

Caracterización química del agua de goteo en la cueva Kaite y monitorización de las variaciones estacionales

Chemical characterization of drip water in the Kaite cave and monitoring of seasonal variations

M.J. Turrero ⁽¹⁾, A. Garralón ⁽¹⁾, J. Martín-Chivelet ⁽²⁾, P. Gómez ⁽¹⁾, L. Sánchez ⁽¹⁾, A. Quejido ⁽¹⁾, A.I. Ortega ^(3,4) y M.A. Martín-Merino ⁽⁴⁾

⁽¹⁾ Departamento de Impacto Ambiental de la Energía, CIEMAT, Avda. Complutense 40, 28040 Madrid

⁽²⁾ Departamento de Estratigrafía, Instituto de Geología Económica CSIC-UCM, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid

⁽³⁾ Departamento de Ciencias Históricas y Geografía, Facultad de Humanidades, Universidad de Burgos, 09001 Burgos

⁽⁴⁾ Grupo Espeleológico Edelweiss, Excm. Diputación de Burgos, 09071 Burgos

ABSTRACT

Characterization of drip waters in karstic caves is a key task for interpreting speleothems in terms of paleoclimate record. Particularly, variations in stalagmite composition, growth rate and microstratigraphy, often used as indicators of climate changes, strongly depend on changes in cave drip waters. For this reason, an "in situ" monitoring of the physicochemical properties and composition of those waters is being carried out in Kaite (Ojo Guareña Karstic System, N Spain), a small isolated cave selected for paleoclimate studies. In this paper, the experimental methodology of the hydrochemical monitoring is presented and the first results, corresponding to a complete year, are exposed and interpreted.

Key words: Hydrogeochemistry, speleothems, drip water, seasonal monitoring, paleoclimate, Spain

Geogaceta, 35 (2004), 183-186

ISSN:0213683X

Introducción

Los espeleotemas –y en particular las estalagmitas– constituyen indicadores paleoambientales de gran potencial para la obtención de series de variabilidad paleoclimática de alta resolución, con escalas temporales que, en los casos más favorables, son anuales o subanuales. Los cambios en la composición mineralógica, química e isotópica, en la textura, en la microestratigrafía y en la tasa de crecimiento de esos depósitos han sido interpretados por distintos autores y en distintas regiones como el reflejo de cambios ambientales o climáticos (p.ej.: Bar-Matthews *et al.*, 1997, Frumkin *et al.*, 2000). La experiencia acumulada en los últimos años pone de manifiesto, sin embargo, la enorme casuística de los depósitos espeleotémicos y la existencia de notables dificultades para extrapolar resultados de una cavidad kárstica a otra. Resulta por ello fundamental investigar cómo han crecido los espeleotemas en cada cavidad kárstica y por qué se producen cambios en sus características a lo largo del tiempo. En este campo cobra un papel primordial la caracterización fisicoquímica de los sistemas de goteo a partir de los cuales se están generando los

espeleotemas, así como su variabilidad en el tiempo (p.ej.: Genty y Deflandre, 1998, Genty *et al.*, 2001, Baker *et al.*, 1997, 1999).

El presente trabajo se enmarca dentro de esa tarea de caracterización hidrogeoquímica de los sistemas de goteo de una cavidad que ha sido seleccionada para la realización de un estudio paleoclimático de alta resolución a partir de espeleotemas, centrado esencialmente en el Holoceno. Esa cavidad es Kaite, una cueva colgada aparentemente aislada en la actualidad de la red principal del Complejo Kárstico de Ojo Guareña, pero que geomorfológicamente constituye el nivel más alto del mismo, al desarrollarse muy por encima de los seis niveles conocidos en la red principal está localizada en el norte de la provincia de Burgos y desarrollada sobre carbonatos del Cretácico superior. Kaite presenta un notable desarrollo de espeleotemas de crecimiento relativamente rápido. Las estalagmitas presentan laminaciones de carácter posiblemente anual y presentan una destacada variabilidad textural (Domínguez Villar, Tesis Doctoral en curso).

Se recoge aquí el desarrollo experimental y los primeros resultados –correspondientes a un año completo– de la

monitorización del agua de goteo que se está llevando a cabo en Kaite. Uno de los objetivos de dicha monitorización es conocer la influencia de los cambios ambientales (del exterior de la cueva) en los parámetros que influyen en la formación de los espeleotemas, como la temperatura, el pH, la conductividad eléctrica, la concentración de Ca^{2+} , HCO_3^- y Mg^{2+} y la tasa de goteo. Además, se consideran aquí las variaciones en la concentración de elementos traza en el agua, condicionadas por el tiempo de residencia del agua en el suelo y por la extensión de los procesos de interacción agua-roca (Roberts *et al.*, 1999, Fairchild *et al.*, 2000, Huang *et al.*, 2001).

Metodología

Los parámetros fisicoquímicos del agua de goteo se están registrando de forma continuada con una sonda multiparamétrica que contiene varios electrodos individuales para medir temperatura, pH, oxígeno disuelto, redox y conductividad eléctrica. El agua que se acumula a la salida de la sonda se recoge periódicamente para realizar los análisis químicos. La tasa de goteo se registra mediante un pluviómetro de

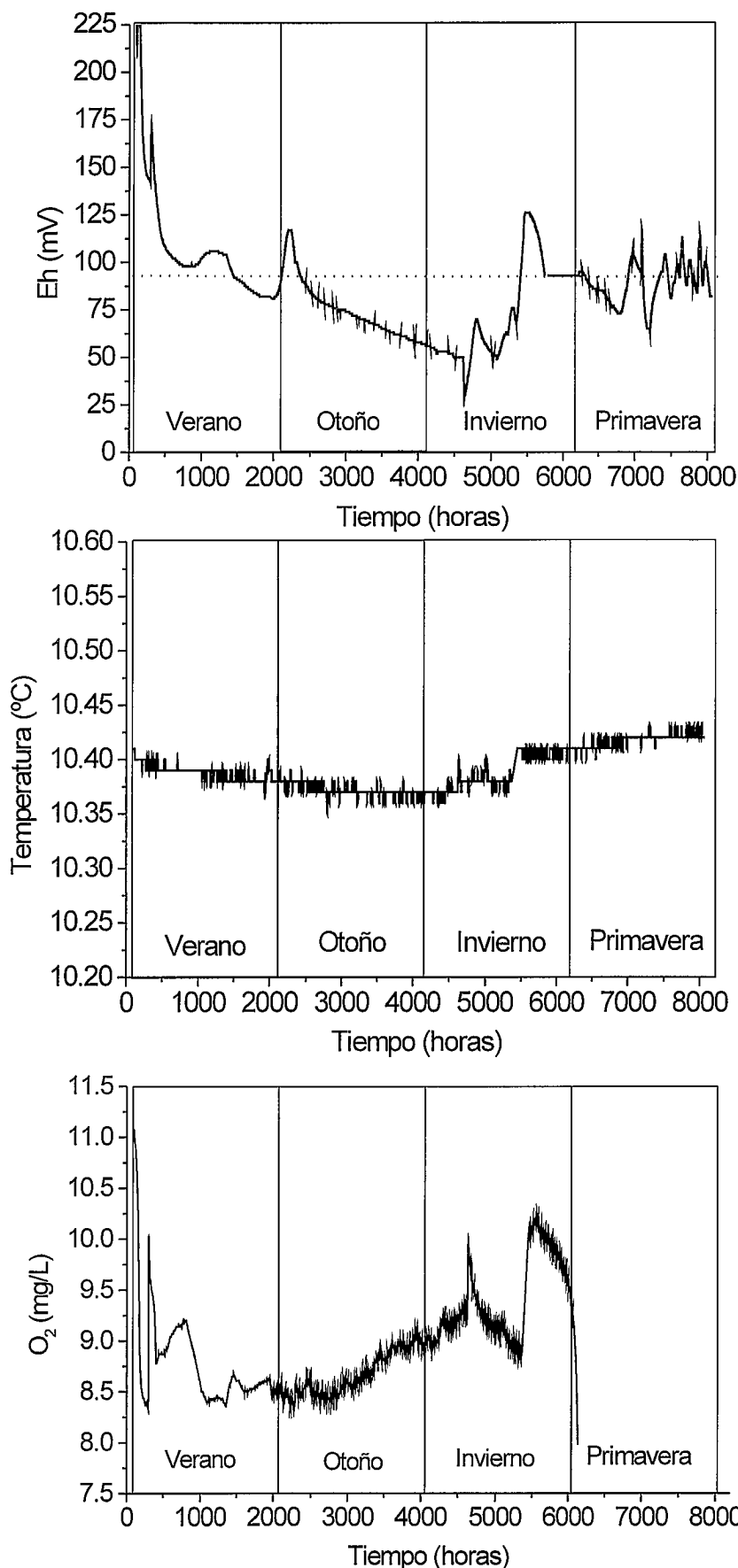


Fig. 1.- Registro de temperatura, redox y oxígeno disuelto en el agua de goteo de la Cueva Kaite durante un año.

Fig. 1.- Drip water temperature, redox and dissolved oxygen record in the Kaite Cave during 1 year.

cazoletas, especialmente adaptado para tal fin.

Las técnicas analíticas utilizadas en el laboratorio han sido: Ba, Ca, Fe total, Li, Mg, Mn y Na se analizaron por espectroscopía de emisión atómica con fuente de plasma. El Na y el K fueron analizados por espectroscopía de emisión con llama. El Al, Cu, Sr, Th, U y Zn se determinaron por espectroscopía de plasma-masas. El contenido en Cl⁻, SO₄²⁻ y NO₃⁻ se obtuvo con un cromatógrafo iónico. La alcalinidad se determinó por potenciometría.

Se ha tomado como criterio de calidad analítico que el error en el balance de cargas del análisis químico sea menor o igual del 5% (Nordstrom y Ball, 1989). La presión parcial de CO₂ y los índices de saturación de la calcita se han calculado utilizando el código geoquímico EQ3NR (Wolery, 1983).

Resultados y discusión

A partir de los registros de un año completo de la sonda multiparamétrica (Figura 1) se pueden hacer las siguientes consideraciones: (1) la temperatura del agua es muy constante en el periodo de tiempo transcurrido desde que se instaló el sistema de medida "in situ": 10,37±0,04°C, lo que indica que las condiciones climáticas en el interior de la cueva son constantes durante todo el año; (2) se alcanza un valor mínimo en el potencial redox en los meses comprendidos entre el final del otoño y el comienzo del invierno. Estos mínimos coinciden con altos contenidos en carbono orgánico (ver Tabla 1) que puede actuar como agente reductor. Su procedencia se atribuye a un lavado intenso del suelo por las lluvias caídas en este periodo; (3) Las pequeñas fluctuaciones en el contenido en oxígeno disuelto en el agua, especialmente durante el otoño, pueden atribuirse a la alternancia de días lluviosos y días secos.

El registro del pH da un valor medio bastante constante (≈ 8,5) durante todo el año con una tendencia a la disminución en primavera (8,0). La misma tendencia se observa en la conductividad eléctrica que disminuye en los meses correspondientes a la primavera, probablemente como consecuencia de un proceso de dilución al aumentar la infiltración como respuesta a periodos lluviosos.

Los datos medios de los parámetros fisicoquímicos y la composición química del agua de goteo se muestran en la Tabla 1. Destaca un contenido iónico máximo en verano (TDS = 386 mg/L), que se co-

	Primavera	Verano	Otoño	Invierno
t (°C)	10,4	10,4	10,4	10,4
pH	8,1	8,5	8,5	8,4
O ₂ (mg/L)	9,1	8,5	9,3	9,9
pe	1,52	1,51	0,85	0,85
C.E. (μS/cm)	294	483	450	421
TDS (mg/L)	231	386	371	335
Cl (mg/L)	17,4	9,8	9,1	14,2
NO ₃ (mg/L)	<0,1	1,2	1,0	1,0
SO ₄ (mg/L)	11	11	11	11
HCO ₃ (mg/L)	142	238	255	218
CO ₃ ²⁻ (mg/L)	<5	16,2	<5	<5
TOC (mgC/L)	2,5	19,4	37,0	29,6
SiO ₂ (mg/L)	3,7	2,8	5,6	6,3
Ca (mg/L)	53	101	84	82
Mg (mg/L)	1,1	2,3	2,7	2,6
Na (mg/L)	5,8	5,2	7,6	5,6
K (mg/L)	0,4	0,4	0,4	0,4
Al (mg/L)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
As (μg/L)	2,8	1,8	3,2	2,9
Ba (μg/L)	270	341	281	332
Cu (μg/L)	<0,5	2,3	1,6	1,3
Li (mg/L)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Fe (mg/L)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Mn (mg/L)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Sr (μg/L)	88	101	112	101
U (μg/L)	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Th (μg/L)	<0,5	<0,5	<0,5	0,69
Zn (μg/L)	47	678	192	179
Balance de cargas (%)	-0,7	5,0	0,1	3,6
logpCO ₂	-3,05	-3,22	-3,21	-3,17
logIS _{calcita}	0,3	1,2	1,1	1,0
Mg/Ca (x 10 ³)	20,7	22,8	32,1	31,7

Tabla I.- Datos analíticos del agua de goteo en la Cueva Kaite en el periodo comprendido entre Julio de 2002 y Junio de 2003.

Table I.- Analytical results of dripping water in Kaite Cave in the period from July 2002 to June 2003.

rrresponde con una tasa de infiltración menor y tiempos de residencia mayores, y un mínimo en primavera (TDS = 231 mg/L), periodo en el que aumenta la infiltración con la consiguiente dilución.

Los iones dominantes en el agua son el calcio y el bicarbonato. Las concentraciones en magnesio son bajas y es posible que su origen esté en la disolución de calcitas con bajos contenidos en magnesio.

La concentración de nitrato y las altas concentraciones de carbono orgánico total (TOC) analizadas en el agua se atribuyen a la lixiviación del suelo que hay por encima de la cueva, en el que se desarrolla la actividad ganadera.

La procedencia de los cloruros está relacionada con la presencia de este anión en el agua de lluvia, además del lavado de los depósitos terciarios localizados por encima de la cueva. Se han realizado extractos acuosos de estos depósitos que han proporcionado valores de cloruros de aproximadamente 9 mg/L.

Los índices de saturación (Tabla 1) calculados a partir de los análisis químicos para cada uno de los periodos en los que se han tomado muestras indican que hay sobresaturación con respecto a la calcita. Sin embargo, esta evidencia de que la calcita está precipitando durante todo el año no permite discernir si hay mayor o menor tasa de precipitación de unos periodos a otros.

Para apreciar posibles diferencias se ha recurrido a un análisis detallado de las variaciones en el contenido en cationes mayoritarios y en elementos traza.

En la Figura 2 se muestra la variabilidad química del calcio y el magnesio (Figura 2a) y del estroncio y el zinc (Figura 2b), advirtiéndose cierta tendencia temporal. Las diferencias más notables entre los distintos periodos en los que se han tomado muestras se encuentran en los contenidos en Ca y en Zn. Las concentraciones más bajas de estos iones corresponden a la primavera (mayor dilución) y las más altas al verano (concentración).

La relación Mg/Ca es considerablemente más alta en los meses de otoño e invierno, lo cual indica una disminución en la concentración de calcio que puede ser un indicador de su consumo en la precipitación de calcita. Este hecho se ha podido confirmar observando el crecimiento de un precipitado de carbonato (Figura 3) sobre uno de los equipos instalados en el interior de la cueva. Este precipitado comenzó a formarse en los meses del otoño y se recogió a finales del invierno. En los meses previos, correspondientes al verano, no se observó ningún precipitado. En la campaña realizada después de primavera se advirtieron tan solo indicios de

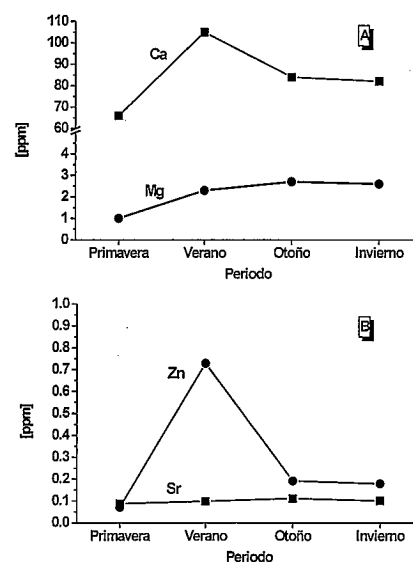


Fig. 2.- Variación de la concentración de calcio y magnesio (a) y en la concentración de elementos traza (Sr y Zn) (b) en el agua de goteo de la Cueva Kaite, frente al periodo al que corresponden cada una de las muestras medidas.

Fig. 2.- (a) Calcium and magnesium variations, and (b) strontium and zinc variations in the drip water from Kaite Cave, against sampling period.

un nuevo precipitado. Este simple evento es un indicador que permite confirmar la hipótesis de una mayor tasa de crecimiento de espeleotemas en la cueva durante el otoño y el invierno. Se recogieron en total 10 mg de este precipitado de carbonatos sobre los que se realizaron análisis químicos. Los resultados indican que el carbonato tiene un 40,1% de calcio, en torno a un 0,1% de Mg y trazas de Sr (250ppm), Zn (65 ppm) y Ba (8,3 ppm).

Conclusiones

Se ha instalado un sistema de monitorización "in situ" y de recogida de muestras en la Cueva Kaite que permite tener un registro en continuo de los parámetros fisicoquímicos del agua de goteo de la cueva. La temperatura de la cueva permanece constante durante todo el año. El resto de parámetros medidos presenta fluctuaciones que evidencian sobre todo las variaciones en las precipitaciones.

Los análisis químicos ponen de manifiesto una mayor tasa de crecimiento de los espeleotemas durante el otoño y el invierno. Esta hipótesis se ha confirmado mediante observación periódica del desarrollo de un precipitado de carbonatos sobre una superficie plana que forma parte de la instrumentación.

Agradecimientos

Este trabajo de investigación está financiado por el Proyecto PAREKREN2001-1409 (2002-2004) de la CICYT. También cuenta con la correspondiente autorización de la Dirección General de Patrimonio de la Junta de Castilla y León y de la Dirección del Espacio Natural de Ojo Guareña. Agradecer a J. Córzar el estudio con MEB.

Referencias

Baker A., Barnes W.L. y Smart P.L. (1997): *Hydrological Processes*, 11, 1541-1555.

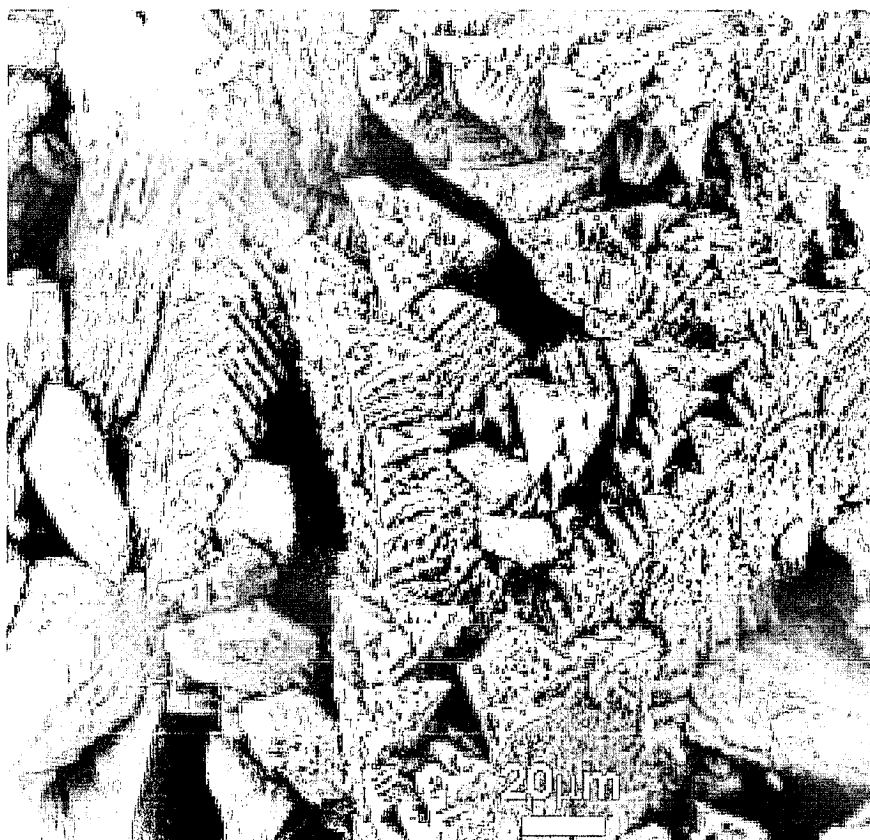


Fig. 3.- Imagen de microscopio electrónico de barrido de un precipitado de carbonatos creciendo sobre una superficie plana en el interior de la cueva durante los meses correspondientes al otoño y al invierno.

Fig. 3.- SEM image of a calcite growing in a plate inside the cave during autumn and winter periods.

Baker A., Mockler N.J. y Barnes W.L. (1999): *Water Res. Research*, 35, 407-413.
 Bar-Matthews M., Ayalon A. y Kaufman A. (1997): *Quaternary Research*, 47, 155-168.
 Fairchild I.J., Borsato A., Tooth A.F., Frisia S., Hawkesworth C.J., Huang Y., McDermott F. y Spiro B. (2000): *Chem. Geol.*, 166, 255-269.
 Frumkin A., Ford D.C., Schwarcz H.C. (2000): *Global Biogeochem. Cycles*, 14, 863-877.
 Genty D., Deflandre G. (1998): *J. Hydrol.*, 211(1-4), 208-232.
 Genty D., Baker A., Vokal B. (2001):

Chem. Geol., 176, 191-212.
 Huang Y., Fairchild I.J., Borsato A., Frisia S., Cassidy N.J., McDermott F., Hawkesworth C.J. (2001): *Chem. Geol.*, 175, 429-448.
 Nordstrom D.K., Ball J.W. (1989): *Sci. Geol. Bull.*, 42(4), 269-280.
 Roberts M.S., Smart P.L., Hawkesworth C.J., Perkins W.T., Pearce N.J.P. (1999): *The Holocene*, 9, 138-139.
 Wolery T.J. (1983): EQ3NR, a computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations: Theoretical manual, User's guide and related documentation (v7.0). LLNL Report. 246pp.