



Composición isotópica ($\delta^{18}\text{O}$ y δD) de espeleotemas silíceos en las cuevas volcánicas de Algar do Carvão y Branca Opala (Isla Terceira, Azores, Portugal)

Isotopic composition ($\delta^{18}\text{O}$ y δD) of silica speleothems of the Algar do Carvão and Branca Opala volcanic caves (Terceira Island, Azores, Portugal)

R. Daza¹, M.A. Bustillo¹, C. Recio², M.R. Carvalho³, J.C. Nunes⁴

¹ Departamento de Geología. Museo Nacional de Ciencias Naturales-CSIC, C/ José Gutiérrez Abascal 2, 28006 Madrid.
Email: raquel.daza@mncn.csic.es

² Laboratorio de Isótopos Estables. Facultad de Ciencias. Plaza de la Merced s/n., 37008 Salamanca

³ Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências, Departamento de Geologia, CeGUL, Ed. C6, Campo Grande, 1749-016, Lisboa, Portugal

⁴ Departamento de Geociências, Universidade dos Açores, Azores, 9501-801, Ponta Delgada

RESUMEN

Las cuevas de Algar do Carvão (una sima volcánica de génesis compleja) y Branca Opala (un tubo volcánico) se diferencian de otras cuevas de la isla de Terceira por tener espeleotemas formados sólo por ópalo. Esta composición, y el hecho de ser cuevas volcánicas, hacen pensar que el origen de la sílice pueda estar ligado a la actividad hidrotermal. El objetivo de este estudio es determinar la composición isotópica en $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$, y en $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$ de los espeleotemas de sílice, para determinar su impronta geoquímica y las condiciones de formación.

Las muestras estudiadas de la sima de Algar do Carvão son estalactitas y revestimientos de paredes, que se han formado en ambiente subaéreo, mientras que, las estudiadas en el tubo volcánico de Branca Opala, han sido definidas como estromatolitos silíceos subacuáticos.

Los datos de δD de los espeleotemas de ambas cuevas son relativamente parecidos ($-102,0 \pm 10,5\%$ en Branca Opala y $-103,7 \pm 11,1\%$ en Algar do Carvão) y se puede asumir que los fluidos involucrados en su formación puedan ser similares. Por otra parte, los datos del $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ revelan que los espeleotemas de Algar do Carvão presentan valores relativamente más altos ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} 39,4 \pm 0,3\%$) que los estromatolitos opalinos de Branca Opala ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} 35,2 \pm 0,8\%$). La diagénesis que sufre el ópalo A puede explicar, en parte, las diferencias observadas, pero, otros factores genéticos también están influyendo, como pueda ser el hecho de que las estalactitas de Algar do Carvão se formaran en condiciones subaéreas, con la influencia de la evaporación, mientras que los espeleotemas de Branca Opala fueran subacuáticos, o bien, que las aguas de precipitación de los espeleotemas de Branca Opala fueran hasta $10,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ más calientes que las de Algar do Carvão.

Palabras Clave: espeleotemas; ópalo-A; isótopos; tubo de lava

Recibido el 19 de marzo de 2014; Aceptado el 6 de junio de 2014; Publicado el 10 de septiembre de 2014

Citation / Cómo citar este artículo: R. Daza, et al. (2014). Composición isotópica ($\delta^{18}\text{O}$ y δD) de espeleotemas silíceos en las cuevas volcánicas de Algar do Carvão y Branca Opala (Isla Terceira, Azores, Portugal). Estudios Geológicos, 70(2): e010. doi: <http://dx.doi.org/10.3989/egeol.41717.315>.

Copyright: © 2014 CSIC. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-Non Commercial (by-nc) Spain 3.0 License.

ABSTRACT

The volcanic caves of Algar do Carvão (a pit with a complex genesis) and of Branca Opala (a lava-tube cave), differ from other caves on the island of Terceira by having speleothems composed only by opal. This kind of speleothems, in volcanic caves, suggests that the silica origin can be related to hydrothermal activity. The objective of this study is to determine the speleothem isotopic composition in $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ and $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$ to determine their geochemical signature and conditions of formation.

The studied samples from Algar do Carvão pit are stalactites and flowstones/*gours* that have been formed in subaerial conditions, while those from the Branca Opala lava tube have been defined as underwater silica stromatolites.

δD data of speleothems from both caves are relatively similar ($-102.0 \pm 10.5\text{‰}$ in Branca Opala and $-103.7 \pm 11.1\text{‰}$ in Algar do Carvão) and it can be assumed that the fluids involved in the silica deposition may be similar. Moreover the $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ data show that the Algar do Carvão speleothems have higher values ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} 39,4 \pm 0,3\text{‰}$), relatively to the Branca Opala stromatolites ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} 35,2 \pm 0,8\text{‰}$). The diagenesis that affected the opal A may explain, in part, the observed differences. However, other genetic factors are also influencing such as the fact that Algar do Carvão stalactites are formed in sub aerial conditions, under the influence of evaporation processes, while Branca Opala speleothems were formed in underwater conditions. However, it is also possible, that the water that originated the Branca Opala speleothems was $10,7\text{ °C}$ warmer than the water that formed the Algar do Carvão stalactites.

Keywords: speleothems; opal-A; isotopes; lava tube

Introducción

Los espeleotemas de sílice aunque son poco abundantes y de escaso espesor, se han observado en cuevas de todo el mundo (ver referencias en Hill & Forti, 1997). Aparecen principalmente, en cuevas constituidas por rocas silíceas, tales como, rocas volcánicas (Webb & Finlayson, 1987; Forti, 2005; Bustillo *et al.* 2010; Daza *et al.* 2012; Miller *et al.* 2014), granitos (Webb & Finlayson, 1987; Willems *et al.* 2002; Vidal & Vaqueiro, 2007; Cioccale *et al.* 2008; Vidal *et al.* 2010), cuarcitas y areniscas (Wray, 1999, 2011; Aubrecht *et al.* 2008, 2012). Casi todos los espeleotemas de sílice se forman en ambientes templados y húmedos, donde se favorece la alteración de los silicatos de las rocas, y se producen las soluciones ricas en sílice que acaban formando pequeños y delgados espeleotemas, en forma de recubrimientos botroidales, estalactitas, estalagmitas o *flowstones* (Hill & Forti, 1997; Forti, 2005).

En las islas Azores, estalactitas, estalagmitas, *flowstones* y vermiculaciones silíceas se pueden observar en tubos de lava y en simas formadas a partir de chimeneas volcánicas (Forti 2001, 2005). Los espeleotemas de sílice de algunas de las cuevas encontradas en Terceira (Algar do Carvão y Branca Opala) se diferencian, en general, de los referidos en la bibliografía, por presentar un gran volumen y espesor. Su emplazamiento, en una isla con vulcanismo activo reciente (França *et al.* 2003), plantea la hipótesis de una posible influencia hidrotermal (Daza & Bustillo, 2014) en la formación de estos

espeleotemas. El objetivo de este estudio es conocer la composición isotópica en $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ y $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$ de los espeleotemas silíceos de las cuevas de Branca Opala y Algar do Carvão, para determinar su impronta geoquímica y las condiciones de formación.

En la sima de Algar do Carvão, constituida a partir de una chimenea volcánica antigua (Borges *et al.* 1992), se observan estalactitas, estalagmitas y *flowstones* silíceos de gran magnitud (Forti, 2005), que se forman, principalmente, por un goteo casi continuo de aguas de infiltración que pasan a través de fracturas. La cueva de Branca Opala, en cambio, se localiza en una colada lávica basáltica, y no presenta el mismo tipo de espeleotemas. En un estudio inicial, realizado en la entrada de la cueva de Branca Opala, se definieron espeleotemas de morfologías botroidales, que fueron interpretados como estromatolitos opalinos bacterianos (Bustillo *et al.* 2010) debido a su estructura interna, de microlaminaciones compactas y porosas, y a las formas filamentosas que los constituían. Estudios posteriores, realizados dentro de la cueva, han clasificado por tipos los espeleotemas silíceos, determinando que los más abundantes son estromatolitos opalinos (Daza *et al.* 2012; Daza & Bustillo, 2014).

Situación geológica y características de las cuevas

La Isla de Terceira forma parte del archipiélago de las islas Azores, situado en el norte del Océano Atlántico, a unos 1600 km de Europa. Está formado por nueve islas de origen volcánico, separadas en

tres grupos principales: al oeste, las islas de Flores y Corvo; en el grupo central, las islas de Graciosa, Terceira, São Jorge, Pico y Faial; y al este, las islas de São Miguel y Santa María. El archipiélago se extiende por más de 600 km a lo largo de la Falla Azores-Gibraltar (Fig. 1A). Las islas se crearon a partir de la acumulación de productos volcánicos (inicialmente coladas lávicas) en el fondo oceánico, debido a la conjunción de tres placas tectónicas (França *et al.* 2003): la placa Americana al NW, la placa Euroasiática al NE y la placa africana al Sur (Fig. 1A).

La isla de Terceira está compuesta por cuatro sistemas volcánicos poligenéticos principales (Volcanes de Santa Bárbara, Pico Alto, Serra do Cume-Cinco Picos y Guilherme Moniz) y una Zona Basáltica Fisural (ZBF) (França *et al.* 2003; Nunes 2000, 2004) (Fig. 1B). Estos sistemas se desarrollaron a lo largo de una prominente fisura orientada NW-SE,

que atraviesa la Isla de Terceira, y es parte de la expresión del *Rift* de Terceira (Self & Gunn, 1976), estructura considerada por Vogt & Jung (2004) como el borde de placas segundo, en un centro expansivo hiper lento. Las rocas volcánicas de Terceira comprenden edades del Pleistoceno tardío y el Holoceno (Calvert *et al.* 2006).

El tubo de lava de Branca Opala se sitúa al NW de la isla de Terceira, cerca de Biscoitos, y en la Zona Basáltica Fisural (Fig. 1B). Está asociado a los flujos basálticos del episodio eruptivo del Sistema de Cavernícola Malha - Balcões - Chamusca, emitidos por el cono de escorias de Galiarte, y de edad inferior a 6600 y B.P (Nunes *et al.* 2014). Estos flujos se superponen a las formaciones volcánicas del sistema de Pico Alto. El complejo volcánico Pico Alto cuenta con un sistema geotérmico de alta entalpía en profundidad, según datos obtenidos en sondeos de hasta 1900 m de profundidad. Las temperaturas medidas revelaron una zona de convección, alcanzando temperaturas de 312 °C (Carvalho *et al.*, 2013). El sistema geotérmico se manifiesta en superficie a través de un campo fumarólico en la cima de Pico Alto, conocido como Furnas do Enxofre, y que está asociado a una fractura de dirección ENE-WSW. La fase gaseosa de las fumarolas se compone principalmente de CO₂ (>88%), seguido de H₂S, H₂, CH₄, N₂ y NH₃ (Ferreira, 1994). La dirección principal del flujo de salida del sistema geotérmico es hacia el N, siendo además conocido un manantial termal a nivel del mar, con características químicas que revelan un proceso de calentamiento por vapor y emisiones de CO₂ a través de los suelos.

El tubo de lava de Branca Opala, cercano a un pequeño riachuelo (Ribeira de Biscoitos), tiene una extensión de 99 m, una altura de 0,7–5 m, y una anchura de 1,6–10; está ligeramente inclinado hacia el norte. Se compone de dos entradas en los extremos del tubo: entrada sur, de 5 m de altura y 10 m de anchura, y entrada norte, de <1 m de altura y 2 m de anchura, existiendo una ventana en el techo, que conecta con el exterior, a pocos metros de la entrada sur.

La cueva turística de Algar do Carvão, está situada en la zona central de la Isla de Terceira, a unos 640 m sobre el nivel del mar, en la Zona Basáltica Fisural y cerca de la caldera de Guilherme Moniz (Nunes, 2000) (Fig. 1B). Se trata de una sima compuesta por

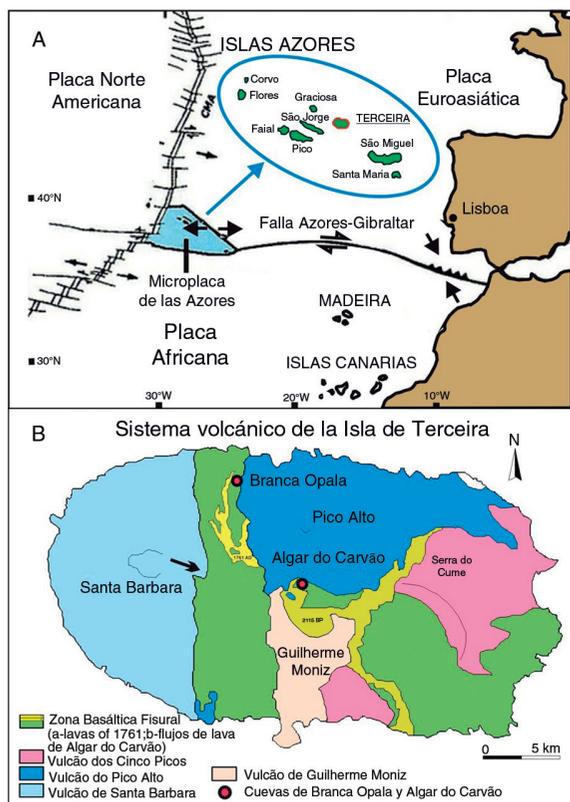


Figura 1.—(A) Localización de las Islas Azores en el marco tectónico. (B) Mapa geológico de la Isla de Terceira (Nunes, 2000). Localización de la cima de Algar do Carvão y el tubo de lava de Branca Opala.

dos partes. La parte más antigua está relacionada con una actividad volcánica de naturaleza silíceo, y está formada por lavas traquíticas (SiO_2 -66%) con una edad de cerca de 3.200 años. La parte más reciente, corresponde a una chimenea de un cono volcánico basáltico que estuvo activo aproximadamente hace unos 2.000 años (Forjaz *et al.* 2004; Nunes *et al.* 2004), y que se denomina el cono de escorias Algar do Carvão. Este cono produjo una extensa colada lávica, que inundó la caldera de Guilherme Moniz, y se movió hasta la costa sur, y hacia el NE. La apertura de la chimenea corresponde a la boca de la sima, presenta unas dimensiones de 17×27 m, y prosigue con un conducto vertical de 45 m de desnivel; a continuación, se desarrolla una rampa, formada por derrubios (depósito de gravedad), y finalmente se encuentra otro desnivel en vertical. En total, hay una caída en vertical de 80 m que desemboca en un lago, que en los meses de lluvia puede alcanzar 15–20 m de profundidad, y en los meses de verano, quedarse seco (Carvalho *et al.* 2004). La extensión total horizontal de la cueva es de unos 90 m, incluyendo dos salas abovedadas localizadas por encima del lago.

Metodología

Los espeleotemas de sílice muestreados son estromatolitos opalinos del tubo de lava de Branca Opala y estalactitas y *flowstones* de la Cueva turística de Algar do Carvão.

El estudio mineralógico se llevó a cabo con Difracción de Rayos X (DRX), mediante diagramas de polvo total, utilizando un Equipo PHILIPS modelo PW1710, equipado con monocromador de grafito. El estudio petrológico fue realizado por microscopía óptica y electrónica de barrido (SEM). En SEM, se trabajó sobre fragmentos de muestras metalizadas con oro, con un equipo QUANTA 2000, de la casa FEI, realizándose a la vez análisis químicos puntuales por energía dispersiva (EDS), con un equipo OXFORD Inca.

La determinación de las relaciones isotópicas de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ y D/H fue realizada en el Laboratorio de Isótopos estables de la Universidad de Salamanca mediante espectrometría de masas de fuente gaseosa en modo “dual inlet”, utilizando un espectrómetro SIRA-II. Se tomaron muestras puntuales

con un microtaladro equipado con brocas de diamante, siguiendo pautas que iban desde el exterior al interior de las estalactitas, y estromatolitos. Las muestras obtenidas fueron atacadas con HCl (para eliminar posibles carbonatos), y a continuación con H_2SiF_6 (para eliminar arcillas, feldespatos, etc., si los hubiera) durante tres días a temperatura ambiente.

Sobre la muestra así obtenida, se extrajo el H_2 para conseguir la relación isotópica D/H, por deshidratación y reducción de OH^- y H_2O con U empobrecido, en una línea de vacío. La obtención de O_2 , para la determinación de la relación isotópica $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, se llevó a cabo mediante Fluorinación Láser. Los datos isotópicos del oxígeno corresponden exclusivamente al O del silicato, ya que se utilizaron las muestras que habían sido previamente deshidratadas durante el proceso de extracción del H_2 para los análisis D/H.

Resultados

Características generales

Los espeleotemas de sílice considerados en la sima de Algar do Carvão (Fig. 2A) son : a) estalactitas (Fig. 2B y C), de hasta 1m de longitud y 40–50 cm de diámetro, b) estalactitas en forma de campanas y/o cortinas (Fig. 2D), de más 1m de longitud y más de 50 cm de diámetro, y c) finos revestimientos de paredes con gours, también conocidos como *flowstones* (Fig. 2E y F). Estos espeleotemas están formados por una intercalación de láminas de 1–3 mm de espesor, de distintas tonalidades de blancos y diferentes grados de transparencia (algunas son opacas y otras translúcidas).

Los espeleotemas de sílice del tubo de lava de Branca Opala (Fig. 3A) son estromatolitos opalinos. Presentan morfologías botroidales, y coloraciones ocre y marrones (Fig. 3B), con alturas de 1 a 12 cm, y con diámetros de domo de 3 a 15 cm. En sección presentan tres zonas: dos de ellas laminadas (en la base y parte superior de los estromatolitos), y una arborescente intermedia (Fig. 3C). Los estromatolitos se encuentran siempre por debajo de una línea horizontal marcada en las paredes a lo largo de toda la cueva, y que corresponde a un nivel fósil de agua estable (Daza *et al.*, 2014) (Fig. 3D) (lago que inundaba parcialmente la cueva). Esto indica que los

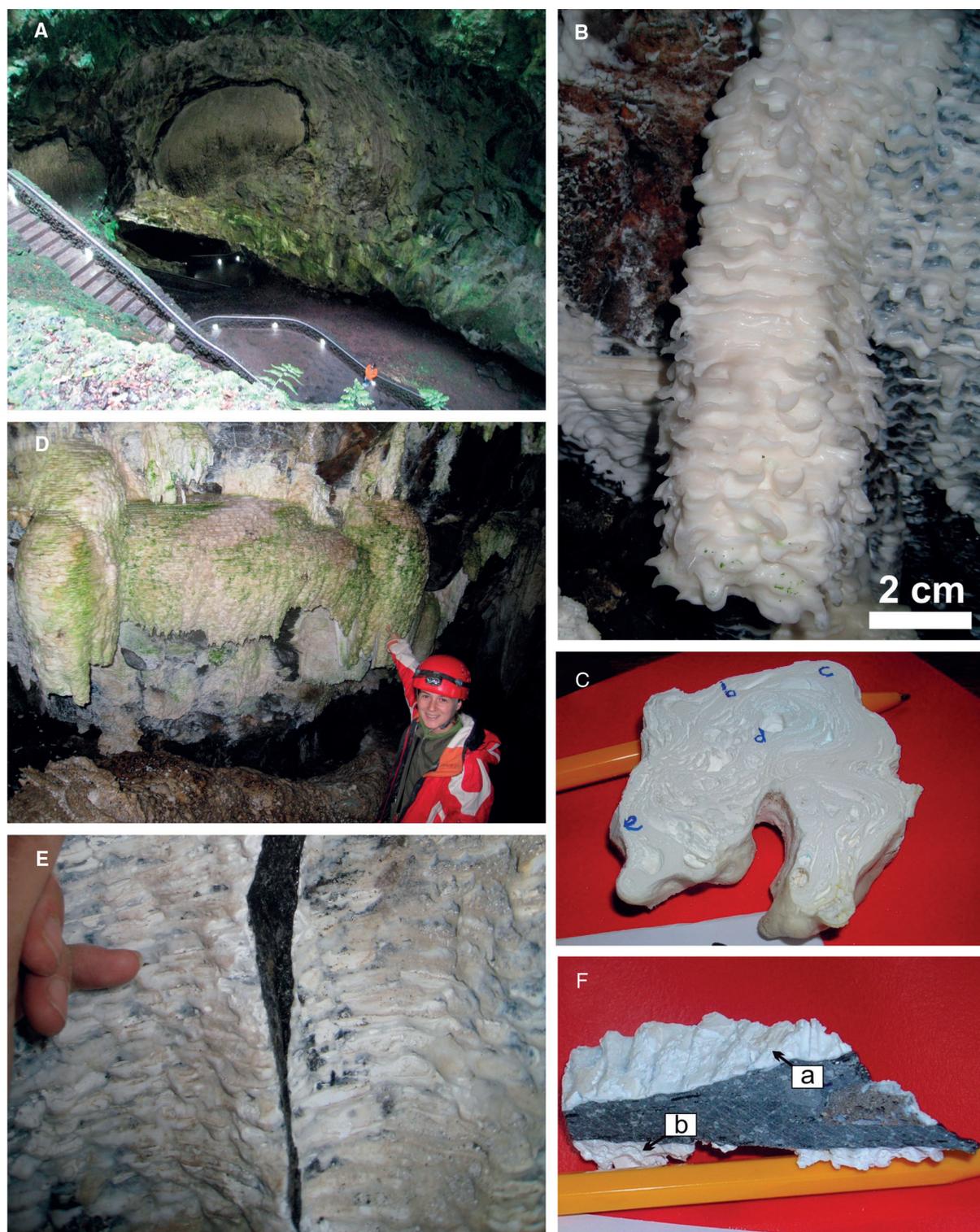


Figura 2.—Sima de Algar do Carvão y sus espeleotemas de sílice. (A) Visión general de la entrada a Algar do Carvão. (B) Estalactitas. (C) Sección transversal de una estalactita con los puntos de muestreo. (D) Estalactitas en forma de campanas y/o cortinas. (E) Revestimientos de paredes con gour (*flowstones*). (F) Detalle de un revestimiento con los puntos de muestreo.

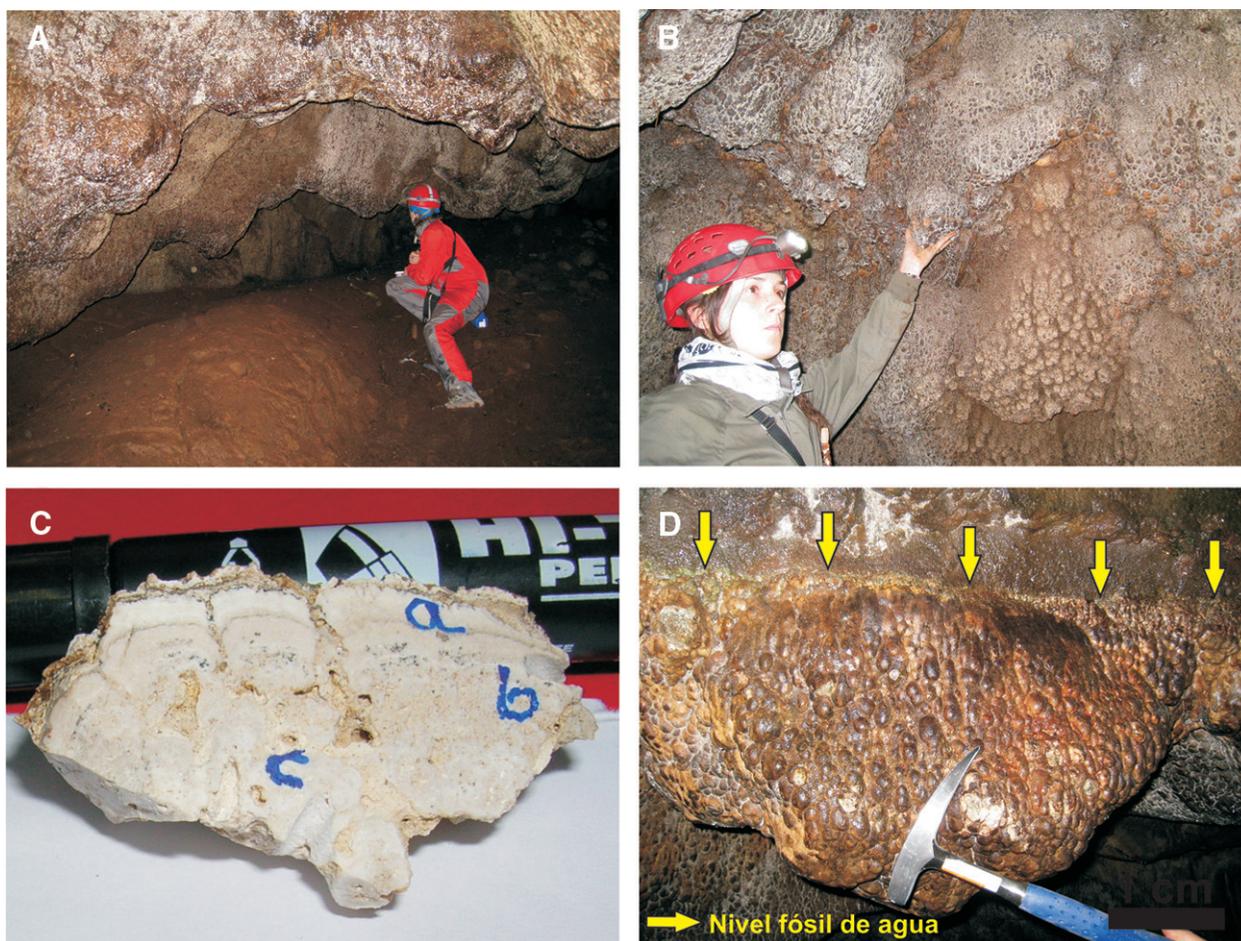


Figura 3.—Tubo de lava de Branca Opala y sus espeleotemas de sílice. (A) Visión general del tubo de lava. (B) Morfologías botroidales, y coloraciones ocre y marrones, de los estromatolitos opalinos. (C) Sección trasversal de un estromatolito con los puntos de muestreo. (D) Línea horizontal marcada en las paredes, y que corresponde a un nivel fósil de agua estable. Por debajo, se encuentran los estromatolitos opalinos.

estromatolitos se formaron en condiciones subacuáticas. Actualmente no están creciendo, debido a que el tubo de lava no está inundado, y se encuentran en condiciones aéreas gran parte del año.

Difracción de Rayos X (DRX)

Los análisis de los espeleotemas de ambas cuevas, revelan que están constituidos por la misma fase mineral, el ópalo-A ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Esta fase, se caracteriza por presentar una banda prominente entre $15\text{--}30^\circ 2\theta$, con un máximo centrado alrededor de $22^\circ 2\theta$ ($\sim 4 \text{ \AA}$) (Jones & Segnit, 1971), y una anchura total a mitad de la altura (FWHM) entre 6 y $8^\circ 2\theta$ (Fig. 4), que determina un ópalo A desordenado

(Herdianita *et al.* 2000). Dentro de esta banda no se definen otros picos, por lo que no existe ni ópalo-C, ni ópalo-CT, ni cuarzo.

Los estromatolitos de Branca Opala están compuestos por ópalo-A (80–100%), y por feldspatos y piroxenos, en proporciones accesorias, que provienen de los sedimentos volcanoclásticos finos que se encuentran incluidos en ellos. El ópalo-A de la zona microlaminada inferior es más ordenado (media de los valores de FWHM alrededor de $7.84^\circ 2\theta$), que el de la zona microlaminada superior (media de los valores de FWHM alrededor de $8.00^\circ 2\theta$).

Las estalactitas y recubrimientos de Algar do Carvão están formados ópalo-A (95–100%), pudiendo incluir $<5\%$ de minerales accesorios como

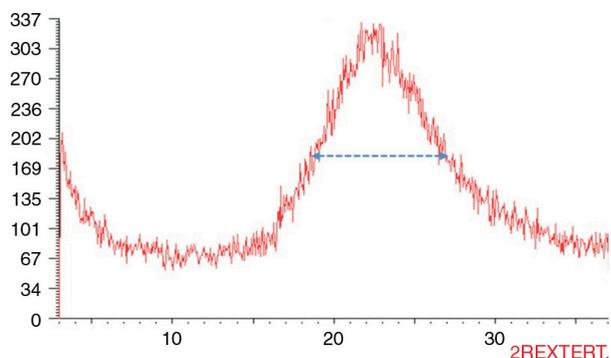


Figura 4.—Difractograma de Rayos X donde se observa la estructura de ópalo-A, caracterizada por una banda prominente entre 15–30 °2θ, con un máximo centrado alrededor de 22 °2θ (~4 Å) y una anchura total a mitad de la altura (FWHM) entre 6,8 y 8 °2θ.

feldespatos, piroxenos y micas. Los valores de la anchura a mitad de la altura (FWHM) del ópalo A, varían entre 6 y 7 °2θ, y tienen una media de 6,77 °2θ. Como consecuencia, se podría decir que el valor medio indica algo más de ordenación que en Branca Opala.

Petrología

El estudio petrográfico, realizado en las estalactitas y recubrimientos de la sima de Algar do Carvão, revela una estructura interna definida por finas laminaciones milimétricas y submilimétricas (50–700 μm), alternándose los colores blancos con los pardos. Presentan una disposición plano-paralela (Fig. 5A) excepto cuando se constituyen gours, en los que las laminaciones se ondulan. Las observaciones de SEM indican que están formados por microesferas de ópalo-A (0.3–0.5 μm de diámetro) que se disponen en microlaminaciones, con aspecto liso o grumoso, de unos 5–10 μm de espesor (Fig. 5B). Ocasionalmente se observan huellas de filamentos bacterianos.

El estudio petrográfico realizado en los estromatolitos opalinos de Branca Opala muestra una estructura interna definida por tres zonas, sin erosión entre ellas: la zona microlaminada inferior, una zona intermedia con morfologías arborescentes y esferoidales, y una zona microlaminada superior (Fig. 5C). En el estudio de SEM, se observa que el ópalo-A está formado por microesferas de 0.3–0.5 μm de diámetro, que revisten filamentos bacterianos (Fig. 5D), y a

su vez, cementan cualquier tipo de porosidad, formando masas grumosas.

Características isotópicas

Los datos obtenidos de $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}\text{‰}$, $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}\text{‰}$ y $\text{H}_2\text{O}\%$ de los espeleotemas silíceos se recogen en la Tabla 1. Los valores de $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}\text{‰}$ son muy similares en ambas cuevas; las muestras de Branca Opala presentan valores medios de $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$ de $-102,0 \pm 10,5\text{‰}$, y las estalactitas y recubrimientos de Algar do Carvão de $-103,7 \pm 11,1\text{‰}$. Los % de agua, determinados como parte del procedimiento analítico descrito anteriormente, indican que los espeleotemas de Branca Opala tienen 1% más de agua que los espeleotemas de Algar do Carvão (tabla 1).

Los valores isotópicos del $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ revelan que las muestras tomadas en los espeleotemas de Algar do Carvão presentan valores medios más altos ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} 39,4 \pm 0,3\text{‰}$) que las muestras de los estromatolitos opalinos de Branca Opala ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} 35,2 \pm 0,8\text{‰}$).

Discusión

La interpretación de los datos isotópicos de los espeleotemas de ópalo es compleja debido a su inestabilidad composicional. Las rocas opalinas sufren rápidamente procesos de diagénesis denominados envejecimiento (Williams & Crerar, 1985) porque el tiempo es un factor determinante. Durante el envejecimiento las partículas nanométricas (o inferiores) del ópalo van creciendo y perdiendo agua vía disolución, reprecipitación y recristalización, pudiendo ser afectada la señal isotópica.

En las muestras estudiadas, el H_2 analizado proviene de moléculas de agua incluidas en la estructura del ópalo-A, y del H de los grupos hidroxilo (OH^-) (Knauth & Epstein, 1976), pero también, podría provenir de los H incluidos en enlaces C-H-O, que a lo mejor existen en el ópalo precipitado por la influencia de las bacterias. Esto explicaría la mayor proporción de agua (alrededor de 1% más) obtenida en los espeleotemas de Branca Opala en relación a los de Algar do Carvão. Aunque existieron bacterias en ambos espeleotemas, en Branca Opala, al ser estromatolitos la proporción de ellas es mucho mayor. Sin embargo, se descarta tal hipótesis porque la diferencia de δD

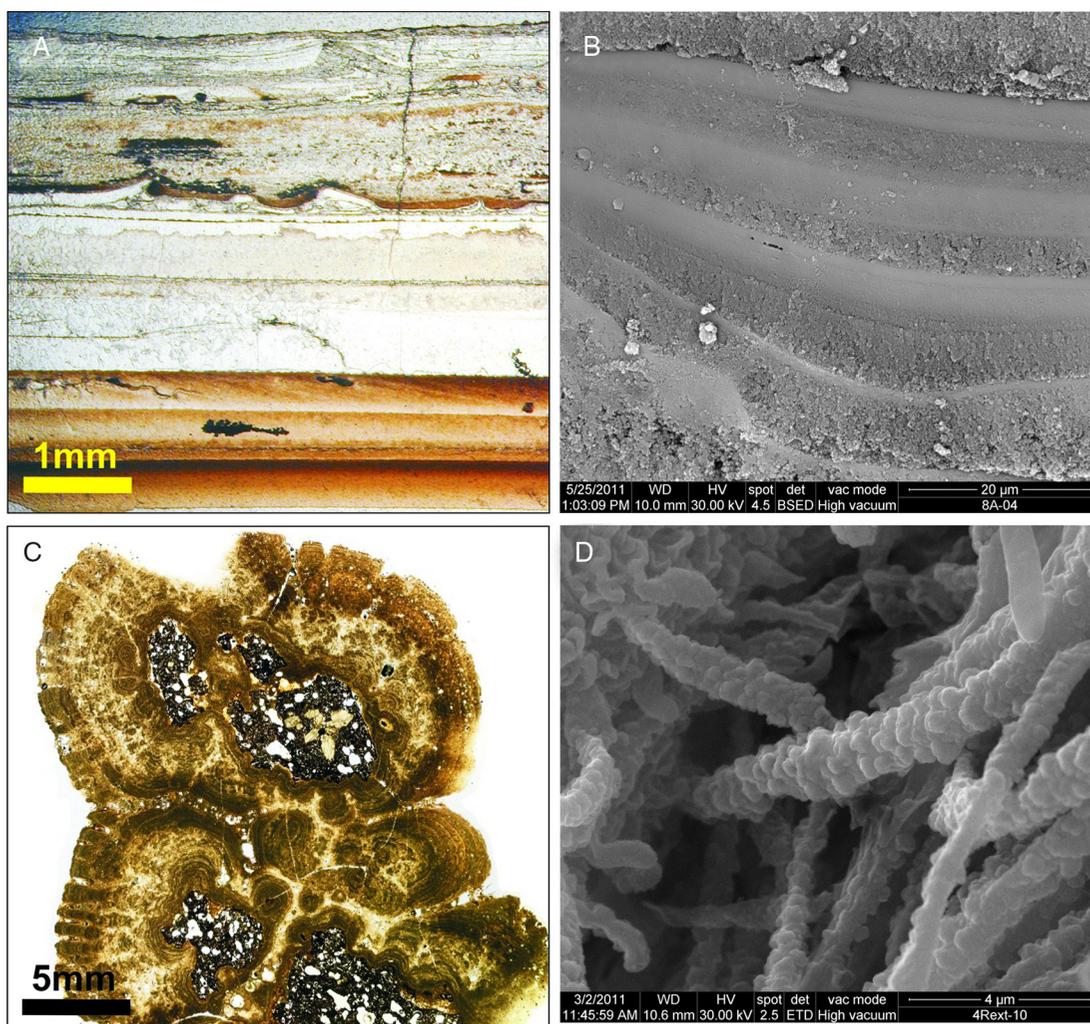


Figura 5.—Características petrológicas de los espeleotemas silíceos. (A) Lámina delgada de una estalactita opalina de Algar do Carvão, formada por finas laminaciones (50–700 μm) plano-paralelas, de colores blancos y pardos. (B) Imagen en SEM de una zona de la estalactita anterior, donde se observan microlaminaciones (5–10 μm) con aspecto liso o grueso. (C) Lamina delgada que muestra las características de los estromatolitos opalinos de Branca Opala, creciendo sobre el basalto. Zonas microlaminadas están separadas por una zona intermedia porosa, y en ocasiones, arborescente. (D) Imagen en SEM de filamentos bacterianos recrecidos y mineralizados por microesferas de ópalo-A, que construyen los estromatolitos.

entre las distintas muestras es relativamente pequeña, y además, no hay correlación entre el % de H_2O “calculado” y el valor isotópico. Por otra parte, si una fracción del H proviniese de la materia orgánica, el H enlazado en forma orgánica (reducida) tendería a concentrar el isótopo ligero, y dada la diferencia de masas entre H y D (100%), la magnitud del fraccionamiento debiera ser muy elevada.

Dentro de la estructura de los estromatolitos se ha observado que el $\text{H}_2\text{O}\%$ obtenido es siempre mayor en la parte exterior que en la interior. Mediante DRX se observa que el ópalo-A, que constituye las partes

interiores de los estromatolitos, presenta una mayor ordenación estructural, que él que constituye las más exteriores, siendo este hecho indicativo de la primera transformación diagenética. De esta forma, se puede deducir que el ópalo-A inicialmente precipitado va ganando ordenación, y perdiendo el agua ligada a la estructura inicial. Por otra parte, el envejecimiento puede también modificar la señal isotópica del $\delta^{18}\text{O}$. Moschen *et al.* (2006) consideran que existe un enriquecimiento en ^{18}O , asociado al decrecimiento de los grupos Si-OH y formación de enlaces Si-O-Si que se produce durante el envejecimiento del ópalo.

Tabla 1.—Composiciones isotópicas ($\delta^{18}\text{O}$ y δD) de las muestras estudiadas

Muestra	Parte analizada	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$	$\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$, ‰	% H_2O
AC-2 a	Estalactita superficie	39.7	-88.1	2.4
AC-2 b	Estalactita superficie	39.1	-110.0	2.5
AC-2 c	Estalactita superficie	39.0	-117.9	2.5
AC-2 d	Estalactita superficie	39.7	-101.2	2.3
AC-2 e	Estalactita superficie	39.3	-101.5	2.5
AG-6 a	Recubrimiento	37.0	-121.4	2.7
AG-6 b	Recubrimiento	37.1	-122.0	2.3
OB-1	Estromatolito total	35.5	-107.8	2.8
OB-1 a	Estromatolito exterior	33.3	-97.7	3.4
OB-1 b	Estromatolito intermedio	35.8	-104.8	3.4
OB-1 c	Estromatolito interior	36.3	-92.8	2.9
OB-1D a	Estrom. costra exterior	34.9	-98.5	3.9
OB-1D b	Estrom. costra intermedio	36.1	-107.5	3.5
OB-1D c	Estromatolito interior	34.9	-110.0	3.5
OB-2 a	Estromatolito exterior	34.5	-105.4	4.0
OB-2 b	Estromatolito intermedio	34.8	-114.6	3.4
OB-2 c	Estromatolito interior	35.5	-109.7	2.6
OB-3 a	Estromatolito exterior	35.7	-100.6	4.2
OB-3 b	Estromatolito intermedio	34.7	-87.1	3.2
OB-3 c	Estromatolito interior	36.1	-77.8	3.2
OB-4	Estromatolito total	35.1	-114.3	3.3

En este sentido, los valores de $\delta^{18}\text{O}$ obtenidos, que tienden a ser más elevados en el interior de los estromatolitos, pueden ser explicados por este mismo proceso de envejecimiento.

De acuerdo con este planteamiento, las estalactitas de la cueva de Algar do Carvão podrían tener menos agua por estar constituidas por ópalo-A ligeramente más ordenado, y este ordenamiento podría influir en los valores isotópicos más pesados.

La diagenesis que sufre el ópalo-A puede explicar, en parte, los cambios observados pero, otros factores genéticos también están influyendo. Si se observa la similitud entre los datos de δD de los espeleotemas de ambas cuevas ($-102,0 \pm 10,5\%$, y $-103,7 \pm 11,1\%$) se puede asumir que el fluido involucrado en su formación es parecido. En la Figura 6, donde se relacionan los valores de $\delta^{18}\text{O}$ (abscisas) y δD (ordenadas), se advierte que las muestras estudiadas forman una nube de puntos sin ninguna tendencia de regresión aparente, ya que los valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ varían muy poco respecto a los de $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$, que varían mucho. Si acaso, la tendencia de los datos obtenidos, sería positiva.

Al comparar los datos de los espeleotemas con la recta de los sílex formados en ambiente marino (Knauth & Epstein, 1976) (Fig. 6), que tiene una tendencia claramente negativa, se puede decir que los datos obtenidos no se corresponden con aguas marinas.

Knauth & Epstein (1976) mostraron que el agua extraída de los sílex está un 80% empobrecida en deuterio, en relación al agua en equilibrio con la cual se formaron. Considerando este aspecto, el carácter meteórico del fluido involucrado en la formación de los espeleotemas, queda a su vez apoyado, por los valores δD de estos espeleotemas, ya que son en torno a un 80% más bajos, que los correspondientes a las aguas meteóricas actuales de las Azores (Fig. 6). Si se aplican las ecuaciones de Clayton *et al.* (1972) y Knauth & Epstein (1976), para la obtención de las temperaturas a partir de los valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$, se deduce que las temperaturas medias de los espeleotemas de Branca Opala son $10,7\text{ }^\circ\text{C}$ mayores que las de Algar do Carvão. Como consecuencia se puede inferir que la formación de los estromatolitos de Branca Opala pudo ocurrir en aguas más calientes que las de

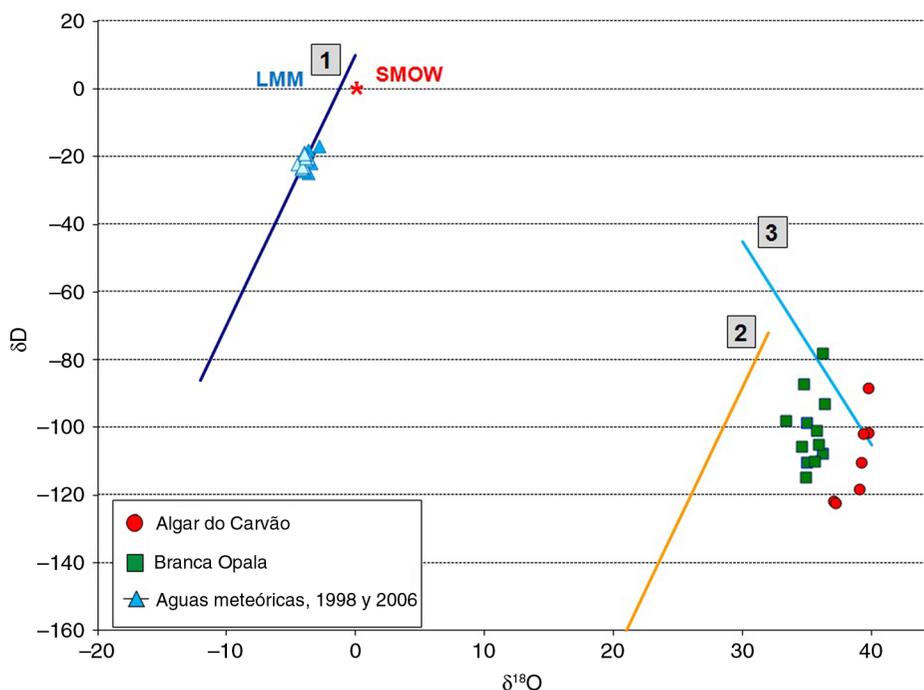


Figura 6.—Diagrama binario que representa los valores de $\delta^{18}\text{O}$ (abscisas) y δD (ordenadas) de los espeleotemas estudiados. Como referencia, en este gráfico, también se ha expresado: 1) la línea de la composición isotópica mundial de las aguas meteóricas (LMM), y los datos isotópicos de las aguas meteóricas de diferentes estaciones de las islas Azores, que se alinean acorde con la LMM, 2) la línea teórica correspondiente a los datos de la composición isotópica de sílex continentales post-Jurásicos (Knauth & Epstein, 1976), y 3) la línea basada en las composiciones isotópicas de sílex formados en ambiente marino, y a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, según la compilación de Knauth & Epstein (1976).

las estalactitas de Algar do Carvão, que se están generando actualmente con temperaturas ambientales.

El proceso de ebullición que sucede en la parte superior de los sistemas geotérmicos genera gases ácidos (CO_2 y H_2S) que se incorporan al vapor resultante; este, puede penetrar en la superficie como actividad fumarólica, o bien, condensarse en las aguas subterráneas poco profundas, originando aguas ácidas. Las aguas ácidas disolverían los minerales de los suelos y/o rocas volcánicas, provocando un fuerte enriquecimiento en sílice en las aguas superficiales, y a su vez, la formación de espeleotemas silíceos en las cuevas estudiadas.

Si aceptamos esta hipótesis, los espeleotemas de Branca Opala deberían haberse formado en un momento en que el vapor hidrotermal llegó más fácilmente a la superficie, generando además de la acidificación de las aguas subterráneas superficiales, un cierto calentamiento de ellas. Actualmente, el ascenso del vapor podría haber quedado bloqueado por el sellado de grietas, o el sellado del suelo por coladas más recientes.

Otra interpretación plausible de la diferencia entre $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ de los espeleotemas de ambas cuevas, es que su génesis es diferente. Los estromatolitos de Branca Opala son subacuáticos, mientras que las estalactitas y recubrimientos estudiados en Algar do Carvão se han formado en ambiente subaéreo, influyendo la evaporación. La evaporación del agua, durante el goteo que da lugar a la formación de la estalactita, puede provocar un aumento de $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$. Además, es interesante observar en Algar do Carvão (tabla 1), que los valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ de las estalactitas son mayores que los de los recubrimientos formados bajo el agua de escorrentía.

En el caso de la sima de Algar do Carvão el flujo de agua, cargada en sílice, pasaría a través de las fracturas que hay en la roca de la cueva. Al salir en la cavidad, sufriría un cambio en las condiciones red-ox, y en el pH, que podrían dar lugar a la precipitación de la sílice. La evaporación del agua asociada al goteo, provocaría que los valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$, en las estalactitas opalinas, sean relativamente los más

pesados ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} 39,4 \pm 0,3$). En cambio, en el tubo de lava de Branca Opala, las aguas freáticas ricas en sílice se acumularían en la cueva. Se formaría un lago a lo largo del tubo, sin llegar a inundarlo del todo. Se crearían las condiciones idóneas para la precipitación de la sílice, a partir del agua estancada, cargada en sílice, y por la influencia de las bacterias, formándose estromatolitos opalinos, que presentarían valores medios de $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ más ligeros ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} 35,2 \pm 0,8$) como consecuencia de que la evaporación es menor.

Conclusiones

La interpretación de los datos isotópicos de espeleotemas opalinos es compleja porque el ópalo es una fase mineral inestable, y los procesos diagenéticos ligados al envejecimiento interfieren en la señal isotópica que observamos actualmente. Los datos isotópicos δD de los espeleotemas estudiados en las cuevas de Branca Opala y Algar do Carvão son relativamente parecidos ($-102,0 \pm 10,5$ y $-103,7 \pm 11,1$ ‰ respectivamente), y se puede asumir que los fluidos involucrado en su formación pueden ser similares. Por otra parte, los valores del $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ revelan que las muestras tomadas en los espeleotemas de Algar do Carvão presentan valores medios relativamente más altos ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} 39,4 \pm 0,3$ ‰), que las muestras de los estromatolitos opalinos de Branca Opala ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} 35,2 \pm 0,8$ ‰). Los estromatolitos opalinos como consecuencia del envejecimiento se enriquecen en isótopos pesados en el interior respecto al exterior, pero aun así, a pesar de este enriquecimiento debido al envejecimiento, los valores siguen siendo más ligeros que los de Algar do Carvão. La diagenesis que sufre el ópalo A puede explicar, en parte, las diferencias observadas, pero otros factores genéticos también están influyendo, como puede ser el hecho de que las estalactitas de Algar do Carvão se formaran en condiciones subaéreas, con la influencia de la evaporación, mientras que los espeleotemas de Branca Opala fueran subacuáticos. Otra hipótesis, que no se puede descartar, es que las aguas de precipitación de los espeleotemas de Branca Opala fueran hasta $10,7$ °C más calientes que las de Algar do Carvão, como consecuencia de vapor hidrotermal que contaminaría las aguas superficiales.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Proyecto CGL-2011-27826-CO2-02. La labor investigadora de R. Daza ha sido financiada por la beca JAE-Predoc CSIC del Programa «Junta para la Ampliación de Estudios» cofinanciada por el FSE. Agradecemos a la “Associação Os Montanheiros”, a Fernando Pereira, a Andrea Martín Pérez y a Francisco Sánchez Merino por su colaboración tanto en la logística como en el trabajo de campo. A todo el personal técnico de los laboratorios del MNCN y especialmente a los de los laboratorios de Rx y de técnicas no destructivas, por su ayuda en el estudio mineralógico y de microscopía electrónica.

Referencias

- Aubrecht, R.; Barrio-Amoros, C.L.; Breure, A.S.H.; Brewer-Carías, C.; Derka, T.; Fuentes-Ramos, O.A.; Gregor, M.; Kodada, J.; Kováčik, L.; Lánczos, T.; Lee, N.M.; Liščák, P.; Schlögl, J.; Šmída, B. & Vlček, L. (2012). Venezuelan tepuis: their caves and biota. *Acta Geologica Slovaca Monograph*, Bratislava, 168 pp.
- Aubrecht, R.; Brewer-Carías, C.; Šmída, B.; Audy, M. & Kováčik, L. (2008). Anatomy of biologically mediated opal speleothems in the World's largest sandstone cave: Cueva Charles Brewer, Chimantá Plateau, Venezuela. *Sedimentary Geology*, 203: 181–195. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sedgeo.2007.10.005>.
- Borges, P.; Silva, A. & Pereira, F. (1992). Caves and pits from the Azores with some comments on their geological origin, distribution and fauna. 6th International Symposium on Vulcanospeleology (Hilo, Hawaii), National Speleological Society, Proceeding Book, 121–151.
- Bustillo, M.; Aparicio, A. & Carvalho, M. (2010). Estromatolitos silíceos en Espeleotemas de la Cueva de Branca Opala (Isla Terceira, Azores). *Macla*, 13: 51–52.
- Calvert, A.T.; Moore, R.B.; McGeehin, J.P. & Rodrigues da Silva, A.M. (2006). Volcanic history and $40\text{Ar}/39\text{Ar}$ and 14C geochronology of Terceira Island, Azores, Portugal. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 156: 103–115. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2006.03.016>.
- Cioccale, M.A.; Pasquini, A.I. & Depetris, P.J. (2008). Hallazgo de espeleotemas silíceos en rocas graníticas del batolito de Achala, Sierras Pampeanas de Córdoba. *Asociación Geológica Argentina*, 63: 417–420.
- Carvalho, M.R.; Nunes, J.C. & França, Z. (2004). Controlo hidrogeológico das estalactites siliciosas do Algar do Carvão (Ilha Terceira, Açores). III Pico Island International Volcanological Meeting (Ilha do Pico, Açores), Abstract Book, 21–23.
- Carvalho, J.M.; Coelho, L.; Nunes, J.C. & Carvalho, M.R. (2013). Geothermal Energy Use, Country Update for Portugal. European Geothermal Congress 2013 (Pisa, Italy), Abstract Book, 11 pp.

- Clayton, R.N.; O'Neil, J.R. & Mayeda, T.K. (1972). Oxygen isotope exchange between quartz and water. *Journal of Geophysical Research*, 77: 3057–3067. <http://dx.doi.org/10.1029/JB077i017p03057>.
- Daza, R.; Bustillo, M.A.; Carvalho, M.R.; Nunes, J.C. & Pereira, F. (2012). Distribución, composición y génesis de depósitos silíceos en la cueva volcánica de Branca Opala (Terceira, Islas Azores). *Geogaceta*, 52: 37–40.
- Daza, R. & Bustillo, M.A. (2014). Exceptional silica speleothems in a volcanic cave: a unique example of silicification and sub-aquatic opaline stromatolite formation (Terceira, Azores). *Sedimentology*, <http://dx.doi.org/10.1111/sed.12130>.
- Ferreira, T. (1994). Contribuição para o estudo das emissões gasosas associadas a processos de vulcanismo no arquipélago dos Açores. *Provas de Aptidão Pedagógica e Capacidade Científica. Universidade dos Açores, Ponta Delgada*, 183 pp.
- Forjaz, V.H.; Nunes, J.C. & Barcelos, P. 2004. Algar do Carvão volcanic pit, Terceira island (Azores): geology and volcanology. 11 International Symposium on Volcanospeleology (Maio, Madalena, Pico), Abstract Book, 24.
- Forti, P. (2001). Biogenic speleothems: an overview. *International Journal of Speleology*, 30: 39–56. <http://dx.doi.org/10.5038/1827-806X.30.1.4>.
- Forti, P. (2005). Genetic processes of cave minerals in volcanic environments: An overview. *Journal of cave and Karst Studies*, 67: 3–13.
- França, Z.; Cruz, J.V.; Nunes, J.C. & Forjaz, V.H. (2003). *Geologia dos Açores: uma perspectiva actual. Acoreana*, 10: 11–140.
- Herdianita, N.R.; Browne, P.R.L. & Rodgers, K.A. (2000). Mineralogical and textural changes accompanying ageing of silica sinter. *Mineralium deposita*, 35: 48–62. <http://dx.doi.org/10.1007/s001260050005>.
- Hill, C.A. & Forti, P. (1997). *Cave minerals of the world. National Speleological Society. Huntsville*, 463 pp.
- Jones, J.B. & Segnit, E.R. (1971). The nature of opal I. Nomenclature and constituent phases. *Journal of the Geological Society of Australia*, 18: 57–68. <http://dx.doi.org/10.1080/00167617108728743>.
- Knauth, L.P. & Epstein, S. (1976). Hydrogen and oxygen isotope ratios in nodular and bedded cherts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40: 1095–1108. [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(76\)90051-X](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(76)90051-X).
- Miller, A.; Pereira, M.; Calaforra, J.M.; Forti, P.; Dionisio, A. & Saiz-Jimenez, C. (2014). Siliceous Speleothems and Associated Microbe-Mineral Interactions from Ana Heva Lava Tube in Easter Island (Chile). *Geomicrobiology Journal*, 31: 236–245. <http://dx.doi.org/10.1080/01490451.2013.827762>.
- Moschen, R.; Lücke, A.; Parplies, J.; Radtke, U. & Schleser, G.H. (2006). Transfer and early diagenesis of biogenic silica oxygen isotope signals during settling and sedimentation of diatoms in a temperate freshwater lake (Lake Holzmaar, Germany). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 4367–4379. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2006.07.001>.
- Nunes, J.C. (2000). Notas sobre a geologia da Ilha Terceira (Açores). *Acoreana*, 9: 205–215.
- Nunes, J.C. (2004). *Atlas Básico dos Açores. Observatório Vulcanológico e Geotérmico dos Açores, Ponta Delgada*, 112 pp.
- Nunes, J.C.; Barcelos, P.; Pereira, F.; Forjaz, V.H. & Borges, P.A. (2004). Monumento Natural Regional do Algar do Carvão (Ilha Terceira). *Biodiversidade e Geodiversidade. Atlântida* 49: 279–286.
- Nunes, J.C.; Calvert, A.; Medeiros, S.; Lima, E.; Pereira, F.; Costa, M.P.; Barcelos, P. & Carvalho, M.R. (2014). Geological mapping of volcanic caves in central area of Terceira Island (Azores, Portugal): associated volcanostratigraphy, ages and genetic implications on the Malha-Balcões-Chamusca lava caves system. IX Congresso Nacional de Geologia (Porto, Portugal). in press.
- Self, S. & Gunn, B. (1976). Petrology, volume and age relations of alkaline and saturated peralkaline volcanics from Terceira, Azores. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 54: 293–313. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00389409>.
- Vidal, J.R.; Sanjurjo, J.; Vaqueiro, M. & Fernández, D. (2010). Speleothems of Granite Caves. *Comunicações Geológicas*, 97: 71–80.
- Vidal, J.R. & Vaqueiro, M. (2007). Types of granite cavities and associated speleothems: genesis and evolution. *Nature Conservation*, 63: 41–46.
- Vogt, P.R. & Jung, W.Y. (2004). The Terceira Rift as hyper-slow, hotspot-dominated oblique spreading axis: A comparison with other slow-spreading plate boundaries. *Earth and Planetary Science Letters*, 218: 77–90. [http://dx.doi.org/10.1016/S0012-821X\(03\)00627-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00627-7).
- Webb, J.A. & Finlayson, B.L. (1987). Incorporation of Al, Mg, and water in opal-A-evidence from speleothems secondary minerals found in caves. *American Mineralogist*, 72: 1204–10.
- Willems, L.; Compère, P.; Hatert, F.; Pouclet, A.; Vicat, J.P.; Ek, C. & Boulvain, F. (2002). Karst in granitic rocks, South Cameroon: cave genesis and silica and taranakite speleothems. *Terra Nova*, 14: 355–362. <http://dx.doi.org/10.1046/j.1365-3121.2002.00429.x>.
- Williams, L.A. & Crerar, D.A. (1985). Silica diagenesis II. General mechanisms. *Journal of Sedimentary Petrology*, 55: 312–321.
- Wray, R.A.L. (1999). Opal and chalcedony speleothems on quartz sandstones in the Sydney region, southeastern Australia. *Australian Journal of Earth Sciences*, 46: 623–632. <http://dx.doi.org/10.1046/j.1440-0952.1999.00732.x>.
- Wray, R.A.L. (2011). Alunite formation within silica stalactites from the Sydney Region, South-eastern Australia. *International Journal of Speleology*, 40: 109–116. <http://dx.doi.org/10.5038/1827-806X.40.2.3>.