

# Los espeleotemas yesíferos de la Caverna de Las Brujas (Cordillera de los Andes, Provincia de Mendoza, Argentina): origen y significado paleoambiental

C. Sancho<sup>(1)</sup>, M.C. Osácar<sup>(1)</sup>, J.L. Peña<sup>(2)</sup>, J. Mandado<sup>(1)</sup>, R. Mikkan<sup>(3)</sup> e Y. Quinif<sup>(4)</sup>

(1) Ciencias de la Tierra. Universidad de Zaragoza. Pedro Cerbuna, 12. 50009 Zaragoza  
E-mail: csancho@posta.unizar.es

(2) Geografía y Ordenación del Territorio. Universidad de Zaragoza. Pedro Cerbuna, 12. 50009 Zaragoza

(3) Departamento de Geografía. Universidad Nacional de Cuyo. Mendoza-5500. Argentina

(4) Centre d'Études et de Recherches Appliquées au Karst. Faculté Polytechnique de Mons. Rue de Houdain, 9. B-7000 Mons. Bélgica

## RESUMEN

La Caverna de Las Brujas constituye un sistema endokárstico singular en Argentina. Uno de sus rasgos más significativos es la presencia de espeleotemas calcíticos y yesíferos en su interior. Este trabajo se centra en el estudio de los depósitos de yeso debido a su interés como indicadores del origen y desarrollo del sistema endokárstico, así como de las condiciones paleoambientales de su formación. Morfológicamente se han diferenciado encostramientos yesíferos y bolas de yeso. Los primeros aparecen en las salas inferiores de la cueva y tienen una edad U/Th comprendida entre 90.200 y 64.300 BP. La señal isotópica del S ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} = 9,6\text{‰}$ ) sugiere un origen relacionado con la disolución de evaporitas del Cretácico suprayacentes (Fm. Huitrín) y la oxidación de piritas contenidas en el soporte karstificado, constituido por calizas del Jurásico (Fm. La Manga). Estas costras presentan texturas primarias microcristalinas y fibrosas que indican una precipitación a partir de la evaporación de rezumes y flujos de agua en el interior de la caverna y bajo condiciones climáticas regionales cálidas y áridas. Por otro lado, las bolas de yeso, que recubren paredes y techos de salas y galerías, son posteriores, probablemente relacionadas con pulsaciones áridas del Holoceno. Su origen se relaciona con el flujo capilar en la roca soporte, procedente de la disolución de las costras de yeso anteriores. Evidencias micromorfológicas indican que en la evolución de las bolas de yeso tienen lugar varios ciclos de disolución-precipitación. La señal isotópica del azufre de las bolas ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} = 5,6\text{‰}$ ) confirma la presencia de un fraccionamiento en los mecanismos de disolución-precipitación y/o una mezcla con otro tipo de azufre que pudo ser emitido a la atmósfera por erupciones volcánicas.

Palabras clave: Andes, Argentina, Caverna de las Brujas, espeleogénesis semiárida, espeleotemas de yeso, Pleistoceno

## ***Gypsum cave deposits in the Caverna de Las Brujas (Andean Range, Mendoza Province, Argentina): origin and palaeoenvironmental significance***

### ABSTRACT

*Las Brujas Cave is a very singular endokarstic system in Argentina. The occurrence of calcite as well as gypsiferous speleothems is one of the most interesting features in the Cave. Gypsum deposits supply information about the origin and evolution of the cave as well as the palaeoenvironmental conditions. On the basis of morphology, two kinds of gypsum deposits - gypsum crusts and gypsum balls- have been recognized. They also display different geochemical and chronological features and they are interpreted as two evaporitic speleothemic stages. Gypsum crusts occur in the lower cave rooms and are the oldest observed speleothems (90200-64300 BP according to U/Th dates). Their isotopic signature ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} = 9.6\text{‰}$ ) indicates an origin related both to the solution of overlying Cretaceous evaporites (Huitrín Fm.) and to the oxidation of pyrite contained in the Jurassic limestone (La Manga Fm.) bedrock. Microcrystalline and fibrous primary textures from the gypsum crusts suggest they were precipitated from the evaporation of seeping and flowing water under warm and arid environmental conditions. With regard to the gypsum balls covering cave walls and roofs, micromorphological evidence suggests that they are related to solution-deposition cyclic processes from the seepage and capilar water flow during arid Holocene stages. Isotopic data ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} = 5.6\text{‰}$ ) seem to indicate a source of sulphur from former gypsum crust solution and an isotopic fractionation during solution-precipitation processes and/or a mixture with S from volcanic activity.*

*Key words: Andean Range, Argentina, gypsum cave deposits, Las Brujas Cave, Pleistocene, semiarid speleogenesis*

## Introducción

El área de Bardas Blancas, en la Provincia de Mendoza, constituye uno de los escasos ejemplos de modelado kárstico en calizas de los Andes argentinos. Sin duda, la geoforma más interesante de este sistema morfo-genético es la Caverna de Las Brujas. En la actualidad esta cavidad está parcialmente acondicionada para el uso recreativo y turístico, y forma parte de la red de Áreas Protegidas del Gobierno de la Provincia de Mendoza.

En buena parte, el interés de la Caverna de Las Brujas radica en la singularidad de su espeleogénesis, desarrollada en un área actualmente semiárida afectada por una actividad tectónica y volcánica reciente. Además de los espeleotemas de calcita, habituales en cuevas desarrolladas en materiales carbonatados, hay que destacar la presencia de acumulaciones endokársticas autóctonas de yeso, mencionadas ya por Forti *et al.* (1993). El estudio de las características morfoestratigráficas, micromorfológicas, mineralógicas, isotópicas y cronológicas de los depósitos espeleotémicos yesíferos, junto con el análisis de su significado paleoambiental, constituyen el objeto de este trabajo.

Las investigaciones relacionadas con el desarrollo de espeleotemas evaporíticos en cavidades generadas en macizos calcáreos son muy escasos. Son destacables el completo estudio morfológico y mineralógico de los espeleotemas de yeso de las cuevas de Guadalupe Mountains (Nuevo México y Texas) elaborado por Hill (1987) y el análisis cronológico y paleoclimático de espeleotemas de yeso y halita en cuevas del sur de Australia realizado por Goede *et al.* (1990). De cara a identificar y clasificar los espeleotemas de yeso, así como valorar los posibles procesos de formación y desarrollo, es necesario recurrir a la recopilación de Hill y Forti (1997) y la monografía de Calaforra (1998).

Los trabajos existentes sobre la Caverna de las Brujas se refieren fundamentalmente a las características geomorfológicas de la cueva (Mikkan, 1995) y a la composición mineralógica de los espeleotemas (Siegel *et al.*, 1968). La presencia de yeso en este sistema kárstico carbonatado y la proximidad de yacimientos petrolíferos, llevó a sugerir la influencia de los hidrocarburos del subsuelo en algunas etapas de la espeleogénesis de la cueva (Forti *et al.*, 1993), de manera similar al modelo propuesto para la cueva de Carlsbad (Nuevo México) (Hill, 1987). Sin embargo, en la Caverna de Las Brujas, los espeleotemas de yeso no presentan ni la variada mineralogía de aquella, ni los valores isotópicos avalan dicha hipótesis.

En este trabajo se presentan datos inéditos que

permiten formular ideas complementarias acerca de la evolución de la Caverna de Las Brujas a partir del análisis del origen y significado paleoambiental de los depósitos yesíferos desarrollados en su interior.

## Marco geográfico y geológico

La zona kárstica de la Caverna de Las Brujas se localiza a unos 35° de latitud sur, cerca de la localidad de Bardas Blancas, en el Departamento de Malargüe, al sur de la Provincia de Mendoza (Argentina) (Fig.1). Desde el punto de vista topográfico, se trata de una zona montañosa perteneciente a la Cordillera de los Andes, con alturas que oscilan entre los 1500 m s.n.m. del valle del río Grande y los 2517 m del Cerro Moncol, en el límite del área de estudio.

El clima de esta zona es semiárido y continental. Durante el período 1961-1968, la temperatura media anual fue de 11,9 °C, con máximas absolutas en el mes de diciembre de 36,5 °C y mínimas de -14,6 °C en agosto. La precipitación total anual es baja, del orden de los 300 mm, dominada por la lluvia y la nieve invernales, con algunas precipitaciones intensas debidas a tormentas convectivas estivales (Mikkan y Rodríguez, 1998).

Geológicamente esta región andina ocupa el sector septentrional de la cuenca de Neuquén y forma parte de la unidad denominada Cordillera Principal. La cartografía geológica regional de Dessanti (1973) ha sido complementada con el estudio estructural, sedimentológico y paleontológico de Raviolo (2000) en el entorno de la Caverna de las Brujas (Fig. 1).

Los materiales aflorantes son fundamentalmente depósitos sedimentarios marino-continuales del Mesozoico, que se apoyan sobre materiales volcánicos del Pérmico (Fm. Sierra Azul). La Caverna de Las Brujas se localiza en la Fm. La Manga (Fig. 2), del Malm (Oxfordiense), constituida por calizas de plataforma de alta energía con abundantes fósiles, nódulos de sílex y moldes de cristales de pirita. Esta unidad presenta un espesor de 100 m cerca de la Caverna, pero puede alcanzar los 220 m en áreas adyacentes y es la que presenta el mejor desarrollo de formas exo y endokársticas, además de generar los principales relieves estructurales de la zona (Fig. 2). Bajo ella se sitúan las facies continentales de areniscas y conglomerados de la Fm. Bardas Blancas (Lías-Dogger), que afloran en el fondo de los valles y, sobre ella, las lutitas, areniscas y calizas de las Fms. Vaca Muerta y Agrío (tránsito Jurásico-Cretácico). El resto del Cretácico está representado por la Fm. Huitrín (Aptiense), compuesta de calizas arenosas y dolomíticas con niveles de yesos intercalados.

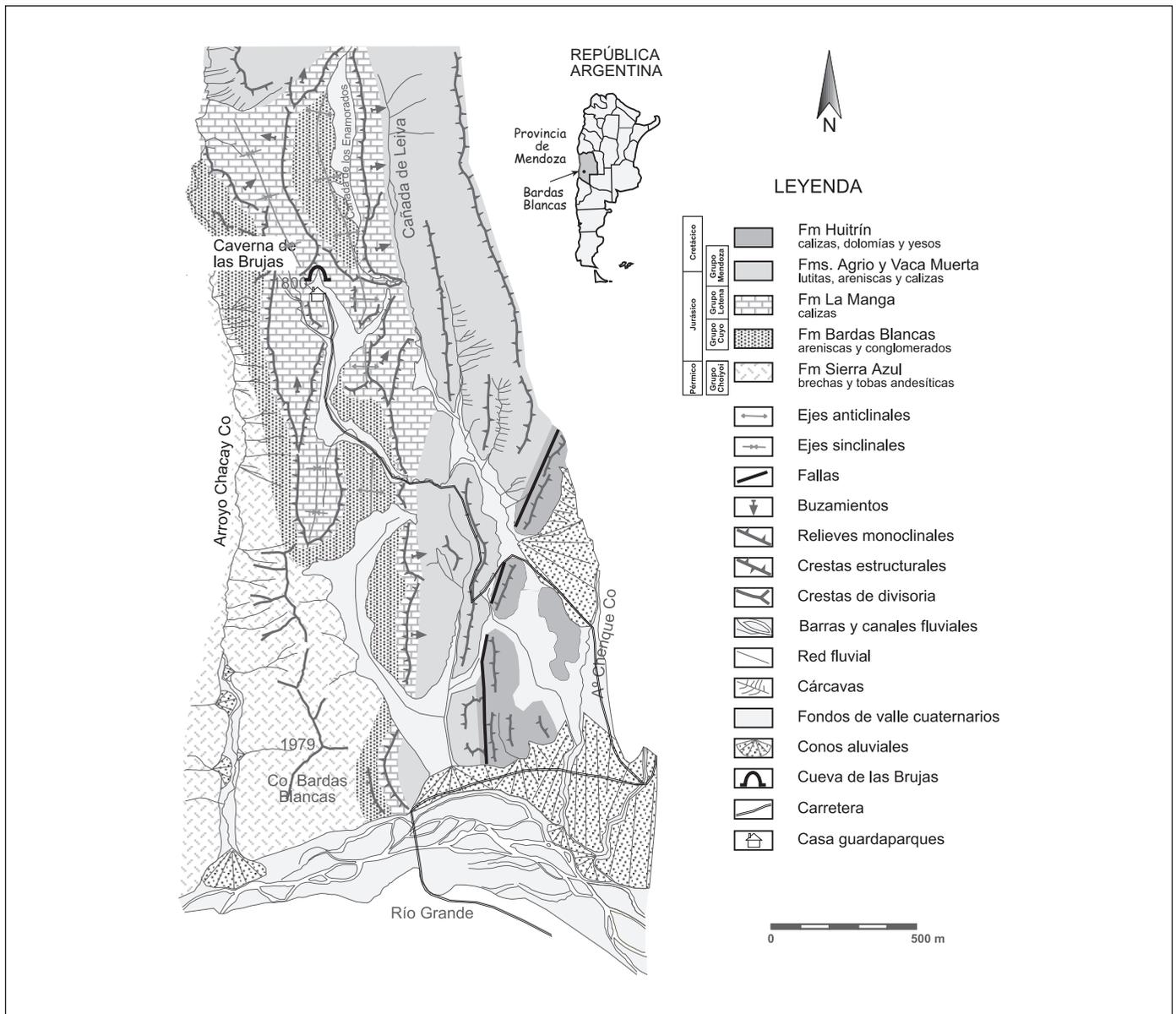


Fig. 1. Localización y marco geológico de la Caverna de Las Brujas  
 Fig. 1. Location and geological setting of the Caverna de Las Brujas site

Estos materiales fueron afectados por diferentes pulsaciones tectónicas, desde el Cretácico superior hasta el Plioceno. Como consecuencia, en el entorno de la Caverna de Las Brujas, las calizas de la Fm. La Manga presentan una serie de estructuras de deformación con orientación meridiana (Fig. 1) y un elevado grado de fracturación. Durante el Cuaternario, la actividad orogénica se manifiesta por un vulcanismo activo focalizado en la cercana región de Payunia, donde son frecuentes los campos de lavas basálticas y andesíticas y las acumulaciones piroclásticas (Bermúdez *et al.*, 1993).

### Rasgos generales de la Caverna de Las Brujas

La entrada de la Caverna de Las Brujas se localiza a 1890 m s.n.m. y sus coordenadas UTM son 19H/0425869/6037841. La parte de la Caverna mejor conocida (Fig. 3) está compuesta por una serie de salas de reducidas dimensiones que se organizan en tres niveles topográficos diferentes (Mikkan, 1995), conectadas mediante un laberinto rectilíneo de corredores y pasillos verticalizados. En el nivel superior se observan, con frecuencia, cúpulas freáticas en los techos, así como conductos horizontales, originados

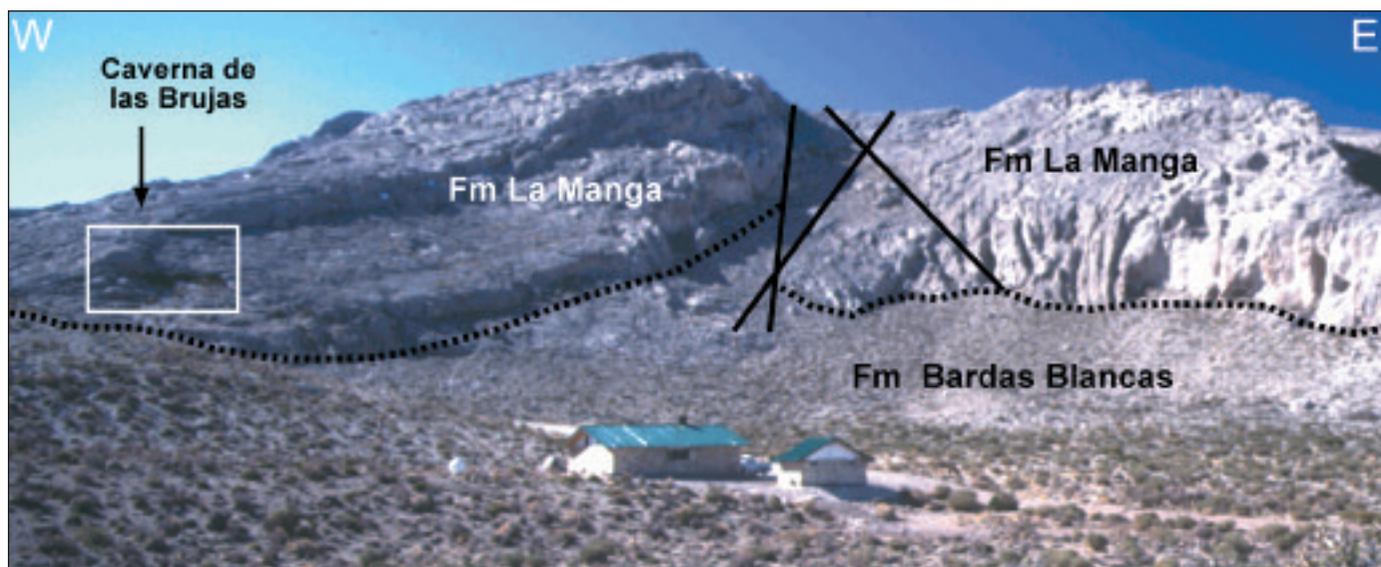


Fig. 2. Algunos rasgos geológicos y geomorfológicos del entorno de la Caverna de Las Brujas  
 Fig. 2. Some geological and geomorphological features around the Caverna de Las Brujas site

por actividad hídrica forzada, afectados por incisiones vadosas posteriores. La cueva no presenta un elevado grado de ornamentación espeleotémica. Destacan como depósitos autóctonos de calcita los crecimientos estalagmíticos y estalactíticos y distintos tipos de coraliformes; además, se han identificado recubrimientos y morfologías globulares de yeso en diferentes zonas de la Caverna. Son también frecuentes las acumulaciones clásticas de colapso en los niveles inferiores. Entre los depósitos alóctonos destacan niveles de cenizas y lapillis volcánicos recientes localizados principalmente en la entrada de la cueva.

Durante un año (Julio-1998 a Junio-1999) se han medido las condiciones ambientales interiores de la Caverna. La temperatura media anual del interior varía entre 5,1 °C en salas próximas a la entrada y 9,5 °C en otras galerías situadas en las partes más internas. La humedad relativa media oscila entre el 65 % cerca de la entrada y el 89 % en la sala con mayor presencia de agua.

Debido al clima semiárido, la cueva presenta muy poca actividad hidrológica en la actualidad, con algunos puntos de goteo. La ausencia de suelo y las diferentes micromorfologías de karst nival observadas sobre las calizas que albergan la cueva indican que la capacidad de corrosión del escaso volumen de aguas de infiltración está relacionada con las precipitaciones invernales en forma de nieve.

## Metodología

El plan de trabajo en la Caverna de Las Brujas se ini-

ció con el reconocimiento de los principales rasgos estratigráficos, estructurales y geomorfológicos del entorno próximo, así como el análisis geomorfológico del interior de la cavidad. Se reconocieron los diferentes depósitos internos de la cavidad (espeleotemas de calcita, crecimientos de yeso y acumulaciones de cenizas volcánicas) y se establecieron las correspondientes relaciones morfoestratigráficas entre ellos de cara a obtener una ordenación relativa, dedicando especial atención a las acumulaciones de yeso objeto de este estudio.

Bajo la supervisión de la Dirección General de Recursos Naturales del Gobierno de la Provincia de Mendoza, se seleccionaron muestras correspondientes a distintos depósitos de yeso, atendiendo a su tipología y localización (BR-4 a y b, BR-9, BR-10) (Fig. 3). Además, en el exterior se muestrearon los yesos de la Fm. Huitrín. Con estas muestras se han realizado diferentes determinaciones mineralógicas, isotópicas, micromorfológicas y cronológicas.

La composición mineralógica de las muestras ha sido estudiada mediante difracción de rayos X (difractor PHILLIPS PW 1729) en la Universidad de Zaragoza. Para evaluar el posible origen del yeso se realizaron análisis de  $\delta^{34}\text{S}$ , tanto en diferentes espeleotemas de yeso como en los yesos cretácicos de la Fm. Huitrín. Los análisis isotópicos ( $\delta^{34}\text{S}$  en yeso) se han realizado utilizando un espectrómetro de masas VG-Isotech Sira-II en el Laboratorio de Isótopos Estables de la Universidad de Salamanca. La preparación de las muestras de yeso y la determinación isotópica se han efectuado siguiendo la propuesta de Coleman y Moore (1978). Los resultados se expresan

en  $\delta$  ‰ unidades relativas al estandar CDT. La caracterización micromorfológica y la interpretación de las texturas se han realizado a partir del análisis de láminas delgadas en el microscopio óptico de polarización, considerando que los estudios de tipo micromorfológico y textural sobre espeleotemas yesíferos son muy poco frecuentes (Ghergari y Onac, 1995). Finalmente, dos muestras de yeso han sido utilizadas para determinar la edad radiométrica usando las relaciones isotópicas U/Th en el Laboratorio de Geoquímica Isotópica del Centre d'Etudes et de Recherches Appliquées au Karst de la Faculté Polytechnique de Mons (Bélgica). Existen muy escasas referencias a la utilización de este método para la datación de espeleotemas de yeso (Goede *et al.*, 1990).

## Características de los espeleotemas de yeso

### Tipología de los depósitos yesíferos

Se han diferenciado dos tipos fundamentales de depósitos de yeso: a) encostramientos y b) formas globulares. Las costras pueden presentarse como yeso microcristalino masivo que tapiza directamente la caliza soporte en paredes y fondos de algunas salas inferiores como La Madre (Fig. 4a) y El Libro, donde se han observado espesores de hasta 10 cm (Fig. 4b). En estas salas, también se han observado encostramientos centimétricos de yeso fibroso (Fig. 4c) en discontinuidades estratigráficas y/o estructurales de la roca soporte. En la actualidad las costras de yeso se localizan principalmente en las salas inferiores, aunque en tiempos anteriores pudieron ocupar mayores espacios en el interior de la cueva, habiendo desaparecido por procesos de disolución posteriores. Las formas globulares (Fig. 4d) se observan con frecuencia en paredes verticales y techos correspondientes a numerosas galerías y salas distribuidas por toda la cavidad. De morfología esferoidal, pueden alcanzar los 15 cm de diámetro y están constituidas por una costra milimétrica exterior que envuelve acumulaciones pulverulentas internas. Estas morfologías parecen similares a las bolas de yeso definidas por Calaforra y Forti (1990-91) y Calaforra (1998).

### Rasgos micromorfológicos

En los dos tipos de espeleotemas yesíferos identificados se observan diferencias texturales importantes. Las costras de yeso presentan texturas primarias microcristalinas y fibrosas. La textura microcristalina (Fig. 5a) está constituida por cristales bien formados de tamaño variado (desde decenas a centenas de  $\mu\text{m}$ ), contactos intercristalinos dentados y alta porosidad inter e intracristalina. Esta textura se relaciona con escorrentía de agua sobre la superficie de la roca soporte. La textura fibrosa (Fig. 5b) suele relacionarse con el crecimiento de los cristales a partir de un flujo confinado en discontinuidades de la roca soporte, de manera que el alargamiento de las fibras es perpendicular a la superficie de la discontinuidad.

Por el contrario, la envuelta exterior de las bolas de yeso presenta una textura formada por microcristales muy irregulares de pequeño tamaño (decenas de  $\mu\text{m}$ ) que se interpreta como una textura secundaria de recristalización del yeso (Fig. 5c). En la superficie exterior de las bolas se observa además una disposición radial de los cristales perpendicularmente a

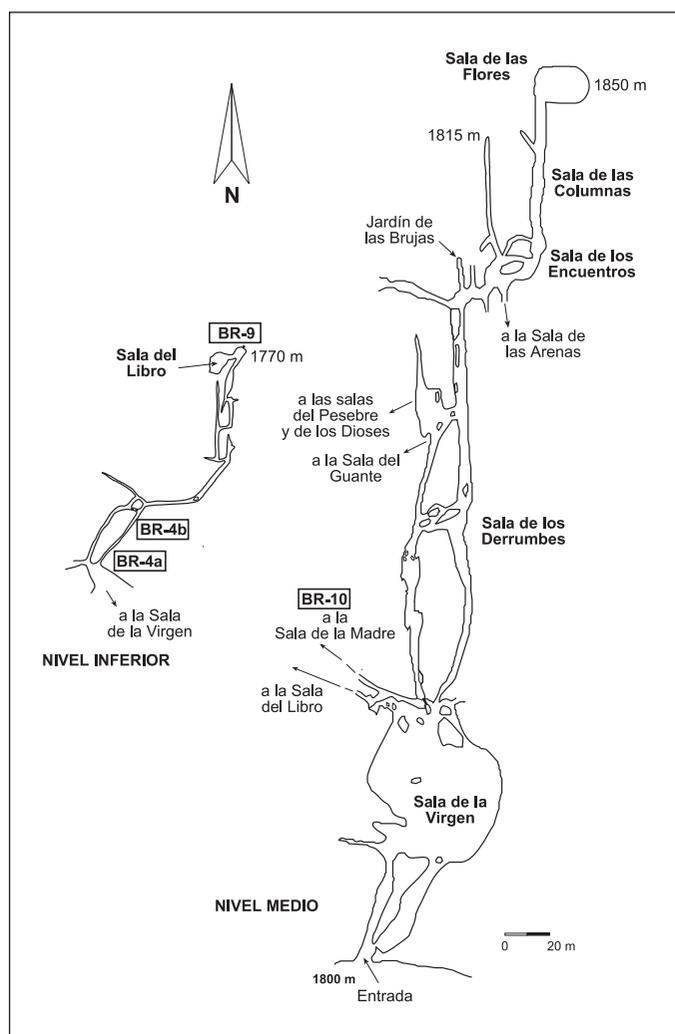


Fig. 3. Esquema en planta de la Caverna de Las Brujas y localización de los puntos de muestreo  
 Fig. 3. Schema plan of Caverna de Las Brujas showing the location of the analyzed samples

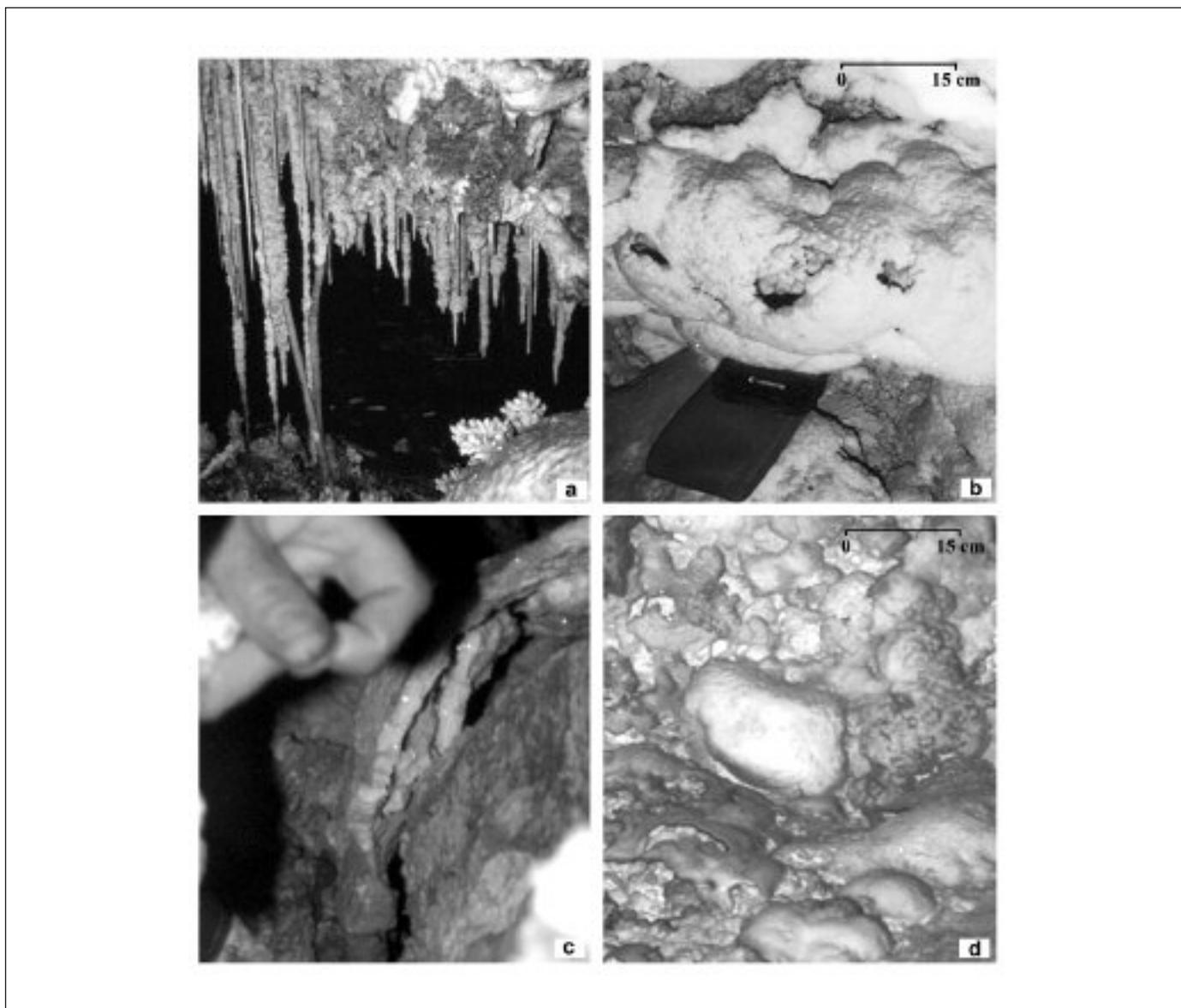


Fig. 4. Estalactitas de calcita y espeleotemas yesíferos (masas de color blanco en el extremo superior-derecha) en la Sala de La Madre (a). Detalles macroscópicos de costras de yeso masivo (b), costras de yeso fibroso (c), y bolas de yeso (d)

*Fig. 4. Calcite stalactites and gypsum speleothem (white masses in the upper right corner) in the Sala de La Madre (a). Macroscopic aspects of the massive gypsum crusts (b), fibrous gypsum crusts (c), and gypsum balls (d)*

la superficie hemisférica de la bola de yeso. El reticulado de la exfoliación aparece subrayado por la presencia de impurezas.

#### **Características mineralógicas e isotópicas**

El análisis mineralógico muestra que los encostramientos evaporíticos están formados exclusivamente por yeso. Este mineral constituye también la totalidad de la envuelta externa de las bolas de yeso, mientras

que la masa pulverulenta interior es de calcita y yeso. Se ha analizado el  $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$  de dos costras yesíferas distintas localizadas en la base de las Salas de La Madre y El Libro y de dos muestras (envuelta externa y masa pulverulenta interior) de una bola de yeso, próxima a la Sala de La Virgen (Fig. 3). Los resultados muestran que los valores de ambas costras son casi idénticos (9,6 y 9,7 ‰), pero distintos y muy superiores a los de las bolas de yeso (5,4 y 5,8 ‰) (tabla 1). Análogamente, se ha analizado una muestra de los yesos de la Fm. Huitrín, suprayacente a la formación

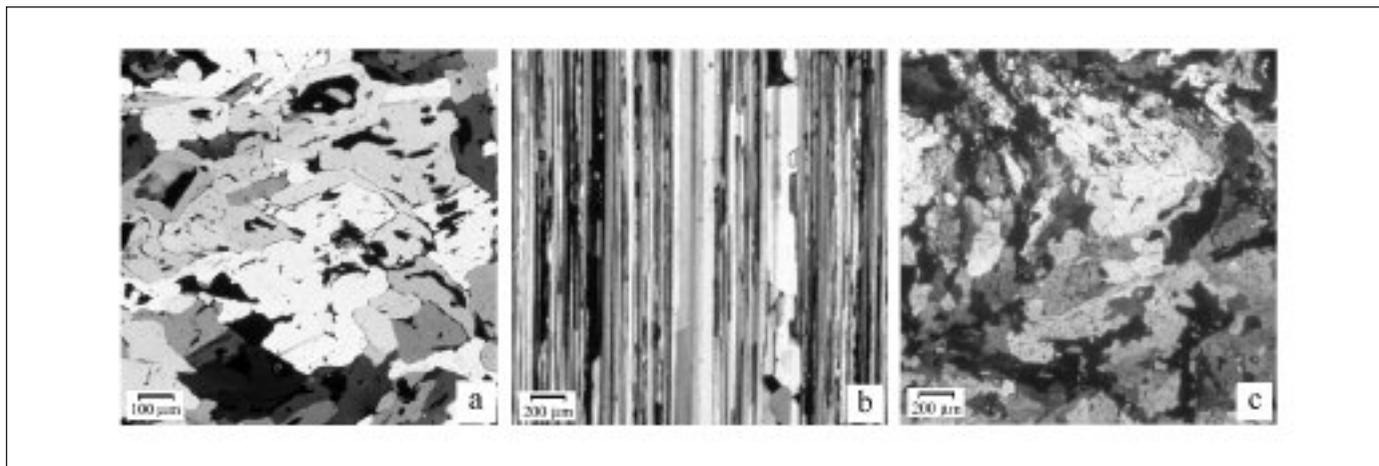


Fig. 5. Fotomicrografías de texturas de yeso microcristalino primario (a), fibroso primario (b), y microcristalino secundario (c)  
 Fig. 5. Photomicrographs of gypsum fabrics: primary microcrystalline gypsum (a), primary fibrous gypsum (b), and secondary microcrystalline gypsum (c)

caliza que alberga la cueva, con un valor  $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} = 16,6$  ‰, superior a ambos yesos espeleotémicos.

### Datos cronológicos

Mediante el estudio de las relaciones morfoestratigráficas existentes entre los espeleotemas y la utilización del método de U/Th es posible realizar algunas aportaciones cronológicas referentes a las etapas de formación de los depósitos yesíferos. Los datos correspondientes al análisis de las series de desequilibrio aparecen reflejados en la tabla 2. La muestra BR-10 (costra de yeso microcristalina) presenta una edad fiable pero poco precisa (90.200-64.300 años B.P.), mientras que la muestra BR-9 (costra de yeso

fibroso) muestra un buen análisis químico, pero no es posible obtener una edad radiométrica precisa debido a la apertura geoquímica del sistema (relación isotópica  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  alta).

Por otra parte, las observaciones realizadas sobre las relaciones morfoestratigráficas entre los diferentes tipos de depósitos autóctonos de precipitación química de la cueva sugieren que las costras de yeso, localizadas en las salas inferiores, parecen corresponder a los estadios más antiguos de desarrollo espeleotémico. Por otro lado, las bolas de yeso siempre aparecen superpuestas a cualquier otro tipo de espeleotema yesífero y/o calcítico. Además, se disponen de algunas edades de espeleotemas de calcita de esta misma cueva comprendidas entre 67.000 y 34.000 años B.P. (Peña y Sancho, 2001). Estos datos y rela-

Muestra	Espeleotema	Textura	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} \text{‰}$
BR-4a	Bola de yeso	Microcristalina secundaria	5.4
BR-4b	Bola de yeso	Microcristalina secundaria	5.8
BR-9	Costra de yeso	Fibrosa primaria	9.7
BR-10	Costra de yeso	Microcristalina primaria	9.6

Tabla 1. Características micromorfológicas e isotópicas de los depósitos de yeso de la Caverna de Las Brujas  
 Table 1. Micromorphological and isotopic characteristics of the gypsum deposits from Caverna de Las Brujas

Muestra	Referencia	[U] ppm	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	$[^{234}\text{U}/^{238}\text{U}]_{t=0}$	Edad (ky BP)
BR-9	6595	$0,240 \pm 0,005$	$1,074 \pm 0,028$	$1,912 \pm 0,123$	$12 \pm 3$	-	-
BR-10	6596	$0,329 \pm 0,003$	$1,024 \pm 0,008$	$0,507 \pm 0,059$	$14 \pm 8$	1,029	76,5 [+13,7/-12,2]

Tabla 2. Información analítica de las dataciones de U/Th de depósitos de yeso  
 Table 2. Analytical results of U/Th dates from gypsum speleothems

ciones significan que las costras se formarían durante el Pleistoceno superior (90.200-64.300 años B.P.), mientras que las bolas de yeso se desarrollarían con posterioridad a los 34.000 años B.P., en tiempos, probablemente, holocenos.

### Origen de los espeleotemas yesíferos

La discusión sobre el origen de los espeleotemas de yeso necesariamente debe abordar tanto el análisis del mecanismo de acumulación del yeso espeleotémico como el origen del azufre constituyente. Ambas cuestiones son fundamentales para establecer un modelo de génesis del sistema endokárstico de Las Brujas.

### Mecanismo de acumulación del yeso espeleotémico

La precipitación del yeso en sistemas endokársticos se suele atribuir a dos tipos de mecanismos: evaporación a partir de soluciones saturadas en sulfato cálcico o por reemplazamiento de la caliza al reaccionar con una solución sulfúrica (Hill, 1987). Para los depósitos yesíferos de la Caverna de Las Brujas el primer mecanismo parece más probable debido a que: 1) la humedad relativa de la cueva pudo ser suficientemente baja para que se produjera la evaporación (White, 1988), en el momento de formación de las costras de yeso (90.200-64.300 B.P.), y 2) en caso de reemplazamiento, el precipitado resultante presentaría texturas características y conservaría restos de la textura de la roca reemplazada (Hill, 1987; Pohl y White, 1965), que no han sido observadas. Por tanto, podemos suponer que las costras de yeso que tapizan las salas inferiores de la Caverna se desarrollaron por la evaporación de soluciones de agua circulantes sobre las paredes y fondos de las salas (White, 1988), dando lugar a las texturas primarias microcristalinas. Además, ocasionalmente, la presión de cristalización de los crecimientos confinados del yeso fibroso en la roca soporte, pudo contribuir a la formación de las acumulaciones endokársticas clásicas de colapso (Ford y Williams, 1989), observadas en algunos sectores de las salas.

La formación de las bolas de yeso en paredes y techos de numerosas salas y galerías de la Caverna puede explicarse por un mecanismo semejante al propuesto por Calaforra (1998). El flujo capilar de agua sulfatada a través de la roca soporte accede al ambiente subaéreo de las galerías y deposita el yeso por evaporación en las paredes y techos de las mismas. Este tipo de formaciones pueden tener una evo-

lución compleja ya que incluyen procesos sucesivos de disolución-precipitación (Calaforra, 1998). Las texturas microcristalinas secundarias observadas en las bolas de yeso corroboran la influencia de procesos cíclicos de este tipo.

### Origen del azufre

Los espeleotemas de yeso en sistemas kársticos calizos no son demasiado frecuentes y en muchos casos el origen del sulfato cálcico se atribuye a la reacción de soluciones sulfúricas ascendentes con el carbonato cálcico de la roca calcárea, que a su vez contribuyen al desarrollo morfológico de las cavidades. En estos casos, la fuente de azufre se relaciona, a menudo, con yacimientos infrayacentes de petróleo o gas. El H<sub>2</sub>S es oxidado por reacciones inorgánicas o con intervención de organismos que aceleran el proceso, favoreciendo como consecuencia la precipitación del yeso (Hill, 1987; Hose *et al.*, 2000). El azufre procedente de hidrocarburos es fácilmente detectable por la señal isotópica empobrecida en S<sup>34</sup>, controlada por la reducción de los iones sulfato por bacterias anaerobias, que es la principal causa de fraccionamiento del azufre (Faure, 1986). La composición isotópica del H<sub>2</sub>S de los yacimientos de hidrocarburos oscila entre  $\delta S^{34} = -14$  y  $-22$  ‰ (Fig. 6) (Holser y Kaplan, 1966; Hill, 1987). Los datos obtenidos por Hill (1987) para el yeso de la Cueva de Carlsbad (Nuevo México y Texas) ( $\delta S^{34} = -15$  ‰) y por Hose *et al.* (2000) para la Cueva de Villa Luz (México) ( $\delta S^{34} = -23,4$  ‰) avalan ese tipo de origen. Sin embargo, esta hipótesis no permite justificar los valores observados ( $\delta S^{34} = 5,4-9,7$  ‰) (tabla 1, Fig. 6) en los yesos de la Caverna de Las Brujas, que corresponden a un azufre mucho más pesado. Como consecuencia es necesario recurrir a otro tipo de fuentes alternativas de S, capaces de proporcionar azufre más pesado que el de origen bacteriano.

Un posible origen del azufre debe relacionarse con los depósitos evaporíticos marinos de la Fm. Huitrín, que afloran en el área de estudio y que se superponen estratigráficamente a la Fm. La Manga. El valor de  $\delta S^{34}$  de los yesos analizados de la Fm. Huitrín ( $\delta S^{34} = 16,6$  ‰) se aproxima al correspondiente del azufre marino durante el Cretácico (Claypool *et al.*, 1980). Aunque este valor está más cerca del obtenido para los yesos de la Caverna, es necesaria otra fuente adicional de azufre más ligero para explicar los valores obtenidos.

La piritita diseminada en algunos niveles calizos de la Fm. La Manga situados por encima de la Cueva es una fuente posible. Un origen similar es el que se atribuye al azufre de los espeleotemas de yeso de Mammoth Cave en Kentucky (Pohl y White, 1965) y

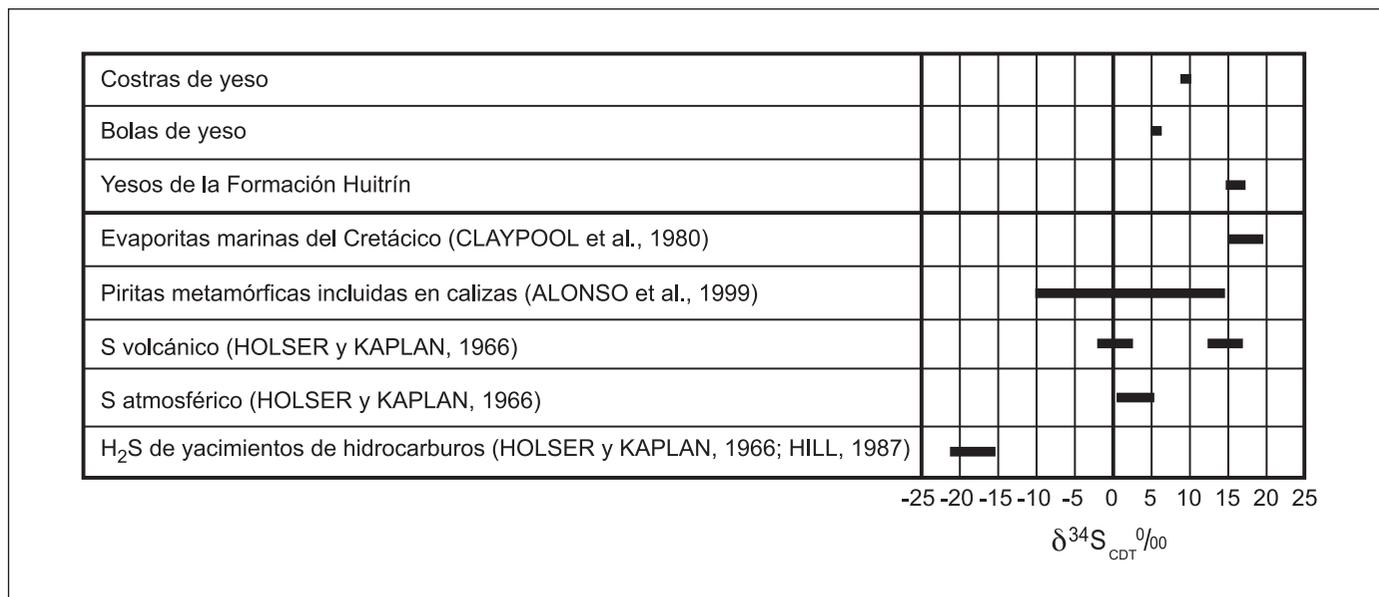


Fig. 6. Comparación de los valores  $\delta^{34}\text{S}$  de los espeleotemas de yeso de la Caverna de Las Brujas, los yesos de la Fm. Huitrín y diferentes ambientes geológicos

Fig. 6. Comparison among  $\delta^{34}\text{S}$  data of gypsum speleothems from Caverna de Las Brujas, Fm. Huitrín gypsum and several geological settings

de Ponoras Cave en Rumanía (Onac *et al.*, 1995). En el caso de la Caverna de Las Brujas no es posible analizar la señal isotópica del azufre de la pirita porque sólo se conservan las formas cúbicas pseudomorizadas por goethita. Sin embargo, se puede especular sobre los valores probables. Los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  de piratas formadas en condiciones semejantes pueden oscilar en un rango amplio entre -10 y 14 ‰ (Fig. 6) (Alonso *et al.*, 1999), pero los valores más pesados proceden de la mezcla del azufre bacteriano, más ligero, con otro más pesado, de origen evaporítico. Si atribuimos a las piratas diseminadas de la Fm. La Manga un origen simple, por reducción bacteriana a partir del agua de mar del Cretácico, puede estimarse el valor de  $\delta^{34}\text{S}$  teórico para dicha pirita, aplicando el coeficiente de fraccionamiento entre el sulfato y el sulfuro (1,025) calculado por Ohmoto y Rye (1979) para un entorno geológico semejante. El resultado es de  $\delta^{34}\text{S} = -7,8 \text{ ‰}$ .

La mezcla de la disolución de estas piratas con la disolución del yeso de la Fm. Huitrín pudo haber precipitado, al menos teóricamente, un yeso con el valor de  $\delta^{34}\text{S}$  de la costra analizada (9,6 ‰). Como se deduce de las texturas del yeso, la precipitación tendría lugar por evaporación y, si se tiene en cuenta que el yeso precipitado por un proceso de evaporación en equilibrio está enriquecido en  $\delta^{34}\text{S}$  en un 1,65 ‰ respecto a la solución (Thode y Monster, 1965; Raab y Spiro, 1991), se puede obtener una solución semejante a partir de la disolución del sulfato de la Fm.

Huitrín (16,6 ‰) con la incorporación de azufre de oxidación de las piratas de la Fm. La Manga, aproximadamente en una tercera parte del sulfato de la solución precipitante.

Otro dato que es necesario analizar está relacionado con los valores isotópicos medios del azufre de las bolas de yeso ( $\delta^{34}\text{S} = 5,6 \text{ ‰}$ ) (tabla 1, Fig. 6). Las evidencias morfoestratigráficas indican que las bolas de yeso son posteriores a las costras de yeso, por lo que es posible que las soluciones formadoras de las primeras (bolas de yeso) deriven de la disolución de las segundas (costras). Sin embargo ambos tipos de depósitos muestran una diferencia mayor de un 4% en el valor de  $\delta^{34}\text{S}$ . Dos mecanismos pueden proponerse para explicar esta diferencia, si bien no es posible, con los datos actuales, determinar la influencia de cada uno de ellos: a) un proceso similar al que origina el primer sulfato, con una mezcla de la disolución del yeso primario con una solución más empobrecida en  $\delta^{34}\text{S}$ , procedente posiblemente del  $\text{SO}_2$  de la actividad volcánica holocena (Fig. 6), evidenciada en el entorno próximo de la cueva por las acumulaciones de cenizas y lapillis en la entrada, y b) dado que la génesis y evolución de las bolas de yeso implican varios ciclos de disolución-precipitación, la misma repetición de estos ciclos con disoluciones y precipitaciones parciales podría acumular la diferencia isotópica observada. La disolución de las costras daría una solución empobrecida en  $\delta^{34}\text{S}$ , a partir de la cual precipitarían las bolas de yeso. Si este proceso

se hubiera repetido y las diferentes disoluciones se hubieran producido en ausencia de equilibrio isotópico, el fraccionamiento de tipo cinético podría haber sido superior al habitualmente considerado para la relación entre el sulfato en la disolución y el sulfato precipitado (Thode y Monster, 1965).

### Significado paleoambiental de los espeleotemas de yeso

La presencia de depósitos evaporíticos en cuevas indica ambientes endokársticos de relativa sequedad (Bull, 1983). En efecto, en cuevas con una humedad relativa del 75-90% los procesos de evaporación activados pueden desencadenar la precipitación de minerales más solubles que los carbonatos (White, 1988). Por tanto, es posible establecer una relación directa entre espeleotemas de yeso y condiciones ambientales áridas. De esta manera, el estadio espeleogenético más antiguo reconocido, representado por las costras de yeso, indica el dominio de condiciones de aridez de torno a los 90.200-64.300 B.P. Esta situación debe corresponderse con el final del estadio isotópico 5 del oxígeno (Shackleton y Opdyke, 1973) de características cálidas a nivel global, que podría traducirse, a escala local, en un incremento de la aridez en áreas sometidas al efecto barrera de la cordillera andina.

Resulta complicado integrar regionalmente esta información debido a la escasa existencia de datos paleoclimáticos en la Cordillera Principal Andina. No obstante, es posible localizar la etapa de aridez considerada en un momento previo a las condiciones más húmedas (Fase Lacustre Minchin, 73.000-30.000 años B.P.) puestas de manifiesto por registros lacustres en diferentes áreas de la Cordillera (Trauth y Strecker, 1999; Bobst et al., 2001; Fornary et al., 2001).

Por otro lado, en épocas holocenas recientes debieron registrarse de nuevo etapas de aridez más acusada, con condiciones similares a las actuales, que permitieron el desarrollo de las bolas de yeso, si bien no se dispone de datos cronológicos precisos. Diferentes pulsaciones cíclicas de humedad/aridez durante el Holoceno a escala regional han sido deducidas mediante registros tanto glaciares (Rabassa y Clapperton, 1990) como lacustres (Bobst et al., 2001; Fornary et al., 2001).

### Agradecimientos

Este trabajo es una contribución del Proyecto 24759 de la Agencia Española de Cooperación Internacional, que ha contado con la colaboración adicional de la

Dirección Municipal de Turismo y Medio Ambiente de Malargüe y de la Dirección General de Recursos Naturales Renovables de la Provincia de Mendoza. Los trabajos en la Caverna de Las Brujas contaron con la ayuda de Miguel Espolcín y Leonardo Fabián Orozco, del Servicio de Guardaparques. Los autores agradecen al Dr. José María Calaforra (Universidad de Almería) la lectura inicial del manuscrito, así como las sugerencias y comentarios realizados durante la revisión por los Drs. Juan José Durán y Federico Ortí.

### Referencias

- Alonso-Azcárate, J., Rodas, M., Botrell, H., Raiswell, R., Velasco, F. y Mas, R. 1999. Pathways and distances of fluid flow during low-grade metamorphism: evidence from pyrite deposits of the Cameros Basin, Spain. *Journal Metamorphic Geology*, 17, 339-348.
- Bermúdez, A., Delpino, D., Frey, F. y Saal, A. 1993. Los basaltos de retroarco extraandinos. *XII Congreso Geológico Argentino*, Mendoza, Relatorio I (13), 161-172.
- Bobst, A.L., Lowenstein, T.K., Jordan, T.E., Godfrey, L.V., Ku, T.L. and Lou, S. 2001. A 106 ka paleoclimate record from drill core of the Salar de Atacama, northern Chile. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 173, 21-42.
- Bull, P. 1983. Chemical sedimentation in caves. En: Goudie, A.S. and Pye, K. (eds.), *Chemical sediments and geomorphology: precipitates and residua in the near-surface environment*. Academic Press, 301-319.
- Calaforra, J.M. 1998. *Karstología de yesos*. Monografías Ciencia y Tecnología, 3. Universidad de Almería-Instituto de Estudios Almerienses, 384 p.
- Calaforra, J.M. y Forti, P. (1990-91). Le palle di gesso e le stalagmiti cave: due nuove forme di concrezionamento gessoso scoperte nelle grotte di Sorbas (Andalusia, Spagna). *Le Grotte d'Italia*, (4) XV, 73-88.
- Claypool, G.E., Holser, W.T., Kaplan, I.R., Sakai, H. and Zak, I. 1980. The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chemical Geology*, 28, 199-260.
- Coleman, M.L. and Moore, M.P. 1978. Direct reduction of sulfates to sulfur dioxide for isotopic analysis. *Analytical Chemistry*, 50, 1594-1595.
- Dessanti, R. 1973. Descripción geológica de la hoja 29b, Bardas Blancas, Mendoza. *Boletín Servicio Nacional de Minería y Geología (Argentina)*, 139, 1-70. Buenos Aires.
- Faure, G. (1986). *Principles of Isotope Geology*, Wiley, 589 p.
- Ford, D. and Williams, P. 1989. *Karst Geomorphology and Hydrology*. Unwin Hyman, 601 p.
- Fornary, M., Risacheri, F. and Feraud, G. 2001. Dating of paleolakes in the central Altiplano of Bolivia. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 172, 269-282.
- Forti, P., Benedetto, C. and Costa, G. 1993. Las Brujas Cave (Malargüe, Argentina): an example of the oil pools control on the speleogenesis. *Theoretical and Applied Karstology*, 6, 87-93.

- Ghargari, L. and Onac, B.P. 1995. The crystallogenesis of gypsum flowers. *Cave and Karst Science*, 22, 119-122.
- Goede, A., Harmon, R.S., Atkinson, T.C. and Rowe, P.J. 1990. Pleistocene climatic change in southern Australia and its effect on speleothem deposition in some Nullarbor caves. *Journal of Quaternary Science*, 5, 29-38.
- Hill, C. and Forti, P. 1997. *Cave minerals of the world*. National Speleological Society USA, Huntsville, 463 p.
- Hill, C.A. 1987. *Geology of Carlsbad Cavern and other caves in the Guadalupe Mountains, New Mexico and Texas*. New Mexico Bureau of Mines y Mineral Resources, Bulletin 117, 150 p.
- Holser, W.T. and Kaplan, I.R. 1966. Isotope geochemistry of sedimentary sulfates. *Chemical Geology*, 1, 93-135.
- Hose, L.D., Palmer, A.N., Palmer, M.V., Northup, D.E., Boston, P.J. y Duchene, H.R. 2000. Microbiology and geochemistry in a hydrogen-sulphide-rich karst environment. *Chemical Geology*, 169, 399-423.
- Mikkan, R.A. 1995. Observations sur le karst de Bardas Blancas-Malargüe (Andes de Mendoza, Argentine). *Karstologia*, 26, 39-46.
- Mikkan, R.A. y Rodriguez, M.A. 1998. La Caverna de Las Brujas (Malargüe-Mendoza): relieve kárstico y fitoecología. *Boletín de Estudios Geográficos*, 94, 5-35. Universidad Nacional de Cuyo.
- Ohmoto, H. and Rye, R.O. 1979. Isotopes of Sulfur and Carbon. En: Barnes, H.L. (ed.). *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, Wiley, 509-567.
- Onac, B.P., Ghargari, L. and Gal, A. 1995. Crystallographical studies on gypsum crystals in Ponoras Cave (Padurea Craiului Mountains, Romania). *Theoretical and Applied Karstology*, 8, 63-67.
- Peña, J.L. y Sancho, C. 2001. Origen y espeleogénesis de la Caverna de Las Brujas. En: Mikkan, R. (ed.). *La Caverna de Las Brujas*, Editorial de la Facultad de Filosofía y Letras-Centro Interdisciplinario de Estudios Regionales. Universidad Nacional de Cuyo (Mendoza), 45-69.
- Pohl, E.R. and White, W.B. 1965. Sulfate minerals: their origin in the central Kentucky karst. *American Mineralogist*, 50, 1461-1465.
- Raab, M. and Spiro, B. 1991. Sulfur isotopic variations during seawater evaporation with fractional crystallization. *Chemical Geology*, 86, 323-333.
- Rabassa, J. and Clapperton, Ch.M. 1990. Quaternary glaciations of the southern Andes. *Quaternary Science Reviews*, 9, 153-174.
- Raviolo, M.M. 2000. *Estudio geológico-paleontológico del área del valle de Las Brujas (Localidad de Bardas Blancas-Departamento de Malargüe-Provincia de Mendoza)*. Tesis de Licenciatura, Universidad Nacional de San Juan, 60 p.
- Schackleton, M.J. and Opdike, N.D. 1973. Oxygen isotope and paleomagnetic stratigraphy of equatorial Pacific core V28-238: oxygen isotope temperature and ice volumes on a 10<sup>5</sup> and 10<sup>6</sup> year scale. *Quaternary Research*, 3, 39-55.
- Siegel, F.R., Mills, J.P. and Pierce, J.W. (1968). Aspectos petrográficos y geoquímicos de espeleotemas de opalo y calcita de la Cueva de Las Bruja, República Argentina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 23, 5-19.
- Thode, H.G. and Monster, J. (1965). Sulfur-isotope geochemistry of petroleum, evaporites, and ancient seas. *American Association Petroleum Geologists*, Memoire 4, 367-377 (reprinted En: Kirland, D.W. and Evans, R. (eds.). *Marine Evaporites: Origin, Diagenesis, and Geochemistry* Dowden, Hutchinson and Ross, 363-373).
- Trauth, M.H. and Strecker, M.R. 1999. Formation of landslide-dammed lakes during wet period between 40,000-25,000 yr B.P. in northwestern Argentina. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 153, 277-287.
- White, W.B. 1988. *Geomorphology and Hydrology of karst terrains*. Oxford University Press, 464 p.

Recibido: Septiembre 2002

Aceptado: Diciembre 2002