

# Geoquímica de elementos trazas en espeleotemas con laminación estacional de las cuevas de Ortigosa de Cameros (La Rioja)

*Trace element geochemistry of seasonally laminated speleothems from the caves of Ortigosa de Cameros (La Rioja)*

M. Cinta Osácar<sup>1</sup>, Carlos Sancho<sup>1</sup>, Arsenio Muñoz<sup>1</sup>, Heather Stoll<sup>2</sup>, Ana Moreno<sup>3</sup>, Miguel Bartolomé<sup>3</sup> e Isabel Cacho<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Ciencias de la Tierra, Universidad de Zaragoza, Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza, España. cinta@unizar.es, csancho@unizar.es, armunoz@unizar.es

<sup>2</sup> Departamento de Geología, Universidad de Oviedo, C/ Arias de Velasco, s/n 33005 Oviedo, España. hstoll@geol.uniovi.es

<sup>3</sup> Instituto Pirenaico de Ecología-CSIC, Avda. Montañana 1005, 50059 Zaragoza, España. amoreno@ipe.csic.es, mbart@ipe.csic.es

<sup>4</sup> Departament d'Estratigrafia, Paleontologia i Geociències Marines, Universitat de Barcelona, C/Marti i Franquès s/n 28080 Barcelona, España. icacho@ub.edu

## ABSTRACT

The concentration of several trace elements (Mg, Ba, Sr, Al, Si and P) has been analyzed in two speleothems, corresponding to MIS-5 and MIS-1 according to U/Th dating, and one recent deposit, experimentally recorded. All them belong to La Paz cave in Ortigosa de Cameros (La Rioja). The analyzed trace element content displays a seasonality that agrees with the speleothem lamination. Trace element concentration is higher in the dark laminae, formed during the fall-winter season. This content is linked to the flushing into the cave of organic matter from soil activity, in fall, when precipitation resumes. Mg/Ca and Sr/Ca evolutions point to a decrease of humidity during MIS-5 with respect to MIS-1, whereas at present aridity increases, probably in relation to an enlarging of the seasonal contrast.

**Key-words:** Speleothems, trace element geochemistry, seasonality, MIS 5 and 1, Iberian Range.

## RESUMEN

Se estudia la concentración de varios elementos traza (Mg, Ba, Sr, Al, Si y P) en dos espeleotemas, datados por U/Th como MIS-5 y MIS-1, y en un depósito actual, de origen experimental, todos ellos de la cueva de La Paz en Ortigosa de Cameros (La Rioja). Los elementos analizados muestran una estacionalidad acorde con la laminación de los depósitos. La concentración de trazas es mayor en las láminas oscuras, correspondientes a otoño-invierno, asociada a la materia orgánica procedente de la actividad edáfica, que es introducida por las precipitaciones de otoño, tras la sequía estival. Las evoluciones de Mg/Ca y Sr/Ca indican una disminución de la humedad durante el MIS-5 respecto al MIS-1, mientras que en la actualidad hay un aumento de la aridez. Estas variaciones podrían estar influenciadas por modificaciones del contraste estacional.

**Palabras clave:** Espeleotemas, geoquímica de elementos traza, estacionalidad, MIS 5 y 1, Cordillera Ibérica.

Geogaceta, 53 (2013), 109-112.  
ISSN (versión impresa): 0213-683X  
ISSN (Internet): 2173-6545

Fecha de recepción: 13 de julio de 2012  
Fecha de revisión: 25 de octubre de 2012  
Fecha de aceptación: 30 de noviembre de 2012

## Introducción

El contenido en elementos traza de los espeleotemas se ha utilizado como marcador de condiciones paleoambientales (Fairchild y Treble, 2009). Sin embargo su interpretación es compleja por la variedad de factores que controlan la incorporación de los distintos elementos al carbonato: procedencias diversas de los mismos, tipo de dinámica hidrológica existente y mecanismos y tasas de crecimiento (Treble *et al.*, 2005).

Aunque existen variaciones a distintas escalas temporales (Borsato *et al.*, 2007), es frecuente que los elementos traza presenten pautas estacionales (Fairchild *et al.*,

2006), coincidiendo con las laminaciones del mismo carácter.

En las cuevas de Ortigosa de Cameros (La Rioja) (Fig. 1) se han diferenciado varias etapas de desarrollo espeleotémico (Muñoz *et al.*, 2001). Internamente, las estalagmitas presentan una estructura laminada interpretada como estacional, con ciclicidades de frecuencia variable (Muñoz *et al.*, 2009, 2010).

En este trabajo se estudian las variaciones de los elementos traza en espeleotemas laminados cuaternarios de distintas etapas de la cueva de La Paz, y en un depósito reciente registrado experimentalmente en la misma cueva. El objetivo es valorar la utilidad de estos elementos como indicadores

paleoambientales, en general, y de la estacionalidad anual, en particular.

## Área de estudio

Las cuevas de Ortigosa de Cameros se localizan en formaciones carbonáticas jurásicas afectadas por una densa red de fracturas de orientación predominante NE-SO, en el sector occidental de la Cordillera Ibérica. Sobre estos materiales se desarrollan suelos calcáreos de montaña que soportan una cobertera vegetal formada por *Quercus rotundifolia* y *Quercus ilex*.

El sistema endokárstico está constituido por dos cavidades subhorizontales: La Paz y La Viña, superpuestas topográficamente

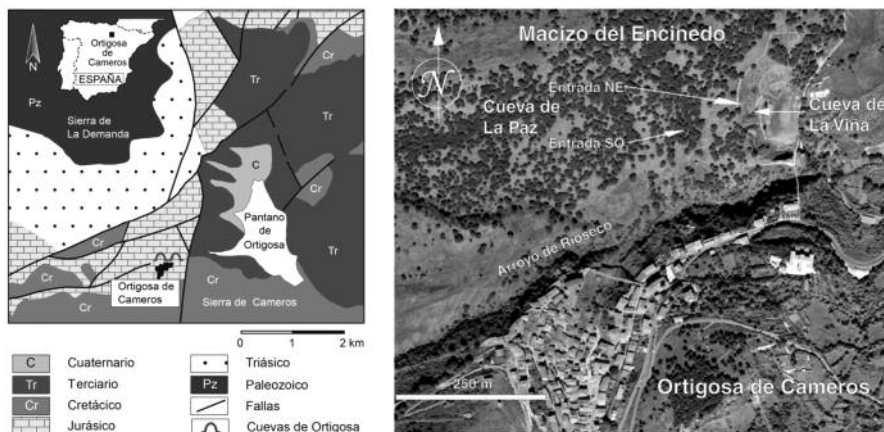


Fig. 1.- Marco geológico de Ortigosa de Cameros y localización de la Cueva de la Paz.

Fig. 1.- Geological setting of Ortigosa de Cameros and location of Cueva de la Paz.

(Fig. 1). La Paz, en posición superior y con 236m de desarrollo longitudinal, presenta una rica ornamentación y cierta dinámica espeleotémica actual. En el interior la temperatura media anual es 11,5°C y la atmósfera está saturada en vapor de agua. El goteo es máximo en otoño y primavera y mínimo, incluso puede cesar, en verano e invierno.

**Material y metodología**

Se han analizado dos estalagmitas de distinta edad (LP-1 y LP-4) y un depósito actual (Fig. 2A, B y C), obtenido sobre una placa caliza colocada bajo un punto de goteo (desde marzo de 2003 a noviembre de 2007). El

precipitado, que en algunos puntos alcanza 5 mm de espesor, presenta una estructura laminada similar a la observada en las estalagmitas. Alternan láminas oscuras (DCL) y claras (WPL) (Quinif *et al.*, 1994), que corresponden a otoño-invierno y primavera-verano respectivamente (Muñoz *et al.*, 2010) y que están formadas por cristales de calcita en empalizada. Bajo el microscopio electrónico de barrido (SEM) (Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad de Zaragoza) una lámina oscura mostró una masa amorfa, probablemente orgánica, que sufría retracción por el impacto del haz electrónico (Fig. 2D).

Se muestrearon 54 parejas de láminas claras y oscuras, compuestas por calcita, de

tres secciones (inferior, media y superior) en LP-1, dos secciones (inferior y superior) en LP-4 y del depósito de la placa, mediante un taladro con una fresa de 0,3 mm de diámetro (Fig. 2A, B y C). Por su semejanza con las láminas del depósito reciente se les atribuye también un origen estacional.

El análisis químico elemental se realizó en la Universidad de Oviedo por ICP-AES, después de disolver en HNO<sub>3</sub> 2%. Se han analizado Mg, Sr, Ba, P, Si y Al. Los resultados se expresan en relación al Ca, en mmol/mol.

Se ha intentado obtener un modelo de edad de las estalagmitas LP-1 y LP-4, a partir de 10 muestras, mediante series de desintegración de U/Th en un equipo ICP-MS-MC de la Universidad de Minnesota.

**Marco cronológico**

Los resultados cronológicos obtenidos no permiten posicionar de manera precisa las estalagmitas LP-1 y LP-4 (Tabla I). Las concentraciones bajas de U y altas de Th detrítico, dificultan el análisis. El alto error de los resultados y la presencia de inversiones temporales podrían indicar la existencia de cambios diagenéticos, con apertura del sistema geoquímico. No obstante, es posible afirmar que ambas estalagmitas pertenecen a etapas diferentes, de manera que LP-1 se desarrollaría al final del MIS-5 y LP-4 a lo largo del Holoceno (MIS-1).

Muestra	<sup>238</sup> U (ppb)	<sup>232</sup> Th (ppt)	<sup>230</sup> Th / <sup>232</sup> Th (átom.x10 <sup>-6</sup> )	d <sup>234</sup> U* (medido)	<sup>230</sup> Th / <sup>238</sup> U (actividad)	Edad <sup>230</sup> Th sin corregir	Edad <sup>230</sup> Th corregida	d <sup>234</sup> U Inicial corregida **	Edad <sup>230</sup> Th BP*** corregida
LP-1, 800	37.4 ±0.1	4490 ±91	87.9 ±1.8	255.8 ±1.4	0.6402 ±0.0035	75484 ±586	<b>72796 ±1986</b>	314 ±2	<b>72736 ±1986</b>
LP-1, 445	38.4 ±0.2	3126 ±64	129.3 ±2.7	246.1 ±2.0	0.6380 ±0.0038	76007 ±668	<b>74177 ±1451</b>	303 ±3	<b>74117 ±1451</b>
LP-1, 85	29.8 ±0.1	2155 ±44	219 ±5	2078.7 ±3.3	0.9582 ±0.0056	38951 ±269	<b>38316 ±523</b>	2316 ±5	<b>38256 ±523</b>
LP-4, 610	62.5 ±0.2	201 ±4	195.7 ±4.7	70.8 ±1.5	0.0381 ±0.0004	3950 ±48	<b>3863 ±78</b>	72 ±2	<b>3803 ±78</b>
LP-4, 505	39.5 ±0.2	467 ±10	56.9 ±1.4	103.0 ±4.1	0.0408 ±0.0006	4104 ±61	<b>3792 ±229</b>	104 ±4	<b>3732 ±229</b>
LP-4, 400	44.7 ±0.2	1122 ±23	30 ±1	62.6 ±2.1	0.0451 ±0.0005	4728 ±57	<b>4039 ±491</b>	63 ±2	<b>3979 ±491</b>
LP-4, 305	33.0 ±0.1	415 ±9	93 ±2	72.9 ±1.4	0.0712 ±0.0008	7478 ±87	<b>7137 ±256</b>	74 ±1	<b>7077 ±256</b>
LP-4, 235	70.1 ±0.3	686 ±14	782 ±16	42.3 ±1.7	0.4637 ±0.0027	63867 ±532	<b>63596 ±564</b>	51 ±2	<b>63536 ±564</b>
LP-4, 170	27.7 ±0.1	443 ±9	68 ±2	69.2 ±1.5	0.0664 ±0.0008	6984 ±90	<b>6549 ±321</b>	71 ±2	<b>6489 ±321</b>
LP-4, 10	31.9 ±0.1	506 ±10	87 ±2	107.5 ±1.7	0.0840 ±0.0006	8593 ±69	<b>8177 ±302</b>	110 ±2	<b>8117 ±302</b>

Tabla I.- Resultados de la datación <sup>230</sup>Th. El error es 2σ. Los valores junto a las siglas de las muestras corresponden a la distancia en mm desde el punto muestreado a la base de la estalagmita.

\*δ<sup>234</sup>U = ((<sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U)actividad - 1)x1000. \*\* δ<sup>234</sup>Uinicial se ha calculado en función de la edad <sup>230</sup>Th (T), e.d., δ<sup>234</sup>Uinicial = δ<sup>234</sup>Umedido x e<sup>1234xT</sup>. En las edades de <sup>230</sup>Th corregidas se asume una relación atómica inicial <sup>230</sup>Th/<sup>232</sup>Th de 4,4 ±2,2 x10<sup>-6</sup>. Estos son los valores para un material en equilibrio secular, con el valor global de la tierra de <sup>232</sup>Th/<sup>238</sup>U de 3,8. Se asume arbitrariamente que los errores son del 50%. \*\*\*B.P. significa "Before Present" donde "Present" corresponde al año 1950 A.D.

Table I.- <sup>230</sup>Th dating results. The error is 2σ error. Values beside the sample label correspond to the distance from the sampling point the base of the stalagmite, in mm.

\*δ<sup>234</sup>U = ((<sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U)activity - 1)x1000. \*\* δ<sup>234</sup>Uinicial was calculated based on <sup>230</sup>Th age (T), i.e., δ<sup>234</sup>Uinicial = δ<sup>234</sup>Umeasured x e<sup>1234xT</sup>. Corrected <sup>230</sup>Th ages assume the initial <sup>230</sup>Th/<sup>232</sup>Th atomic ratio of 4.4 ±2.2 x10<sup>-6</sup>. Those are the values for a material at secular equilibrium, with the bulk earth <sup>232</sup>Th/<sup>238</sup>U value of 3.8. The errors are arbitrarily assumed to be 50%. \*\*\*B.P. stands for "Before Present" where the "Present" is defined as the year 1950 A.D.

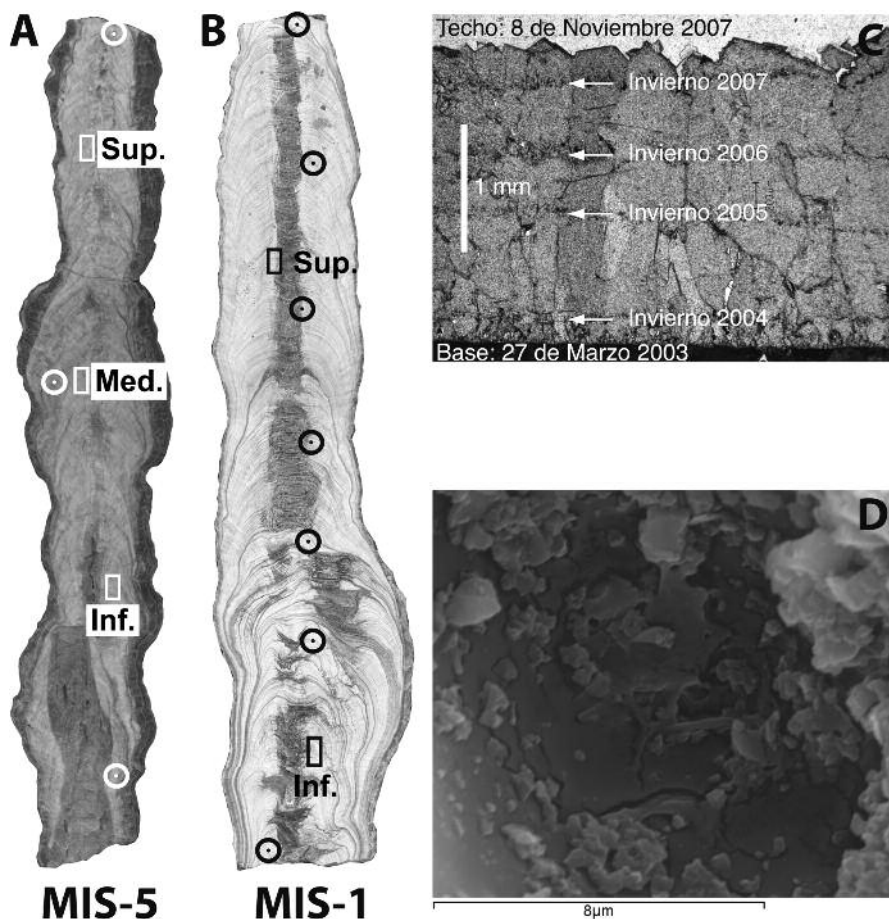


Fig. 2.- Diversos aspectos morfológicos de los espeleotemas analizados. A: estalagmita LP-1 mostrando las zonas muestreadas para elementos traza (rectángulos) y para dataciones U/Th (circunferencias). B: estalagmita LP-4 mostrando las zonas de muestreo. Para el tamaño, ver Tabla I. C: fotografía de microscopio óptico de una sección del depósito actual que muestra la alternancia de láminas oscuras y claras. D: fotografía de microscopio electrónico de barrido (SEM) de una de las láminas oscuras de C (electrones secundarios).

Fig. 2.- Several morphological aspects of the studied speleothems. A: stalagmite LP-1 showing the sampling sites for trace element analyses (rectangles) and U/Th dating (circles). B: stalagmite LP-4 showing the sampling sites. See Table I for the stalagmite size. C: optical microscopy photograph of a section of the recent deposit, showing the dark and clear laminae alternation. D: scanning electron microscopy (SEM) image of a dark lamina of C (secondary electrons).

### Geoquímica de los espeleotemas

Los elementos analizados se pueden agrupar según su modo de transporte preferente en el agua de infiltración epikárstica: Mg, Sr y Ba se comportan como iones en disolución, mientras que el resto son transportados como coloides (P, Si) o incluso en fase detrítica (Al, Si) (Fairchild y Treble, 2009). Así, Mg presenta buena correlación con Sr ( $r=0,743$ ) y Ba ( $r=0,590$ ) y Al con Si ( $r=0,573$ ) ( $N=108$  para todos los coeficientes).

Tanto en los espeleotemas fósiles como en el depósito reciente las concentraciones de los elementos traza varían con la laminación, con mayor contenido en las láminas oscuras que en las claras. Por ello, estas variaciones se pueden considerar ligadas a la

estacionalidad. En general, la relación Al/Ca es la que presenta la estacionalidad menos patente. Para casi todos los elementos estudiados, las diferencias entre ambos tipos de láminas son mayores en el depósito reciente, donde el contenido en la lámina oscura puede llegar a ser doble que en la clara

e incluso Al/Ca muestra estacionalidad. Los valores promedio de las láminas claras están dentro de los rangos de depósitos similares (Johnson *et al.*, 2006; Moreno *et al.*, 2010), mientras que los de las láminas oscuras son muy superiores (Tabla II).

También es posible observar diferencias entre las distintas etapas espeleotémicas consideradas (Fig. 3):

a) LP-1 (MIS-5): Tanto Mg/Ca como Ba/Ca, y a menor escala Sr/Ca, crecen globalmente a lo largo del período analizado, con máximos en la sección superior, al final de la cual comienzan a descender bruscamente. Sólo Mg/Ca presenta un descenso patente en la sección media. P/Ca y Si/Ca siguen pautas paralelas a las anteriores. En la sección superior aumenta el valor de Al/Ca y, sobre todo, la amplitud de sus oscilaciones.

b) LP-4 (MIS-1): Mg/Ca, Ba/Ca y Sr/Ca, decrecen a lo largo del período analizado, especialmente en la sección superior, en la que se alcanzan los valores mínimos de Mg/Ca y Sr/Ca. Sin embargo, a diferencia de las otras dos relaciones, Ba/Ca presenta valores relativamente altos en la sección inferior y oscilaciones amplias en ambas secciones. Al/Ca, Si/Ca y P/Ca crecen en la sección inferior y descienden notablemente en la superior, donde desaparecen las amplias oscilaciones de Al/Ca. Si/Ca aumenta hacia el final de la sección superior.

c) Depósito actual: Mg/Ca, Ba/Ca y Sr/Ca son paralelos y presentan los valores y oscilaciones máximos; los valores de P/Ca son superiores a los anteriores y paralelos a Si/Ca, mientras que Al/Ca presenta ligeras oscilaciones más o menos paralelas a los anteriores.

### Discusión y conclusiones

El incremento en Mg, Sr y Ba se suele asociar a períodos de aridez (Fairchild y Treble 2009), la cual favorece la precipitación de la

	Al/Ca	Ba/Ca	Mg/Ca	P/Ca	Si/Ca	Sr/Ca
LP-1 B	2.20	0.11	1.98	0.36	0.24	0.05
LP-4 B	6.11	0.10	1.29	0.24	0.33	0.05
OP-1 B	1.06	0.10	3.75	0.22	0.17	0.10
LP-1 N	2.96	0.15	2.34	0.43	0.29	0.05
LP-4 N	6.71	0.16	1.83	0.27	0.52	0.06
OP-1 N	1.31	0.25	8.07	0.56	0.37	0.14

Tabla II.- Promedio de los valores de elementos traza correspondientes a las láminas claras (B) y oscuras (N).

Table II.- Trace element average of values of clear (B) and dark (N) laminae.



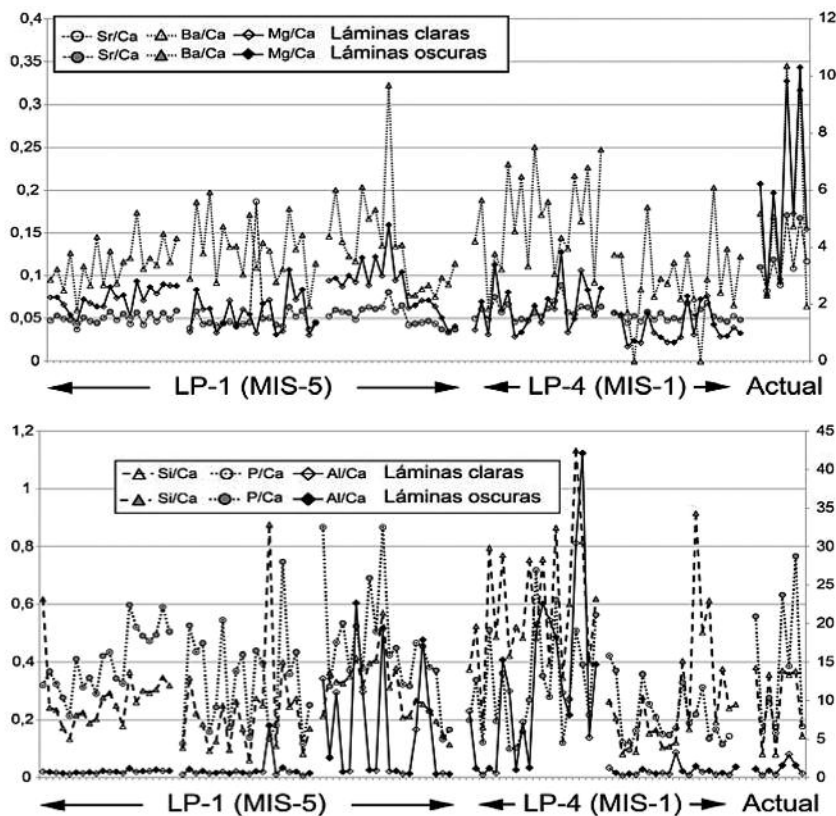


Fig. 3.- Evolución de los contenidos en elementos traza en los espeleotemas analizados. Sr/Ca, Ba/Ca, Si/Ca y P/Ca en el eje vertical izquierdo, Mg/Ca y Al/Ca en el eje vertical derecho. Las unidades son mmol/mol.

Fig. 3.- Trace element evolution along the analysed speleothems. Sr/Ca, Ba/Ca, Si/Ca and P/Ca are read in the left vertical axis, Mg/Ca and Al/Ca in the right vertical axis. Units are mmol/mol.

calcita en el epikarst, lo que aumenta las relaciones Mg/Ca, Sr/Ca y Ba/Ca en el agua de goteo. En los casos con laminación anual patente es frecuente que, por la misma causa, los valores mayores de estos trazas correspondan a las láminas de la estación cálida (Johnson *et al.*, 2006; Borsato *et al.*, 2007). Sin embargo, en nuestro caso, casi invariablemente, los contenidos en trazas son mayores en las láminas oscuras. Este fenómeno se mantiene en todo el registro analizado, aunque es más notorio en el depósito reciente. En él las láminas oscuras presentan abundancia de materia orgánica (Fig. 2D), que se suele atribuir al importante flujo de agua de otoño que arrastra al endokarst, en forma de coloides, materiales procedentes de la actividad del suelo y de la descomposición de restos vegetales en verano (Fairchild *et al.*, 2006; Borsato *et al.*, 2007). Esto justificaría el incremento de P, elemento asociado a estos procesos (Johnson *et al.*, 2006). La reanudación de las precipitaciones y del goteo en otoño da lugar a la formación de la lámina oscura, rica en materia orgánica y que arrastra diversos elementos traza

(Fairchild *et al.*, 2006). Durante el invierno, con precipitación más escasa, la reducción de la actividad biológica limita la disponibilidad de materia orgánica hasta que, en primavera, el agua penetra en la cueva y forma la lámina clara.

Es plausible asumir que este fenómeno se produjo también durante la formación en los espeleotemas fósiles, aunque con menor intensidad, y que el dispositivo se ha mantenido relativamente constante a lo largo del tiempo analizado, con variaciones de magnitud. El aumento de la amplitud de las oscilaciones de los contenidos de trazas puede estar ligado a una estacionalidad más marcada, debida a la escasez de precipitaciones en verano, como en la actualidad, lo que concentra el flujo de materia orgánica y trazas en el otoño.

Por otro lado, el aumento de Al/Ca al final del MIS-5 y comienzo del MIS-1 puede deberse a una mayor abundancia de material detrítico, que se incorpora como inclusiones a las láminas oscuras, o a la presencia de Al en coloides (Fairchild y Treble 2009).

Aunque en las láminas oscuras la presencia de impurezas distorsiona la señal

paleoambiental del contenido geoquímico, las tendencias son iguales en láminas oscuras y claras, aunque en estas últimas con valores menores. En relación con la aridez, las variaciones de Mg/Ca y Sr/Ca apuntan a una mayor humedad en MIS-1 que en MIS-5 y una disminución importante de la misma desde MIS-1 hasta la actualidad, en relación con la casi desaparición de las precipitaciones en verano.

Sin embargo, por la complejidad de los procesos involucrados en la geoquímica de los espeleotemas, las consideraciones anteriores deben ser tomadas como hipótesis, a la espera de un estudio más completo. La constancia de la pauta estacional permite esperar que el análisis de la dinámica actual sea extrapolable a los espeleotemas fósiles.

### Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto CGL2009-10455/BTE (Ministerio de Ciencia e Innovación y Fondos Europeos). Agradecemos la colaboración del Ayuntamiento de Ortigosa de Cameros y de M<sup>a</sup> Ángeles, Sara y Juan. Agradecemos también las sugerencias de la Dra. Ana Alonso Zarza en la revisión del manuscrito.

### Referencias

Borsato, A., Frisia, S., Fairchild, I.J., Somogyi, A. y Susini, J. (2007). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 1494-1512.

Fairchild, I.J. y Treble, P.C. (2009). *Quaternary Science Reviews*, 28, 449-468.

Fairchild, I.J., Smith, C.L., Baker, A., Fuller, L., Spötl, C., McDermott, F. y E.I.M.F. (2006). *Earth-Science Reviews*, 75 105-153.

Johnson, K.R., Hu, C., Belshaw, N.S. y Henderson, G.M. (2006). *Earth and Planetary Science Letters*, 244, 394-407.

Moreno A., Stoll, H., Jiménez-Sánchez, M., Cacho, I., Valero-Garcés, B., Ito, E. y Edwards, L. (2010). *Global and Planetary Change*, 71, 218-231.

Muñoz, A., Peña, J.L., Sancho, C. y Martínez, M.A. (2001). *Geogaceta*, 30, 95-98.

Muñoz, A., Sen, A.K., Sancho, C. y Genty, D. (2009). *Journal of Cave and Karst Studies*, 71, 63-72.

Muñoz, A., Osácar, M.C., Sancho, C. y Moreno, A. (2010). En: *Cuevas: Patrimonio, Naturaleza, Cultura y Turismo* (J.J. Durán y F. Carrasco, Eds.). Asociación de Cuevas Turísticas Españolas, 371-382.

Quinif, Y., Genty, D. y Maire, R. (1994). *Bulletin Société Géologique France*, 165, 603-612.

Treble, P.C., Chappell, J., Gagan, M.K., McKeegan, K.D. y Harrison, M. (2005). *Earth and Planetary Science Letters*, 233, 17- 32.