Formación de dolomita y huntita en depósitos de moon-milk en la Cueva de Castañar de Ibor (Cáceres)

Dolomite and huntite formation in moon-milk deposits from Castañar de Ibor Cave (Cáceres)

A.M. Alonso-Zarza ⁽¹⁾, A. Martín-Pérez ⁽¹⁾, I. Gil-Peña ⁽²⁾, E. Martínez-Flores ⁽³⁾ y P. Muñoz-Barco ⁽³⁾

(1) Departamento Petrología y Geoquímica. Facultad de CC. Geológicas. Universidad Complutense. 28040. Madrid. (1) alonsoza@geo.ucm.es

⁽²⁾ IGME. Área de Estudios Geológicos. c/ Ríos Rosas 23. 28003. Madrid.

⁽³⁾ Dirección Gral. de Medio Ambiente. Consej. de Agric. y M.A. Junta de Extremadura. Avda. Portugal, s/n. Mérida

ABSTRACT

The Castañar the lbor Cave formed by dissolution of the Precambrian dolostone beds of the lbor Group. The cave contains a variety of calcitic and aragonitic speleothems, and also moon-milk deposits composed of huntite, dolomite and minor hydromagnesite. Both huntite and dolomite tend to form spheroidal structures. Huntite formation occurred mostly on microbial films that in part corrode the speleothems. Spherulites of dolomite could form later on by transformation of the previously formed huntite, that acted as a precursor for dolomite formation. Both the huntite precursor and the microbial activity allow the presence of dolomite under environmental conditions.

Key words: huntite, dolomite, moon-milk, cave, microbial films.

Geogaceta, 38 (2005), 247-250 ISSN: 0213683X

Introducción

La Cueva de Castañar es un punto de interés geológico singular dada su ubicación en una región donde son muy escasas las manifestaciones cársticas y debido a la belleza de la gran variedad de espeleotemas desarrollados en su interior. Se localiza en el Macizo Ibérico, en el sector suroriental de la zona centroibérica conocido como dominio de pliegues verticales (Díaz Valda y Vegas, 1992). En él destacan los anticlinorios variscos de Valdelacasa e Ibor, en cuvo núcleo afloran los materiales de naturaleza dominante pizarroso-grauváquica del Precámbrico-Cámbrico inferior (Fig. 1). En las sinformas correlativas aflora la serie de cuarcitas y pizarras del Ordovícico-Silúrico. El contacto entre estos dos conjuntos es discordante, existiendo un hiato que se extiende al menos a lo largo del Cámbrico medio y superior. También se observa la ausencia local de parte de la serie del Precámbrico-Cámbrico inferior.

La Cueva de Castañar se ubica en el núcleo del anticlinorio de Ibor. Se desarrolla en la parte alta de la serie precámbrica, que está constituida principalmente por una serie de pizarras y areniscas en las que se intercalan algunos niveles dolomíticos. Estos materiales pertenecen a lo que ha sido definido como Grupo Ibor (Álvarez Nava *et al.*, 1988). La red de galerías de la cueva sigue la





Fig. 1.- Location of the Castañar Cave within the Ibor Anticline.

orientación NW característica de la estructura y la morfología de las distintas salas reproduce en cierta medida la forma en cofre de los pliegues de escala decamétrica a métrica que afectan a la serie precámbrica. Este sistema cárstico presenta un claro control litológico y estructural en su desarrollo.

El sustrato de la Cueva

Las rocas que forman parte de las paredes de la cueva presentan un color oscuro que contrasta con los tonos claros de muchas de las cuevas cársticas. Se debe al color de las pizarras, areniscas y dolomías grises de edad precámbrica. Todos estos materiales están muy bien estratificados y laminados. Las pizarras se presentan en niveles de potencia decimétrica a métrica, mientras que las areniscas alternan con ellas formando niveles centimétricos. Dentro de la cueva se reconoce un nivel métrico de dolomías macrocristalinas gruesas constituidas por dolomita y trazas de cuarzo e illita. Este nivel es el que se ha disuelto, causando colapsos de algunas capas suprayacentes de pizarras y areniscas y dando lugar a la formación de la cueva. Además de estos materiales Precámbricos, tapizando muchos de los materiales que forman la cavidad es muy frecuente la presencia de arcillas rojas.

Los espeleotemas de la Cueva de Castañar

En la Cueva de Castañar, los espeleotemas crecen desde el techo, desde el suelo y desde las paredes. El abastecimiento de agua se hace por infiltración a través de las fracturas y planos de estratificación y también por condensación. El hecho de que los componentes que se disuelven sean esencialmente dolomías, hace que la mineralogía de los espeleotemas y su morfología sea muy variada. Los tipos más abundantes son: a) cristales aciculares de aragonito y calcita formando agregados fibrosorradiados, b) cristales o «ramas» de aragonito, c) en el techo de la cueva se reconocen varillas, que suelen ser formas verticales con morfología tubular, aunque a veces se estrechan hacia abajo, d) estalactitas, cónicas o cilíndricas, de anchura centimétrica a métrica, e) las estalagmitas son relativamente escasas en la Cueva de Castañar en su parte superior están cubiertas por cristales fibrosos de aragonito, f) las estalactitas y estalagmitas pueden coalescer dando lugar a columnas, g) cortinas que cuelgan de las paredes, y se conocen como banderas, h) el suelo de la cueva y especialmente el de algunas salas están tapizados por cristales blancos fibrosos de aragonito, por último, e) depósitos de moon-milk, presentes sobre casi todas las formaciones descritas y en todas las salas de la cueva. La caracterización de estos depósitos y el establecimiento de su posible origen son los objetivos principales de este trabajo.

El moon-milk de la Cueva de Castañar

El moon-milk es una masa de color blanco y mate, tiene aspecto de finos copos esféricos de nieve que se depositan sobre los espeleotemas. Son especialmente frecuentes sobre las fibras y ramas de aragonito (Fig. 2A), también sobre las varillas. En general se presenta como: a) depósitos de escasos milímetros de espesor y pocos centímetros cuadrados de superficie, son característicos de toda la cueva, b) como costras de varios centímetros de espesor que tapizan grandes superficies del fondo de la cueva o de sus paredes, c) tapizando los cristales fibrosos (Fig. 2B) dando lugar a la formación de una envuelta de color beige y mate y d) de forma excepcional aparecen como finas hileras verticales

de varios decímetros de longitud y centímetros de anchura, parecen formarse por lavado de formaciones de *moon-milk* suprayacentes.

Mineralogía.

Los componentes dominantes del *moon-milk* son la huntita $CaMg_3(CO_3)_4$ y la dolomita. En algunas zonas se aprecian proporciones menores de hidromagnesita, $Mg_4(CO_3)_3(OH)_23H_2O$. No se ha observado la presencia de calcita o aragonito. Se ha determinado mediante Difracción de Rayos X.

Microestructura.

El estudio se ha llevado a cabo mediante la confección de láminas delgadas, para lo cual se ha embutido la muestra en resina de viscosidad media, y también mediante SEM. El estudio en lámina delgada permite ver la relación del moonmilk con los espeleotemas sobre los que crece y sus variaciones texturales. En el contacto con los espeleotemas, normalmente fibras de aragonito, se observa que algunas estructuras esféricas de unas 100 micras de diámetro, corroen los cristales y pueden reemplazarlos totalmente. En el caso de las costras más gruesas, sobre este crecimiento inicial se observa una masa homogénea o globular, de aspecto micrítico (Fig. 2B). En las grietas de esta masa y también hacia el exterior el moonmilk micrítico parece reordenarse para dar lugar a estructuras esféricas fibrosorradiadas, que muestran una cubierta de dicho moon-milk micrítico, que también se presenta como inclusiones en el interior (Fig. 2C). El estudio mediante SEM pone de manifiesto la complejidad textural de este material, aunque hay microestructuras que se repiten sistemáticamente.

La huntita se observa: A) formando estructuras esféricas o semiesféricas (glóbulos) de 20 a 100 micras de diámetro. Estas esferas aparecen individualmente sobre los cristales fibrosos, recubriéndolos totalmente o formando costras (Fig. 2D). En muchos casos se ve que estas estructuras contribuyen a romper y a corroer los cristales fibrosos, aunque en otros casos también éstos pueden seguir creciendo sobre ellas (Fig. 2B). Internamente estas estructuras están formadas por plaquetas u hojas irregulares, que se disponen aleatoriamente dejando mucha porosidad entre ellas (Fig. 2E). B) Las plaquetas de huntita pueden coexistir dentro del mismo glóbulo con romboedros de dolomita (Fig. 2F) y también C) pueden aparecer tapizando los esferulitos de dolomita (Figs. 2C y 2G), sobre una película o velo orgánico.

La dolomita se presenta formando esferulitos fibrosorradiados (Fig. 2C) de unos 0.3 mm de diámetro. La parte interna es de color claro, pudiéndose observar las fibras que se disponen a modo de radio de los esferulitos, que a su vez pueden constituir un nuevo sustrato para el crecimiento de fibras de aragonito (Fig. 2C). La parte externa presenta al microscopio óptico aspecto micrítico y mediante SEM se ve que corresponde a una cubierta de plaquetas de huntita. Internamente los esferulitos están formados por un entramado de cristales desde romboédricos a anhedrales de dolomita con contenido variable en calcio y magnesio. Puntualmente se han reconocido cristales de magnesita. Estos cristales bien romboédricos, bien anhedrales, se orientan según los radios de los esferulitos y están empastados en una malla filamentosa orgánica (Fig. 2H). Los cristales de dolomita de tamaño micrométrico pueden coexistir con las plaquetas de huntita dentro del mismo esferulito (Fig. 2F).

La hidromagnesita es bastante rara dentro de las formaciones de *moon-milk* de la Cueva de Castañar. Aparece en pequeñas proporciones y mediante SEM se reconoce como plaquetas bastante poliédricas asociadas a la huntita.

Discusión y conclusiones

El moon-milk es un depósito muy característico en cavidades cársticas (Hill y Forti, 1986; Durán et al., 2001), en las que aparece mostrando las características generales, en lo que se refiere a color, tacto y tamaño de los cristales que aquí se descrito. La composición han mineralógica de los depósitos de moonmilk es variada, aunque incluye sobre todo carbonatos como calcita, aragonito, dolomita, huntita e hidromagnesita, entre otros. No obstante también se han descrito depósitos no carbonáticos como yeso o algunos silicatos (Hill y Forti, 1986). Son abundantes las descripciones e interpretaciones de moon-milk calcíticos (Borsato et al., 2000; Gradinski et al., 1997; Cuezva et al., 2003, entre otros). Las discusiones se centran esencialmente en el carácter orgánico o inorgánico de estos depósitos, si bien la microestructura y la frecuente presencia de filamentos y películas orgánicas sugiere que la influencia orgánica fue importante en su formación. Son más escasos los trabajos que describen y analizan moon-milk formados por carbonatos ricos en magnesio como



Fig. 2.- A: *Moon-milk* globular creciendo sobre los cristales fibrosorradiados de aragonito. B: Microfotografía de una costra de *moon-milk* del suelo de la cavidad. Se observan los glóbulos micríticos de huntita sobre los cristales aciculares de aragonito. En algunas zonas el *moon-milk* reemplaza al aragonito. C: Esferulito de *moon-milk* sobre cristales de aragonito. La parte interna más clara es dolomita, la externa puede corresponder a huntita. D: Imagen de SEM de la morfología globular del *moon-milk*. En el centro, cristales de aragonito. E: Imagen de SEM de las dos morfologías que se reconocen del *moon-milk*: Agregados de plaquetas formando rosetas que corresponden a la huntita (a la derecha) y cristales romboédricos de dolomita (izquierda). F: Imagen de SEM en la que aparecen juntos los cristales romboédricos (dolomita) y los hojosos (plaquetas de huntita). G: Imagen de SEM de un esferulito de rombos de dolomita tapizado por cristales hojosos de huntita. H: Imagen de SEM de un detalle de un esferulito en el que los cristales de dolomita están atrapados dentro de un entramado de filamentos orgánicos.

Fig. 2.- A: Globular moon-milk growing on aragonite frostwork. B: Photomicrograph of a moon-milk crust of the caves floor. Globulites of micritic huntite grow on aragonite fibre crystals. In some cases, moon-milk is replacing aragonite. C: Moon-milk spherulite on aragonite crystals. The lighter core is dolomite, the darker outer rim correspond to huntite. D: SEM image of globular moon-milk. Fibres of aragonite can be seen in the centre of the image. E: SEM image. Two types of moon-milk are shown: huntite aggregates of flakes forming rosettes (to the right) and dolomite rombohedrical crystals (to the left). F: SEM image. Flakes of huntite within rombohedrical dolomite crystals. G: SEM image of a spherulite of dolomite composed of rombohedrical crystals coated by huntite flakes. H: SEM image. Detail of a dolomite spherulite. Rombohedrical crystals are trapped within films of organic filaments.

huntita (Casas et al., 2001, Frisia et al., 2002) o hidromagnesita (Cañaveras et al., 1999; Cañaveras et al., 2004). También en este caso de los carbonatos magnésicos se discute sobre el origen inorgánico (Casas et al., 2001; Durán et al., 2001) u orgánico del mismo (Cañaveras et al., 1999; Cañaveras et al., 2004). Por otra parte, hay que señalar que los carbonatos mágnesicos como es el caso de la huntita y magnesita constituyen las fases terminales de una secuencia de precipitación en la que cada vez se forman carbonatos más ricos en magnesio. La secuencia incluye: calcita, calcita rica en Mg, aragonito, dolomita, huntita e hidromagnesita. No obstante, hemos de señalar que estas secuencias no consideran los procesos biológicos y que además la precipitación de dolomita en condiciones ambientales es un hecho inusual, por no decir imposible, a menos que haya intervención biológica (Baker y Kastner, 1981; Vasconcelos y McKenzie, 1997).

Tres son los aspectos más relevantes que se pueden extraer a partir del estudio de los carbonatos magnésicos que forman parte del *moon-milk* de la Cueva de Castañar:

1) Las plaquetas de huntita aparecen muy frecuentemente, aunque no siempre, asociadas a películas orgánicas, orientándose en muchos casos paralelamente a esas películas.

2) Los esferulitos de dolomita presentan frecuentemente inclusiones de huntita, y pueden estar recubiertos por ésta, pero quizás lo más significativo es la presencia de películas orgánicas filamentosas entre los cristales de tamaño micrométrico que constituyen estos esferulitos. La presencia de dolomías esferoidales se ha atribuido de forma casi generalizada a la influencia bacteriana, en su génesis o en su litificación (Vasconcelos y McKenzie, 1997). Son además frecuentes en formaciones dolomíticas que han sufrido procesos cársticos (Nielsen et al., 1997). También se han obtenido experimentalmente hábitos similares a partir de carbonatos cálcico-mágnesicos hidratados, pues parece ayudan a romper la barrera cinética de formación de dolomita (Kelleher y Redfern, 2002). En nuestro caso, muy posiblemente el papel de precursor lo pudo jugar la huntita, aunque ésta sea anhidra.

3) La formación de estos carbonatos cálcico-magnésicos está condicionada por la disolución de las dolomías precámbricas lo que hace que los fluidos sean ricos en magnesio y dependiendo del grado de saturación puedan precipitar calcita, aragonito y quizás magnesita, siguiendo la secuencia ya clásica antes mencionada. Sin embargo, hay que tener en cuenta la influencia de los microorganismos, que contribuyen a la formación de huntita y de dolomita, pues sin ellos sería imposible la formación de ésta última, si se consideran sólo los procesos físico-químicos. Por otra parte, la secuencia «clásica» deba quizás reconsiderarse, no sólo teniendo en cuenta la presencia de microorganismos, sino también las posibles transformaciones de minerales metaestables en los más estables. En nuestro caso parece clara la formación de dolomita a expensas de la huntita y en presencia de películas orgánicas.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por la Junta de Extremadura, a través del convenio con la UCM nº 316/2003. Agradecemos a Ana y Antonio, monitores de la cueva, los días que han pasado enseñándonos la cueva y sus continuas observaciones y preguntas. La ayuda de los técnicos del taller de preparación de láminas y DRX del Dptº de Petrología ha sido fundamental para la obtención de los datos que aquí incluimos. El estudio de SEM se ha llevado a cabo en el CAI Luis Brú de la UCM.

Referencias

Álvarez Nava, H., García Casquero, J.L., Gil Toja, A., Hernández Urroz, J., Lorenzo Álvarez, S., López Díaz, F., Mira López, M., Monteserín, V., Nozal, F., Pardo, M.V., Picart, J., Robles, R., Santamaría, J. y Sole, F.J. (1988). II Congreso Geológico de España, 1, 19-22.

- Baker, P.A. y Kastner, M. (1981). Science, 213, 214-216.
- Borsato, A. Frisia, S., Jones, B. y Van Der Borg, K. (2000). *Journal of Sedimentary Research*, 70, 1171-1182.
- Cañaveras, J.C., Cuezva, S., González Grau, J.M., Marín F., Martín Rosales, W., Martínez Manzanares, E., del Rosal, Y., Saíz, C., Sánchez-Moral, S. y Simón, M.D. (2004). *Investigaciones en sistemas kársticos españoles*. Publicaciones IGME. Serie: Hidrogeología y aguas subterráneas, 12, 431-458.
- Cañaveras, J.C., Hoyos, M., Sánchez-Moral, S., Sanz, E., Bedoya, J., Soler, V., Laiz, L., Groth, I., Schumann, P., González, I. y Saiz-Jiménez, C. (1999). *Geomicrobiology Journal*, 16, 9-25.
- Casas, J., Martín de Vidales, J.L., Durán, J.J., López-Martínez, J. Y Barea, J. (2001). *Geogaceta*, 29, 29-32.
- Cuezva, S., Cañaveras, J.C., González, R., Lario, J., Luque, L., Sáiz-Jiménez, C., Sánchez-Moral, S. y Soler, V. (2003). *Estudios geoógicos*, 59, 145-157.
- Díez Balda, M.A. y Vegas, R. (1992). En : Paleozoico inferior de Ibero-América (J. Gutiérrez Marco, J. Saavedra y I. Rábano, Eds.). Universidad de Extremadura, 523-534.
- Durán, J.J.; López-Martínez, J.; Martín de Vidales, J.L.; Casas, J.; Barea, J. (2001). *Geogaceta*, 29, 43-46.
- Frisia, S., Borsato, A., Fairchild, I.J., Mc-Dermott, F. y Selmo, E. M. (2002). *Journal of Sedimentary Research*, 72, 687-699.
- Gradziñski, M., Szulc, J. y Smyk, B. (1997). Proceedings of the 12th International Congress of speleology, Switzerland, 1, 275-278.
- Hill, C.A., y Forti, P. (1986). *Cave Minerals of the World*. Huntsville, National Speleological Society, 238 p.
- Kelleher, I.J. y Redfern, S.A.T. (2002). Molecular Simulation, 28, 557-572.
- Nielsen, P., Swennen, R., Dickson, J.A.D., Fallick, A.E. y Keppens, E. (1997). Sedimentology, 44, 177-195.
- Vasconcelos, C. y MacKenzie, J., (1997). Journal of Sedimentary Research, 67, 378-390.