). A new approach to detecting vegetation and land-use change using high-resolution lipid biomarker records in stalagmites. *Quaternary Research*, 68.3, 314–324.
- Calaforra, J.M., Forti P. y Fernández-Cortés, A. (2008). Speleothems in gypsum caves and their palaeoclimatological significance. *Environmental Geology*, 53, 1099–1105.
- Carrión, J.S., Scott, L. y Marais, E. (2006). Environmental implications of pollen spectra in bat droppings from southeastern Spain and potential for palaeoenvironmental reconstructions. *Review of Palaeobotany and Palynology*, 140, 175–186.
- Collins, C.H., Andrade J.C. y Collins K.E. (1981). Informações Elementares sobre Radionuclídeos. *Química Nova*, 4, 57–60.
- Daza, R. y Bustillo, M. (2015). Distribución, composición y génesis de espeleotemas silíceos en la cueva volcá-

- nica de Algar do Carvão: Terceira, Islas Azores, Portugal. *Pesquisas em Turismo e Paisagens Cársticas*, 8.1, 7-15.
- Duplessy, J.C., Labeyrie, J., Lalou, C. y Nguyen, H.V. (1970). Continental climatic variations between 130,000 and 90,000 years BP. *Nature*, 226, 631-633.
- Fairchild, I.J., Smith, C.L., Baker, A., Fuller, L., Spötl, C., Matthey, D. y McDermott, F. (2006). Modification and preservation of environmental signals in speleothems. *Earth-Science Review*, 75, 105-153.
- Fairchild, I.J. y Baker, A. (2012). *Speleothem Science: From Process to Past Environments*. Wiley-BlackWell, 450 p.
- 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, 687-699.
- Galy A., Bar-Matthews M., Halicz L. y O'Nions R. K. (2002). Mg isotopic composition of carbonate: insights from speleothem formation. *Earth and Planetary Science Letters*, 201, 105-115.
- Garofalo, P.S., Fricker M., Günther D., Mercuri, A.M., Loreti, M., Forti, P. y Capaccioni, B. (2010). A climatic control on the formation of gigantic gypsum crystals within the hypogenic caves of Naica (Mexico)? *Earth and Planetary Science Letters*, 289, 560-569.
- Gázquez, F., Calaforra, J.M., Sanna L. y Forti, P. (2011a). Espeleotemas de yeso: ¿Un nuevo proxy paleoclimático? *Boletín de la Real Sociedad Española de Historia Natural. Sección Geológica*, 105, 1.4, 15-24.
- Gázquez, F., Calaforra, J.M. y Forti, P. (2011b). Black Mn-Fe crusts as markers of abrupt palaeoenvironmental changes in El Soplao Cave (Cantabria, Spain). *International Journal of Speleology*, 40.2, 163-169.
- Gázquez, F., Calaforra, J.M., Rull, F., Forti, P. y García-Casco, A. (2012a). Organic matter of fossil origin in the amberine speleothems from El Soplao Cave (Cantabria, Northern Spain). *International Journal of Speleology*, 41.1, 113-123.
- Gázquez, F., Calaforra, J.M., Forti, P., Rull, F. y Martínez-Frías, J. (2012b). Gypsum-carbonate speleothems from Cueva de las Espadas (Naica mine, Mexico): mineralogy and palaeohydrogeological implications. *International Journal of Speleology*, 41.2, 211-220.
- Gázquez, F., Calaforra, J.M., Forti, P., Stoll, H., Ghaleb, B. y Delgado-Huertas, A. (2014). Paleoflood events recorded by speleothems in caves. *Earth Surface and Landform Processes*, 39, 1345-1353.
- Goede, A., McCulloch M., McDermott F. y Hawkesworth C. (1998). Aeolian contribution to strontium and strontium isotope variations in a Tasmanian speleothem. *Chemical Geology*, 149, 37-50.
- González, L.A., Carpenter, S. J. y Lohmann, K.C. (1992). Inorganic calcite morphology: roles of fluid chemistry and fluid flow. *Journal of Sedimentary Petrology*, 62.3, 382-399.
- Hill, C.A. y Forti, P. (1997). *Cave minerals of the World 2*. National Speleological Society, Huntsville, 461 p.
- Hellstrom J.C. y McCulloch M.T. (2000) Multi-proxy constraints on the climatic significance of trace element records from a New Zealand speleothem. *Earth and Planetary Science Letters*, 179, 287-297.
- Hoffmann, D.L., Spötl, C. y Mangini, A. (2009). Micro-mill and in situ laser ablation sampling techniques for high spatial resolution MC-ICPMS U-Th dating of carbonates. *Chemical Geology*, 259, 253-261.
- Kendall, A.C. y Broughton, P.L. (1978). Origin of fabrics in speleothems composed of columnar calcite crystals. *Journal of Sedimentary Petrology*, 48, 519-538.
- Lee-Thorp, J.A., Holmgren, K., Lauritzen, S.-E., Linge, H., Moberg, A., Partridge, T.C., Stevenson, C. y Tyson, P.D. (2001). Rapid climate shifts in the southern African interior throughout the mid to late Holocene. *Geophysical Research Letters*, 28, 4507-4510.
- Lundberg, J., Ford, D.C. y Hill, C.A. (2000). A preliminary U-Pb date on cave spar, Big Canyon, Guadalupe Mountains, New Mexico. *Journal of Cave and Karst Studies*, 62.2, 144-148.
- McDermott, F. (2004). Palaeo-climate reconstruction from stable isotope variations in speleothems: a review. *Quaternary Science Reviews*, 23, 901-918.
- McMillan, E., Fairchild, I.J., Frisia, S., Borsato, A. y McDermott, F. (2005). Annual trace element cycles in calcite-aragonite speleothems: evidence of drought in the western Mediterranean 1200-1100 yr BP. *Journal of Quaternary Science*, 20, 423-433.
- Muñoz-García, B. (2007). *Los espeleotemas holocenos y pleistocenos de la Cueva del Cobre (Sierra de Peña Labra, Palencia) como indicadores de variabilidad climática*. Universidad Complutense de Madrid-CSIC, Madrid, 308 p.
- Owen, R.A., Day, C.C. Hu, C.Y. y Henderson, G.M. (2015). Calcium isotope systematics of caves: Implications for speleothem palaeoclimatology. *Goldschmidt Abstract*, 2369.
- Schwarcz, H. P., Harmon, R. S., Thompson, P. y Ford D. C. (1976). Stable isotope studies of fluid inclusions in speleothems and their paleoclimatic significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40, 657-661.
- Stoll, H.M., Moreno, A., Méndez-Vicente, A., González-Lemos, S. Jiménez-Sánchez, M., Domínguez-Cuesta; M.J., Edwards, R. L. Cheng, H. y Wang, X. (2013). Growth rates of speleothems in NW Iberian Peninsula over the last two glacial cycles and relationship with climate. *Quaternary Research*, 80, 284-290.
- Talma, A.S. y Vogel, J.C. (1992). Late Quaternary palaeotemperatures derived from a speleothem from Cango Caves, Cape Province, South Africa. *Quaternary Research*, 37, 203-213.
- Tooth, A.F. (2000). Controls on the geochemistry of speleothem forming karstic drip waters. Tesis Doctoral, Keele University, UK.
- Tuccimei, P., Strydonck, M.V., Ginés, A., Ginés, J., Soligo, M., Villa, I.M. y Fornós. J.J. (2011). Comparison of ¹⁴C and U-Th ages of two Holocene phreatic overgrowths on speleothems from Mallorca (Western Mediterranean). Environmental implications. *International Journal of Speleology*, 40.1, 1-8.
- Von Strandmann, P., Vaks, P., Bar-Matthews A. y Henderson G. (2014). Glacial-Interglacial Weathering Variations: Evidence from Speleothem Li Isotopes. *Goldschmidt Abstracts*, 1971.
- Wang, Y. J., Cheng, H., Edwards, R. L., An, Z. S., Wu, J. Y., Shen, C. C., y Dorale, J. A. (2001). A high-resolution absolute dated late Pleistocene monsoon record from Hulu Cave, China. *Science*, 294, 2345-2348.
- Winograd, I., Landwehr, J., Ludwig, K. R., Coplen, T. y Riggs, A. C. (1997). Duration and structure of the past four glaciations. *Quaternary Research*, 48, 141-154.
- Wynn, P.M., Fairchild, I.J., Baker, A., Baldini, J.U.L. y McDermott, F. (2008). Isotopic archives of sulphate in speleothems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72.10, 2465-2477. ■

Este artículo fue solicitado desde E.C.T. el día 1 de octubre y aceptado definitivamente para su publicación el 29 de diciembre de 2015