

Espeleotemas de yeso: ¿Un nuevo *proxy* paleoclimático?

Gypsum speleothems: a new palaeoclimatic proxy?

Fernando Gázquez¹, José-María Calaforra¹, Laura Sanna¹ y Paolo Forti²

¹ Departamento de Hidrogeología y Química Analítica, Universidad de Almería, Crta.
Sacramento s/n, 04120 La Cañada de San Urbano, Almería.

f.gazquez@ual.es, jmcalforra@ual.es, speleokikers@tiscali.it

² Dipartimento di Scienze della Terra e Geologico-Ambientali, Università di Bologna,
Via Zamboni 67, 40126 Bologna (Italia)
paolo.forti@unibo.it

PALABRAS CLAVE: Dataciones U-Th, Elementos traza, Espeleotemas yesíferos, Isótopos estables, Paleoclimatología

KEY WORDS: Gypsum speleothems, Palaeoclimatology, Stable isotopes, Trace elements, U-Th dating

RESUMEN

Los espeleotemas yesíferos pueden constituir un nuevo *proxy* para la reconstrucción paleoclimática del Cuaternario. Las concreciones yesíferas subaéreas (o vadosas) se perfilan como indicadores de periodos áridos en cuevas, ya que precipitan exclusivamente en condiciones de baja pluviometría y temperatura relativamente alta (15-20 °C). Por otro lado, la presencia de espeleotemas yesíferos subacuáticos (o freáticos) indica periodos en los que la cueva estuvo sumergida bajo el agua del acuífero, usualmente de características hidrotermales.

En ambos casos, el estudio integrado de los isótopos estables y de los elementos trazas en el yeso, acompañado de datos geocronológicos, permiten establecer registros paleoclimáticos que completan a aquellos procedentes de espeleotemas carbonáticos.

Los isótopos estables de las moléculas de agua del yeso aportan información sobre las características del agua del acuífero y del grado de evaporación en la cueva en el momento de la precipitación de los espeleotemas, debido a que el agua de cristalización del yeso procede de la solución a partir de la cual precipita. De este modo se podrán conocer variaciones en la composición del agua meteórica en el pasado, como por ejemplo cambios en la fuente de humedad de la precipitación relacionadas con el Paleoclima.

Por otro lado, las variaciones de la concentración de elementos traza en estos espeleotemas informarán sobre cambios en la temperatura y en la tasa de precipitación mineral, elementos que controlan el coeficiente de partición de cada elemento en el yeso. De este modo se podrá deducir la temperatura a la que se produjo la precipitación de los espeleotemas o el grado de mezcla de agua profunda con agua de infiltración superficial en el caso de yesos hidrotermales.

ABSTRACT

As secondary carbonate deposits in cave, gypsum speleothems are also a proxy for Quaternary climate researches. According to the environmental characteristics in which they formed, they can be grouped in subaerial and underwater gypsum speleothems. The first ones grow in vadose conditions by evaporation of a Ca²⁺ and SO₄²⁻ saturated solution. Gypsum caves in the karst massif of Sorbas (Almería, SE Spain) host some of the most relevant worldwide.

On the other hand, underwater gypsum speleothems usually precipitate from hydrothermal water with high Ca²⁺ and SO₄²⁻ concentration. Precipitation occurs very slowly and in high-stability conditions. The most important of them were found in the Cueva de los Cristales (Crystals' cave) and Cueva de las Espadas (Swords' cave), in the Naica mine (Chihuahua, Mexico) as well as in the giant geode of Pulpi (Almería, SE Spain).

In both cases, stable isotopes composition and trace elements distribution together with geochronologic information from U-Th dating, could reveal palaeoclimate record that complement those obtained from carbonate speleothems. Stable isotope composition of crystallization water of gypsum (δD) records the characteristic of the aquifer and the evaporation rate within the cave during speleothem growth. Due to the fact that the gypsum deposition requires water from the solution, isotopic signal of gypsum speleothems might show past changes in the meteoric water supply, for example as a moisture source variations. In addition, oscillations in the cave temperature, precipitation rate or mixing deep (ancient and/or thermal) water with fresh meteoric one in hydrothermal systems could be detected by trace elements distributions in gypsum speleothems, thanks to the close relationship between these climatic factors and partition coefficient of each trace element.

Finally, the study of speleothem growth direction will help to know the preferential direction of airflow inside the cave during gypsum precipitation, a useful tool in understanding the evolution of the karst system, like the opening of new cave entrance and/or gallery collapses.

1. INTRODUCCIÓN A LOS ESTUDIOS PALEOCLIMÁTICOS A PARTIR DE ESPELEOTEMAS

Los depósitos de calcita en el interior de cuevas kársticas han proporcionado excelentes registros de datos paleoclimáticos en ambientes continentales, equiparables a los registros marinos de mayor relevancia. La sola presencia de espeleotemas indica condiciones climáticas concretas en el interior de las cuevas (FAIRCHILD & McMILLAN, 2007; GÁZQUEZ *et al.*, 2011a) que los convierten en indicadores o *proxies* paleoambientales.

Los espeleotemas capturan la respuesta de las cuevas al ambiente externo. Por ejemplo, la temperatura de las cuevas suele estar cercana a la media de la temperatura anual del agua de lluvia y por otro lado, la descarga de goteo suele reflejar la cantidad de infiltración (FAIRCHILD *et al.*, 2006). Generalmente la respuesta del microclima en el interior de la cavidad no es directa, debido al carácter modificador del sistema kárstico que en mayor o menor medida influye sobre la señal climática mediante la alteración de la composición química del agua que entra al sistema (FAIRCHILD *et al.*, 2006).

En muchas ocasiones la señal paleoambiental queda registrada en las características físico-químicas y mineralógicas de los espeleotemas, sin embargo en otras ocasiones procesos diagenéticos y de alteración pueden causar la pérdida o modificación de la señal climática original, como también ocurre en otros *proxies* paleoclimáticos. Por ejemplo, la transformación aragonito-calcita puede afectar a la composición isotópica inicialmente registrada en los espeleotemas (FAIRCHILD *et al.*, 2006; MARTÍN-GARCÍA, 2009).

Multitud de técnicas analíticas han sido empleadas para estudiar los espeleotemas con el fin obtener registros paleoclimáticos. Sin duda las que mejores resultados han dado han sido el análisis de isótopos estables de los carbonatos (HENDY & WILSON, 1968; BROOK *et al.*, 1990, DORALE *et al.*, 1998) y los registros de elementos traza (McMILLAN *et al.*, 2005). No obstante, también se han empleado otras técnicas basadas en las variaciones mineralógicas en espeleotemas (FINCH *et al.*, 2001, McMILLAN *et al.*, 2005; GÁZQUEZ *et al.*, 2011a), las características petrográficas de la calcita y el aragonito (GONZÁLEZ *et al.*, 1992; KENDALL & BROUGHTON, 1978; MUÑOZ-GARCÍA, 2007), el análisis de polen en espeleotemas (CARRIÓN *et al.*, 2006), el análisis de compuesto orgánicos atrapados en la calcita (BLYTH *et al.*, 2007), la fluorescencia de especies orgánicas (VAN BEYNEN *et al.*, 2002) o el análisis de inclusiones fluidas (HARMON *et al.*, 1979).

Sin duda, el desarrollo de las técnicas de datación de carbonatos mediante el uso de las series de uranio supuso en la década de los 70s un revulsivo para los estudios paleoclimáticos con espeleotemas. Inicialmente se aplicó a los registros

de isótopos estables (THOMPSON *et al.*, 1976) pero su uso se extendió a otros ámbitos, tales como la reconstrucción de las variaciones del nivel del mar a partir de dataciones de espeleotemas (HARMON *et al.*, 1978; GINÉS, 2000), estudios de paleomagnetismo (LATHAM *et al.*, 1979), reconstrucción de eventos geomorfológicos (FORD *et al.*, 1981) y distribución de elementos traza (GASCOYNE, 1983).

Por otro lado, los trabajos que han estudiado los espeleotemas yesíferos desde el punto de vista paleoclimático, sin duda han sido menos abundantes. Las investigaciones precedentes centradas en espeleotemas de yeso han abordado solamente los procesos de génesis (CALAFORRA & FORTI, 1994; BERNABEI *et al.*, 2007), aportando en algunos casos ideas de aplicación paleoclimática (CALAFORRA *et al.*, 1992; CALAFORRA *et al.*, 2008), como es el caso de los espeleotemas yesíferos subaéreos y su posible relación con periodos relativamente áridos en el interior de cuevas (GÁZQUEZ *et al.*, 2011b).

En relación a estos estudios, el trabajo que aquí se presenta aporta nuevas ideas conceptuales y una síntesis metodológica relacionadas con el estudio de espeleotemas yesíferos con fines paleoclimáticos, así como algunos ejemplos de espeleotemas que se han empezado a estudiar con este objetivo.

2. ESPELEOTEMAS DE YESO: GÉNESIS Y TIPOLOGÍA

La presencia de espeleotemas yesíferos en el ámbito de las cavidades es muy limitada, si se compara con la abundancia de espeleotemas carbonáticos, ya que a igualdad de condiciones el yeso es mucho más soluble que la calcita. Inicialmente se podrían clasificar los espeleotemas de yeso en función de las características químicas del entorno en el que se desarrollan, según sea yesífero o carbonático (Tabla I).

Se debe tener en cuenta que la presencia de espeleotemas yesíferos en entornos carbonáticos es más común de lo que cabría esperar. Frecuentemente, el origen de tales espeleotemas se encuentra ligado a la oxidación de sulfuros metálicos (blenda, pirita, galena...) incluidos en la roca caja, por ello es usual encontrar este tipo de espeleotemas en galerías mineras o en cavidades naturales en entornos ligados a la minería (GARCÍA-GUINEA *et al.* 2002) o a depósito secundarios de material clástico con alto contenido en sulfuros. La génesis de estos espeleotemas yesíferos suele relacionarse con la oxidación bioquímica de sulfuros que dan lugar a sulfatos y que dependiendo del grado de saturación y de las condiciones ambientales pueden llegar a precipitar (DOUGLAS, 1982; YONGE & KROUSE, 1987; SANCHO *et al.*, 2004). En otras ocasiones, el ataque ácido sufrido por la roca caja carbonatada debido al aumento de la acidez del medio intensifica

Tabla I. Los espeleotemas yesíferos se pueden clasificar en función de las características del entorno en el que se desarrollan (yesífero o carbonatado) y posteriormente atendiendo a si precipitan sobre o bajo el nivel freático (subaéreo o subacuático, respectivamente).

- Gypsum speleothems can be grouped according to the environment (gypsiferous and or carbonated) in which they grow and then they may be subdivided into subaerial and underwater formations depending on if the growth occurs above or under watertable (aerial or underwater).

	Tipo de roca caja	Tipo de sistema	Tª aproximada (o habitual) de formación	Algunos ejemplos
Espeleotemas yesíferos	Entorno carbonático	Espeleotemas subacuáticos	48-56 °C	Cuevas de Naica (México) Geoda gigante de Pulpí (Almería) Mina El teniente (Chile)
		Espeleotemas subaéreos	20 - 30 °C	Cueva de Lechuguilla (Nuevo México) Castleguard Cave (Columbia, Canada) Cueva de Las Brujas (Argentina)
	Entorno yesífero	Espeleotemas subacuáticos	entre 5 y 10 °C	Karst en yeso de Emilia Romagna (Italia)
		Espeleotemas subaéreos	entre 15 y 20 °C	Karst en yesos de Sorbas (Almería) Karst en yesos de Nuevo México Karst en yeso de Emilia Romagna (Italia) Cuevas de yeso de Pinega (Rusia)

los procesos de cavernamiento y la posterior precipitación de espeleotemas yesíferos. Este proceso se ha descrito en las cuevas de la mina de Naica (FORTI, 2010), en el sistema de Carlsbad (DOUGLAS, 1982) y la cueva de Lechuguilla (HILL, 1987) en Nuevo México, la cueva de las Brujas en Argentina (SANCHO *et al.*, 2004), Castleguard (Canadá) (YONGE & KROUSE, 1987) o la geoda gigante de Pulpí (España) (GARCÍA-GUINEA *et al.*, 2002).

A partir de esta idea general se pueden dividir los espeleotemas yesíferos en dos categorías: espeleotemas subaéreos y espeleotemas subacuáticos. Los espeleotemas subaéreos son aquellos generados en un sistema trifásico formado por una fase sólida, constituida por la roca caja y el material precipitado, una fase líquida formada por el agua que transporta las sales en disolución y una fase gaseosa referida al entorno aéreo en el interior de la cavidad. Existen bastantes ejemplos de este tipo de espeleotemas yesíferos en cuevas carbonatadas a los que frecuentemente se les denomina flores o cristalizaciones de yeso, por las caprichosas formas que adoptan (DOUGLAS, 1982; YONGE & KROUSE, 1987). Otros entrarían dentro de los grupos morfológicos clásicos de estalactitas, estalagmitas, coladas y coraloides, todos ellos con génesis subaérea (HILL, 1987; SANCHO *et al.*, 2004) (Tabla I.)

El otro grupo de espeleotemas yesíferos son los denominados espeleotemas freáticos o subacuáticos. Su precipitación se produce en un sistema bifásico constituido por una fase líquida (disolución) y una fase sólida (cristales precipitados

a partir de la disolución). Los casos conocidos de este tipo de espeleotemas se encuentran frecuentemente ligados a sistemas hidrotermales. El ejemplo más relevante a escala mundial de este tipo de espeleotemas es el complejo de cavidades de Naica (Chihuahua, México) (GARCÍA-RUIZ *et al.*, 2007; FORTI, 2010) (Fig. 1a, b). No obstante existen otros emplazamientos donde se han descubierto cavidades con grandes cristales de selenita, es el caso de la mina de El Teniente (Rancagua, Chile) o de la geoda gigante de yeso en la mina del Pilar de Jaravía (Pulpí, España) (CALAFORRA *et al.*, 2001; GARCÍA-GUINEA *et al.*, 2002; FERNÁNDEZ-CORTÉS *et al.*, 2006) (Fig. 1d).

El segundo grupo de espeleotemas yesíferos, atendiendo a las características de la roca caja, tiene una presencia también limitada a escala mundial. Se trata del grupo de espeleotemas yesíferos formados en el interior de cavidades de yeso. En la mayoría de cavidades yesíferas no se dan las condiciones genéticas propicias para la precipitación de este tipo de espeleotemas (CALAFORRA, 1998). A diferencia de los espeleotemas carbonáticos, los cuales precipitan mediante procesos de desgasificación y evaporación, en el caso de los espeleotemas yesíferos el único proceso válido para su formación es el de evaporación. Las características del medio necesarias para la formación de los espeleotemas de yeso en entornos yesíferos son, una gran tasa de evaporación y una baja pluviometría (CALAFORRA *et al.*, 2008; GÁZQUEZ *et al.*, 2011b).

Para que se dé la primera condición, la temperatura de la cavidad debe estar cercana



Figura 1. a. Espeleotemas de yeso-aragonito-calcita de la Cueva de las Espadas (minas de Naica, México); b. Grandes cristales de selenita de la Cueva de los Cristales (minas de Naica, México, Fotografía: La Venta y Speleoresearch & Films); c. Espeleotemas yesíferos del karst en yesos de Sorbas (Almería), fotografía: Laura Sanna; d. Geoda gigante de Pulpí (Almería).

- a. Gypsum-carbonate speleothems of Cueva de las Espadas (Naica mine, México); b. Huge selenite crystals of Cueva de los Cristales (Naica mine, Mexico, Foto: La Venta and Speleoresearch & Films); c. Gypsum speleothems of the gypsum karst of Sorbas (Almería, SE Spain), photography: Laura Sanna; d. Giant geode of Pulpí (Almería, SE Spain).

a los 15 – 20 °C y/o la tasa de circulación del aire debe ser considerablemente alta para que la evaporación se vea favorecida y el yeso pueda precipitar. La segunda condición, que hace referencia a la cantidad anual de precipitación, influye sobre el grado de saturación del agua que circula por las fracturas y fisuras del karst en yeso y que posteriormente llegará a las cavidades dando lugar a los espeleotemas. Estas dos condiciones coinciden de manera especial y casi exclusivamente en el karst en yesos de Sorbas (Almería, España) (CALAFORRA, 1998; FERNÁNDEZ-CORTÉS, 2005) (Fig. 1c), en algunas zonas del karst yesífero de Nuevo México (CALAFORRA & FORTI, 1994) y puntualmente en cavidades de Sicilia (MADONIA & VATTANO, 2011). Además, existe eventualmente otro proceso por el cual pueden precipitar espeleotemas de yeso, que se han descrito en algunas cuevas de climas fríos donde los espeleotemas se forman por congelación de la disolución acuosa (KORSHUNOV & SHAVRINA, 1998).

3. BASES METODOLÓGICAS EN EL ESTUDIO DE ESPELEOTEMAS YESÍFEROS

Tanto los espeleotemas yesíferos subaéreos como los subacuáticos son capaces de conservar

en su composición química información sobre las condiciones de la cavidad en el momento en el que se formaron (CALAFORRA *et al.*, 2008; GAROFALO *et al.*, 2010). Esto permite que en la mayoría de ocasiones se pueda relacionar la composición química de dichos espeleotemas no solo con las características del entorno subterráneo donde evolucionaron sino, al igual que en el caso de los espeleotemas carbonáticos, con las condiciones paleoclimáticas en el exterior de la cavidad, tales como cantidad de precipitación, características de la vegetación e incluso temperatura media (CALAFORRA *et al.*, 2008; GAROFALO *et al.*, 2010; GÁZQUEZ *et al.*, 2011c).

Como los espeleotemas carbonatados, también los espeleotemas yesíferos pueden sufrir alteraciones post-deposicionales, en este caso debidos especialmente a los procesos de redisolución (CALAFORRA *et al.*, 2008). No obstante, este problema es fácilmente reconocible mediante el análisis macroscópico o el estudio petrográfico de láminas delgadas.

3.1. Geocronología de espeleotemas yesíferos

Una de las bases de los estudios paleoclimáticos a partir de espeleotemas son las dataciones mediante el método de los isótopos de U-Th, que permite ubicar en el tiempo los registros paleoclimáticos obtenidos estudiando su composición química.

Actualmente se dispone de un método optimizado para la separación de los actínidos (U y Th) de muestras yesíferas (SANNA *et al.*, 2010). La determinación de las relaciones isotópicas de U y Th se lleva a cabo mediante espectroscopía α , ICP-MS (espectroscopía de masas acopladas a una fuente de plasma) o TIMS (espectroscopía de masas acoplada a una fuente ionización térmica), siendo las dos últimas las más empleadas. El principal problema a la hora de datar espeleotemas de yeso es la baja concentración de U que presenta, que en la mayoría de casos no superan 10 ppb (LAURITZEN *et al.*, 2008; SANNA *et al.*, 2010). La baja concentración de U supone un grave problema para la determinación analítica de las relaciones isotópicas del U y el Th, afectando a la precisión de las medidas y consiguientemente al error de las edades obtenidas. Este problema se puede subsanar utilizando grandes cantidades de muestra, hasta 100 veces más que en el caso de los espeleotemas carbonáticos (Fig. 2a). Como resultado, la resolución espacial del muestreo disminuye por lo que en muchas ocasiones solo se puede disponer de datos genéricos de la edad del conjunto del espeleotemas.

Por otro lado, los espeleotemas yesíferos subaéreos pueden presentar un alto porcentaje de arcillas que en ocasiones pueden afectar negativamente al resultado de la datación. Las arcillas presentan gran capacidad para absorber Th (denominado Th detrítico) que genera problemas a la hora de medir el Th radiogénico procedente

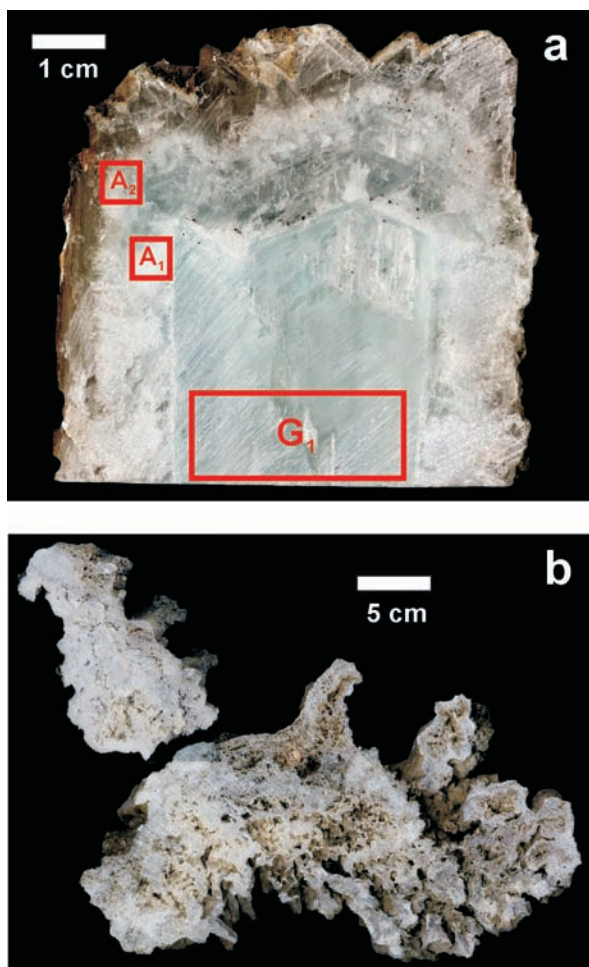


Figura 2. Datación U-Th en espeleotemas de yeso. a. Espeleotema complejo de yeso y carbonatos procedente de la Cueva de las Espadas de la mina de Naica. Notar que el tamaño de las muestras de yeso datadas (G_1) fue hasta 10 veces mayor que para las de aragonito (A_1 y A_2) (SANNA *et al.*, 2010) b. Coraloide de yeso y arcillas de la Cueva de la Spipola en el Karst en yesos de Emilia Romagna (Bologna, Italia). El alto contenido de arcillas impide por el momento la datación de este espeleotema.

- U-Th dating of gypsum speleothems. a. Complex gypsum-carbonate speleothem from Cueva de las Espadas (Naica mine, México). Note that the required amount of gypsum (G_1) for U-Th dating was 10 times greater than that for aragonite samples (A_1 and A_2) (SANNA *et al.*, 2010). b. Gypsum-clay coralloid from the Spipola cave (gypsum karst of Bologna, Italy). The high clay content so far avoided dating this speleothems.

de la desintegración del U y que permitirá datar la muestra (Fig. 2b).

A pesar de estos inconvenientes metodológicos, la datación de espeleotemas de yeso es un hecho y algunos ejemplares ya han sido datados (SANCHO *et al.*, 2004; LAURITZEN *et al.*,

2008; SANNA *et al.*, 2010).

3.2. Isótopos estables en espeleotemas de yeso

El yeso es un mineral hidratado que presenta en su estructura dos moléculas de agua. En el momento de la precipitación la fase sólida capta las moléculas de agua de la disolución a partir de la que precipita y de esta manera es capaz de registrar su composición isotópica. Esta propiedad del yeso ha sido empleada para estudiar yesos marinos (HALAS & KROUSE, 1982) y concreciones yesíferas en suelos cuaternarios (BUCK & VAN HOESEN, 2005), con fines paleoclimáticos.

FONTES & GONFIANTINI (1967) tras experimentar con yeso precipitado en laboratorio, llegaron a la conclusión de que el coeficiente de fraccionamiento del ^{18}O en el yeso con respecto al agua de la solución inicial ($\alpha^{18}\text{O}_{\text{yeso-H}_2\text{O}}$) es de 1.040, donde $\alpha^{18}\text{O}_{\text{yeso-H}_2\text{O}}$ es:

$$\alpha^{18}\text{O}_{\text{yeso-H}_2\text{O}} = \left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{yeso}} / \left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{H}_2\text{O}}$$

Esto implica que el agua de cristalización de este mineral está enriquecida en 3–4 ‰ (V-SMOW) para $\delta^{18}\text{O}$, dependiendo linealmente de la temperatura.

En cambio, el coeficiente de fraccionamiento ($\alpha^2\text{H}_{\text{yeso-H}_2\text{O}}$) es inverso para δD y tiene un valor de 0.980 (confirmado por PRADHANANGA & MATSUO, 1985), donde $\alpha^2\text{H}_{\text{yeso-H}_2\text{O}}$ es:

$$\alpha^2\text{H}_{\text{yeso-H}_2\text{O}} = \left(\frac{^2\text{H}}{^1\text{H}}\right)_{\text{yeso}} / \left(\frac{^2\text{H}}{^1\text{H}}\right)_{\text{H}_2\text{O}}$$

En este caso el fraccionamiento isotópico es independiente de la temperatura y se mantiene constante en el rango de temperaturas en el cual precipita el yeso (15–58 °C). En este experimento se demostró que los precipitados de yeso están empobrecidos en deuterio aproximadamente en –15 ‰ (V-SMOW) con respecto al agua de la solución de la que precipitaron (FONTES & GONFIANTINI, 1967) (Fig. 3).

La principal conclusión a la que se llega analizando estos trabajos es que mediante el estudio de yesos precipitados en cuevas se podría estimar la composición isotópica del agua que dio lugar a estos espeleotemas (GÁZQUEZ *et al.*, 2011c). Además, para δD se elimina una de las variables que influyen sobre el fraccionamiento isotópico en carbonatos: la temperatura. De este modo la composición isotópica de los espeleotemas de yeso va a depender principalmente de dos variables: la composición isotópica del agua y el fraccionamiento isotópico debido a la evaporación en el interior de la cueva.

3.2.1. Composición isotópica del agua original

La composición isotópica de las aguas en cuevas depende en gran medida de la composición

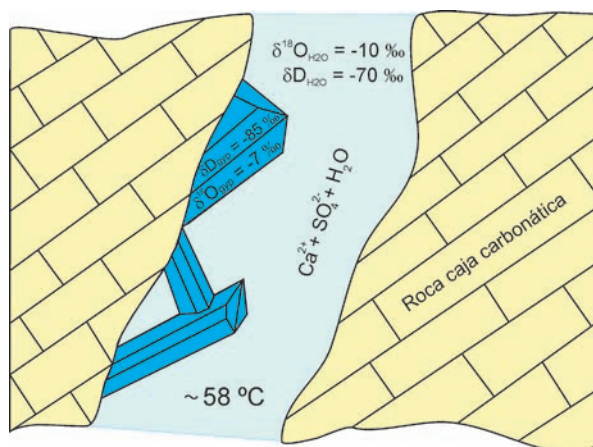


Figura 3. Fraccionamiento de los isótopos de oxígeno e hidrógeno durante la precipitación del yeso a partir de un agua freática tipo de latitudes medias ($\delta^{18}\text{O} = -10 \text{ ‰}$ y $\delta\text{D} = -70 \text{ ‰}$, CRAIG, 1961) y a la temperatura habitual de formación de los espeleotemas yesíferos subacuáticos de origen hidrotermal (58 °C).

- Oxygen and Hydrogen isotope fractionation during gypsum speleothem precipitation from a mid latitude water type ($\delta^{18}\text{O} = -10 \text{ ‰}$ y $\delta\text{D} = -70 \text{ ‰}$, CRAIG, 1961) at a usual temperature nucleation for sub-aquatic gypsum speleothems precipitated from a hydrothermal water (58 °C).

isotópica del agua de precipitación en el entorno. Las variables que condicionan las diferencias isotópicas en la precipitación a escala global son la temperatura de la fuente de humedad, la latitud, el efecto de continentalidad o distancia a la fuente de humedad, la altitud y la cantidad de precipitación. A escala global la relación $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$ del agua meteórica se alinea entorno a la denominada “línea del agua meteórica” (GMWL) (CRAIG, 1961) aunque a escala regional y local el ajuste puede variar considerablemente por lo que se habla de línea del “agua meteórica local” (LMWL).

Además de la composición isotópica del agua de precipitación se deben tener en cuenta otros procesos que pueden afectar a la señal isotópica del agua que llega a la cueva. Es el caso de los procesos de evaporación que pueden ocurrir en el suelo o en el epikarst y que tienden a enriquecer isotópicamente el agua de percolación. Se ha comprobado que este fenómeno es especialmente relevante en aquellas regiones donde la tasa de recarga del acuífero es baja debido a la alta evaporación y a la escasa infiltración. Por ejemplo, se ha visto que en algunas zonas de Israel, se produce un enriquecimiento isotópico del agua en el suelo de hasta 1 ‰ para $\delta^{18}\text{O}$ (AYALON *et al.*, 1998).

3.2.2. Efecto de la evaporación sobre la señal isotópica del yeso

Debido a que la precipitación de los espeleotemas yesíferos freáticos se produce en condiciones subacuáticas y el nivel freático se puede encontrar a cientos de metros sobre el nivel de la cueva, la evaporación puede tener un efecto despreciable sobre las características del agua a partir de la cual precipitan los espeleotemas.

Sin embargo, la precipitación de espeleotemas de yeso subaéreos se produce exclusivamente por evaporación, viéndose especialmente favorecida en cuevas donde se dan situaciones prolongadas en las que humedad relativa es inferior al 100% (CALAFORRA *et al.*, 2008). Sobre la superficie de los espeleotemas circula una fina capa de agua a partir de cuya evaporación precipita el yeso. Sin embargo, en el entorno del espeleotema, la humedad relativa es cercana al 100 % generándose una zona de transición donde se da un proceso de difusión molecular que depende exclusivamente de la temperatura (CLARK & FRITZ, 1997). Este proceso de fraccionamiento isotópico en equilibrio (fraccionamiento de Rayleigh) fue modelado por MAJOUBE (1971) según las ecuaciones:

$$10^3 \ln \alpha^{18}\text{O}_{\text{zt-la}} = 1.137 (10^6/T^2) - 0.4156 (10^3/T) - 2.0667$$

$$10^3 \ln \alpha\text{D}_{\text{zt-la}} = 28.844 (10^6/T^2) - 76.248 (10^3/T) + 52.612$$

Dónde, $\alpha^{18}\text{O}_{\text{zt-la}}$ y $\alpha\text{D}_{\text{zt-la}}$ son los fraccionamiento isotópico entre la lámina de agua que circula sobre los espeleotemas de yeso y la zona de transición en su entorno cercano donde la humedad relativa es del 100% y T es la temperatura.

Si la humedad relativa es baja, el fraccionamiento final experimentado por el agua tras su llegada a la cueva es la suma del fraccionamiento isotópico por difusión, dependiente de la temperatura y del fraccionamiento cinético debido a los procesos de evaporación, que depende de la humedad relativa de la cueva. En aquellos casos en los que presumiblemente existe fraccionamiento cinético y ausencia de equilibrio debido a los procesos de evaporación del agua, el efecto cinético puede ser calculado a partir de los valores de humedad relativa (GONFIANTINI, 1986).

En esta situación existe un gradiente de humedad entre la capa de transición que se encuentra en contacto con el espeleotema, donde la humedad relativa es del 100% y el aire relativamente más seco de la cueva dando lugar a un flujo neto de agua de la superficie del espeleotema hacia la atmósfera de la cavidad (CLARK & FRITZ, 1997). El fraccionamiento cinético del sistema agua-vapor depende exclusivamente de la humedad relativa de la atmósfera de la cavidad en este caso. GONFIANTINI (1986) describió este efecto cinético en términos de humedad relativa según

las siguientes ecuaciones:

$$\Delta \varepsilon^{18}\text{O}_{z_t-l_a} = 14.2 (1-h) \text{‰}$$

$$\Delta \varepsilon \text{D}_{z_t-l_a} = 12.5 (1-h) \text{‰}$$

Dónde $\varepsilon^{18}\text{O}_{z_t-l_a}$ es el enriquecimiento isotópico de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ en un proceso de fraccionamiento cinético cuando la humedad del aire de la cueva (h) es inferior a 100%. $\varepsilon \text{D}_{z_t-l_a}$ es el enriquecimiento de $^2\text{H}/^1\text{H}$ debido también a este proceso.

Las aguas que sufren evaporación tienden a enriquecerse en isótopos pesados alejándose de la pendiente de la línea del agua meteórica (MWL). En un proceso controlado por la humedad relativa la pendiente de la línea de evaporación atiende a la expresión:

$$S = \delta \text{D} / \delta^{18}\text{O}$$

Donde S es la pendiente de la recta y δD y $\delta^{18}\text{O}$ son las desviaciones isotópicas del agua de la disolución evaporada con respecto al estándar V-SMOW (SOFER, 1978).

Por consiguiente, la humedad relativa de un entorno parcialmente confinado como es el de una cueva puede ser deducida a partir del estudio del agua de hidratación de los espeleotemas yesíferos.

Por ejemplo, durante periodos de alta evaporación en el interior de la cueva, probablemente provocados por situaciones climáticas más áridas, la pendiente de la recta $\delta \text{D}-\delta^{18}\text{O}$ del agua de cristalización del yeso tendería a disminuir. Por el contrario, en periodos húmedos la humedad relativa en la cueva aumenta y la pendiente S tendería a 8 ($h = 100 \%$) (Fig. 4).

Las características ambientales en el interior de las cuevas pueden variar a pequeña escala dando lugar pequeñas diferencias de temperatura y velocidad del aire que afectan a la tasa de evaporación (FERNÁNDEZ-CORTÉS, 2005). En el caso de los espeleotemas subaéreos de las cuevas de Sorbas se han observado estalactitas cuyo crecimiento se ha ido desviando de su eje vertical. Esta morfología ha sido interpretada en relación a la dirección de los flujos de aire en el interior de la cavidad. Las zonas más "expuestas" al aire son las que sufren una mayor evaporación, por lo que el crecimiento se produce preferentemente en el sentido contrario al del flujo de aire (GÁZQUEZ *et al.*, 2011c) (Fig. 5a). Como consecuencia, las capas de crecimiento del espeleotemas se engrosarán más en esta dirección y la cánula de alimentación central queda desplazada hacia la vertiente donde el aire no impacta directamente (Fig. 5b).

El estudio de los isótopos estables del yeso permitirá conocer el efecto diferencial de la evaporación sobre el crecimiento de los espeleotemas de yeso (GÁZQUEZ *et al.*, 2011b). Además, la dirección del crecimiento de estos espeleotemas puede constituir un indicador de paleoflujos de aire en el interior de las cuevas, relacionado con variaciones paleoambientales o con cambios en la morfología de la cueva como

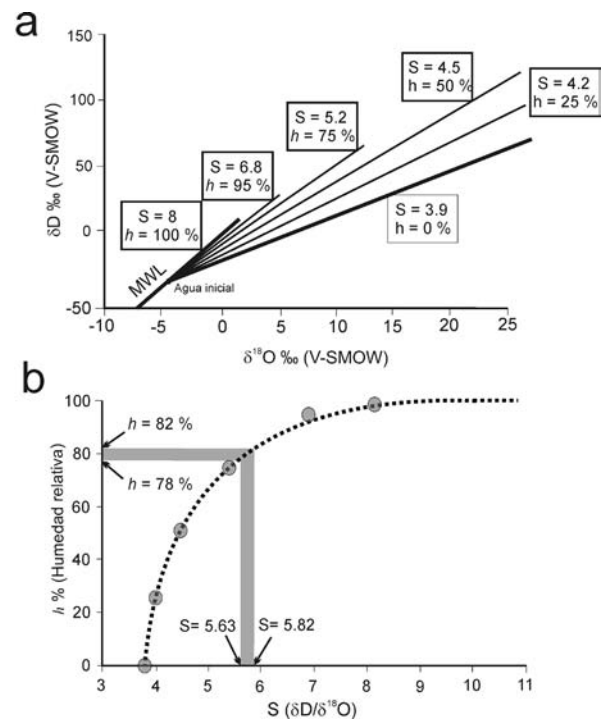


Figura 4. a. Relación $\delta \text{D}-\delta^{18}\text{O}$ en situaciones de disequilibrio bajo diferentes condiciones de humedad. La pendiente (S) disminuye y se distancia de la MWL, al disminuir la humedad. b. El valor de S del agua de cristalización del yeso refleja la humedad relativa en el interior de la cueva en el momento de su precipitación. Por ejemplo, la humedad relativa estimada para valores de S entre 5.49 y 5.68 es del 78-80% (mod. CLARK & FRITZ, 1997).

Figure 4. a. $\delta \text{D}/\delta^{18}\text{O}$ ratio in disequilibrium conditions in environments characterized by different humidity. The slope (S) decreases and moves away from MWL following humidity lowering. b. The S value of gypsum crystallization water reflects the relative humidity within the cave during precipitation. For example, estimated relative humidity for $S = 5.49-5.68$ is 78-80% (mod. CLARK & FRITZ, 1997).

puede ser la apertura de una nueva entrada, como ha sido sugerido para espeleotemas de halita (MICHAL *et al.*, 2011),

3.3. Elementos minoritarios en espeleotemas de yeso

La interpretación más común a las variaciones de elementos traza en espeleotemas hace referencia al coeficiente de partición o distribución (FAIRCHILD *et al.*, 2006), que relaciona la presencia de elementos traza en el mineral precipitado y la presencia del mismo elemento en la disolución a partir de la cual precipitó, de forma que:

$$(\text{Tr}/\text{Ca})_{\text{min}} = K_d (\text{Tr}/\text{Ca})_{\text{dis}}$$

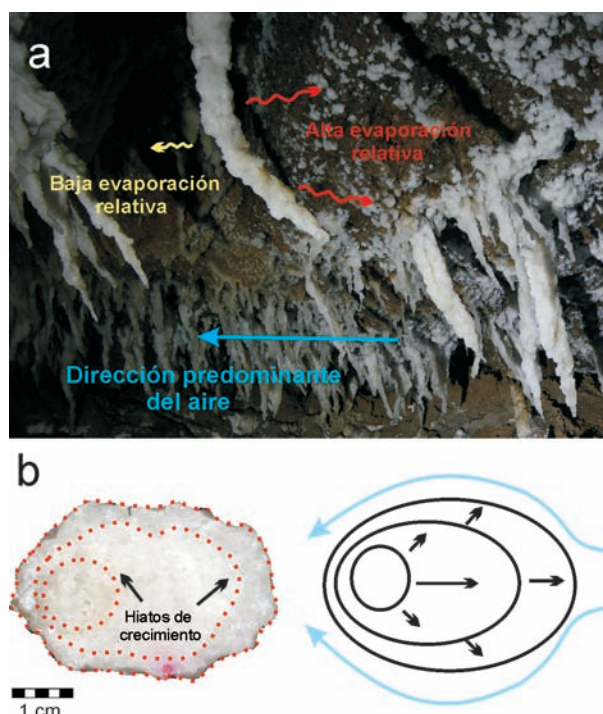


Figura 5. a. Espeleotemas yesíferos subaéreos del karst en yesos de Sorbas (Almería, España). La precipitación se ve favorecida en la zona de máxima evaporación, en contra de la dirección del flujo de aire, como también se ha sugerido para la morfología de algunos espeleotemas de halita (MICHAL *et al.*, 2011), fotografía: Laura Sanna. b. Corte transversal de una estalactita de yeso. Notar la anisotropía de las capas concéntricas, relacionada con el crecimiento que se ve favorecido en contra de la dirección del flujo de aire.

- a. Subaerial gypsum speleothems from the gypsum Karst of Sorbas (Almería, SE Spain). Precipitation is enhanced in the maximum evaporation zone, (i.e. against the direction of air-flow) as it was also suggested for some halite speleothems (MICHAL *et al.*, 2011), photography: Laura Sanna. b. Gypsum stalactite cross section. Note the anisotropy of the concentric layers related to the gypsum speleothem growth toward the air-flow.

Donde Tr es la concentración del elemento traza en cuestión, que se relativiza con respecto al catión mayoritario, comúnmente el calcio tanto en espeleotemas de calcita o aragonito como en los de yeso. K_d es el coeficiente de partición o distribución y por lo general depende de la temperatura.

Los estudios del coeficiente de fraccionamiento de elementos traza en yeso son escasos. No obstante, existen algunos trabajos al respecto que se han centrado en el estudio de la coprecipitación del Sr (ICHIKUNI & MUSHU, 1978; KUSHNIR, 1980), Mg, Na, K y Cl (KUSHNIR, 1980) en yeso. A pesar de la falta de datos empíricos

existen una serie de factores que podrían ser comunes a los sistemas carbonáticos.

Por ejemplo, la temperatura en el interior de la cueva podría afectar al coeficiente de partición de cada uno de los elementos coprecipitados en el yeso. También, la tasa de precipitación (condicionada por el grado de sobresaturación) es otro factor que podría afectar a la sustitución del Ca por otros elementos minoritarios. Finalmente, la concentración de cada elemento en el agua a partir de la que precipita el yeso, podría depender del tiempo de residencia del agua en el acuífero, de la actividad biótica en superficie (en espeleotemas yesíferos subaéreos) o de la salinidad (en el caso de yesos precipitados a partir de aguas hidrotermales) (GAROFALO *et al.*, 2010; GÁZQUEZ *et al.*, 2011c).

4. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS DE FUTURO

Los espeleotemas yesíferos son una fuente potencial de información paleoclimática que está empezando a ser descifrada. Debido a la especificidad de los ambientes en los que se forman, su sola presencia es un indicador de condiciones ambientales concretas en el interior de las cavidades. Los espeleotemas yesíferos subacuáticos precipitan bajo el agua, normalmente en condiciones hidrotermales a temperaturas entorno a 58 °C, indicando periodos en los que el nivel freático estuvo por encima del nivel de la cueva. Por el contrario los espeleotemas yesíferos subaéreos precipitan en entornos aireados, en condiciones de alta evaporación, indicando que durante su génesis la cueva estuvo por encima del nivel freático y que las condiciones fueron lo suficientemente áridas para la precipitación del yeso.

La datación de espeleotemas yesíferos mediante U-Th presenta algunas limitaciones, pero será una herramienta geocronológica eficaz para identificar periodos seco a partir de la presencia de espeleotemas yesíferos subaéreos como los que se pueden encontrar en las cuevas de Sorbas (Almería). Por otro lado las dataciones de espeleotemas subacuáticos como los de las cuevas de Naica o la geoda gigante Pulpí, permitirán conocer las oscilaciones del nivel freático en el periodo durante el cual crecieron estos cristales de yeso.

El estudio de los isótopos estables del yeso (en especial los de las moléculas de agua estructural) nos permitirá conocer los procesos genéticos que dieron lugar a este tipo de espeleotemas. Otras características tales como el grado de humedad relativa en el interior de la cueva, la temperatura, o las variaciones en la fuente de humedad de la precipitación debido a cambios climáticos, podrán ser deducidas.

La información aportada por la concentración de elementos traza en los espeleotemas de yeso también permitirá conocer características

paleoclimáticas en el interior de la cueva tales como la temperatura, la tasa de goteo o la mezcla de aguas con distinto origen. Sin duda, los espeleotemas yesíferos nos ayudarán a cuantificar y describir los cambios climáticos en el pasado con el fin de predecir las consecuencias del cambio climático actual.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a dos revisores anónimos la corrección del manuscrito. Este trabajo ha sido financiado por el Proyecto "GLOCHARID" promovido por el CAESGC de la Junta de Andalucía y la beca predoctoral AP-2007-02799 del Ministerio de Ciencia e Innovación.

Recibido el día 20 de junio de 2011

Aceptado el día 21 de septiembre de 2011

Publicado en formato electrónico el día 7 de octubre de 2011

BIBLIOGRAFÍA

- AYALON, A., BAR-MATTHEWS, M. & SASS, E. 1998. Rainfall-recharge relationships within a karstic terrain in the Eastern Mediterranean semi-arid region, Israel: $\delta^{18}\text{O}$ and δD characteristics. *Journal of Hydrology*, **207**: 18–31.
- BERNABEL, T., FORTI, P. & VILLASO, R. 2007. Sails: a new gypsum speleothem from Naica, Chihuahua, Mexico. *International Journal of Speleology*, **26**(1): 23-30.
- BLYTH, A.J., ASRAT, A., BAKER, A., GULLIVER, P., LENG, M.J. & GENTY, D. 2007. A new approach to detecting vegetation and land-use change using high resolution lipid biomarker records in stalagmites. *Quaternary Research*, **68**: 314–324.
- BROOK, G.A., BURNEY, D.A. & COWART, J.B. 1990. Desert palaeoenvironmental data from cave speleothems with examples from the Chihuahuan, Somali-Chalabi, and Kalahari deserts. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **76**: 311-329.
- BUCK, B.J. & VAN HOESEN, J.G. 2005. Assessing the applicability of isotopic analysis of pedogenic gypsum as a paleoclimate indicator, Southern New Mexico. *Journal of Arid Environments*, **60**: 99-114.
- CALAFORRA, J.M. 1998. *Karstología de yesos*. Tesis Doctoral. Universidad de Granada. Granada
- CALAFORRA, J.M., FORTI, P. & PULIDO-BOSCH, A. 1992. Nota preliminar sobre la influencia climática en la evolución espeleogenética de los yesos, con especial referencia a los afloramientos kársticos de Sorbas (España) y de Emilia Romagna (Italia). *Espeleotemas*, **2**: 9-18.
- CALAFORRA, J.M. & FORTI, P. 1994. Two new types of gypsum speleothems from New Mexico: gypsum trays and gypsum dust. *Journal of Cave and Karst Studies*, **56**: 32–37
- CALAFORRA, J.M., MORENO, R., GARCÍA-GUINEA, J., GUERRERO, M., ROMERO, A. 2001. La geoda gigante de Pulpí (The giant Geode of Pulpí): Patrimonio geológico y minero. *Medio Ambiente*, **37**: 42-43.
- CALAFORRA, J.M., FORTI, P. & FERNÁNDEZ-CORTÉS, A. 2008. Speleothems in gypsum caves and their paleoclimatological significance. *Environmental Geology*, **53**: 1099-1105.
- CARRIÓN, J.S., SCOTT, L. & 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.
- CLARK, I.D. & FRITZ, P. 1997. *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Lewis Publishers. USA.
- CRAIG, G. 1961. Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, **133**: 1702–1703.
- DORALE, J.A., EDWARDS, R.L., ITO, E. & GONZÁLEZ, L.A. 1998. Climate and Vegetation History of the Midcontinent from 75 to 25 ka: A Speleothem Record from Crevice Cave, Missouri, USA. *Science*, **282**: 1871-1874.
- DOUGLAS, W.K. 1982. *Origin of gypsum deposits in Carlsbad Caverns, New Mexico*. New Mexico Geology, 20-21.
- FAIRCHILD, I.J., SMITH, C.L., BAKER, A., FULLER, L., SPÖTL, C., MATTEY, D. & McDERMOTT, F. 2006. Modification and preservation of environmental signals in speleothems. *Earth-Science Review*, **75**: 105 – 153.
- FAIRCHILD, I.J. & McMILLAN, E.A. 2007. Speleothems as indicators of wet and dry periods. *International Journal of Speleology*, **36** (2): 69-74.
- FERNÁNDEZ-CORTÉS, A. 2005. *Caracterización microclimática de cavidades y análisis de la influencia antrópica de su uso turístico*. Tesis doctoral. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Almería. Universidad de Almería.
- FERNÁNDEZ-CORTÉS, A., CALAFORRA, J.M. & GARCÍA-GUINEA, J. 2006. The Pulpí gigantic geode (Almería, Spain): geology, metal pollution, microclimatology and conservation. *Environmental Geology*, **50**(5): 707-716.
- FINCH, A., SHAW, P.A., WEEDON, G.P. & HOLMGREN, K. 2001. Trace element variation in speleothem aragonite: potential for palaeoenvironmental reconstruction. *Earth and Planetary Science Letters*, **186**: 255-267.
- FONTES, H.C. & GONFIANTINI, R. 1967. Fractionnement isotopique de l'hydrogène dans l'eau de cristallisation du gypse. *Comptes Rendus, Academie des Sciences de Paris, Série. D*, **265**: 4-6.
- FORD, D.C., SCHWARCZ, H.P., KRAKE, J. J., GASCOYNE, M., HARMON, R.S. & LATHAM, A.G. 1981. Estimates of the age of the existing relief within the southern Rocky Mountains of Canada. *Arctic and Alpine Research*, **13**: 1-10.
- FORTI, P. 2010. Genesis and evolution of the caves in the Naica mine (Chihuahua, México). *Zeitschrift für geomorphologie*, **54**(2):115-135.
- GASCOYNE, M., FORD, D.C. & SCHWARCZ, H.P. 1983. Rates of cave and landform development in the Yorkshire Dales from speleothems age data. *Earth Surface Processes and Landforms*, **8**: 557-568.
- GARCÍA-GUINEA, J., MORALES, S., DELGADO, A., RECIO, C. & CALAFORRA, J.M. 2002. Formation of gigantic gypsum crystals. *Journal of the Geological Society of London*, **159**:347–350
- GARCÍA-RUIZ, J.M., VILLASO, R., AYORA, C., CANALS, A. & OTÁLORA, F. 2007. Formation of Natural Gypsum Megacrystals in Naica, Mexico. *Geology*, **35**(4): 327 – 330.
- GAROFALO, P.S., FRICKER, M., GÜNTHER, D., MERCURI, A.M., LORETI, M., FORTI, P. & 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., FORTI, P. 2011a.

- 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., SANNA, L., FORTI, P., DELGADO, A., GARCÍA-CASCO, A., MARTÍNEZ-FRÍAS, J. & RULL, F., 2011b. Gypsum speleothem growth controlled by air flow direction: Sorbas caves (South-eastern Spain). In: B. BÁRDENAS, M. AURELL & A.M. ALONSO-ZARZA, Eds. *Abstracts, 28th IAS Meeting of Sedimentology*, Zaragoza, Spain. pág. 116. <<http://www.sedimentologists.org/docs/meetings/ims/abstracts.pdf>> [Consulta: 5-08-2011].
- GÁZQUEZ, F., CALAFORRA, J.M., SANNA, L., RULL, F., MARTÍNEZ-FRÍAS, J., DELGADO, A., STÖLL, H., LAURITZEN, S.E. & FORTI, P. 2011c. Palaeoclimatic record from hypogenic gypsum speleothems of the Naica caves (Chihuahua, México). In: INQUA, Eds. *Abstracts, XVIII International INQUA Congress*, Bern, Switzerland, pág. 2179. <<http://www.inqua2011.ch/?a=programme&subnavi=abstract&id=2179&sessionid=54>> [Consulta: 5-08-2011].
- GINÉS, J. 2000. *El karst litoral en el levante de Mallorca: Una aproximación al conocimiento de su morfogénesis y cronología*. Tesis Doctoral. Universitat de les illes Balears. Palma de Mallorca.
- GONFIANTINI, R. 1986. Environmental isotopes in lake studies. In: P. FRITZ & J.Ch. FONTES, Eds. *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, Vol 2. The terrestrial Environment*. B. Elsevier, Amsterdam, págs. 113-168.
- GONZÁLEZ, L. A., CARPENTER, S. J. & LOHMANN, K. C. 1992. Inorganic calcite morphology: roles of fluid chemistry and fluid flow. *Journal of Sedimentary Petrology*, **62**(3): 382-399.
- HALAS, S. & KROUSE, H.R. 1982. Isotopic abundance of water of crystallization of gypsum from the Miocene evaporite formation, Carpathian Foredeep, Poland. *Geochimica Cosmochimica et Cosmochimica Acta*, **46**:293-296.
- HARMON, R.S., SCHWARCZ, H.P. & FORD, D.C. 1978. Late Pleistocene sea level history of Bermuda. *Quaternary Research*, **9**: 205-218.
- HARMON, R.S., SCHWARCZ, H.P. & O'NEIL, J.R., 1979. D/H ratios in speleothem fluid inclusions: a guide to variations in the isotopic composition of meteoric precipitation. *Earth and Planetary Science Letters*, **42**: 254-256.
- HENDY, C.H. & WILSON, A.T. 1968. Paleoclimatic Data from Speleothems. *Nature*, **219**: 48-51.
- HILL, C.A. 1987. Geology of Carlsbad Cavern and other caves in the Guadalupe Mountains, New Mexico and Texas. *New Mexico Bureau of Mines and Mineral Resources*, **117**.
- ICHIKUNI, M. & MUSA, S. 1978. Partition of strontium between gypsum and solution. *Chemical Geology*, **21**(3-4): 359-363.
- KENDALL, A.C. & BROUGHTON, P.L. 1978. Origin of fabrics in speleothems composed of columnar calcite crystals. *Journal of Sedimentary Petrology*, **48**: 519-538.
- KORSHUNOV, V.V. & SHAVRINA, E.V. 1998. Gypsum Speleothems of Freezing Origin. *Journal of Cave and Karst Studies*, **60**(3): 146-150.
- KUSHNIR, J. 1980. The coprecipitation of strontium, magnesium, sodium, potassium and chloride ions with gypsum. An experimental study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **44**(10): 1471-1482.
- LATHAM, A.G., SCHWARCZ, H.P. & FORD, D.C. 1979. Palaeomagnetism of stalagmite deposits. *Nature*, **280**: 383-385.
- LAURITZEN, S.E., CONSTANTIN, S., FORTI, P. 2008. Chronology and growth rate of the Naica giant gypsum crystals. International Geological Congress Oslo 2008 <<http://www.cprm.gov.br/33IGC/1322921.html>> [Consulta: 15-06-2011].
- MADONIA, G. & VATTANO, M. 2011. New knowledge on the Monte Conca gypsum karst system (central-western Sicily, Italy). *Acta Carsologica*, **40**(1): 53-64.
- MAJOUBE, M. 1971. Fractionnement en oxygène-18 et en deuterium entre l'eau et sa vapeur. *Journal of Chemical Physics*, **197**: 1423-1436.
- MARTÍN-GARCÍA, R., ALONSO-ZARZA, A.M., & MARTÍN-PÉREZ, A. 2009. Loss of primary texture and geochemical signatures in speleothems due to diagenesis: Evidences from Castañar Cave, Spain. *Sedimentary geology*, **221** (1-4): 141-149.
- MATSUYABA, O. & SAKAI, H. 1973. Oxygen and hydrogen isotopic study on the water of crystallization of gypsum from the Kuroko type mineralization. *Geochemical biology*, **7**:153-165.
- McMILLIAN, E.A., FAIRCHILD, I.J., FRISIA, S., BORSATO, A. & 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**(5): 423–433.
- MICHAL, F., BRUTHANS, J., PALATINUS, L., ZARE, M. & ASADI, N. 2011. Secondary halite deposits in the Iranian salt karst: general description and origin. *International Journal of Speleology*, **40** (2): 141-162.
- MUÑOZ-GARCÍA, M.B. 2007. *Los espeleotemas holocenos y pleistocenos de la Cueva del Cobre (Sierra de Peñalabra, Palencia) como indicadores de la variedad climática*. Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid. Madrid.
- PRADHANANGA, T.M. & MATSUO, S. 1985. Deuterium/hydrogen fractionation in sulfate hydrate-water systems. *Journal of Physic Chemistry*, **89**(10): 1069-1072.
- SANCHO, C., PEÑA, J.L., MIKKAN, R., OSÁCAR, C. & QUINIF, Y., 2004. Morphological and speleothemic development in Brujas Cave (Southern Andean Range, Argentine): palaeoenvironmental significance. *Geomorphology*, **57**(3-4): 367-384.
- SANNA, L., SAEZ, F., SIMONSEN, S., CONSTANTIN, S., CALAFORRA, J.M., FORTI, P. & LAURITZEN, S.E. 2010. Uranium-series dating of gypsum speleothems: methodology and examples. *International Journal of Speleology*, **39**(1):35-46.
- SOFER, Z. 1978. Isotopic composition of hydration water in gypsum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **42**: 1141-1149.
- THOMPSON, P., SCHWARCZ, H.P. & FORD, D.C. 1976. Stable isotope geochemistry, geothermometry, and geochronology of speleothems from West Virginia. *Geological Society of America Bulletin*, **87**: 1730-1738.
- VAN BEYNEN, P.E., SCHWARCZ, H.P., FORD, D.C. & TIMMINS, G.T. 2002. Organic substances in cave drip waters: studies from Marengo Cave, Indiana. *Canadian Journal of Earth Sciences*, **39**: 279–284.
- YONGE, C.J. & KROUSE, H.R., 1987. The origin of sulphates in Castleguard Cave, Columbia Icefields, Canada. *Chemical Geology: Isotope Geoscience section*, **65** (3-4): 427-433.