## DISTRIBUCIÓN, COMPOSICIÓN Y GÉNESIS DE ESPELEOTEMAS SILÍCEOS EN LA CUEVA VOLCÁNICA DE ALGAR DO CARVÃO: TERCEIRA, ISLAS AZORES, PORTUGAL

NATURE, DISTRIBUTION AND GENESIS OF SILICA SPELEOTHEMS IN THE ALGAR DO CARVAO VOLCANIC ROCK (TERCEIRA ISLAND, AZORES, PORTUGAL)

### Raquel Daza & María Ángeles Bustillo

Departamento de Geología. Museo Nacional de Ciencias Naturales-CSIC. Madrid, España.

E-mail: raquel.daza@mncn.csic.es; abustillo@mncn.csic.es.

#### Resumen

La cueva de Algar do Carvão está situada en la parte central de la isla de Terceira (Azores, Portugal), y es la única cueva turística del mundo que presenta grandes espeleotemas formados únicamente de ópalo. La composición opalina de los espeleotemas, y la génesis volcánica, hacen pensar que la fuente de la sílice pueda estar ligada indirectamente a la actividad hidrotermal. Se identifican dentro de la cueva cuatro tipos de espeleotemas: estalactitas y estalagmitas formados por agua de goteo, y coladas y recubrimientos de pared formados por agua de escorrentía. Todos los espeleotemas se formaron en ambiente subaéreo. Los análisis de Difracción de Rayos X (DRX) revelaron que la única fase silícea que forma los espeleotemas es el ópalo-A, por lo que se deduce que son relativamente recientes. Mediante microscopia óptica y electrónica de barrido (SEM) se observó que los espeleotemas presentan estructura laminada, y una intercalación de microlaminaciones lisas y grumosas constituidas por microesferas de sílice inorgánica, que puntualmente recubren filamentos bacterianos. La fuente de la sílice para la formación de estos espeleotemas no se puede explicar por una simple lixiviación por aguas meteóricas de las rocas volcánicas adyacentes a la cueva. La sílice provendría del ataque de la roca volcánica por aguas ácidas meteóricas poco profundas. La ebullición que sucede en la parte superior de los sistemas geotérmicos, incorpora gases ácidos (CO2 y H2S) al vapor resultante, y este, al mezclarse con las aguas meteóricas superficiales produce su acidificación. El principal mecanismo de precipitación del ópalo-A es inorgánico, aunque puntualmente se observa, en ciertas laminaciones, la influencia de bacterias filamentosas.

Palabras-Clave: Cueva volcánica; espeleotema; hidrotermalismo; ópalo-A.

#### Abstract

The volcanic cave of Algar do Carvão is located in the Terceira Island central part (Azores, Portugal), and it is the unique touristic volcanic cave around the world that present big speleothems formed by opal. The opal composition of the speleothems in a volcanic cave, suggests that the silica origin can be related to hydrothermal activity. Four types of the speleothems have been found inside the cave: stalactites and stalagmites formed by drip water, and big or thin flowstones on the walls formed by runoff water. They are form in subaerial conditions. The Diffraction X-Ray analyses showed opal-A as unique silica phase that form the speleothems, suggesting that they are recently. Optical and Scanning electron microscope showed laminar structure within the speleothems, and smooth and lumpy microlaminations intercalated between them, and punctually cover the filamentous bacteria. The silica source cannot be explained by a leaching by meteoric water of the adjacent siliceous rocks to the cave. The silica would come from the volcanic rock attack by acid shallow waters. The boiling activity that happens on top of geothermal systems incorporates acid gases (CO2 y H2S) to the resulting vapor. This acidifies the shallow meteoric waters. The opal-A is mainly formed by inorganic precipitation, although sometimes filamentous bacteria tracks are observed in punctual microlaminations of these speleothems.

Key-Words: hydrothermal; opal-A; speleothems; volcanic cave.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los espeleotemas de sílice aunque son poco comunes, se han observado en cuevas de todo el mundo (ver referencias en Hill y Forti, 1997). Aparecen principalmente, en cuevas formadas en rocas constituidas por minerales silicatados, tales como, rocas volcánicas (Webb y Finlayson, 1987; Forti, 2005; Bustillo *et al.* 2010; Daza *et al.* 2012; Miller *et al.* 2014), granitos (Webb y Finlayson, 1987; Willems *et al.* 2002; Vidal y Vaqueiro, 2007; Cioccale *et al.* 2008; Vidal *et al.* 2010), cuarcitas y areniscas (Wray, 1999, 2011; Aubrecht *et al.* 2008, 2012). Muchos de los espeleotemas de sílice se forman en cuevas de ambientes templados y húmedos, donde se favorece la alteración de los silicatos de las rocas y se producen las soluciones ricas en sílice. Normalmente se forman pequeños y delgados espeleotemas (Hill y Forti, 1997; Forti, 2005).

En el archipiélago de las islas Azores, estalactitas. estalagmitas, flowstones vermiculaciones silíceas se han observado en tubos de lava, y en chimeneas volcánicas (Forti 2001, 2005). Los espeleotemas de sílice encontrados en la cueva de Algar do Carvão (Isla de Terceira) se diferencian, de los citados en la bibliografía, por presentar un gran volumen y espesor (Forti, 2005). Su localización en una isla con vulcanismo activo reciente (França et al. 2003), plantea la hipótesis de una posible influencia hidrotermal (Daza y Bustillo, 2014) en la formación de estos espeleotemas. En este trabajo se estudian los espeleotemas de la cueva de Algar do Carvão, definiendo los diferentes tipos petrológicos y su génesis.

#### 1.1 Situación Geológica

El archipiélago de las islas Azores está formado por nueve islas de origen volcánico, y se extiende por más de 600km a lo largo de la Falla Azores-Gibraltar (Fig. 1A). Las islas se crearon a partir de la acumulación de productos volcánicos 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 se sitúa el centro del archipiélago de las islas Azores, localizado al norte del Océano Atlántico, a unos 1600 km de Europa. Está compuesta por cuatro sistemas volcánicos poligenéticos principales, constituidos por los 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 gran fisura orientada NW-SE, que atraviesa en diagonal la Isla de Terceira, formándose a partir de ella el Rift de Terceira (Self y Gunn, 1976). Las rocas volcánicas de Terceira comprenden edades del Pleistoceno tardío y del Holoceno (Calvert et al. 2006).

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, emplazada en los flujos de lava de Algar do Carvão dentro de la Zona Basáltica Fisural y cerca de la caldera de Guilherme Moniz (Nunes, 2000) (Fig. 1B).



**Figura 1**. (A) Localización de las Islas Azores en el marco tectónico. (B) Mapa geológico de la Isla de Terceira (Nunes, 2000) y localización de la sima de Algar do Carvão.

## 1.2 Características de la Sima Algar do Carvão

La cueva de Algar do Carvão se compone de dos partes: 1) la primera corresponde a la parte más antigua de la cueva. Está relacionada con una actividad volcánica de naturaleza silícea, y formada por lavas traquíticas (SiO<sub>2</sub> - 66%) de 3.200 años de edad; y 2) la parte más reciente, la cual, 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 17x27 m (Fig. 2A), y prosigue con un conducto vertical de 45 m de desnivel (Fig. 2B), correspondiendo a la chimenea volcánica (Fig. 2B); a continuación, se desarrolla una rampa, formada por depósitos 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 (Fig. 2C), 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 90m, incluyendo dos salas abovedadas localizadas por encima del lago.

En la sima de Algar do Carvão, se observan espeleotemas diferentes de gran volumen, englobando, estalactitas (Fig. 3A y B) en el techo, estalagmitas (Fig. 3C) en el suelo, y coladas y recubrimientos en las paredes de la cueva (Fig. 3D). Las estalactitas y estalagmitas se forman por un goteo casi continuo de aguas de infiltración que pasan a través de fracturas de la roca volcánica. Los recubrimientos se forman por aguas de escorrentía que salen por las grietas y bañan las paredes de la cueva.

#### 2. METODOLOGÍA

Los espeleotemas muestreados corresponden a estalactitas, estalagmitas, coladas y recubrimientos. La mineralogía se obtuvo a partir de análisis de 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.



Figura 2. Sima de Algar do Carvão. (A) Apertura de la chimenea, corresponde a la entrada natural de la cueva y presenta unas dimensiones de 17x27 m. (B) Visión general chimenea volcánica de 45 m de la cueva. (C) Lago localizado al fondo de la cavidad.



Figura 3. Espeleotemas de la cueva de Algar do Carvão. (A) Estalactitas blancas y ocres que surgen a través de grietas del techo de la cueva, y detalle de una de ellas. (B) Estalactitas blancas en forma de campana. (C) Estalagmita con numerosos gours conocida como la estalagmita de "huevo frito". (D) Recubrimiento (flowstone) de pared de color blanco. Detalle de la superficie.

## **3. RESULTADOS**

## 3.1 Mineralogía

### Difracción de Rayos X (DRX)

Los espeleotemas estudiados están formados ópalo-A (95-100%), pudiendo incluir <5% de minerales accesorios como feldespatos, piroxenos y micas. El ópalo A (SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O) se caracteriza por

presentar una banda prominente entre 15-30 °20, con un máximo centrado alrededor de 22 °20 (~4 Å) (Jones y Segnit, 1971), y una anchura total a mitad de la altura (FWHM) que varía entre 6 y 7 °20, con una media de 6,77 °20 (Fig. 4), lo 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.



**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 y 7 °2θ.

# **3.2** Anatomía de los espeleotemas de Algar do Carvão

#### Estructura a macroescala

PESQUISAS EM

Se describen tres tipos de espeleotemas en la cueva: a) estalactitas (Fig. 3A y B), de hasta 1m de longitud y 40-50cm de diámetro; en este grupo se incluye una variedad de estalactitas en forma de campanas y/o cortinas (Fig. 3B), de más 1m de longitud y más de 50cm de diámetro, b) estalagmitas de <1m de diámetro y 50 cm de altura (Fig. 3C), y c) coladas y finos revestimientos de paredes, también conocidos como *flowstones*, con pequeños gours (Fig. 3D). Todos los espeleotemas están formados por una intercalación de láminas de 1-3mm de espesor, de distintas tonalidades de blancos y diferentes grados de transparencia, algunas de ellas son de color blanco mate y otras translúcidas; Fig. 5A y B).

## Estructura a microescala y observaciones en SEM

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  $\mu$ m), alternándose los colores blancos con los pardos. La laminaciones se disponen de forma plano-paralela (Fig. 6A), excepto cuando se forman gours, donde las laminaciones se ondulan (Fig. 6B).

Mediante SEM se observa que los espeleotemas estudiados 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. 7A y B). En ocasiones, las microlaminaciones se adaptan al relieve de la roca volcánica y presentan ondulaciones, igual que en los gours (Fig.7B). Las microlaminaciones más grumosas suelen ser también más porosas y contienen marcas y moldes de filamentos bacterianos (Fig. 7C), siendo más escasos o inexistentes en las microlaminaciones de aspecto liso (Fig. 7D).



Figura 5. Estructura laminada de los espeleotemas silíceos de Algar do Carvão. (A) Colada formada por laminaciones.
(B) detalle de las laminaciones (1-3 mm de espesor) con distintas tonalidades de blancos.
(C) Corte de un gour de estalagmita que presenta laminación planoparalela en su interior.



**Figura 6**. Imágenes de láminas delgadas de los espeleotemas opalinos. (A) Laminaciones planoparalelas (50-700µm) blancas y pardas de una estalactita opalina, y (B) Laminación ondulada en la formación de un gour de una estalagmita.



Figura 7. Imágenes SEM de los espeleotemas silíceos de Algar do Carvão.
 (A)Intercalación de microlaminaciones (5-10 μm) con aspecto liso o grumoso, en disposición planoparalela.
 (B) Ondulación de las microlaminaciones en un gour. (C) Microlaminación grumosa donde se observa huecos esféricos (flechas) correspondientes a secciones transversales de filamentos bacterianos y secciones de diatomeas.
 (D) Detalle de una microlámina de aspecto liso con escasas evidencias de actividad microbiana.

12

## 4. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

La presencia de ópalo es habitual en los tubos de lava (Hill y Forti, 1997), sin embargo, es menos frecuente que aparezca en gran cantidad. La composición mineralógica indica que la única fase de la sílice es el ópalo-A. Al encontrase sólo la fase más amorfa de la sílice, sugiere que los espeleotemas no han sufrido casi diagénesis por envejecimiento (Lynne *et al.* 2008), por lo que se consideran relativamente recientes.

Las estalactitas y estalagmitas de Algar do Carvão presentan ocasionalmente estructuras filamentosas que por la forma y tamaño son interpretadas como moldes de bacterias filamentosas porque solo son marcas. La existencia de filamentos en espeleotemas formados por ópalo-A, ha sido mencionado en algunas ocasiones en cuevas (Willems *et al.* 2002, Aubrecht *et al.* 2008, 2012; Miller *et al.* 2014).

La gran abundancia de sílice que se observa en la cueva no puede explicarse por una simple lixiviación de las rocas volcánicas adyacentes, así que sugiere una fuente de sílice con influencia hidrotermal (Daza, R *et al.* 2014). El proceso de ebullición que sucede en la parte superior de los sistemas geotérmicos se acompaña de la transferencia de gases ácidos (CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S) al vapor resultante. Este vapor, puede penetrar en la superficie como actividad fumarólica, o bien, condensarse en las aguas subterráneas poco profundas, acidificándolas. Estas aguas superficiales ácidas, disolverían los minerales de los suelos y/o rocas volcánicas, provocando un fuerte enriquecimiento en sílice en ellas. Si aceptamos esta hipótesis 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 daría lugar a la precipitación general de la sílice. Puntualmente las bacterias existentes en el medio serian englobadas en las fases opalinas precipitadas.

#### 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 BIBLIOGRÁFICAS**

- Aubrecht, R., Barrio-Amoros, C.L., Breure, A.S.H., Brewer-Carías, C., Derka, T., O.A, F.-R., Gregor, M., Kodada, J., Kováčik, L., Lánczos, T., Lee, N.M., Liščák, P., Schlögl, J., Šmída, B. and Vlček, L. 2012. Venezuelan tepuis: their caves and biota. *Acta Geologica Slovaca, Bratislava*, 168 pp.
- Aubrecht, R., Brewer-Carías, C., Šmída, B., Audy, M. and Kováčik, Ľ. 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.
- Borges, P., Silva, A. and Pereira, F. 1992. Caves and pits from the Azores with some comments on their geological origin, distribution and fauna. *Proceedins 6th International Symposium on Vulcanospeleology, Hilo, Hawaii.* National Speleological Society, pp. 121-151.
- Bustillo, M., Aparicio, A. and 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. and Rodrigues da Silva, A.M. 2006. Volcanic history and 40Ar/39Ar and 14C geochronology of Terceira Island, Azores, Portugal. *Journal of volcanology and geothermal research*, 156, 103-115.
- Cioccale, M.A., Pasquini, A.I. and Depetris, P.J. 2008. Hallazgo de espeleotemas silíceas en rocas graníticas del batolito de Achala, Sierras Pampeanas de Córdoba. *Asociación Geológica Argentina*, 63, 417-420.

- Carvalho, M.R., Nunes, J.C. y 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. y Carvalho, M.R. 2013. Geothermal Energy Use, Country Update for Portugal. *European Geothermal Congress*, Pisa, Italy, Abstract Book, 11.
- Daza, R., Bustillo, M.A., Carvalho, M.R., Nunes, J.C. and 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. y 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*, (en prensa).
- Daza, R, Bustillo, M.A, Recio C., Carvalho M.R. y Nunes J.C. 2014. Composición isotópica (δ<sup>18</sup>O y δD) de espeleotemas silíceos en las cuevas volcánicas de Algar do Carvão y Branca Opala (Isla Terceira, Azores, Portugal). *Estudios Geológicos* (En prensa, aceptado).
- Ferreira, T. (1994). Contribuição para o estudo das emanações 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. y Barcelos, P., 2004. Algar do Carvão volcanic pit, Terceira island (Azores): geology and volcanology. XI<sup>th</sup> International Symposium on Volcanospeleology, Maio, Madalena, Pico, Abstract Book, 24.
- Forti, P. 2001. Biogenic speleothems: an overview. International Journal of Speleology, 30, 39-56.
- 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. and Forjaz, V.H. 2003. Geologia dos Açores: uma perspectiva actual. *Acoreana*, 10, 11-140.
- Herdianita, N.R., Browne, P.R.L. and Rodgers, K.A. 2000. Mineralogical and textural changes accompanying ageing of silica sinter. *Mineralium deposita*, 35, 48-62.
- Hill, C.A. and Forti, P. 1997. *Cave minerals of the world*. National speleological society Huntsville, Alabama, USA, 463 pp.
- Jones, J.B. and Segnit, E.R. 1971. The nature of opal I. Nomenclature and constituent phases. *Journal of the Geological Society of Australia*, 18, 57-68.
- Lynne, B.Y., Campbell, K.A., Moore, J. and Browne, P.R.L. 2008. Origin and evolution of the Steamboat Springs siliceous sinter deposit, Nevada, U.S.A. *Sedimentary geology*, 210, 11-131.
- Miller, A.Z., Pereira, M.F.C., Calaforra, J.M., Forti, P., Dionísio, A. and 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.
- 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. 60-62.

- Self, S. and 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.
- Vidal, J.R., Sanjurjo, J., Vaqueiro, M. and Fernández, D. 2010. Speleothems of Granite Caves. *Comunicações Geológicas*, 97, 71-80.
- Vidal, J.R. and Vaqueiro, M. (2007) Types of granite cavities and associated speleothems: genesis and evolution. *Nature Conservation*, 63, 41-46.
- Webb, J.A. and 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. and Boulvain, F. (2002) Karst in granitic rocks, South Cameroon: cave genesis and silica and taranakite speleothems. *Terra Nova*, 14, 355-362.
- 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.
- Wray, R.A.L. (2011) Alunite formation within silica stalactites from the Sydney Region, South-eastern Australia. *International Journal of Speleology*, 40, 109-116.

*Editorial flow/*Fluxo editorial: *Received/*Recebido em: Jan. 2015 *Accepted/*Aprovado em: Mar. 2015



PESQUISAS EM TURISMO E PAISAGENS CÁRSTICAS Sociedade Brasileira de Espeleologia (SBE) Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) www.cavernas.org.br/turismo.asp



Refrendada por la Associación de Cuevas Turísticas Iberoamericanas