

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS GEOLÓGICAS
Departamento de Petrología y Geoquímica



TESIS DOCTORAL

**Distribución, composición y génesis (biótica/abiótica) de los
espeleotemas de las cuevas volcánicas de la Isla Terceira
(Azores, Portugal)**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Raquel Daza Brunet

Directora

María Ángeles Bustillo Revuelta

Madrid, 2015

Tesis Doctoral

DISTRIBUCIÓN, COMPOSICIÓN Y GÉNESIS (BIÓTICA/ABIÓTICA) DE LOS ESPELEOTEMAS DE LAS CUEVAS VOLCÁNICAS DE LA ISLA TERCEIRA (AZORES, PORTUGAL)



Raquel Daza Brunet

Departamento de Geología
Museo Nacional de Ciencias Naturales-CSIC



Museo Nacional
de Ciencias Naturales
Dpto. Geología



Universidad
Complutense de Madrid

Facultat de Ciències Geològiques
Dpto. Petrología y Geoquímica



CSIC

Consejo Superior de
Investigaciones Científicas

Tesis Doctoral

**DISTRIBUCIÓN, COMPOSICIÓN Y
GÉNESIS (BIÓTICA/ABIÓTICA) DE
LOS ESPELEOTEMAS DE LAS CUEVAS
VOLCÁNICAS DE LA ISLA TERCEIRA
(AZORES, PORTUGAL)**

Raquel Daza Brunet

Madrid, Junio de 2015



Museo Nacional
de Ciencias Naturales
Dpto. Geología



Universidad
Complutense de Madrid

Facultat de Ciències Geològiques

Dpto. Petrología y Geoquímica



CSIC

Consejo Superior de
Investigaciones Científicas

DISTRIBUCIÓN, COMPOSICIÓN Y GÉNESIS (BIÓTICA/ABIÓTICA) DE LOS ESPELEOTEMAS DE LAS CUEVAS VOLCÁNICAS DE LA ISLA TERCEIRA (AZORES, PORTUGAL)

Memoria presentada para optar al Grado de Doctora
en Geología por Raquel Daza Brunet

Madrid, Junio de 2015

Esta Tesis Doctoral ha sido realizada en el Departamento de Geología del Museo Nacional de Ciencias Naturales-CSIC bajo la dirección de M. Ángeles Bustillo Revuelta, Investigadora científica del Museo Nacional de Ciencias Naturales-CSICz y tutorizada por la Catedrática Ana M. Alonso Zarza de la Universidad Complutense de Madrid.

Doctoranda:

Directora de Tesis:

Tutora de Tesis:

Raquel Daza Brunet

M. Ángeles Bustillo Revuelta

Ana M. Alonso Zarza

Agradecimientos

Una tesis doctoral es un duro inicio y aliviante final de la primera etapa investigadora. Dicho esto, los agradecimientos de esta tesis hacen referencia a todos aquellos que me han ayudado a sobrellevar este duro trabajo, ya sea de una forma profesional o personal, esta última, es la ayuda más importante que he recibido, ya que sin ella hubiera sido imposible terminar este trabajo. Hay muchas personas que han formado parte de mi vida en este período y no me gustaría dejar a nadie fuera, así que pido disculpas de antemano por si algún nombre no sale en este listado.

En primer lugar agradecer a mi directora de tesis Dra. María Ángeles Bustillo Revuelta por su dirección y supervisión exhaustiva de todo el trabajo realizado hasta el momento. Lo más importante para mí, ha sido su amplia disponibilidad, dejando de lado todo lo que estuviera haciendo en cualquier momento para atenderme, siendo una de las cosas más importantes que hay que valorar y destacar en el trabajo conjunto de esta tesis doctoral.

Mis agradecimientos al Departamento de Geología del Museo Nacional de Ciencias naturales (MNCN) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) por la oportunidad de llevar a cabo esta investigación y por los recursos que ha habido a mi disposición, destacando el equipo técnico del Laboratorio de Técnicas no Destructivas Microscopias y Espectroscopias: Laura Tormo, Marta Furió y Alberto Jorge por su trabajo y disposición. A Manolo y Juan Manuel del Laboratorio de preparación de muestras, por su buen humor, simpatía y por su constante preocupación por mi bienestar, además de su impecable trabajo como laborantes. Cómo no, debo agradecer a "Puri", por ser "la alegría del pasillo", su trato cariñoso y su apoyo tan necesario para mí en tantos momentos.

A mis compañeros doctores de despacho con los que he compartido muchas vivencias en estos años. Especialmente destacar a mis amigas e incondicionales compañeras: Elena García-Antón, Alba Beltrán Díez, Miriam Álvarez Gallego y Emma Losantos Guillen. Gracias por la paciencia, ayuda, risas y comedias realizadas a partir de muchos momentos desagradables y desafortunados. Esto hubiera sido mucho más duro sin vosotras.

A mi tutora de la Universidad Complutense de Madrid del Departamento de Petrología y Geoquímica, Dra. Ana Alonso Zarza por el apoyo y consejos recibidos. Gracias por ser una persona tan clara y pragmática.

A mis amigas Dra. Andrea Martín Pérez y Dra. Rebeca Martín García grandes expertas en cuevas, por su gran ayuda, apoyo y comprensión, siempre han estado ahí para cualquier duda sin resolver, dándome todos los consejos necesarios para desarrollar y terminar la tesis lo mejor y lo antes posible. Sois las mejores.

Agradecer al Grupo espeleológico de "Os Montanheiros" por su colaboración y ayuda en todas las tareas de campo, sobre todo a Fernando Pereira ("Pardal") por facilitarme tanto la el trabajo y sobretodo hacerlo lo más divertido posible.

A João Carlos Nunes de la *Universidade dos Açores (São Miguel)* y Maria Rosario Carvalho de la *Universidade do Lisboa*, por su colaboración en campo e investigadora durante el desarrollo de esta tesis doctoral.

Gracias a Clemente Recio de la Universidad de Salamanca por su buen trato, amabilidad y compartir sus conocimientos sobre isótopos estables.

Agradecer a Jose María Calaforra y Paolo Forti su ejemplo, vocación, experiencia, y sobretodo su alegría y disfrute a la hora de trabajar.

Muchísimas gracias a Roberto F. García (fotógrafo y amigo) y Carolina Ruíz (modelo y amiga) por su colaboración y profesionalidad. A parte de por aguntarme. Es una maravilla trabajar con vosotros. Las fotografías de las galerías fotográficas expuestas en esta Tesis Doctoral son cortesía del equipo de ESPELEOFOTO.

En las estancias breves en el extranjero disfrutadas, de 3 meses cada una, he encontrado gente maravillosa digna de ser nombrada aquí. En New Mexico (USA), concretamente en la universidad *New Mexico TECH*, a mi "advisor" Dra. Penelope Boston y a la técnica de laboratorio de geomicrobiología Rasima Bakhtiyarova, por recibirme con los brazos abiertos, darme su valiosa experiencia investigadora y personal, quererme tanto y sobre todo por valorar mi trabajo. A mi compañera de universidad Laura Rosales y Dasy Morgan, y muy especialmente a mis amigas Berta Gutierrez, Miriam Desroches, Rachel Sherman y amigo Jorge Cisneros, Rick Consentino, Sam Rochelle, Cody James y Scott Roberts, por todo lo vivido y hacer que la experiencia fuera inolvidable.

Tanto en las campañas de campo como en la estancia breve en la Isla Terceira (Azores), agradecer al Grupo de investigación de Ciencias Agrarias de la *Universidade de las Açores dirigido* por Dra. Lurdes Daktevicus Enes, gracias a su colaboración y buen recibimiento. A mi amiga Dra. Cristina Riquelme por ayudarme y ofrecerme toda su experiencia en microbiología en cuevas. Por su cariño, voluntad, positivismo.

A mis "primos" de las Azores, Alba Guerrero "Rusa", Francisco García "Paco", Jose Zaragoza "Semillas", Lucas Lamelas "Lacasitox", Luis Ansias "Casco", Sergio Fernández, Rui Miguel Carvalho, y amigos Marga Florencio, Teresa Ferreira, Sophie Wallon, Charles-Emmanuel, Noelia

Graciolo, Nuno Luis, etc., por su colaboración altruista y entusiasta en las tareas de campo, por ser mi gran familia, por su amistad y hacer que me sintiera como en casa.

A mis grandes amigos madrileños Moisés Martín y Miguel Rodríguez por todo vuestro apoyo incondicional, por lo disfrutado y sufrido juntos y por todo lo que nos queda.

A Marina Viñas y Merce Merino por ser las mejores compañeras de piso que he tenido, y a Alejo Albors, un gran descubrimiento de última hora.

A mis mejores amigas, que incluso estando repartidas por todo el mundo siempre están y sé que estarán ahí: Natalia Pentinat, Maru Arriaga y Gemma Sendra.

Muchas gracias a Ciscu Sanchez Merino por su apoyo y aguante durante todos estos años separados por causa de un sueño: ser Doctora en Geología.

Lo más importante para mí es agradecer a mi familia (en especial a mi madre) y a mis tías (Leo y Carme) por siempre estar ahí y darme su gran apoyo en cada paso que doy en mi vida y mostrar un gran interés, respeto, admiración y entusiasmo por mi vocación como geóloga.

Este trabajo ha sido realizado durante el disfrute de una beca/contrato JAE-Predoc del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) en el Museo Nacional de Ciencias Naturales, cofinanciada por el Fondo Social Europeo (ESF). La investigación no podría haberse llevado a cabo sin el apoyo económico de los proyectos CLG 2008-05584-CO2 y CGL 2011-27826-CO2-02 del Ministerio de Economía y Competitividad.

"Un caprice de la nature tel qu'on n'en connaît pas de semblable"

"Un capricho de la naturaleza del que no se conoce nada igual"

"A whim of nature as there is nothing like it"

Édouard Alfred Martel. Abîme de Bramabiau (1888)



Foto: Cueva de los Cristales. Mina de Naica, Chihuahua (Norte de México).

A la meva iaia Leo.
A la meva mare.

ÍNDICE

| | |
|--|-------------|
| ABSTRACT | i-iv |
| 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS | |
| 1.1 INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1.2 OBJETIVOS | 3 |
| 1.3 INTERÉS DEL TRABAJO | 4 |
| 2. ANTECEDENTES | 5 |
| 2.1 CUEVAS VOLCÁNICAS | 5 |
| 2.2 ESPELEOTEMAS EN CUEVAS VOLCÁNICAS | 8 |
| 2.2.1 Primeros estudios | 8 |
| 2.2.2 Estado actual el conocimiento | 8 |
| 2.3 MINERALES NO CRISTALINOS | 12 |
| 2.3.1 Introducción | 12 |
| 2.3.1.1 Composición y estructura del ópalo | 12 |
| 2.3.1.2 Solubilidad de la sílice | 12 |
| 2.3.1.3 Efecto del pH | 13 |
| 2.3.1.4 Polimerización y condensación | 14 |
| 2.3.1.5 Biomineralización de la sílice | 15 |
| 2.3.2 Composición y estructura de la alofana, imogolita y haloisita | 17 |
| 2.3.2.1 Biomineralización de la alofana, imogolita y haloisita | 19 |
| 2.3.3 Composición y estructura de los óxi/hidróxidos de hierro y hisingerita | 19 |
| 2.3.3.1 Biomineralización de los óxi/hidróxidos de hierro y hisingerita | 20 |
| 2.3.4 Composición y estructura de los óxidos de manganeso | |

| | |
|--|-----------|
| y hausmanita | |
| 2.3.4.1 Biomineralización de los óxidos de manganeso y hausmanita | 22 |
| 3. METODOLOGÍA | 24 |
| 3.1 TRABAJO BIBLIOGRÁFICO | 24 |
| 3.2 TRABAJO DE CAMPO | 26 |
| 3.2.1 Muestreo de los materiales de estudio | 26 |
| 3.2.1.1 Tubo de lava de Branca Opala | 26 |
| 3.2.1.2 Sima de Algar do Carvão | 29 |
| 3.2.1.3 Tubo de lava: Galeria da Queimada | 29 |
| 3.3 TRABAJO DE LABORATORIO | 30 |
| 3.3.1 Difracción de Rayos X | 30 |
| 3.3.1.1 Polvo Total | 31 |
| 3.3.1.2 Agregados orientados (fracción <2mm) | 31 |
| 3.3.2 Microscopía Óptica de lámina delgada | 31 |
| 3.3.3 Espectrometría Raman | 32 |
| 3.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) con Energía Dispersiva (EDS) | 33 |
| 3.3.5 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Longitud de onda | 35 |
| 3.3.6 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) con Catodoluminiscencia (CL) | 37 |
| 3.3.7 Espectrometría de emisión con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-ES) y Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP- MS) | 37 |
| 3.3.7.1 Espectrometría de emisión con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-ES) | 37 |
| 3.3.7.2 Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP- MS) | 37 |
| 3.3.8 Análisis isotópico (isótopos estables $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ y $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$) | 38 |
| 3.4 TRABAJO DE GABINETE | 40 |
| 4. ISLAS AZORES | 41 |
| 4.1 CONTEXTO GEOGRÁFICO Y GEOLÓGICO | 41 |

| | |
|---|-----------|
| 4.2 CLIMA | 45 |
| 4.2.1 Temperatura | 45 |
| 4.2.2 Precipitaciones | 45 |
| 5. ZONA DE ESTUDIO: ISLA TERCEIRA | 46 |
| 5.1 CONTEXTO GEOGRÁFICO Y GEOLÓGICO | 46 |
| 5.1.1 Vulcanología | 46 |
| 5.1.2 Las 5 estructuras volcánicas principales que forman la Isla Terceira | 49 |
| 5.1.2.1 Sierra del volcán Santa Bárbara | 49 |
| 5.1.2.2 El volcán Guilherme Moniz y el Macizo de la Serra do Morião | 49 |
| 5.1.2.3 El complejo volcánico de Pico Alto | 50 |
| 5.1.2.4 El volcán de Cinco Picos, Serra do Cume y Serra de Ribeirinha | 50 |
| 5.1.2.5 Zona Basáltica Fisural (ZBF) | 51 |
| 5.2 CUEVAS VOLCÁNICAS DE LAS ISLAS AZORES | 52 |
| 5.2.1 Tipos de cuevas volcánicas en la Isla Terceira | 52 |
| 5.2.1.1 Tubos volcánicos | 53 |
| 5.2.1.2 Simas volcánicas | 53 |
| 6. CUEVAS VOLCÁNICAS ESTUDIADAS | 56 |
| 6.1 CONTEXTO GEOGRÁFICO Y GEOLÓGICO | 56 |
| 6.2 CUEVAS CON ESPELEOTEMAS DE SÍLICE: BRANCA OPALA Y ALGAR DO CARVÃO | 56 |
| 6.2.1 Introducción | 56 |
| 6.2.2 Cueva de Branca Opala | 58 |
| 6.2.2.1 Introducción | 59 |
| 6.2.2.2 Exceptional silica speleothems in a volcanic cave: A unique example of silicification and sub-aquatic opaline stromatolite formation (Terceira, Azores) | 59 |
| 6.2.2.3 Contenido en agua del ópalo en los estromatolitos opalinos | 83 |
| 6.2.2.4 Conclusiones parciales | 89 |
| ● Galería Fotográfica | 91 |

| | |
|--|------------|
| 6.2.3 Cueva de Algar do Carvão | 95 |
| 6.2.3.1 Introducción | 96 |
| 6.2.3.2 Características generales | 96 |
| 6.2.3.3 Tipos de espeleotemas | 97 |
| 6.2.3.4 Mineralogía por difracción de rayos X | 98 |
| 6.2.3.5 Contenido en agua del ópalo en los espeleotemas silíceos | 99 |
| 6.2.3.6 Estructura a microescala y observaciones en MEB | 99 |
| 6.2.3.7 Discusión y conclusiones parciales | 102 |
| ● Galería Fotográfica | 104 |
| 6.2.4 Análisis comparativo de las cuevas de Algar do Carvão y Branca Opala | 108 |
| 6.2.4.1 Introducción | 108 |
| 6.2.4.2 Composición isotópica ($\delta^{18}\text{O}$ y δD) de espeleotemas silíceos en las cuevas 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) | 108 |
| 6.2.4.3 Conclusiones parciales | 121 |
| 6.3 CUEVA CON ESPELEOTEMAS FORMADOS POR ALOFANA Y ÓXI/HIDRÓXIDOS DE Fe y Mn: | 122 |
| 6.3.1 Galeria da Queimada | 122 |
| 6.3.1.1 Introducción | 123 |
| 6.3.2.1 Estalactitas asociadas a raíces | 125 |
| 6.3.2.1.1 Introducción | 125 |
| 6.3.2.1.2 Allophanic and ferric root-associated stalactites: biomineralization induced by microbial activity (Galeria da Queimada lava tube, Terceira, Azores) | 125 |
| 6.3.2.3 Conclusiones parciales | 143 |
| ● Galería Fotográfica | 145 |
| 7. DISCUSIÓN GLOBAL | 149 |
| 7.1 DIFERENCIAS ENTRE LAS CUEVAS VOLCÁNICAS ESTUDIADAS: | 149 |

CONTEXTO GEOLÓGICO Y CARACTERÍSTICAS GENERALES

| | |
|---|------------|
| 7.2 ESPELEOTEMAS DE SÍLICE | 150 |
| 7.2.1 Variabilidad mineralógica y composicional | 150 |
| 7.2.2 Diversidad de génesis y ambientes | 152 |
| 7.2.3 Dualidad orgánica/inorgánica en las microlaminaciones | 154 |
| 7.2.4 Las bacterias y la biomineralización | 155 |
| 7.3 ESPELEOTEMAS DE ALOFANA Y MINERALES DE ÓXI/HIDRÓXIDOS DE FE Y MN | 156 |
| 7.3.1 Biomineralización: alofana y haloisita | 157 |
| 7.3.2 Biomineralización: minerales de óxi/hidróxidos de Fe y hisingerita | 157 |
| 7.3.3 Biomineralización: óxidos de Mn | 158 |
| 7.4 COMPOSICIÓN ISOTÓPICA DE LOS ESPELEOTEMAS SILÍCEOS DE BRANCA OPALA Y ALGAR DO CARVÃO | 159 |
| 7.5 ORIGEN Y COMPOSICIÓN DE LAS AGUAS QUE GENERAN LOS ESPELEOTEMAS DE LAS CUEVAS VOLCÁNICAS ESTUDIADAS | 160 |
| 8. CONCLUSIONES | 162 |
| 8.1 Conclusiones finales | 162 |
| 8.2 Importancia de los resultados obtenidos | 166 |
| 8.3 Futuros estudios | 167 |
| 9. BIBLIOGRAFÍA | 168 |

ABSTRACT

This doctoral thesis examines the distribution, composition and genesis of speleothems formed by non-crystalline minerals: amorphous silica, allophane and, Fe and Mn oxyhydroxides, in the subterranean world of Terceira, in the Azores.

The Azores islands lie in the North Atlantic Ocean about 1600 km west of Lisbon, Portugal. The archipelago comprises nine volcanic islands (Flores, Corvo, Graciosa, Terceira, São Jorge, Pico, Faial, São Miguel and Santa Maria) that extend in a NW-SE direction for more than 600 km along the Azores-Gibraltar fault. The islands were created by lava flows from the ocean floor at the conjunction of three tectonic plates: the Eurasian plate to the northeast, the North American plate to northwest, and the African plate to the south.

Terceira Island boasts four polygenetic volcanic systems (Pico Alto, Santa Bárbara, Guilherme Moniz and Cinco Picos) and a Basaltic Fissural Zone that, over the last 50,000 years, was most active in the northwest. All appear along a prominent NW-SE oriented fissure zone that transects the island and which forms part of the Terceira Rift. Three volcanic caves with a variety of speleothems of different origin were chosen for detailed study: the Branca Opala lava tube, the Galeria da Queimada lava tube, and Algar do Carvão Pit.

The Branca Opala lava tube and Algar do Carvão Pit:

The Branca Opala lava tube is situated in the north of the island in the Basaltic Fissural Zone. Some 99 m long, it is slightly inclined from the south. It has two entrances (south and north), and a skylight a few meters from the south entrance. The cave shows three main types of siliceous deposit: opaline stromatolitic speleothems, deposits formed by plant remains mixed with volcanoclastic sediments, and volcanoclastic sediments. Silica-tufa deposits are present outside the cave.

The opaline stromatolites have grown directly on the volcanic rock or on top of other cave deposits. They are beige and brown colour, and their exterior morphology is either botryoidal or one of cloud-like mounds. Their interior shows laminated and layered accretionary structures. Those showing botryoidal morphology are found mainly on the lava tube walls, but always

below a horizontal line (a fossil water level) that can be followed throughout the cave. This confirms that these stromatolites formed in a palaeolake under submerged conditions. During their formation the system was relatively closed; certainly the north entrance was not open. Their internal growth patterns show no important discontinuities, further indicating a tranquil formation environment. No stromatolite is found beyond the perimeter of the palaeolake. In those places where cloud-like stromatolitic forms appear, the lava tube was likely flooded to the ceiling.

Three types of opaline stromatolites are discernible in the Branca Opala lava tube: Types I - the most common, II - just beneath the fossil water level, and III - stromatolitic crust. Types I and II, found along the walls of the lava tube, all appear below the water level line. The Type III stromatolitic crusts near the south entrance indicate a somewhat less deep water column for the edge of the palaeolake. All the lava tube's stromatolites are formed only of opal-A. They show no important diagenetic modifications, facilitating the study of their genesis.

Deposits formed by silicified plant remains mixed with volcanoclastic sediments are sometimes stuck to the walls and ceiling; some have opaline stromatolitic coatings. They are composed of fragments of leaves, wood from trunks, twigs, and roots. Both the recent and older plant material was transported into the cave by flowing water.

The volcanoclastic rocks and sediments consist of autochthonous breccias from collapsed parts of the lava tube ceiling, plus allochthonous volcanoclastic sediments transported into the cave by flowing water. The volcanoclastic rocks and sediments formed before the silica speleothems. Very fine volcanic sediments cover much of the surface of the opaline stromatolites, indicating them to be inactive. These fine sediments often consist of a mixture of tiny volcanic rock fragments and opaline mud.

The silica-tufa deposits formed from a mixture of silicified plant remains (trunks and twigs, roots, moss and lichens), volcanic clasts, and iron oxides/hydroxides. Each of the above components is covered by compact or porous laminated silica coatings.

Different silicified filamentous bacterial frameworks were found in all the deposits described. Bacterial filaments therefore colonized the entire lava tube, along with small ponds outside the cave. Different bacterial communities were responsible for the major growth layers of the opaline stromatolites. These changes in bacterial communities cannot be explained by variations in the energy of the water, fluctuations in the water level, or variations in light intensity; the different major growth layers were formed in the same, almost closed, dark and stable palaeolake.

The Algar do Carvão Pit is located in the central part of the island in the Basaltic Fissural Zone. Of complex genesis, it is composed of two parts: 1) a recent part formed by the large chimney of a volcanic cone (45 m down) that was active some 2000 year ago, and 2) an old

part, related to siliceous volcanic activity (trachytic lavas; 3200 years old), in the form of a large dome (80 m down). The pit drops down some 125 m; at the bottom there is a lake.

The Pit is home to the largest siliceous speleothems ever described, including stalactites, stalagmites, gours and flowstones. All are composed of opal-A, and were formed by continuous dripwater. The interior structure of these speleothems is one of parallel, white and transparent microlaminae, except for the gours, which show wavy microlaminations. Filamentous structures are rarely observed.

An isotopic composition study ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ and $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$) to compare the Branca Opala lava tube and Algar do Carvão Pit determined their geochemical signatures and conditions of formation. The $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$ data for the speleothems of both caves were quite similar (-102.0 ± 10.5 ‰ for the former and -103.7 ± 11.1 ‰ for the latter), and it can be assumed that the fluids involved in the deposition of their silica were similar. The $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ values for the Algar do Carvão speleothems were higher than those of the Branca Opala stromatolites (39.4 ± 0.3 ‰ compared to 35.2 ± 0.8 ‰). The diagenesis that affected the opal A may explain, in part, the observed differences. However, other genetic factors may also have been involved; for example, the Algar do Carvão stalactites formed in sub-aerial conditions under the influence of evaporation processes, while the Branca Opala speleothems formed under submerged conditions. It is also possible that the water that gave rise to the Branca Opala speleothems was 10°C warmer than that which formed the Algar do Carvão stalactites.

The intense silicification that occurs in both caves cannot be explained by the simple leaching of meteoric water through the volcanic rocks or sediments. A hydrothermal silica source may have been involved. The silica source of the stromatolitic speleothems, silicified vegetal remains and silica-tufa deposits of the Branca Opala lava tube was likely highly super-saturated water. This type of water, and the rapid silica precipitation it would allow, suggest a local hydrothermal source was present either in the lava tube or nearby. However, analysis of the major, minor and rare earth elements of the opaline stromatolites and silica-tufa deposits was unable to confirm such an origin; all the elements detected, except for silica, were found in the volcanoclastic grains within these stromatolites.

A hypothesis can be proposed, however, for the Algar do Carvão Pit. The boiling of water and the transfer of acidic gases (CO_2 and H_2S) to the resulting vapour occurs at the top of geothermal systems. This vapour may then penetrate the surface giving rise to fumarolic activity, or it may mix with the groundwater, causing its acidification. This would circulate through the fractures in the cave's volcanic rock and dissolve the minerals they contain, strongly enriching the water in silica. The silica would precipitate when this water entered into the cave proper, the consequence of redox reactions and pH changes. In places, bacteria present in the environment might become trapped in the silica phases.

The Galeria da Queimada lava tube:

The Galeria da Queimada lava tube is located in grassland south of Biscoitos in the Basaltic Fissural Zone at the centre of Terceira. It is 640 m in length. Near the entrance, the tube splits into two galleries (left and right). The speleothems of this lava tube – among which are stalactites, stalagmites, columns, gours and flowstones - are still growing. Given their location very close to the ground surface, their growth is influenced by the humid climate.

The present work characterizes a rather rare type of speleothem also found in this cave: rootsicles (root-associated stalactites). These show a mineralogical composition and developmental association with microbes. They were found aligned with the ceiling's cooling-crack system. Formed mainly of allophane, hydrous ferric oxides minerals (HFO) and Mn oxide minerals (the vast majority of rootsicles around the world are composed of calcite), these rootsicles provide an excellent opportunity for studying the biomineralization in caves induced by microbial activity. This work is the first to describe allophane biomineralization in caves.

Three rootsicle types were distinguished - incipient, hard (white and red) and black spongy – which showed different mineralogy, texture and structure. However, allophane, HFO minerals and Mn oxides, typical of andisols (the soil type covering the lava tube roof), which precipitated from the dripwater running along the roots, became involved in the formation of all these rootsicles.

Incipient rootsicles represent the first step in rootsicle formation. Those examined showed the microbial products of root putrefaction and the initial replacement of plant tissues by allophane. The microbial by-products of plant decomposition could help in such replacement. An active role for the roots themselves in rootsicle formation is unclear, although they can cause localized changes in dripwater CO₂ levels and thus enhance the initial inorganic precipitation of allophane via the resulting pH changes.

The hard rootsicles - the most developed – have a central zone containing one or more partially or totally mineralized roots, plus an outer zone made up of many concentric rings composed of allophane and/or Si-rich HFO minerals. In the white hard rootsicles, the intermediate zone was interpreted as a consequence of the relationship between the root and the surrounding precipitation environment, as seen in soil rhizocretions. An alternation of organic and inorganic precipitation of allophane and Si-rich HFO minerals built up the ring structure. Organic precipitation was facilitated by bacteria (observed in large quantities in SEM images), which appear as filamentous structures. Some porous bacterial rings became progressively cemented and eventually compact. The changes in the pH of the dripwater and in cave temperature would favour the inorganic precipitation of allophane and HFO minerals in compact rings, although most precipitation would be bacterially induced.

The mainly straight filament morphologies seen are indicative of *Leptothrix* spp. The helical morphologies seen (in much smaller numbers) in the red hard rootsicles might be indicative of *Gallionella* spp. In general, organic matter (roots and their decomposition products) and bacterial activity left their mark in the rootsicles as G and D bands in the carbonaceous material (detected by micro-Raman analysis).

The black spongy rootsicles, formed mainly of allophane and Mn oxides, conserve rotten root material. It is reasonable to hypothesize that microorganisms, especially bacteria, but also fungi, catalyse the oxidation of Mn (II) to form Mn (III, IV) oxide minerals. Zn and Ce were incorporated into these manganese oxides, probably as a further consequence of microbial activity. Mn oxide minerals, and occasionally hisingerite, appear as black patches, spots and thin layers in all the types of rootsicle examined.

The white hard, red hard and black spongy rootsicles develop preferentially in different parts of the cave. The surface conditions above the cave roof (pasture fields, or boundaries between these and dense vegetation), may influence the type of rootsicle found – these soils may be of different pH, contain different amounts of organic matter, or differ in their colloidal composition, etc. The red hard rootsicles were mainly found under areas of pasture with waterlogged soils and small ponds. The white hard and black spongy rootsicles were mainly located where the roof is close to the surface, and where the surface vegetation (hydrangeas, brambles, ferns etc.) is dense along the boundaries of pasture fields.

In summary, the present work describes the speleothems of three of Terceira's volcanic caves, explains their mineralogical composition, and discusses the role of bacteria in their formation.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1

1.1 INTRODUCCIÓN

El archipiélago de las Islas Azores ofrece un laboratorio natural, que capta el interés de científicos de todo el mundo para realizar una gran variedad de estudios multidisciplinarios (biología, biología marina, ecología, geología, etc). Las áreas temáticas más estudiadas en el marco de la geología son, la vulcanología (Nunes 1999; Nunes 2000, 2004; Forzjaz et al. 2001; França et al; 2013), tectónica de placas (Lourenço et al. 1998; Vogt & Jung, 2004; Catalão et al. 2006), hidrotermalismo, hidrogeología y la geomicrobiología (De los Ríos et al. 2011; Gabriel & Northup, 2013; Hathaway, et al. 2013; Northup et al. 2011, 2012; Varela et al. 2009, entre otros).

La investigación del mundo subterráneo en estas Islas, se ha centrado en el estudio biológico, microbiológico, génesis de cuevas, flora y fauna (Borges 1993; Borges et al. 1992; Bustillo et al. 2010; De los Ríos et al. 2011; Gabriel & Northup, 2013; Hathaway, et al. 2013; Northup et al. 2011, 2012; Varela et al. 2009). En cambio, la composición y génesis de los espeleotemas de las cuevas volcánicas en dichas Islas es poco conocido (Hill & Forti, 1997; Forti, 2005; Bustillo et al. 2010; De los Ríos et al. 2011; Hathaway et al. 2014). Se conocen más de 270 cuevas volcánicas en el archipiélago de las Azores, las cuales ofrecen una oportunidad excelente para el estudio de la geo y biodiversidad de las cavidades volcánicas. Por esta razón, son consideradas monumento natural a nivel internacional. Dentro de ellas, se encuentra una gran variedad de espeleotemas con interesantes mineralogías y diversas génesis.

La presente Tesis Doctoral pretende resaltar la importancia que tiene el estudio del mundo subterráneo albergado en el archipiélago de las Azores, más concretamente en la Isla Terceira, centrándose en el estudio de la composición y génesis de los espeleotemas formados únicamente por sílice (SiO_2) o por fases silicatadas de Fe, Al y Mn.

Después de un reconocimiento y estudio general de distintas cuevas de la Isla Terceira, se

han escogido tres cuevas volcánicas que presentan diferentes génesis y una gran variedad de espeleotemas: el tubo lávico de Branca Opala, el de Galeria da Queimada y la sima turística de Algar do Carvão.

Las cuevas de Branca Opala y Algar do Carvão tienen en común la mineralogía de sus espeleotemas, en cambio son cuevas de diferente génesis. Por otro lado, las cuevas de Branca Opala y Galeria da Queimada presentan una génesis idéntica, siendo las dos tubos volcánicos de basalto, sin embargo, contienen espeleotemas muy distintos en composición y génesis.

El tubo volcánico de Branca Opala, constituye un ejemplo único desde el punto de vista mineralógico, petrológico y geomicrobiológico. La precipitación de sílice está directamente relacionada con la actividad microbiana. Es un tubo de lava horizontal de unos 100 m de desarrollo, enclavado en basaltos (Borges et al. 1992). Por otra parte se ha escogido la sima de Algar do Carvão, por ser la única cueva turística en el mundo que contiene espeleotemas de ópalo de grandes dimensiones. La sima es una cámara magmática, compuesta por una chimenea volcánica y domos de lavas traquíticas de 125 m de profundidad. Finalmente, la cueva escogida en tercer lugar, es Galeria da Queimada, un el tubo lávico de con 640 m de desarrollo, de los cuales solo se han topografiado 370 m (Borges et al. 1992). Esta cueva, enclavada en basaltos, ha sido seleccionada por presentar abundantes espeleotemas de hierro y fases silicatadas complejas con Fe, Al y Mn.

La tesis incluye tres artículos en los que soy primera autora. Los artículos están directamente relacionados con el tema de la tesis, y en los tres se estudian la composición y génesis de todos los espeleotemas seleccionados en las tres cuevas escogidas. Estos tres artículos han sido publicados en revistas del SCI: *Sedimentology*, *Estudios Geológicos* y *Geological Magazine*.

El primer artículo (Daza & Bustillo, 2014a), se dedicada a la cueva de Branca Opala, describiendo los espeleotemas de sílice y depósitos de sílice asociados encontrados tanto dentro como fuera de ella. Se centra en el estudio en detalle de los espeleotemas denominados estromatolitos opalinos y en la influencia de una posible fuente hidrotermal en su formación. El segundo artículo presentado (Daza et al. 2014) trata de la comparación entre la composición isotópica ($\delta^{18}\text{O}$ y δD) de los espeleotemas silíceos de las cuevas de Algar do Carvão y Branca Opala. Por último, el tercer artículo (Daza & Bustillo, 2014b) se centra en la cueva Galeria da Queimada, concretamente en el estudio de un tipo de espeleotema especial (rootsicles: estalactitas asociadas a raíces), analizando todas las fases silicatadas de Al, Fe y Mn encontradas, y los mecanismos de génesis.

Aunque esta tesis está basada fundamentalmente en los tres artículos citados anteriormente, también se sustenta en datos publicados en otras revistas nacionales (*Geogaceta*, *Geotemas* y *Macla*) y en otros nuevos aportados.

1.2 OBJETIVOS

Las cuevas volcánicas escogidas para el estudio de los espeleotemas silíceos, han proporcionado un marco excelente para realizar un estudio minucioso y detallado de la composición y génesis de los distintos tipos de espeleotemas, y su importante relación con la intensa actividad bacteriana muy presente en el ambiente subterráneo en zonas volcánicas (Boston et al. 2001; Northup et al. 2001, 2011, 2012). También se incluye el estudio de sedimentos y rocas silíceas anexas a la cueva de Branca Opala, para su comparación con los depósitos encontrados dentro de ella. Para cumplir este estudio global, se proponen los siguientes objetivos concretos:

i. Caracterización mineralógica, petrológica y geoquímica general de espeleotemas, sedimentos y rocas con fases silíceas de las cuevas volcánicas escogidas en la Isla Terceira.

ii. Establecer la relación de la precipitación de fases de la sílice o mixtas (Si-O- Al, Fe) y la influencia catalizadora o nucleadora de las bacterias. Algunos minerales que aparecen en las cuevas están relacionados con actividad bacteriana. Se pretende conocer si las bacterias nuclean la precipitación de las fases silíceas o son atrapadas en la precipitación inorgánica, e incluso establecer si existen estados de mineralización bacteriana intercaladas entre una precipitación inorgánica.

iii. Integración del conocimiento de los procesos de formación y transformación de las fases silíceas de los depósitos y espeleotemas de las cuevas volcánicas.

iv. Estudio de la composición isotópica de los espeleotemas silíceos de Branca Opala (tubo de lava) y Algar do Carvão (Chimenea volcánica y cámara magmática) para establecer diferencias entre sí. Además determinar las condiciones de formación de espeleotemas silíceos de diferentes génesis y en diferentes tipos de cuevas volcánicas.

v. Caracterización de espeleotemas formados a partir de raíces. Este proceso origina un tipo de espeleotemas llamado "rootsicles" poco conocidos. El tubo volcánico de Galeria Da Queimada ofrece una gran oportunidad para su estudio.

1.3 INTERÉS DEL TRABAJO

La realización de esta tesis completa los datos existentes sobre la petrología y formación de las rocas de la sílice en ambientes subterráneos, y su extrapolación a los ambientes subaéreos. También tiene aplicación en campos de indudable interés, tales como:

- Biomineralogía y Astrobiología. Las fases de la sílice son las más apropiadas para guardar el registro orgánico de la Tierra (y por extrapolación la de otros planetas). Los primeros registros de vida de la Tierra están en rocas silíceas. El ácido silícico forma una variedad de complejos iónicos con otras moléculas orgánicas, por lo que en la investigación del Espacio, las fases de la sílice son fundamentales y buscadas preferentemente.

- La paleoclimatología. Muchos de los registros paleoclimáticos cuaternarios se están obteniendo a través del estudio de espeleotemas carbonáticos, y quizás los espeleotemas silíceos pueden completar los estudios globales. En algunos casos la caracterización textural y geoquímica no es lo suficientemente buena, por lo cual la señal geoquímica utilizada puede no corresponder a la señal inicial, sino a la del mineral ya estabilizado.

- La conservación de las cuevas, recursos naturales de gran interés. Desde la antigüedad las cuevas han sido utilizadas como refugio y vivienda para nuestros antepasados y muchas especies animales. Actualmente, las visitas y las modificaciones antrópicas, pueden hacer variar las condiciones naturales del ambiente subterráneo, favoreciendo algunas transformaciones que modifican el microclima y el aspecto visual de la misma, perjudicando su conservación. Solo conociendo bien los procesos de precipitación, se podrá actuar de una manera adecuada para la mejor conservación de estos sistemas.

La sima turística de Algar da Carvão forma parte de la "Red de Áreas Protegidas de Azores", por lo tanto, los datos obtenidos tendrán gran trascendencia científica, de gestión ambiental y de divulgación.

ANTECEDENTES

2

2.1 CUEVAS VOLCÁNICAS

Las cuevas volcánicas son exclusivas de zonas puntuales del planeta donde se producen ascensiones de magma hacia la superficie. Las Islas Azores son un ejemplo, dentro del limitado conjunto de lugares en el mundo donde se pueden encontrar cuevas volcánicas.

El concepto de cuevas volcánicas no implica una génesis específica, solo se refiere a cualquier cavidad formada en rocas volcánicas. Si la oquedad y la roca encajante se forman al mismo tiempo, se llaman cuevas volcánicas primarias o singenéticas.

También pueden formarse cuevas no relacionadas con los procesos volcánicos en terrenos volcánicos, es decir, cavidades producidas mucho tiempo después de formarse la roca encajante. Estas últimas se conocen como cuevas volcánicas secundarias o epigenéticas.

Se describen muchos tipos de cuevas volcánicas, dependiendo de su génesis, siendo estos los más conocidos:

- **Tubos de lava:** son conductos naturales, generalmente con forma de túneles, formados a partir del enfriamiento superficial de un flujo de lava o colada lávica, mientras en su interior siguen fluyendo las lavas más o menos fluidas. Su estructura normalmente se refiere a un simple tubo lineal, sin embargo, pueden llegar a formarse complejas redes de ramales/tubos interconectados a distintos niveles de altura y con unas dimensiones de unos pocos metros a varias decenas de metros (Fig. 2.1a). Los tubos volcánicos más superficiales pueden drenar lava de posteriores emisiones volcánicas después de su formación (Fig. 2.1b).

- **Simas o Chimeneas volcánicas:** oquedad formada a partir de un conducto vertical (Fig. 2.1c).

- **Cuevas por inflación (Inflationary caves):** Este tipo de cueva volcánica puede ser similar a los tubos de lava. Se forman a partir de un hinchamiento/expansión de la corteza maleable exterior del flujo de lava, creando dentro la cavidad (Fig. 2.1d).
- **Cráter de hoyo o de subsidencia (pit-crater):** Es una depresión formada por el hundimiento o colapso de la superficie situada por encima de un vacío subterráneo. Se forma cuando el magma que no alcanza la superficie, se drena y deja un vacío, hundiéndose el suelo sobre él. Son enormes pozos con paredes muy verticales (Fig. 2.1e).
- **Diaclasas volcánicas:** Estas cuevas se forman a partir de erupciones en zonas fracturadas asociadas a la actividad volcánica. Suelen formarse de manera tectónica, por retracción de la lava durante y después de su solidificación (Fig. 2.1f).

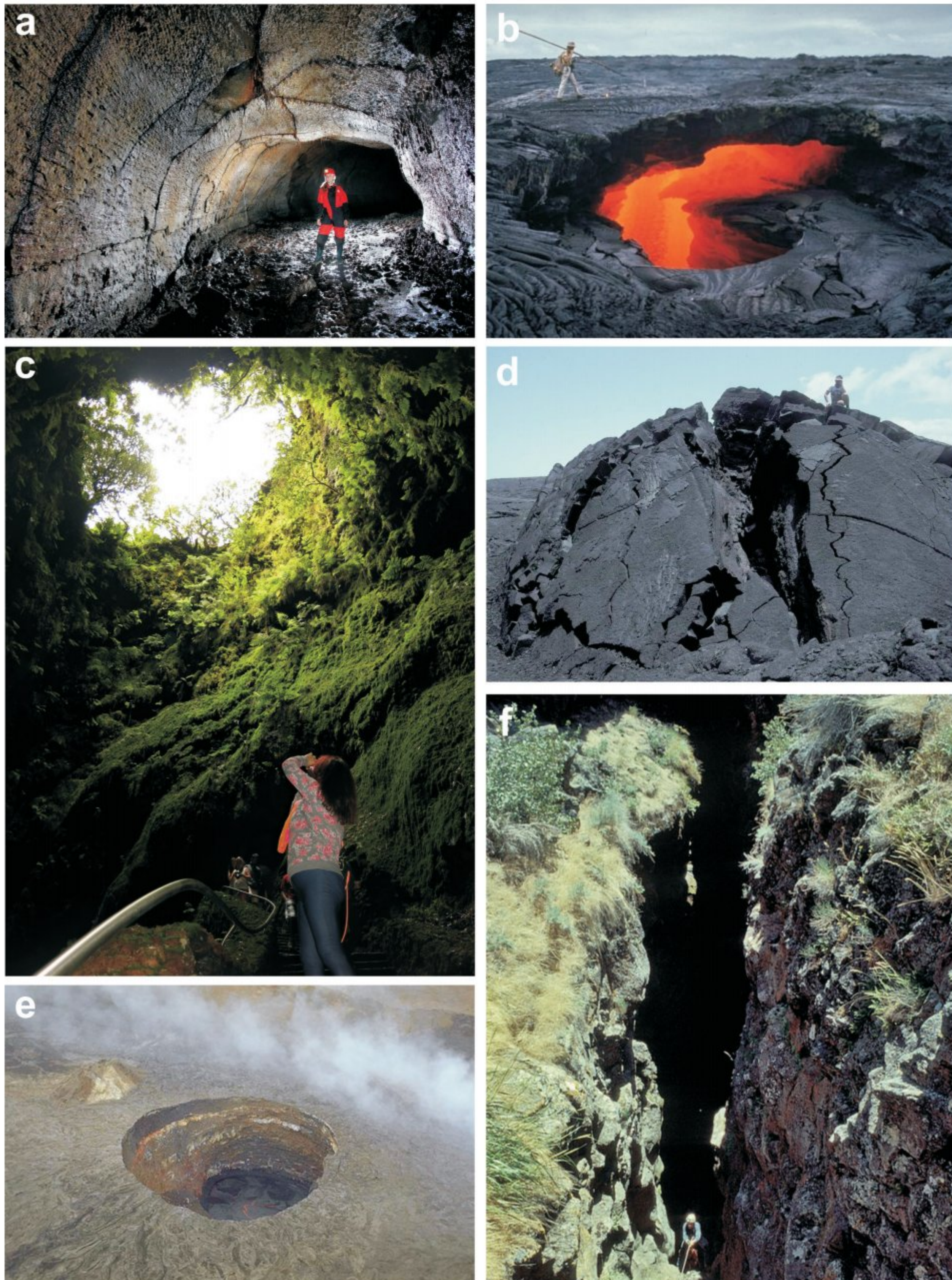


Fig. 2.1: Tipos de cuevas volcánicas, dependiendo de su génesis. (a) Tubo de lava (Tubo Principiantes, Terceira, Azores, Portugal. Foto: Roberto. F. García). (b) Tubos de lava superficiales drenando nuevos flujos de lava (Ulu flank, Hawái, Estados Unidos). Foto: Jeffrey Judd. (c) Chimenea volcánica (Sima de Algar do Carvão, Terceira, Azores, Portugal. Foto: Raquel Daza). (d) Cuevas volcánicas por inflación, Hawái, Estados Unidos. Foto: Dave Bunnell. (e) Cráter de hoyo, Ertá Ale, Etiopía. Foto: M. Fulle. (f) Diaclasa volcánica (Crystal Ice Cave, Great Rift de Idaho, Estado Unidos) Foto: Dave Bunnell.

2.2 ESPELEOTEMAS DE CUEVAS VOLCÁNICAS

2.2.1 Primeros estudios

Las cavidades volcánicas proporcionan un entorno muy favorable para el desarrollo de diferentes procesos de formación de minerales. Los minerales encontrados en las cavidades volcánicas constituyen hasta el 40% de los tipos de depósitos químicos secundarios que se encuentran en todas las cuevas del mundo, y 35% de ellos son exclusivos del ambiente subterráneo volcánico (Forti, 2005).

Se pueden encontrar numerosos trabajos sobre la exploración, descripción y espeleogénesis de cuevas volcánicas, realizados por muchos espeleólogos de todo el mundo. En cambio, desde el punto de vista de formación de espeleotemas y su estudio detallado, son escasos los trabajos hechos hasta el momento. Esto es debido a que las cavidades volcánicas se han considerado de poco interés respecto a la formación de minerales secundarios, ya que generalmente en este tipo de cuevas no suelen observarse grandes cantidades de formaciones minerales, a parte de las estalactitas y estalagmitas de lava ya conocidas, y que no pueden considerarse formaciones secundarias como tal (Hill & Forti, 1997).

El primer trabajo realizado en una cueva volcánica fue en el siglo XVIII, 100 años después se realizó el primero sobre espeleotemas en una cueva de caliza (Shaw 1997). El primero que describió espeleotemas en una cueva volcánica fue Lazzaro Spallanzani en su libro "Viaggio Alle Due Sicilie" (1792-1797), en la cueva de "Alum" en la Isla de Vulcano (Sicilia). Seguidamente se imprimieron algunos trabajos más hasta mitad del siglo XX (ver referencias en Forti, 2001).

2.2.2 Estado actual del conocimiento

En los últimos 20 años se han realizado estudios detallados y específicos sobre mineralogía y petrología en diferentes cuevas volcánicas de todo el mundo, que nunca antes se habían hecho (e.g. Hill & Forti, 1997; Webb, 1997; Forti 2003, 2005; Forti et al. 1994, 1996; Daza & Bustillo, 2014a y b; Daza et al. 2014; Miller et al. 2014).

En la actualidad, las mineralizaciones encontradas en el ambiente volcánico se consideran cada vez más interesantes respecto al resto de cavidades naturales. Cabe destacar, que sólo se conoce una pequeña parte de los minerales formados en cuevas volcánicas, ya que las cavidades que se han estudiado hasta el momento, son menos del 5% de las que se conocen actualmente en el mundo (Forti, 2005). Este mismo autor, ha descrito seis mecanismos minerogénicos activos en las cuevas volcánicas (Fig. 2.2):

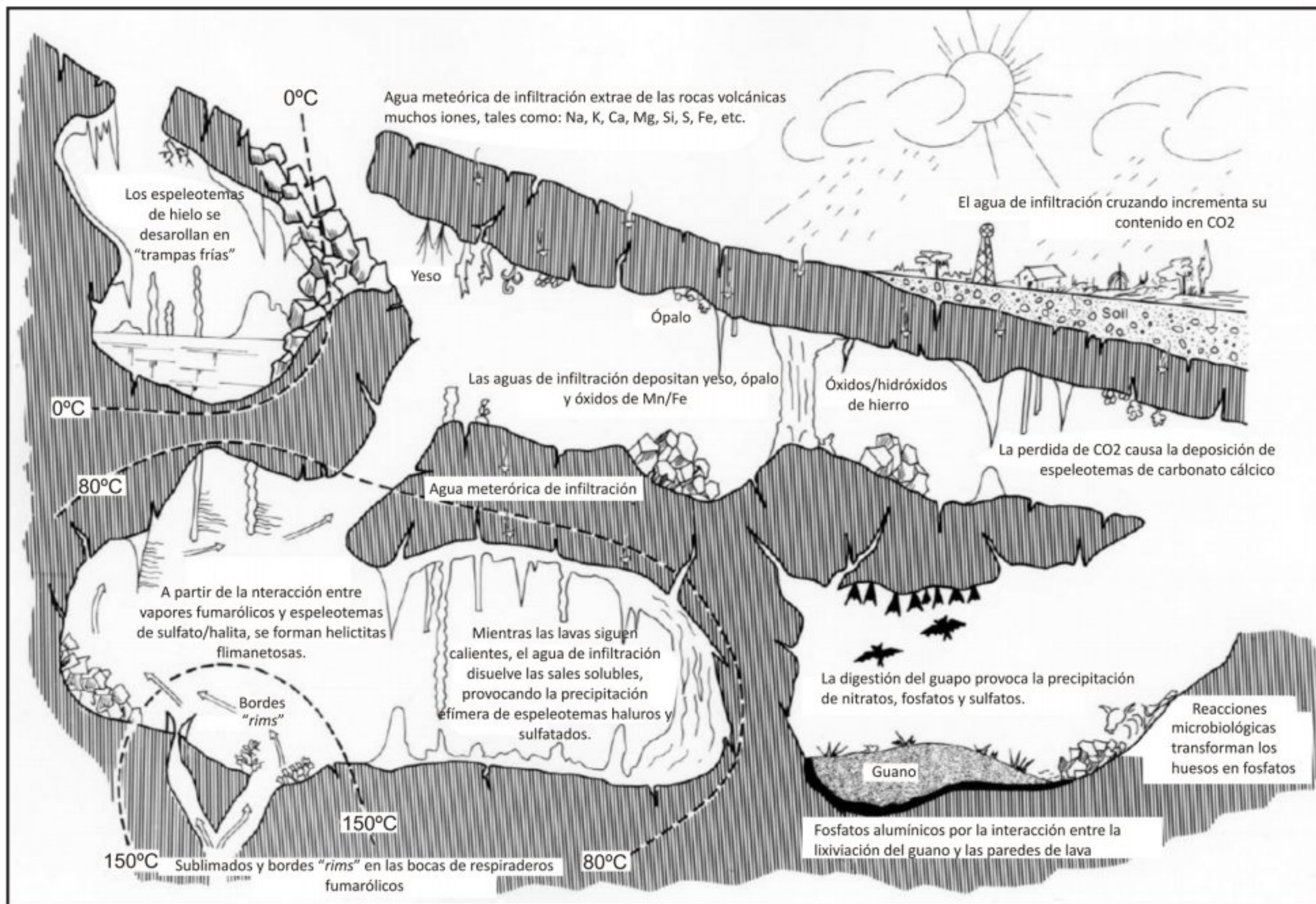


Fig. 2.2: Esquema recopilatorio de los procesos minerogénéticos de formación de espeleotemas en cuevas volcánicas (Forti, 2005).

1) Desgasificación a alta y baja temperatura: Este mecanismo empieza desde el momento en que las paredes de lava se endurecen y la temperatura sigue siendo muy alta ($>100^{\circ}\text{C}$) y los líquidos se filtran hacia fuera de la pared y/o a través de fracturas. El enfriamiento de los gases fumarólicos favorece su expansión en la atmósfera y permite la deposición por sublimación de varios minerales: azufre (siendo el más común), algunos óxidos, hidróxidos y sulfatos. Los espeleotemas producidos son raramente observados, después del cese de la actividad fumarólica y la sublimación, que sólo dura unos meses. Los depósitos son efímeros y muy frágiles (metaestables), ya que se destruyen muy fácil y rápidamente, debido a sus delicadas estructuras formadas por el proceso de sublimación.

2) Solubilización y evaporación: Ocurre cuando el agua meteorica se filtra entre las grietas y la porosidad de una roca volcánica que se encuentra a $<100^{\circ}\text{C}$. Esta agua comienza a disolver los materiales más solubles y en el momento en que entra en contacto con la atmósfera caliente de la cueva, se evapora rápidamente, permitiendo una abundante precipitación de espeleotemas compuestos principalmente de sulfuros y cloruros. Es el mejor momento para que se produzcan muchos tipos de espeleotemas diferentes, no sólo en el techo, sino también en las paredes y suelos de la cueva, compuestos de sulfatos y/o haluros de sodio, potasio y magnesio altamente solubles. Estos se disuelven y desaparecen en el momento en que baja la temperatura y se reestablece el ciclo hidrogeológico.

3) Alteración meteórica: Este mecanismo consiste en una alteración directa, por filtración de agua meteórica, de los minerales que componen la roca volcánica, como oxidación de minerales de sulfuro, meteorización de minerales de silicato, o la simple disolución de vidrio de sílice disperso dentro de la lava. Estos procesos aportan diferentes iones y/o sustancias en disolución, tales como, sílice, hierro, aluminio, calcio, magnesio, etc., los cuales se depositan en la cueva a temperatura ambiente. Ópalo, óxi/hidróxidos hidratados de hierro y/o aluminio y/o silicatos, yeso y otros sulfatos son las fases más frecuentes (Marino, 1994).

4) Procesos del karst: La difusión del CO_2 en la atmósfera de una cueva, origina una saturación de carbonato cálcico y la precipitación del mismo en forma de espeleotemas, siendo el mecanismo principal en cuevas calizas. Aunque en cuevas volcánicas tiene el mismo comportamiento, hay que tener en cuenta que la cantidad de CaCO_3 es muy escasa, debida o dos razones. En primer lugar, porque la roca volcánica debería tener una capa de suelo relativamente gruesa, para poder tener alta concentración de CO_2 en el agua de infiltración meteórica, en la que las reacciones microbiológicas elevaran significativamente la presión parcial de este gas. Conseguir este grosor de suelo encima de la roca volcánica requiere miles de años, y el proceso kárstico necesita esperar esta cantidad de tiempo antes de que sea activo. Y la segunda condición que no permite la precipitación abundante en cuevas volcánicas es la escasez de material rico en Ca y o magnesio, aunque esté presente en minerales volcánicos como la plagioclasa o el olivino. Por lo tanto, el proceso puede tardar cientos de años en alcanzar las cantidades necesaria para la sobresaturación y la consecuente precipitación.

5) Actividad biogenética: Este proceso es muy activo dentro de las cuevas volcánicas, con procesos que a veces son únicos en este entorno y que se relacionan con la composición de silicato de las paredes de la cueva. La presencia de un alto contenido de sílice en las paredes y/o sedimentos de cuevas volcánicas puede permitir el desarrollo de organismos peculiares, que a su vez, puede dar lugar a mineralizaciones biogénicas. Diferentes fases minerales son producidas por microorganismos, y serán comentadas específicamente en esta monografía (ver secciones sobre biomineralizaciones en el capítulo 2.3).

6) Cambio de fase: Este mecanismo consiste en el paso del estado líquido (agua) a sólido (hielo) en el proceso de enfriamiento que ocurre a $< 0^\circ\text{C}$, produciendo espeleotemas de hielo.

Según Forti (2005), los dos primeros mecanismos son los más comunes en cuevas volcánicas, debido a que se activan procesos de formación de minerales que son prácticamente controlados por la temperatura atmosférica de la cueva desde el momento en que se empiezan a enfriar las paredes de la cueva. A medida que las paredes se van enfriando, los procesos activos van cambiando y, por lo tanto las características y la composición química de los espeleotemas es diferente. Esto dará como resultado morfologías muy diferentes en los espeleotemas resultantes.

Forti (2005) destaca las 10 cuevas volcánicas más importantes del mundo (Tabla.1), que contienen espeleotemas significativos (Hill & Forti, 1997), teniendo en cuenta que, la importancia de una cueva no puede limitarse a la cantidad de minerales secundarios formados y encontrados en ella, sino que deben considerarse muchos otros factores, tales como: la dimensión, rareza mineralógica y belleza de sus espeleotemas, y sin ser menos importantes: la peculiaridad de los mecanismos genéticos en la formación de los minerales, y el origen diferente de cada una de las cuevas volcánicas.

| Nombre de la cueva | Localización | Características a destacar | Referencia bibliográfica |
|---------------------------|--------------------------|---|---------------------------------|
| Algar do Carvão | Isla Terceira (Portugal) | Espeleotemas de ópalo más grandes del mundo | Hill & Forti, 1997 |
| Alum | Isla vulcano (Italia) | Mayor número de minerales secundarios encontrados en una cueva volcánica | Forti et al. 1996 |
| Cutrona | Mt.Etna (Italia) | Mejor sitio donde ver anemolitas, "rims" y ballons (globos) relacionados con baja temperatura | Forti et al. 1994 |
| Dangcheomul | Isla Jeju (Korea) | Mejor sitio para ver espeleotemas de calcita en una cueva volcánica | Woo et al. 2000 |
| Grillid | Surtsey (Islandia) | Única cueva con 5 minerales nuevos | Jakobsson et al. 1992 |
| Hibashi | Arabia Saudí | Mucha variedad de compuestos, minerales de guano quemados | Jakobsson et al. 1992 |
| Kitum | Mt.Elgon (Kenya) | Silicatos relacionados con lixiviación de aguas meteóricas | Forti et al. 2003 |
| Skipton | Mt. Widderin (Australia) | Lugar con fosfatos nuevos | Webb 1997 |
| Togawa-Sakaidani-do | Kyushu (Japón) | Mejor sitio donde ver coraloides formados por diatomeas | Kashima et al. 1987 |

Tabla.1: Tabla de cuevas volcánicas destacadas por su desarrollo mineralógico secundario, según Forti, 2005.

Los estudios en espeleotemas de las Islas Azores son muy escasos, únicamente se destacan en la bibliografía la descripción de espeleotemas gigantescos de ópalo dentro de la cueva Algar do Carvão, en la Isla Terceira (Hill & Forti, 1997; Forti, 1992,2005), el control hidrogeológico sobre su formación (Carvalho et al. 2004), y espeleotemas de tipo vermiculaciones gelatinosas también formadas por ópalo en los tubos lávicos de la Isla de Pico (Hill & Forti 1997; Forti, 2005).

Esta Tesis Doctoral se centra en el estudio de espeleotemas, formados en su totalidad por fases minerales no cristalinas, siendo las más importantes: la sílice (ópalo-A), los óxi/hidróxidos de hierro, la alófana y los óxidos de manganeso. Además, se reconoce y estudia los posibles mecanismos minerogénéticos particulares de cada una de las especies minerales, siendo los más comunes: la alteración meteórica con precipitación a temperaturas ambientales y la actividad biogénica.

2.3 MINERALES NO CRISTALINOS

2.3.1 Introducción

Los minerales no cristalinos son poco frecuentes y se encuentran en pequeñas cantidades en el ambiente subterráneo en comparación con los cristalinos. Durante el desarrollo de la presente Tesis se han determinado por diferentes técnicas varias fases no cristalinas como ópalo-A, alofana, oxi/hidróxidos de hierro y óxidos de manganeso, siendo estos los principales minerales que forman los espeleotemas objeto de estudio en este trabajo.

2.3.1.1 Composición y estructura del ópalo.

Jones & Segnit (1971) propusieron una clasificación del ópalo en función de los espectros de difracción de rayos-X, en tres clases principales: ópalo-A, ópalo C y ópalo-CT. El ópalo-A ($\text{SiO}_2 + n\text{H}_2\text{O}$) es una fase metaestable y la más amorfa del grupo de minerales opalinos. Se caracteriza por tener una concentración de agua en su estructura molecular, donde "n" es un valor entre 0.5-2. Está formado por microesferas de 0.03-0.05 μm de diámetro, que pueden estar organizadas en lepiesferas de 15-25 μm (Smith, 1998). El contenido de agua varía entre 4% y 9%, llegando en ocasiones hasta un 20-30% en peso.

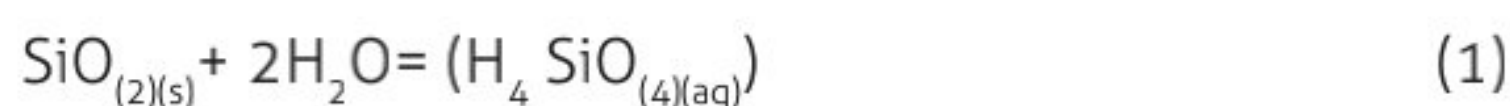
El ópalo-C, y el ópalo-CT están constituidos por cristobalita y tridimita de baja temperatura, pero no se han encontrado en las cuevas estudiadas.

En el ópalo-A los grupos SiO_2 y las moléculas de agua están dispuestos de manera aleatoria en el espacio. Puede ser de origen biogénico, cuando constituye el componente esquelético de organismos biosilíceos como frústulas de diatomeas y espículas de esponjas. También puede ser un producto de precipitación inorgánica. En difracción de rayos-X muestra una banda centrada entre los 19 y 25° 2θ y una segunda banda ancha a 40-50° 2θ , cuando refleja cierta definición alrededor de 22° 2θ , indica un cierto grado de ordenamiento.

La precipitación del ópalo, que se puede considerar como sílice amorfa, está regida por varios factores, que comentamos a continuación:

2.3.1.2 Solubilidad de la sílice

La solubilidad de la sílice en agua se expresa con la siguiente ecuación:



Esta ecuación expresa la formación del ácido silícico a partir de la sílice y el agua. Para esta reacción se puede establecer que:

$$K = a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} / a_{\text{SiO}_2} a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2)$$

La K es la constante de equilibrio y la a la actividad de las distintas fases. Se acepta que las actividades de las sustancias sólidas y del agua son igual a 1, por lo tanto, la reacción queda simplificada en:

$$K = a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} \quad (3)$$

La ecuación (1) expresa el problema de forma simplificada, tal como exponen Dave & Rimstidt (1994), aunque para explicar el comportamiento de la sílice la aproximación es válida.

En sistemas de equilibrio, K es igual a la constante del producto de solubilidad K_{sp} . Y si se considera que la actividad de una sustancia es igual a su concentración, la expresión nos queda de la siguiente manera:

$$K_{sp} \approx a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} \approx [\text{H}_4\text{SiO}_4] \quad (4)$$

En sistemas donde la K no se encuentra en equilibrio, K es igual al producto de la actividad iónica (PAI). Así se puede definir la tasa de sobresaturación (Ω) en sistemas de desequilibrio con la siguiente ecuación:

$$\Omega = \text{PAI} / (K_{sp} = a(\text{H}_4\text{SiO}_4)) \quad (5)$$

La ecuación 5 demuestra que la $a(\text{H}_4\text{SiO}_4)$ es lo que controla la sobresaturación (Williams et al. 1985). Si el valor $\Omega = 1$ indica que el sistema está en equilibrio, si $\Omega < 1$ la sílice se disuelve y si $\Omega > 1$ la sílice precipita.

2.3.1.3 Efecto del pH

El pH es un factor condicionante en la solubilidad de las distintas fases de la sílice. La sílice es poco soluble a $\text{pH} < 8$, sin embargo a $\text{pH} > 8$ la solubilidad aumenta rápidamente (Fig. 2.3). Esto significa que los $\text{pH} < 9$ favorecen la precipitación de sílice aunque haya poca cantidad en el medio acuoso. En cambio, en medios donde el pH sea > 8 la sílice tenderá a disolverse.

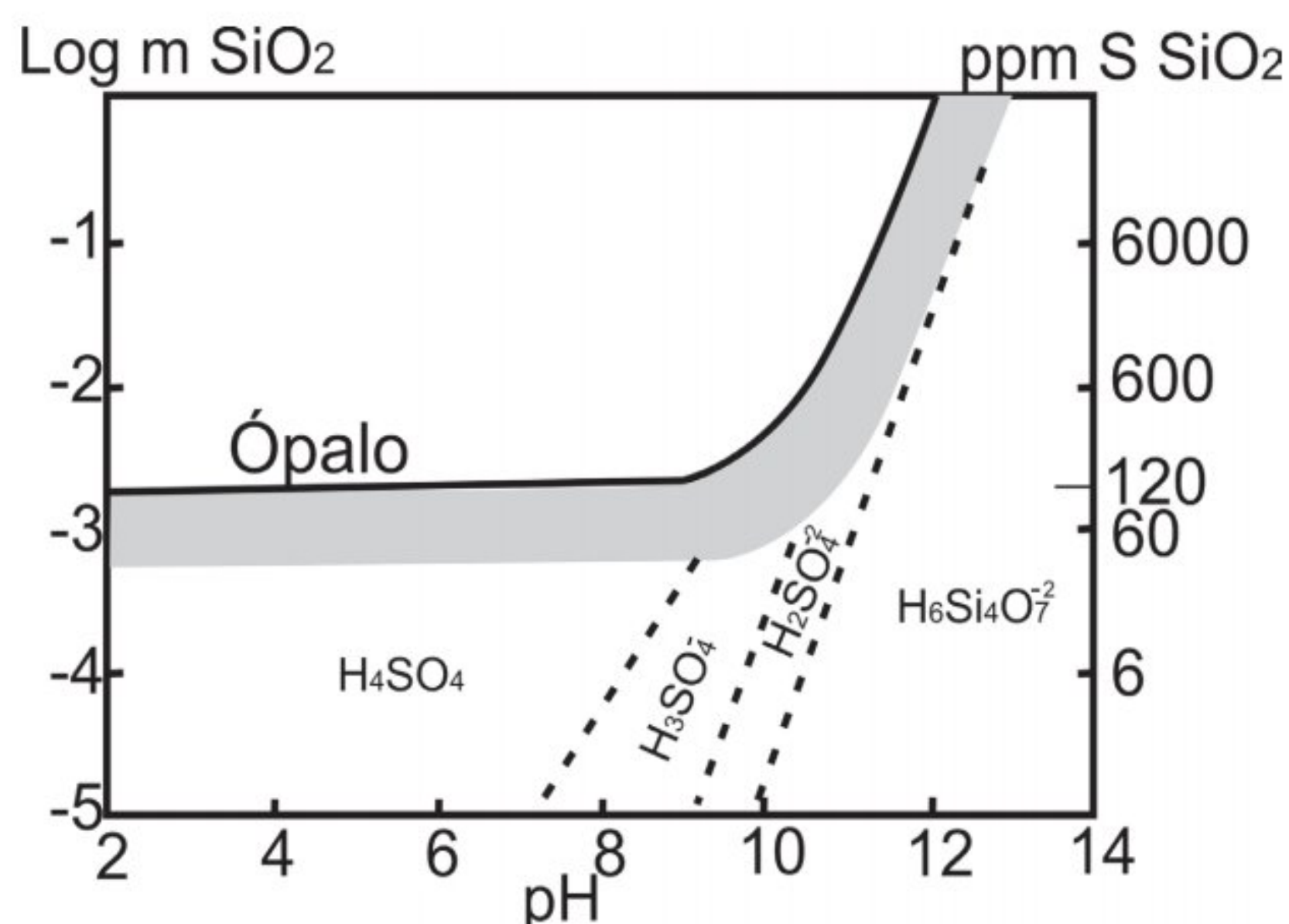


Fig. 2.3: Curva de solubilidad del ópalo. La zona sombreada refleja las condiciones en las que las moléculas polimerizadas son una proporción importante en la solución. Modificado de Dove & Rimstidt (1994). Las líneas de discontinuidad marcan los campos en los que las distintas especies están presentes en la solución (nótese que en cada caso los autores dan valores diferentes y consideran especies distintas). La correspondencia entre los valores Log m y los de ppm de SiO_2 está tomada de Williams & Crerar (1985).

2.3.1.4 Polimerización y condensación

El pH, la fuerza iónica y la concentración de sílice controlan la polimerización de los monómeros de sílice y la formación de nano partículas; mientras que el pH controla en gran parte la estabilidad de las nanopartículas (Conrad et al. 2007).

En una solución sobresaturada en el medio natural (donde ya existen partículas polimerizadas) se pueden dar tres mecanismos de polimerización inorgánica de la sílice (Williams & Crerar, 1985): i) Floculación de partículas de tamaño coloide por la presencia de cationes que presentan carga superficial; ii) Polimerización catalizada por la presencia de iones hidroxilo, ya sea asociándose al silicio (SiOH) o a otro metal (MOH , donde M suele ser Mg, Al, Fe, Mn o Zn); iii) la depolimerización de polímeros menores es una fuente de monómeros que se puede volver a polimerizar a partículas síliceas mayores.

En las cuevas de la Isla Terceira encontramos un ambiente de neutro a levemente básico. En estos ambientes las partículas de sílice están fuertemente ionizadas y la polimerización es rápida. En un primer momento se forman partículas muy pequeñas. A continuación las partículas crecen en tamaño y disminuyen en número según el proceso de *Ostwaldripening* (Iler, 1979; Williams & Crerar, 1985) y de esta manera se generan partículas de gran tamaño. Este proceso en el que las partículas grandes crecen a costa de las pequeñas está controlado por los procesos de disolución-reprecipitación a escala coloidal.

2.3.1.5 Biomineralización de la sílice

La precipitación de la sílice se da en muchos sistemas geotermales actuales. Alrededor de los geiseres o fuentes termales la descarga de soluciones sobresaturadas da lugar a finísimas láminas de sílice.

Por lo general, estos depósitos muestran una asociación entre microorganismos y granos microesferoidales de sílice amorfa alrededor de las vainas o paredes celulares de los microorganismos (Konhauser, 2007) y han servido para el estudio detallado de los procesos de biomineralización por microorganismos.

El proceso de silicificación de bacterias probablemente empieza con un adherido de oligómeros de sílice o coloides de sílice, que posteriormente crecen encima de la superficie celular normalmente adquiriendo un diámetro de decenas o centenares de nanómetros. Si la silicificación continúa, las partículas se siguen uniendo hasta no distinguirse entre ellas, y se cementan colonias enteras en una matriz silíceas de varios micrómetros de espesor (Konhauser, 2007).

Antiguamente se sugirió que el rol de los microorganismos en la precipitación de la sílice era un proceso pasivo en gran parte (e.g. Walter et al. 1972). Los sistemas hidrotermales, en equilibrio con el cuarzo, normalmente tienen concentraciones más altas de sílice disuelta que la solubilidad de la sílice amorfa a 100 °C (aproximadamente 380 mg·L⁻¹). Por lo tanto, cuando los fluidos calientes salen a la superficie, sufren desgasificación por descompresión, rápido enfriamiento a temperatura ambiente, evaporación inmediata y cambios de pH, que provoca que el fluido se sobresature en sílice y precipite sílice amorfa (Fournier, 1985).

Generalmente, los microorganismos están presentes en estas soluciones polimerizadas, e inevitablemente se silicifican, igual que cualquier otro sólido sumergido en la solución, como por ejemplo, polen, fragmentos de madera, hojas, etc.

Hay patrones específicos para cada silicificación, debido a que los microorganismos se silicifican de diferentes formas, teniendo en cuenta que los mecanismos reales de silicificación se producen en los microorganismos que proporcionan ligandos superficiales que absorben sílice de la solución y, en consecuencia, reducen las barreras de energía de activación para la nucleación heterogénea. Esto significa que, la carga de las superficies celulares puede tener un control fundamental en los primeros procesos de silicificación.

En la actualidad se reconocen tres mecanismos diferentes por los cuales los microorganismos se silicifican (Fig. 2.4; Konhauser, 2007):

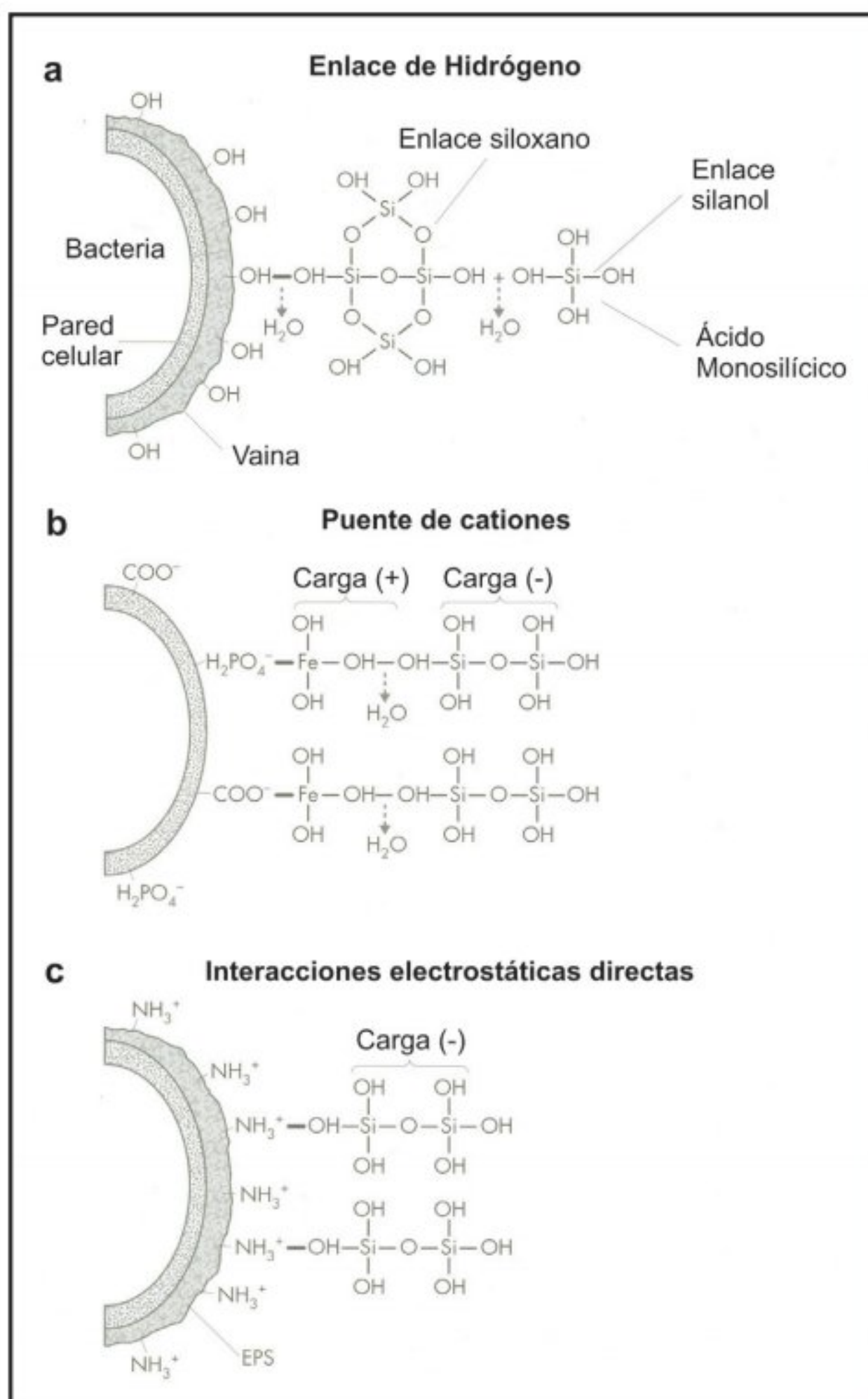


Fig. 2.4: Tres mecanismos por los cuales los microorganismos se silicifican: (a) Enlaces de hidrógeno entre sílice disuelta y grupos hidroxilo asociados con algunas vainas, (b) Puente de cationes entre sílice y paredes celulares cargadas negativamente, y (c) Interacciones electrostáticas directas entre sílice y grupos amino cargados positivamente en algunos biofilms.

i. Enlaces de hidrógeno: Muchas bacterias, tales como *Calothrix* sp., tienen vainas formadas por polisacáridos que tienen carga neutra. Esto puede conducir a la unión de hidrógenos entre los grupos hidroxilo (OH-OH) asociados a los azúcares y los iones hidroxilo (OH⁻) de la sílice (Phoenix et al. 2002). Aunque la baja reactividad de las vainas, de células hidrófobas que facilitan su adhesión a sustratos sumergidos sólidos, esta misma propiedad hace menos inhibidora la interacción con la fracción polimérica de sílice en solución.

ii. Puente de cationes: para los microorganismos donde la pared celular es la capa más externa, tal como el *Bacillus subtilis*, la silicificación está limitada por la repulsión de carga electrostática entre el ligando aniónico y las especies silíceas cargadas negativamente. Se necesitan algunos puentes entre aniones con el fin de proceder a la silicificación, por lo cual, metales absorbidos por la célula actuarían como superficies cargadas positivamente para la deposición de sílice (Phoenix et al. 2003).

iii. Interacciones electrostáticas directas:

Algunas bacterias, tales como *Sulfurihydrogenibium mazorense*, producen biofilms ricos en proteínas que contienen en abundancia grupos amino catiónicos que absorben sílice polimérica (Lalonde et al. 2005).

Según Phoenix et al. (2000), la silicificación no puede ser perjudicial para los microorganismos. Por ejemplo, las cianobacterias *Calothrix* crecen en soluciones sobresaturadas en sílice durante semanas, y muchos de los filamentos desarrollan cortezas minerales de hasta 5 µm de espesor. Las células siguen siendo fluorescentes, continúan generando oxígeno y las colonias mineralizadas muestran tasas de fotosíntesis comparables con las colonias no mineralizadas. Curiosamente, la silicificación de las células cianobacterias viables solo ocurre en la superficie externa de la vaina, mientras que las células lisadas (con la membrana rota) tienen la sílice formándose en el citoplasma. Esto último indica claramente que la vaina es necesaria para permitir que las cianobacterias fotosintéticas sobrevivan a la mineralización. Por lo tanto, la

vaina actúa como un lugar de nucleación mineral alternativa y evita la mineralización de la pared celular y/o citoplasma, proporcionando así un filtro físico que restringe sílice coloidal únicamente a la superficie exterior de esta.

2.3.2 Composición y estructura de la alofana, imogolita y haloisita.

La alofana es un silicato de aluminio hidratado amorfo ($\text{Al}_2\text{O}_5\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) con una composición de Al_2O_3 : 45,29 %, SiO_2 : 34,70 % y de 20,01 % en H_2O y con un tamaño de arcilla. Su composición puede variar dependiendo de la abundancia en Al o Si, encontrándose en la naturaleza dos tipos de alofana: alofanas ricas en Al o ricas en Si. Según Parfitt (2009), cuando las relaciones (Al/Si) son cercanas a 1 corresponden a alofana rica en Si, en cambio, cuando estas relaciones son cercanas a 2 se considera una alofana rica en Al. Se suele encontrar asociada a hidróxidos de hierro y minerales de la arcilla, y se produce frecuentemente en etapas tempranas de la meteorización del vidrio volcánico, a partir de soluciones de Si y Al y en condiciones de $\text{pH} > 4,7$ (Wada, 1987). Aunque en la mayor parte de la literatura se describe a la alofana como un mineral amorfo, este mineral presenta una estructura algo ordenada formada por esferas con diámetros externos variables de 3,5 a 5 nm y un espesor de 0,7 a 1 nm (Wada, 1987; Lizcano et al. 2006). Estas esferas se agrupan en agregados (domains; diámetro: 0,01 - 1 μm), los cuales se unen para formar agregados de mayor tamaño (clusters; diámetro: 1 - 100 μm).

La alofana está comúnmente asociada a las primeras fases de alteración de suelo de cenizas volcánicas, donde la humedad es suficiente para que tenga lugar la lixiviación de la sílice (Wada, 1989; Parfitt, 2009), concretamente con los suelos llamados andisoles (Jongmans et al. 1995; Dahlgren et al. 2004). Según estos últimos autores, la alofana se relaciona a unas condiciones de pH de 5-7, donde se promueve la formación de polímeros de aluminio frente al del humus aluminico, y estos polímeros de aluminio al reaccionar con la sílice del suelo forman alofana. Se origina por dos mecanismos: a) co-precipitación de geles amorfos y, b) formación directa a partir de vidrios volcánicos y feldespatos desordenados (Gonzalez, 1972).

También se encuentra en algunos manantiales de aguas calientes con baja concentración en sólidos disueltos e infrasaturadas con respecto a la sílice amorfa, pero sobresaturadas en varios minerales aluminosilicados (de los cuales la alofana puede ser considerado el precursor) y en CO_2 . Las aguas de la surgencia, ricas en sílice y con aluminio (*Silica Springs*), dan lugar a la precipitación de alofana, influenciada fuertemente por el aumento del pH (5.45-5.90) y, la pérdida del exceso de CO_2 especialmente en las partes turbulentas de la corriente (Wells et al. 1977).

Por lo general, la presencia de alofana está asociada a la aparición de imogolita y en un

estado más avanzado de alteración del vidrio volcánico a la haloisita, siendo también minerales secundarios de la alteración de cenizas volcánicas (Lizcano et al. 2006).

La imogolita es un silicato de aluminio (mineral de la arcilla) igual que la alofana, con fórmula química $\text{Al}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_4$, consiste en hilos muy finos y curvos que conectan las partículas de alofana. Los hilos presentan un diámetro exterior variando entre 10 y 30 nm y longitud de varias micras (Wada, 1987), se conocen como nanotubos (Parfitt, 2009). Presenta propiedades químicas similares a la alofana, pero a diferencia es que la imogolita se forma únicamente a partir de soluciones con relaciones $\text{Al/Si} \approx 0,5-1,0$ y $\text{pH} \approx 5$ (Lizcano et al. 2006).

La haloisita es un aluminosilicato (mineral de arcilla) que presenta una estructura similar a la caolinita, y su fórmula empírica es $\text{Al}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_4$. Las proporciones de sus componentes principales son: aluminio (20,90%), silicio (21,76%) e hidrógeno (1,56%). Está formada por una capa octaedral y una capa tetraedral separadas por una capa de moléculas de H_2O cuando está completamente hidratada (Dixon & Weed, 1989). Puede presentarse completa o parcialmente hidratada o deshidratada (metahaloisita) (Wada, 1987; Bailey, 1990). Puede precipitar a partir de alofana rica en Si después de un período de meteorización de miles de años (Parfitt, 1990), bajo unas condiciones de precipitación inferiores a 1500 mm/año (Dahlgren & Walker, 1993) y con pH de 5,7 a 7,1 (Wada, 1990). Por lo general, la haloisita producida a partir de material volcánico presenta una morfología tubular o esferoidal con diámetro variando entre 0,04 μm y 1 μm (Wada, 1987) y entre 0,1 μm y 1 μm (Singh & Mackinnon, 1996), respectivamente.

2.3.2.1 Biomineralización de alofana, imogolita y haloisita

Pocos estudios han hecho hincapié en el rol de las bacterias en la formación de alofana. Según Urrutia & Beveridge (1995) y Kawano & Tomita (2002) los minerales pobremente ordenados compuestos por Al-Si o Al-Si-Fe son producidos en las superficies bacterianas como consecuencia de la interacción de esta con los cationes disueltos de Al, Si y Fe. Los polímeros orgánicos de las células bacterianas actúan como absorbentes y hacen de plantilla para la precipitación y crecimiento de los minerales formados por Al-Si o Al-Si-Fe pobremente ordenados. De acuerdo con Kawano & Tomita (2002), los minerales silicatados desarrollados en las superficies bacterianas, en condiciones neutras, fueron probablemente formados a través de la unión de aniones de Si con iones metálicos unidos a la superficie celular, compensando así su carga negativa. Estos autores sugieren que la alofana, considerada un producto de meteorización no asociado a bacterias, puede ser originalmente producida por bacterias, debido a que la descomposición de las células después de su muerte dispersaría los minerales microbiogénicos precipitados en sus superficies celulares, implicando una mezcla de la alofana formada microbiogénicamente con la alofana producto de la meteorización abiogénica presente en el entorno.

Tanto la imogolita como la haloisita son difíciles de identificar en muestras con presencia de actividad bacteriana, debido a que su morfología en nanotubos es muy fácilmente confundible con los filamentos bacterianos. La formación de haloisita a través de mediación bacteriana ha sido poco discutida en la literatura, pero el mecanismo de formación, puede ser muy parecido al de la alofana. El término bio-haloisita fue sugerido por Tazaki (2005), a partir de unos ensayos de laboratorio de incubaciones de minerales nativos y microorganismos residentes. Aunque la identidad de las bacterias responsables de la formación de bio-haloisita es desconocida, Tazaki (2005) indica que la haloisita es un mineral que se forma en las paredes celulares de las bacterias reductoras de sulfatos. Minyard et al. (2011) observaron la presencia de nanotubos cortos en la superficie celular en una muestra de un saprolito y sugirieron que las superficies celulares pueden ser los sitios preferidos para la nucleación de la haloisita.

2.3.3 Composición y estructura de los oxi/hidróxidos de hierro y hisingerita.

La fase mineral más frecuente de óxi/hidróxidos de hierro amorfos, es la ferrihidrita ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Normalmente se clasifica de acuerdo con el número de picos que da el material analizado en difracción de rayos X: "ferrihidrita de 2 picos" para el material que exhibe poca cristalinidad, y "ferrihidrita 6 picos" para el material mejor cristalizado (Jambor & Dutrizac, 1998).

El carácter amorfo de la ferrihidrita, y la proporción de agua que puede incluir, no ayuda

a poder determinar bien su composición química. Es un mineral excesivamente hidratado y toda su agua se puede sustituir por especies absorbidas en cantidades que no logran ser acomodadas en su estructura cristalina. Se ha establecido que el hierro en la ferrihidrita está coordinado octaédricamente, pero también se ha propuesto que la coordinación octaédrica representa sólo la estructura del "núcleo" de esta, y que en gran parte de su superficie hay hierro en posición/coordinación tetraédrica. Estas posiciones son altamente susceptibles a la absorción de otros elementos químicos, y si estas posiciones tetraédricas se reparten por toda la superficie de la ferrihidrita, pueden explicar la alta capacidad de adsorción que tiene este mineral. La adsorción de diversos iones generalmente retarda la transformación de ferrihidrita a goetita o hematites (Jambor & Dutrizac, 1998).

La hisingerita es un silicato de hierro (III) hidratado pobremente cristalino ($\text{Fe}^{3+} \cdot 2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Es un mineral secundario brillante, de color negro o marrón oscuro, que se forma por meteorización o alteración hidrotermal de otros minerales de silicato y sulfuro de hierro. La hisingerita fue propuesta por Dahlgren et al. (2004) como un primer producto de alteración en los depósitos volcánicos ricos en hierro.

2.3.3.1 Biomineralización de óxi/hidróxidos de hierro y la hisingerita

Los óxi/hidróxidos de hierro se han encontrado en superficies bacterianas (Fortin et al. 1998). Phoenix et al. (2003) sugiere que en soluciones con concentraciones de hierro ≤ 50 ppm, las células bacterianas inmovilizan más cantidad de Fe que los sistemas libres de estas. Sin embargo, cuando la concentración de hierro aumenta, la precipitación inorgánica empieza a dominar. James & Ferris (2004) observaron que la precipitación de óxido de hierro bacteriogénico se comporta como un potente substrato férrico para la precipitación de hierro en agua, con un 75% del total de hierro precipitado a partir de las bacterias. Solo el 30% del hierro total precipitado está sometido a un control puramente químico. También sugieren que la composición macromolecular de la superficie de las células evolucionó como una estrategia ecofísica para obtener el máximo de energía de la oxidación del Fe^{2+} a través de una precipitación de Fe^{3+} .

Las bacterias oxidantes de hierro participan activamente en el ciclo red-ox de hierro y/o en la precipitación de óxidos de hierro en condiciones oxidantes y anóxicas (Kasama & Murakami, 2001; Baker & Banfield, 2003; Rentz et al. 2007; Takashima et al. 2008; Baskar et al. 2009; Blöthe & Roden, 2009). La precipitación de óxidos de hierro sucede como resultado de las reacciones entre paredes celulares microbianas y el material extracelular, actuando las paredes como superficies de nucleación (Fortin & Langley, 2005). Dado que la tasa de oxidación y precipitación de Fe (II) acuoso es baja a pH ácidos (Nordstrom & Southam, 1997) se reconoce ampliamente que los microorganismos son mediadores importantes de la oxidación de Fe (II) en entornos naturales de bajo pH (Baker & Banfield, 2003; Bruun et al. 2010). A pH

neutro, las bacterias oxidantes de hierro, precipitan minerales de hierro cuatro veces más rápido que la precipitación inorgánica (Kasama & Murakami, 2001; Takashima et al. 2008). Las comunidades responsables de estos procesos oxidantes no han sido aún establecidos, pero se han observado especies como la *Gallionella ferruginea* y el *Leptothrix ochracea* que siempre están asociadas a estos procesos (Kennedy et al. 2003; Emerson & Weiss, 2004; James & Ferris, 2004; Katsoyiannis & Zouboulis, 2004; Blöthe & Roden, 2009).

Los estudios en el laboratorio atribuyen el 50-80% de la precipitación de hierro al metabolismo de los microorganismos, en presencia de *Gallionella sp.*, *Leptotrix sp.* y bacterias unicelulares, en disoluciones con concentraciones de 3–6 ppm de hierro y a pH of 6.9–7.2 (Emerson & Revsbech, 1994). De hecho, Hallbeck & Pedersen (1991) dice que *G. ferruginea* se basa en la oxidación de Fe (II) como un donador de electrones para el crecimiento autotrófico. Sin embargo, la oxidación del *Leptotrix* no ha sido aún relacionada con la producción de energía o la utilidad metabólica (Kennedy et al. 2003).

La hisingerita también se ha encontrado relacionada con actividad microbiana. Según Fortin, Ferris & Scott (1998) se han identificado silicatos de hierro en combinación con óxidos de hierro en superficies bacterianas. Estos autores, sugieren que la formación de silicato de hierro implica un mecanismo complejo de unión en la que Fe forma puentes entre los sitios reactivos de las paredes celulares y los aniones de silicato, iniciando así la nucleación de silicato.

2.3.4 Composición y estructura de los óxi/hidróxidos de manganeso

Los óxidos de manganeso, incluyen al Mn en diversos estados de oxidación (II, III, y IV) (Fig. 2.5).

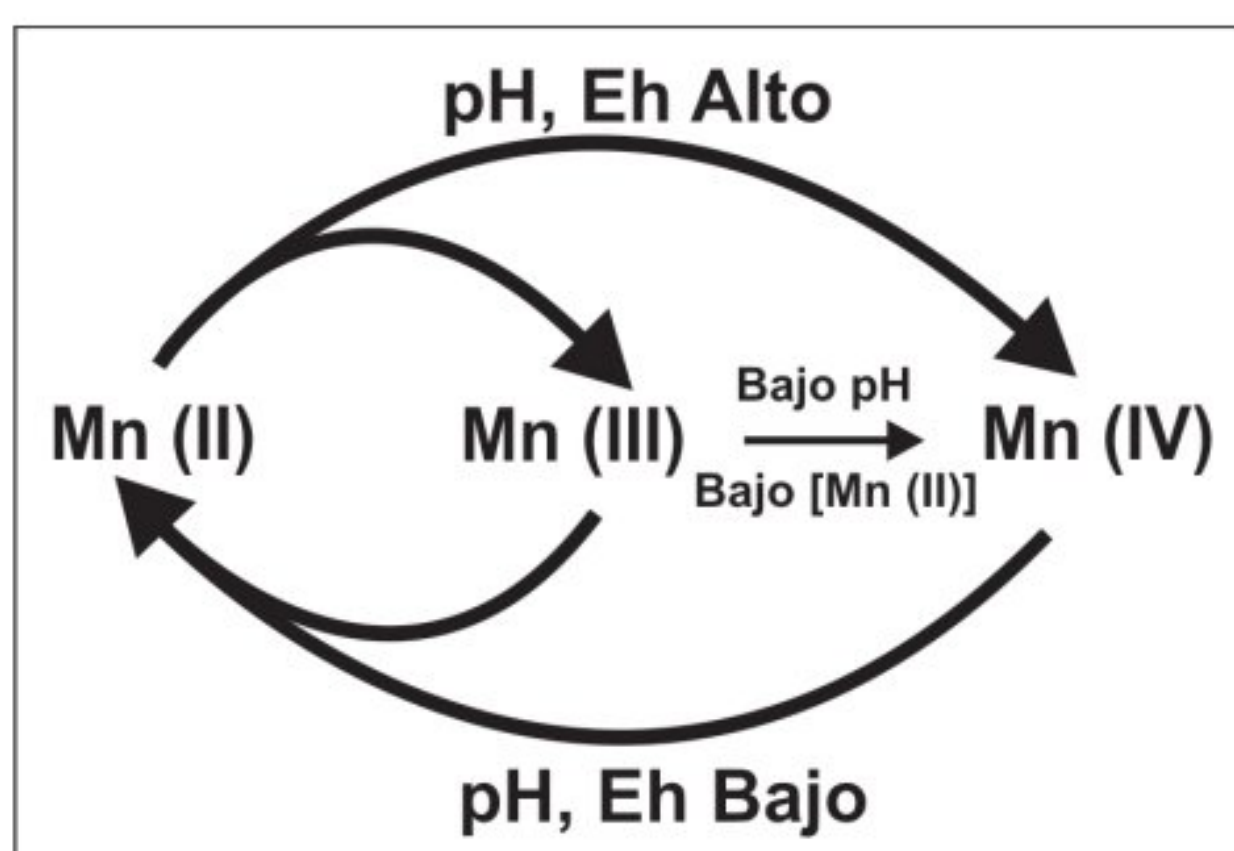


Fig. 2.5: Ciclo natural de estados de oxidación del Mn. El Mn (II) es termodinámicamente estable en ausencia de O_2 y a pH bajo, mientras con presencia de O_2 y de pH alto se encuentran el Mn (III) y (IV).

Los óxi/hidróxidos de Mn (IV, III) aparecen en los mismos ambientes óxicos-anóxicos donde se forman hidróxidos férricos, debido a que el Mn (II) no está sujeto a una oxidación rápida como el Fe (II). Pueden encontrarse acumulados en grandes concentraciones en las aguas óxicas y en el agua contenida en la porosidad de suelos y sedimentos (Tebó et al. 2004).

En general, el Mn(II) es termodinámicamente estable en ausencia de oxígeno y a pH bajo, mientras que Mn (III) y Mn (IV) son más estables en presencia de oxígeno y a pH alto (Fig. 2.5).

El Mn (II) se produce como un catión (Mn^{2+}) en solución y como un constituyente menor en los minerales de óxidos (Mn (III, IV)). El catión de Mn^{2+} puede encontrarse en aguas naturales con concentraciones milimolares, incluso en presencia de oxígeno (Tebo, et al. 2004). La unidad básica de la mayoría de los minerales de óxido de Mn es el octaedro MnO_6 , que generalmente está dispuesto en estructuras en capas o en cadena/túnel. Las estructuras en túneles tienen cadenas individuales, dobles o triples que comparten el borde con los octaedros, donde las esquinas de las cadenas forman túneles de sección cuadrada o rectangular (Figura 2.6).

La oxidación inorgánica del Mn (II) al Mn (IV) ocurre en dos etapas, en el que los óxidos que llevan la fase sólida Mn (III) se forma inicialmente y posteriormente con reacciones lentas se forman los óxidos de Mn (IV) (Murray et al. 1985).

La segunda fase, según Ehrlich (1996) es limitante, ya que solo a $pH > 8$ y con concentraciones de $> 10^{-6}$, los minerales de Mn (II y III) son termodinámicamente estables (Tebo et al. 2004).

La hausmanita, identificada en este trabajo, es un óxido de manganeso complejo que contiene manganeso di- y tri-valente, ($Mn^{2+}Mn^{3+}_2O_4$). Contiene como impurezas habituales el zinc, hierro, calcio, bario y magnesio. La hausmanita se presenta en cristales con formas bipiramidales agudas o pseudooctaedros o agregados granulares masivos. Se considera un mineral primario en vetas hidrotermales, aunque también puede aparecer por metamorfismo de rocas manganíferas. Su presencia en ambiente meteórico ha sido poco estudiada.

2.3.4.1 Biomineralización de los óxidos de manganeso

Óxidos de Mn es un término genérico que incluye óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos. Son fases minerales altamente reactivas que juegan un papel importante en los ciclos biogeoquímicos elementales. Son uno de los oxidantes naturales más fuertes en el medio ambiente, y como tal, participan en una amplia gama de reacciones redox con especies y compuestos químicos orgánicos e inorgánicos (Tebo, et al. 2004).

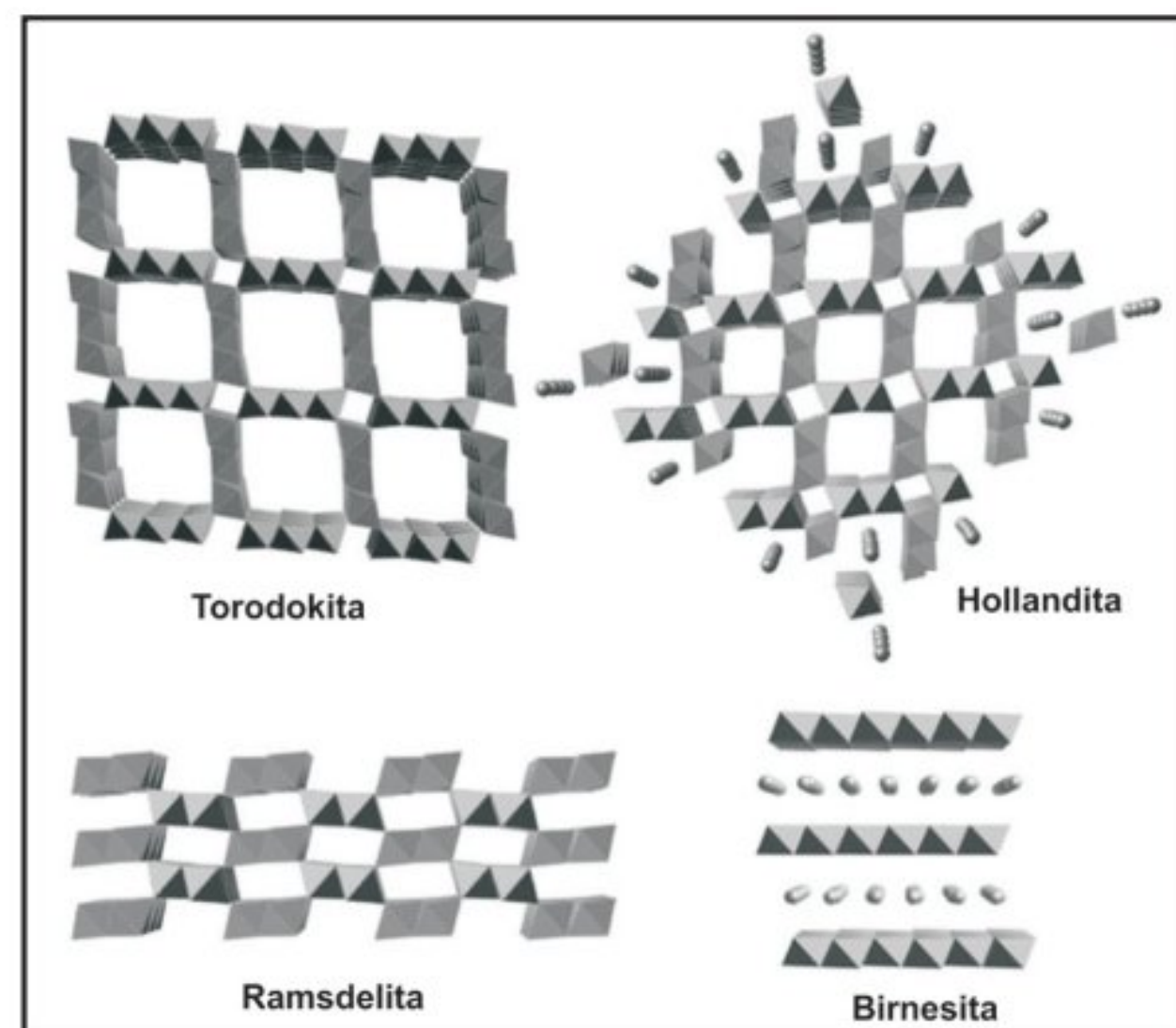


Fig. 2.6: Tipos de estructuras cristalinas de los óxidos de Mn. Ejemplos en cadena/túnel (todorokita, hollandita y ramsdelita) y en capa (Birnesita). Para hacer que las estructuras de túneles sean más evidentes, los cationes de bario no se muestran en los túneles centrales de la estructura de la hollandita y los cationes de equilibrio de carga (Ca, Na y K) no se muestran en la todorokita (Tebo et al 2004).

Muchos microorganismos, más concretamente las bacterias y hongos son conocidos por su capacidad catalizadora respecto a la oxidación del Mn (II) y la formación de minerales de óxidos de Mn (III, IV) (Tebo et al. 2004; Rossi et al. 2010).

La oxidación biológica de Mn (II) es generalmente rápida en relación a los procesos de oxidación abióticos (Tebo et al. 1997, Bargar et al. 2000), sugiriéndose así que la oxidación de Mn biológica es la que predomina en el ambiente. Se han realizado muchos estudios sobre la oxidación biológica y biomineralización de Mn (II), haciendo hincapié, en la posible existencia de Mn (III) intermedio, como la hausmanita (Tebo et al. 2004). Los óxidos de manganeso (IV) producidos por actividad microbiana (óxidos de Mn biogénicos o bioóxidos de Mn) hacen de mediadores en reacciones redox entre compuestos orgánicos e inorgánicos y retienen una amplia variedad de metales. La vía principal para la oxidación de Mn (II) es enzimática, y aunque las bacterias que oxidan el Mn (II) son filogenéticamente diferentes, requieren la encima oxidasa multicobre para oxidarlo. La oxidación de Mn (II) a Mn (IV) se produce a través de una enzima soluble o un complejo intermedio Mn (III). El bioóxido primario Mn (IV) formado es un filomanganato muy similar al de β -MnO₂ o birnesita. La incorporación de metales producida por los bioóxidos de Mn sucede normalmente cuando hay sitios vacantes en la capa octaédrica (Tebo et al. 2004).

Los óxidos de Mn incorporan elementos menores como Al, Si, Fe, Zn y Ce. Miyata et al. (2007) indican que los óxidos de Mn biogénicos producidos por bacterias tienen estructuralmente menos Mn (III), compensado por cationes de carga de equilibrio intercambiables. De todos los elementos menores incorporables, el Zn y el Ce son los más interesantes, debido a que su incorporación puede ser debida a un origen biogénico. En Toner et al. (2006) se expone que las bacterias oxidantes de Mn tienen un conjunto de enzimas que no sólo ayuda a extraer el Mn sino también otros elementos asociados como el Zn. Posteriormente Tanaka et al. (2010) sugieren que los microorganismos podrían facilitar la incorporación de Ce a través de reacciones específicas redox.

METODOLOGÍA

3

La metodología llevada a cabo en esta tesis engloba todas las técnicas analíticas utilizadas en las especialidades de mineralogía, Petrología y geoquímica. La gran variedad de depósitos y espeleotemas que tienen las cuevas volcánicas objeto de estudio, ha permitido obtener una visión general de los diferentes tipos rocas que constituyen las cuevas volcánicas y un estudio detallado de las fases minerales que forman los espeleotemas. Se ha desarrollado un amplio plan de trabajo. A partir de la bibliografía recopilada y estudiada se obtuvo una base teórica, seguido por el estudio minucioso de los procesos de formación de los espeleotemas en cada una de las cuevas escogidas y finalmente el desarrollo de ideas, discusiones y conclusiones de todo el tema de esta Tesis.

3.1 TRABAJO BIBLIOGRÁFICO

La revisión bibliográfica ha acompañado todo el proceso de elaboración del presente trabajo. Consistió en recolectar, estudiar y consultar la bibliografía apropiada para cada uno de los objetivos y temas científicos relacionados con el tema de investigación.

El contexto geológico general se conoció a través de referencias bibliográficas que enmarcaban el contexto vulcanotectónico de las Islas Azores y más concretamente en la Isla Terceira. Para conocer el origen, la formación y el tipo de cuevas volcánicas objetos de estudio (Branca Opala, Algar do Carvão y Galeria da Queimada, en la Isla Terceira) se ha consultado bibliografía concreta en revistas locales y regionales sobre estas cavidades volcánicas.

El estudio de los espeleotemas formados en las cuevas volcánicas consideradas, tanto de sílice como de fases silíceas mixtas (silicatos de Fe y Al), fue apoyado por gran cantidad de bibliografía acerca de espeleotemas silíceos en todo tipo de cuevas. Teniendo en cuenta que los espeleotemas silíceos no son abundantes en el ambiente subterráneo, la bibliografía fue ampliada abordando trabajos sobre sistemas hidrotermales donde se encuentra precipitación directa de sílice. Los depósitos hidrotermales son relativamente más abundantes en la

naturaleza y ayudaron a comprender mucho mejor el proceso de precipitación directa de sílice en la formación de los espeleotemas estudiados.

3.2 TRABAJO DE CAMPO

El trabajo de campo se organizó en varias campañas de campo en la Isla Terceira, con el objetivo de localizar y explorar 3 cuevas volcánicas: Branca Opala, Algar do Carvão y Galeria da Queimada. La planificación es la misma para todas las campañas, y se desarrolló de la siguiente manera: 1) Estudio geológico completo del entorno e interior de la cueva volcánica escogida. 2) Exploración detallada de la cueva (salas, galerías principales y secundarias), haciéndose a su vez un registro fotográfico de los diferentes tipos de espeleotemas, depósitos y sedimentos encontrados y su relación con la roca caja. 3) Realización de un muestreo específico de los espeleotemas, depósitos y sedimentos citados anteriormente.

3.2.1 Muestreo de los materiales de estudio

Los espeleotemas son un material exclusivo y de gran valor científico. Por esta razón, el muestreo se realizó de manera minuciosa y precisa, consistiendo en la recogida de un número limitado de muestras, para producir el menor daño e impacto visual posible en la decoración y el desarrollo de las cuevas. Se eligieron, siempre que fue posible, fragmentos de espeleotemas partidos, fracturados o caídos, y se relacionaron con el lugar exacto de procedencia del espeleotema original. En las ocasiones en que se muestrearon los espeleotemas in situ, se intentó escoger zonas de menor impacto visual y se utilizó un martillo limpio para evitar la mínima contaminación de las muestras. Todas las muestras sólidas se colocaron en una bolsa de plástico individual hermética y transparente, con su correspondiente etiquetado (lugar de recogida, y número de la muestra).

Todo el muestreo fue acompañado de la elaboración de un registro escrito completo de cada muestra, con sus características principales y puntos de localización en la topografía de la gruta correspondiente.

3.2.1.1 Tubo de lava: Branca Opala

Las muestras obtenidas en la cueva de Branca Opala ascienden a 40 de muestras sólidas, y corresponden a: espeleotemas botroidales marrones y ocreos (27) (Fig. 3.1a), depósitos volcanoclásticos de grano fino (3) (Fig. 3.1b), depósitos formados por restos vegetales silicificados mezclados con sedimentos volcanoclásticos finos (3) (Fig. 3.1b), roca volcánica en la que se forma la cueva (7) (roca madre; Fig. 3.1c). Cabe destacar, que también se recolectaron 3 muestras de unos depósitos silíceos encontrados en las inmediaciones de la cueva (tobas silíceas; Fig. 3.1d).

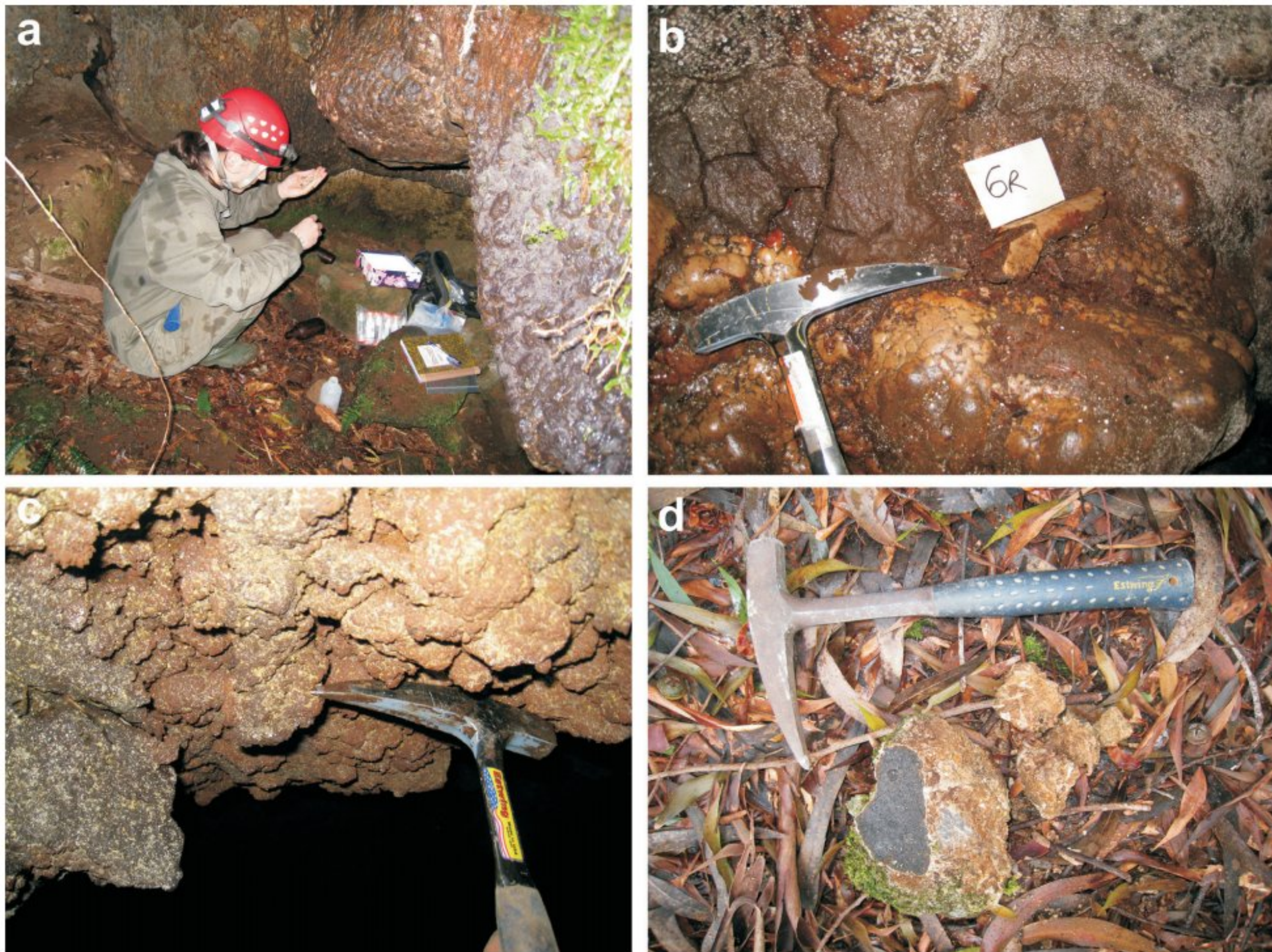


Fig. 3.1: Tipo de muestras recogidas en la cueva de Branca Opala: (a) Espeleotemas botroidales marrones y ocre, (b y c) Depósitos volcanoclásticos de grano fino y depósitos formados por restos vegetales silicificados mezclados con sedimentos volcanoclásticos finos, (c) Roca volcánica (roca madre: basalto) y (d) Tobas silíceas

3.2.1.2 Sima de Algar do Carvão

En la sima Algar do Carvão se muestrearon 19 espeleotemas de coloraciones blancas y ocre de diferentes tipos, incluyendo, 8 muestras de estalactitas (Fig. 3.2a), 7 de estalagmitas (Fig. 3.2b), 2 de grandes coladas Fig. 3.2c) y 2 de finos recubrimientos (Fig. 3.2d).

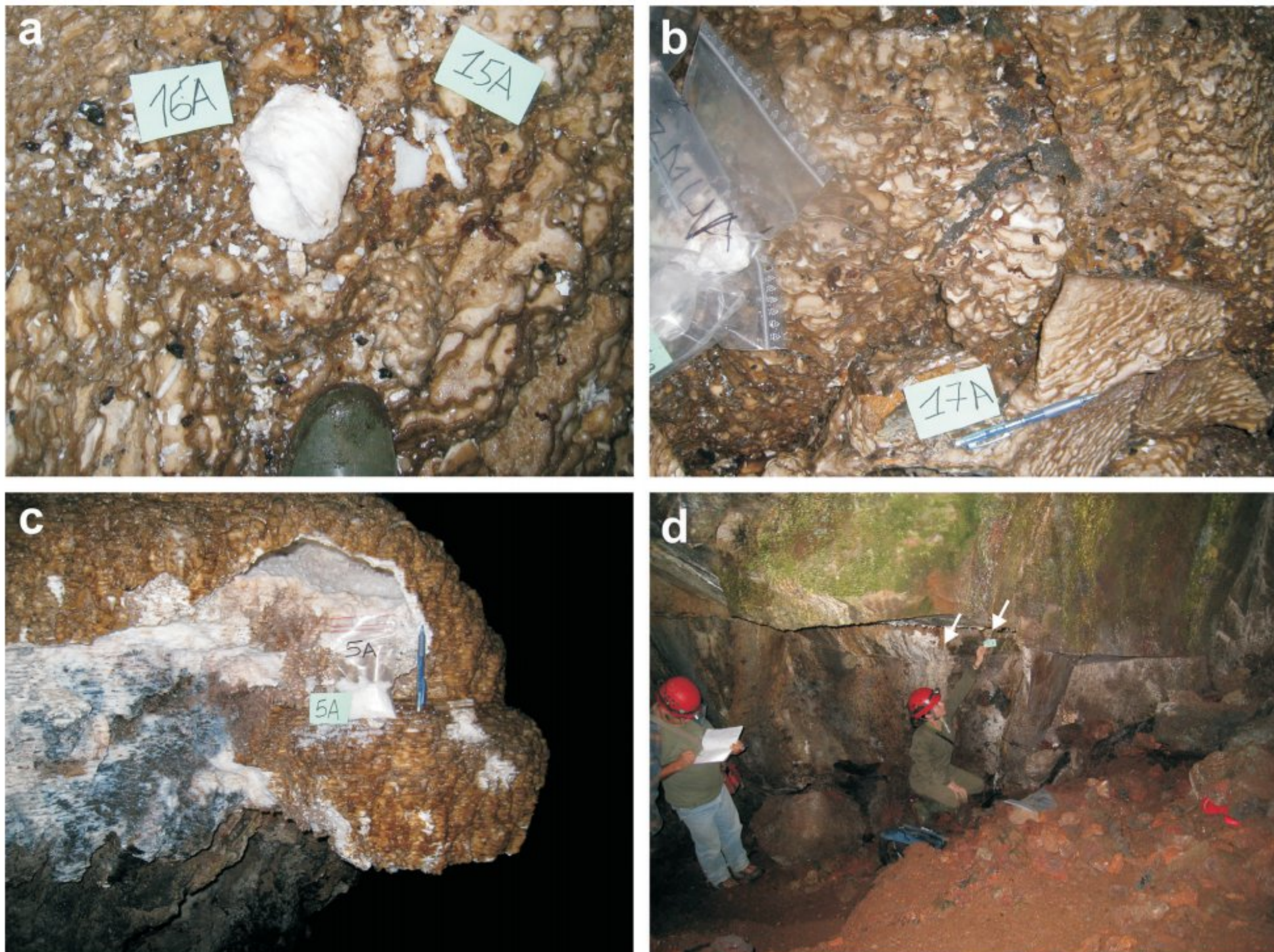


Fig. 3.2: Tipo de muestras recogidas en la cueva de Algar do Carvão: (a) estalactitas, (b) estalagmitas. (c) coladas y (d) Finos recubrimientos de pared "flowstones".

3.2.1.3 Tubo de lava: Galeria da Queimada

Se adquirieron 44 muestras de espeleotemas de colores blancos, amarillentos, anaranjados, rojizos y negros, incluyendo, 33 de estalactitas (Fig. 3.3a), 5 de estalagmitas (Fig. 3.3b), 3 de columnas, y 3 de recubrimientos de pared (Fig. 3.3c) con microgours. Cabe destacar que se obtuvieron muestras de pH y temperatura (seca y húmeda) en los mismos puntos de muestreo (Fig. 3.3d y e).

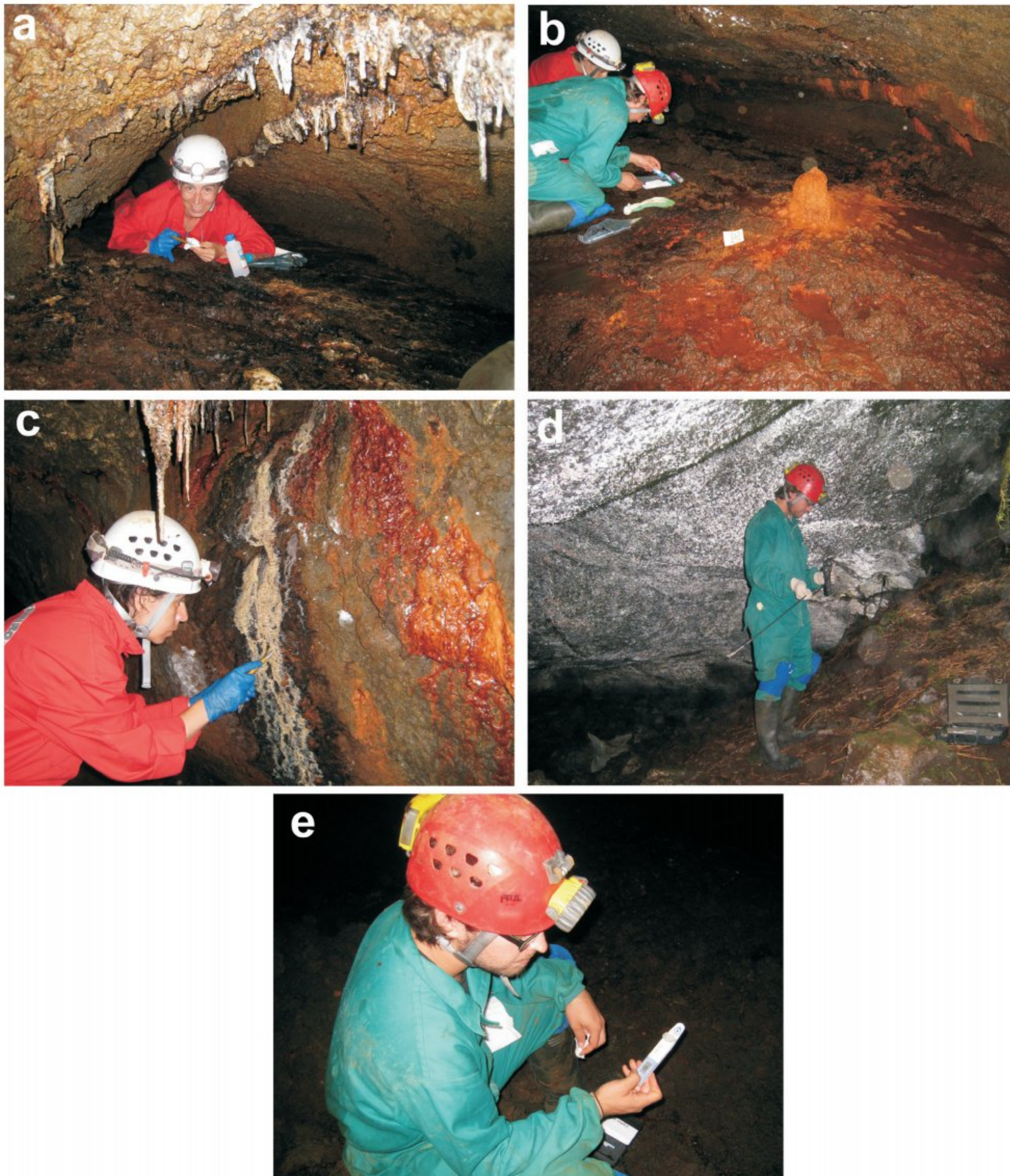


Fig. 3.3: Tipo de muestras recogidas en la cueva de Galeria da Queimada: (a) estalactitas, (b) estalagmitas, (c) coladas, (d) toma de datos de temperatura y (e) toma de datos de pH.

3.3 TRABAJO DE LABORATORIO

Se empezó el trabajo de laboratorio con un inventario y clasificación de las muestras por tipos y cuevas. Debido a las diferentes técnicas que se aplicaron las muestras tuvieron que cortarse y dividirse para cada uno de los análisis. Por este motivo y para no perder información fueron fotografiadas y se escanearon cada uno de los cortes realizados.

Los análisis específicos se llevaron a cabo después de la preparación de las muestras (molturación, corte pulido o lámina delgada según los casos). El trabajo de laboratorio se centró en el estudio mineralógico, petrológico y geoquímico, además del estudio geomicrobiológico realizado en el tubo de lava de Galeria da Queimada. Todas las técnicas analíticas utilizadas para el estudio mineralógico y petrológico, han sido realizadas en el Laboratorio de preparación de muestras, Laboratorio de Difracción de Rayos-X y el Laboratorio de Técnicas no Destructivas, Microscopias y Espectroscopias del Museo Nacional de Ciencias Naturales-CSIC, Madrid. Por otra parte, los análisis geoquímicos de elementos mayores, menores y tierras raras se realizaron en el Laboratorio de Acmelabs, en Canadá (acmelab.com). Finalmente, el análisis isotópico se llevó a cabo en el Laboratorio de Isótopos Estables de la Universidad de Salamanca.

Se han utilizado las siguientes técnicas analíticas:

3.3.1 Difracción de Rayos-X (DRX)

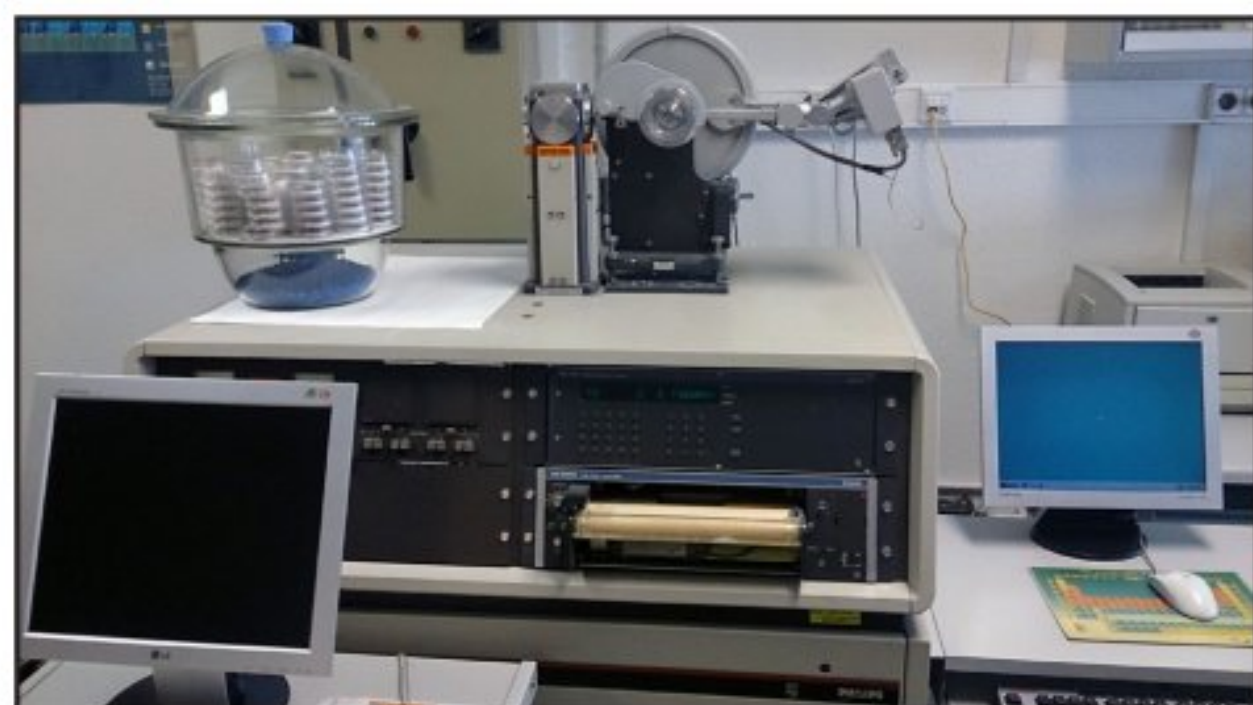


Fig. 3.4: Difractómetro Philips PW1830 (30kV, 25mÅ) con un cátodo de Cu con longitud de onda $K\alpha$: 1.54051 Å, con salida sobre registrador digital Philips PW 1710 y monocromador de grafito.

Las muestras analizadas fueron obtenidas en las partes más representativas de cada tipo de espeleotema, roca o sedimento.

Mediante DRX se ha obtenido una identificación mineralógica cualitativa y semicuantitativa que se ha realizado sobre la muestra en polvo total. También se han recogido datos de cristalinidad de las fases minerales encontradas, pudiéndose detectar fases amorfas, a partir de bandas, en el difractograma.

Los análisis se realizaron en un difractómetro Philips PW1830 (30kV, 25mÅ), usando un cátodo de Cu con longitud de onda $K\alpha$: 1.54051 Å, con salida sobre registrador digital Philips PW 1710 y monocromador de grafito (Fig. 3.4), utilizando el patrón de sílice. La interpretación de los difractogramas se realizó mediante el programa X Powder (versión 2010-2014).

3.3.1.1 Polvo Total

Se realizaron análisis de la mayoría de las muestras recolectadas, con un total de 114 (46 Branca Opala, 23 Algar do Carvão y 45 Galeria da Queimada). Los difractogramas se obtuvieron en el rango de 3 a 65° 2 θ . La identificación mineralógica semicuantitativa se realizó sobre muestra de polvo total, pudiéndose detectar la presencia de fases amorfas por la aparición de bandas a diferentes grados (2 tetha). La organización relativa que presentaban las fases no cristalinas fue obtenida por el parámetro de la anchura a mitad de la altura de la banda correspondiente.

3.3.1.2 Agregados orientados (Fracción < 2 μ m)

Los agregados orientados estándar se utilizaron para el estudio de la fracción < 2 μ m (tamaño arcilla) en los depósitos volcanoclásticos finos del tubo volcánico de Branca Opala. Las muestras se desintegraron en solución acuosa, sin necesidad de machacar previamente con el mortero, debido a la inconsistencia de las muestras.

Como las muestras no presentaron ningún rastro de carbonatos no se tuvieron que atacar con ácido clorhídrico. La obtención de la fracción menor de 2 μ m se hizo aplicando la Ley de Stokes: se extrajo de los 5 cm superiores de la suspensión después de tres horas de haber agitado la muestra; su concentración se hizo por centrifugación. Las muestras obtenidas se montaron en portamuestras de vidrio, se saturaron con glicol y se calentaron a 450 °C para generar datos de difracción.

Se intentó la identificación de los minerales de la arcilla, por comparación de los tres diagramas de DRX (Moore & Reynolds, 1989; Poppe et al. 2001), pero no se obtuvo ningún resultado positivo, salvo algún caso muy excepcional. Concluyendo, no existen arcillas en las muestras.

3.3.2 Microscopía Óptica de lámina delgada

La microscopía óptica fue necesaria para definir petrológicamente los tipos de espeleotemas, sedimentos y rocas volcánicas encajantes, localizando a su vez las zonas de estudio de la microscopía electrónica.

Todas las muestras seleccionadas para hacer láminas delgadas se introdujeron en estufa a 40°C durante 48h, para eliminar la humedad. Se prepararon un total de 61 láminas delgadas (51 Branca Opala y 10 Algar do Carvão), tanto de muestras duras como de blandas que fueron consolidadas. Las muestras de Galeria da Queimada, al deshidratarse presentaban una textura

pulverulenta y eran tan inconsistentes que fue imposible su consolidación, por lo que sobre ellas no se pudo realizar el estudio de microscopía.

Para la preparación de láminas delgadas a partir de muestras de consistencia media, fue necesario embutirlas en una resina Epoxy de dos componentes (EpoFix Kit), una resina EpoFix 3082 y un endurecedor EpoFix 2259. Tras el tratamiento de secado y consolidación se siguió con la preparación habitual, realizada en las muestras duras. En primer lugar se cortaron los tacos, seguidamente se pegaron en portamuestras de vidrio, y por último se cortaron y pulieron hasta alcanzar 30 μm de espesor.

El equipo utilizado fue un microscopio petrográfico marca Nikon, modelo Eclipse E600 POL, equipado con una cámara fotográfica digital Nikon con software de tratamiento de imagen y salida de un monitor externo (Fig. 3.5).

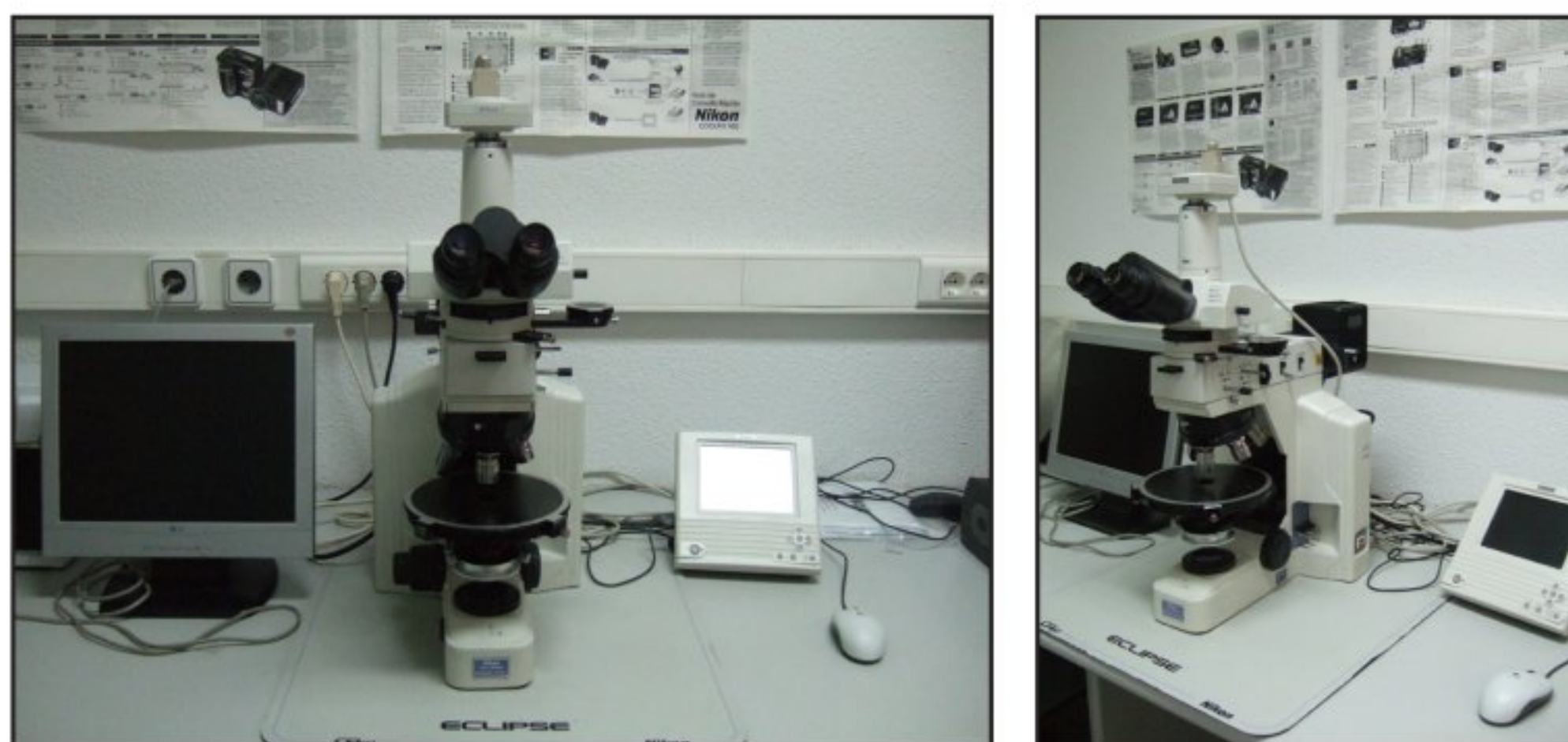


Fig. 3.5: Microscopio petrográfico marca Nikon, modelo Eclipse E600 POL, equipado con una cámara fotográfica digital Nikon.

3.3.3 Espectrometría Raman

Los análisis en micro-Raman, se utilizaron para complementar los datos mineralógicos obtenidos en DRX, corroborando la existencia de los minerales detectados en DRX, además de detectar otros nuevos difíciles de identificar en DRX. También se aplicó para determinar la presencia de materia orgánica asociada a las fases minerales. Se analizaron un total de 21 muestras (10 Branca Opala, 3 Algar do Carvão y 8 Galeria da Queimada).

Las muestras se analizaron usando un microscopio confocal Raman. Se utilizó un espectrógrafo de Thermo Fisher DXR Raman (Madison, WI, EE.UU.) junto con un microscopio Olympus BX - RLA2 con un detector CCD (1024 \times 256 píxeles) (Fig. 3.6), una platina motorizada XY, y los objetivos de enfoque automático de la serie UIS2 microscopio Olympus (West Palm Beach, FL, USA.), todos ellos controlados mediante software OMNIC 8.1. El equipo utiliza dos



láseres, uno con una longitud de onda de 532 nm (máximo de potencia = 10 mW) y otro de 780 nm (máximo de potencia = 20 mW). Ambos utilizan una luz de excitación con doble frecuencia de Nd: YVO₄ DPSS. Estas condiciones y excitación proporcionan una resolución promedio espectral de 2-4 cm⁻¹ en el intervalo espectral de 100-2,500 cm⁻¹.

En el presente trabajo se utilizó el láser de 532 nm para analizar la materia mineral y el de 780 nm para analizar la materia orgánica, debido a que este último láser proporciona mejor señal.

Fig. 3.6: Espectrógrafo de Thermo Fisher Raman (Madison, WI, EE.UU.) junto con un microscopio Olympus BX - RLA2 con un detector CCD (1024 × 256 píxeles), una Platina motorizada XY, y objetivos de enfoque automático de la serie UIS2 microscopio Olympus (West Palm Beach, FL, USA).

Las muestras se inspeccionaron usando el objetivo 10x para seleccionar áreas concretas y para asegurar que el sustrato estaba libre de fibras y otros contaminantes. Los espectros se obtuvieron utilizando los objetivos confocales 20x y 50x. El espectrógrafo fue calibrado y alineado usando poliestireno puro.

3.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) con Energía Dispersiva (EDS).

A través de estas técnicas se estudiaron en detalle las micromorfologías, microtexturas y microestructuras, además de las relaciones entre las fases minerales, con el fin de caracterizar y determinar las posibles génesis de minerales, y sus transformaciones.

El MEB, también se utilizó con el fin de identificar microtexturas de las fases minerales, componentes biológicos y rasgos microbianos dentro de las muestras. El sistema integrado de EDS que lleva el MEB, permitió análisis químicos puntuales semicuantitativos de elementos químicos.

Para realizar los análisis en MEB se escogieron muestras y zonas concretas de interés, a

partir de un estudio preliminar a visu o en microcopia óptica. Las observaciones se llevaron a cabo sobre pequeños fragmentos, con fractura fresca, en las zonas previamente seleccionadas, y también sobre láminas delgadas de 30 μm de espesor (no cubiertas) que habían servido en el estudio de microscopía óptica. Debido a la humedad que pudieran presentar las muestras se introdujeron en la estufa de secado a 40°C durante 48h. En total se analizaron 84 muestras (58 Branca Opala, 5 Algar do Carvão y 21 Galeria da Queimada).

Finalmente, para conseguir una conductividad necesaria para las observaciones de MEB las muestras se recubrieron con una película de Au, bajo vacío de 2 a 10 min, dependiendo de la porosidad.

Los estudios de MEB se realizaron en un microscopio FEI Inspect (Fig. 3.7a), que opera en tres modos de vacío diferentes: alto vacío, bajo vacío y modo ambiental o ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope) con los detectores ETD (Everhart Thornley Detector) y LFD (Large Field Detector) para todos los modos de vacío y un detector BSED (Back Scattered Electron Detector) para el modo de alto vacío. Este último necesario para obtener una gran resolución en el estudio de los bioespeleotemas.

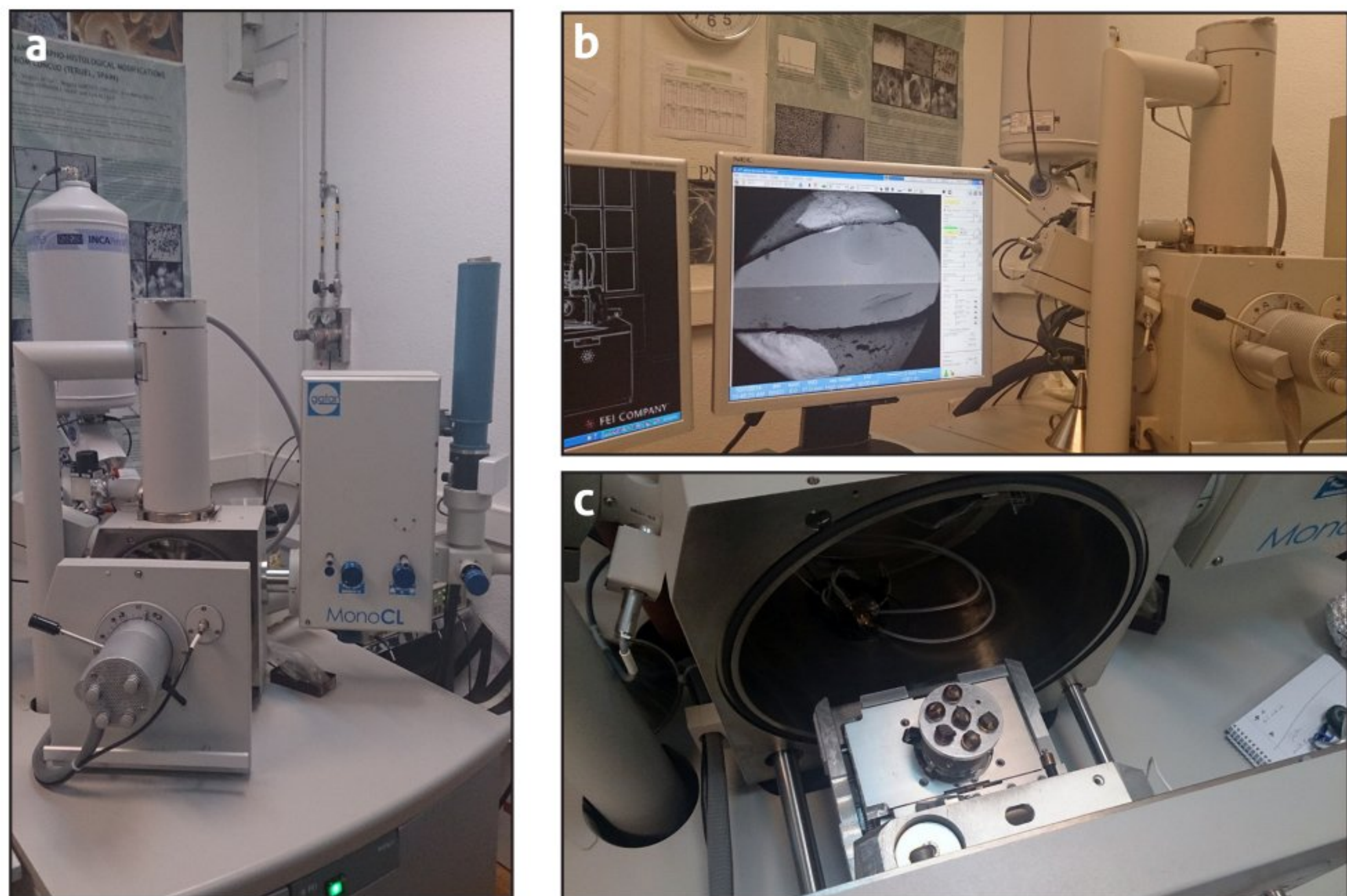


Fig. 3.7: (a) Microscopio Electrónico de Barrido FEI Inspect. Sistema de análisis integrado Oxford Instruments tipo Analytical-INCA con un detector de Rayos-X y EDS (Energy Dispersive Detector). (b) Monitor que muestra las imágenes en MEB. (c) Detalle del portamuestras situado en el interior del MEB.

Este microscopio, también dispone de un sistema de análisis integrado Oxford Instruments tipo Analytical-INCA con un detector de Rayos-X (Energy Dispersive Detector, (EDS)) que pueden usarse alternativa o simultáneamente con el MEB (Fig. 3.7a). Las determinaciones analíticas de los análisis con EDS fueron estandarizadas para un área de 125x125 μm . Las observaciones se realizaron operando a 22-30 kV, en condiciones de alto vacío en atmósfera de Ar.

3.3.5 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) con Longitud de onda

Esta técnica se utilizó para conocer de una forma más precisa, que la obtenida en EDS, la composición de las diferentes láminas y capas de los espeleotemas. Además se determinó la diferencia en la proporción en agua de las láminas de ópalo. Se utilizó una muestra de la cueva de Branca Opala.

Los análisis de Longitud de onda se realizaron con el detector WDS (sigla de Wave length Dispersive X-ray Spectroscopy) acoplado un microscopio electrónico FEI QUANTA 200, también con EDS.

Para determinar la cantidad de agua en las láminas de ópalo-A, se siguió el siguiente procedimiento de acuerdo con Day & Jones (2008):

1. El uso de porcentajes en peso medidos Si y O, 100 gramos (g) de sustancia es:

$$43.92 \text{ wt \% Si} = 43.92 \text{ g Si}$$

$$53.84 \text{ wt \% O} = 53.84 \text{ g O}$$

$$\text{Total Si + O} = 97.76 \text{ g}$$

Cualquier masa restante (2,24 g) se atribuye a una combinación de hidrógeno (principalmente) y elementos traza.

2. Los moles de Si y O se determinan de la siguiente manera:

$$(\text{masa de sustancia}) / (\text{masa molar}) = \text{moles}$$

$$(43.92 \text{ g Si}) / (28.0855 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ Si}) = 1.56 \text{ mol Si}$$

$$(53.84 \text{ g}) / (15.994 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ O}) = 3.37 \text{ mol Si}$$

3. La cantidad de exceso de O se determina de la siguiente manera:

La relación molar de Si:O en sílice (SiO_2), que no contiene agua, es de 1:2. Si la relación molar de Si:O es mayor que 1:2 se interpreta que el exceso de O representa el O presente en la porción de agua de la sílice hidratada ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

$$x \text{ mol O} - 2y \text{ mol Si} = \text{moles exedentes de O}$$

$$3.37 \text{ mol O} - 1.56 \text{ mol Si} = 0.25 \text{ moles exedentes de O}$$

4. Los moles de H_2O (n) se determinan de la siguiente manera:

Para determinar n, el exceso de moles de O se normaliza a moles de Si; en cada mol de $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ hay un mol de Si.

$$(\text{moles excedentes de O}) / (\text{mol Si}) = n \text{ moles de H}_2\text{O}$$

$$(0.25 \text{ moles excedentes de O}) / (1.56 \text{ mol Si}) = 0.16 \text{ moles de H}_2\text{O}$$

5. La masa de H_2O se determina de la siguiente manera:

$$n \text{ moles de H}_2\text{O} \cdot \text{masa molar de H}_2\text{O} = \text{masa de H}_2\text{O}$$

$$0.16 \text{ moles de H}_2\text{O} \cdot 18.015 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ H}_2\text{O} = 2.89 \text{ g de H}_2\text{O}$$

6. La masa de ópalo se determina de la siguiente manera:

El peso de $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ varía en función de "n".

$$\text{masa de 1 mol de SiO}_2 + \text{gramos de H}_2\text{O} = \text{masa de Ópalo}$$

$$60.084 \text{ g de SiO}_2 + 2.98 \text{ g de H}_2\text{O} = 62.97 \text{ g de Ópalo}$$

7. El contenido de agua total (% en peso de H_2O) en el ópalo se determina de la siguiente manera:

$$(\text{masa de H}_2\text{O}) / (\text{masa de Ópalo}) \cdot 100 = \text{wt \% de H}_2\text{O}$$

$$(2.89 \text{ g de H}_2\text{O}) / (62.97 \text{ g de Ópalo}) \cdot 100 = 4.6 \text{ wt \% de H}_2\text{O}$$

3.3.6 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) con Catodoluminiscencia (CL)

Esta técnica se utilizó para conocer mejor la localización de las tierras raras (TR) encontradas en los análisis químicos semicuantitativos obtenidos en MEB-EDS y también en ICP-MS (sigla de Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo). Con la Catodoluminiscencia acoplada al MEB se intentó determinar si estos elementos (TR) se encontraban o no ligados a la estructura molecular de la sílice (ópalo-A), o eran totalmente independientes a ella y estaban ligados a otros minerales. Para trabajar con Catodoluminiscencia no se precisa la metalización de las muestras. En total se estudiaron 5 espeleotemas de Branca Opala.

El detector de catodoluminiscencia es un Modelo GATAN Mono CL3 (Fig. 3.7a), está acoplado al Microscopio FEI Inspect, mencionado anteriormente, y cuenta con un sistema de refrigeración con N₂ líquido y ampliación espectral hasta el Infrarrojo.

3.3.7 Espectrometría de emisión con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-ES) y Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)

Se realizó para la determinación del contenido de elementos mayores, menores y tierras raras, lo que ayudó a interpretar qué elementos se fijan en los distintos contextos diagenéticos. Se trabajó con un total de 21 muestras de la cueva de Branca Opala. Se realizaron en los laboratorios de Acmelabs, Canadá (web: acmelab.com). Se utilizaron las siguientes técnicas analíticas:

3.3.7.1 Espectrometría de emisión con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-ES)

Las muestras fueron machacadas para conseguir un polvo homogéneo, y una cantidad de 5g. La técnica permite determinar la cantidad de elementos mayores (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, TiO₂, P₂O₅, MnO, Cr₂O₃, Ni, Sc) y elementos menores (Ba, Be, Co, Cs, Ga, Hf, Nb, Rb, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, W, Zr, Y). Se inicia el proceso con una fusión de borato de litio y se diluyeron en una digestión ácida 0,2 g de muestra en polvo. Se incluyó la pérdida por ignición (LOI) por sinterización a 1000 °C y análisis de carbono total y de azufre.

3.3.7.2 Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)

La espectrometría de ICP-MS análisis también necesita 5g de muestra en polvo. Se utiliza

para la determinación de un conjunto de 47 elementos traza (Ni, Sc, Ba, Be, Co, Cs, Ga, Hf, Nb, Rb, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, W, Zr, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Mo, Cu, Pb, Zn, Ni, As, Cd, Sb, Bi, Ag, Au, Hg, Tl, Se). Las tierras raras y los elementos refractarios se determinan a partir de la descomposición del borato de litio (igual que en análisis de ICP-ES) de donde se extraen las cantidades totales de cada elemento.

3.3.8 Análisis isotópico (isótopos estables $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ y $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$)

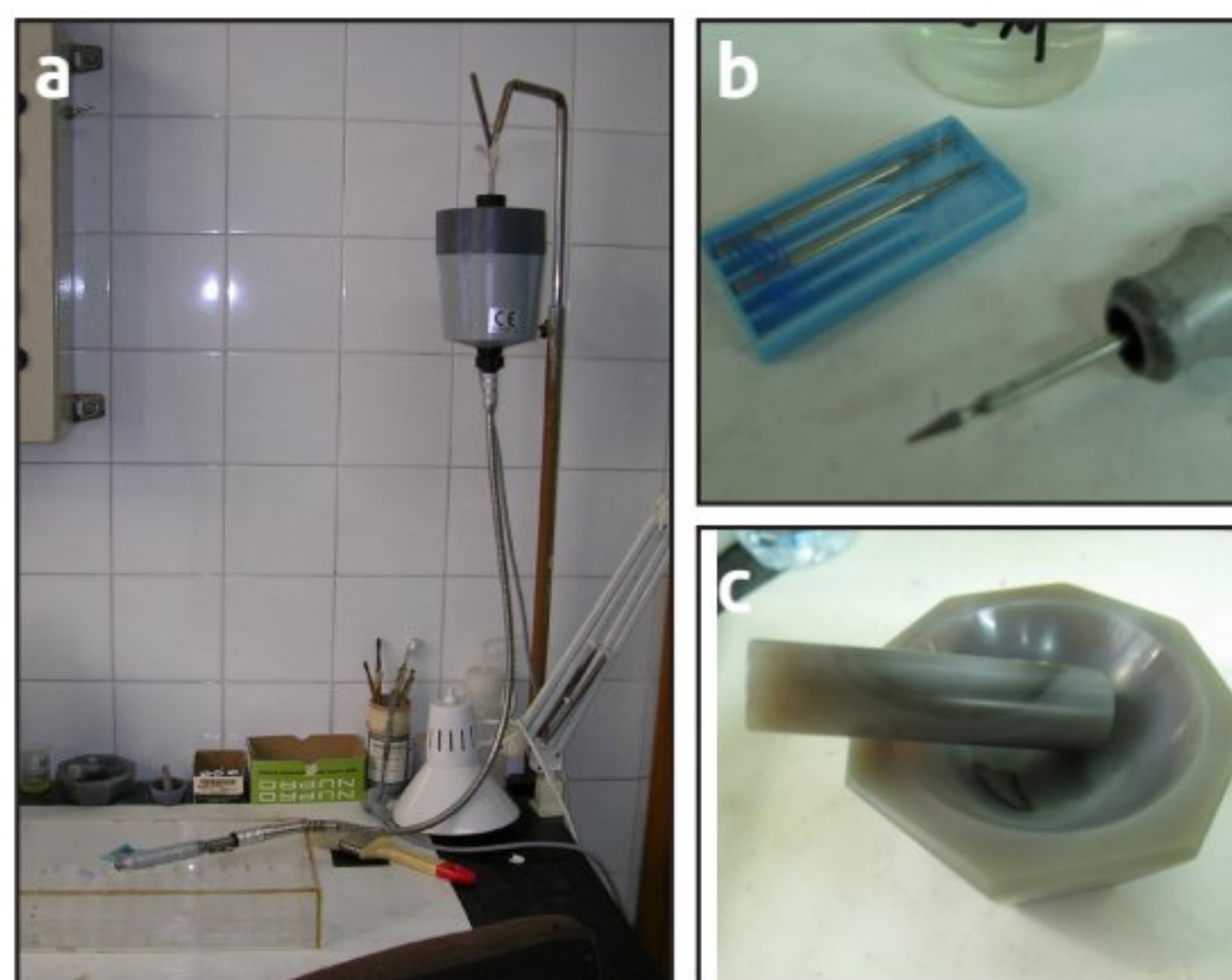


Fig. 3.8: Preparación de las muestras para los análisis de isótopos estables. (a y b) Torno de dentista con puntas de diamante. (c) Mortero de ágata.

Los análisis de isótopos estables ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ y $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$) se utilizaron para deducir las condiciones de formación de los espeleotemas silíceos (temperatura y tipo de agua) y se llevaron a cabo en el Laboratorio de Isótopos Estables de la universidad de Salamanca.

En el caso de las fases opalinas y otras hidratadas existen problemas de análisis por el intercambio de OH. Los espeleotemas de sílice muestreados que se analizan en este estudio, corresponden al tubo volcánico de Branca Opala y a la sima turística de Algar do Carvão.

Se tomaron muestras puntuales con un torno y puntas de diamante (Fig. 3.8a y b), desde el exterior al interior de los espeleotemas seleccionados para el estudio. A continuación, las muestras se trituran en un mortero de ágata (Fig. 3.8c) hasta obtener textura en polvo. Las muestras inicialmente fueron atacadas con HCl (para eliminar posibles carbonatos), seguido de un ataque con H_2SiF_6 (para eliminar arcillas, feldespatos, etc., si los hubiera) durante tres días a temperatura ambiente.

La determinación de las relaciones isotópicas de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ y D/H fue realizada mediante espectrometría de masas de fuente gaseosa en modo "dual inlet", utilizando un espectrómetro SIRA-II (Fig. 3.9a).

Primeramente se obtuvo el H_2 para la determinación de la relación isotópica D/H por reducción con U empobrecido en línea de vacío (Fig. 3.9b). 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 (Fig. 3.9c y d). Los datos isotópicos del oxígeno, corresponden al O del silicato exclusivamente,

pues se utilizaron las muestras que habían sido previamente deshidratadas durante el proceso de extracción del H_2 para análisis D/H.

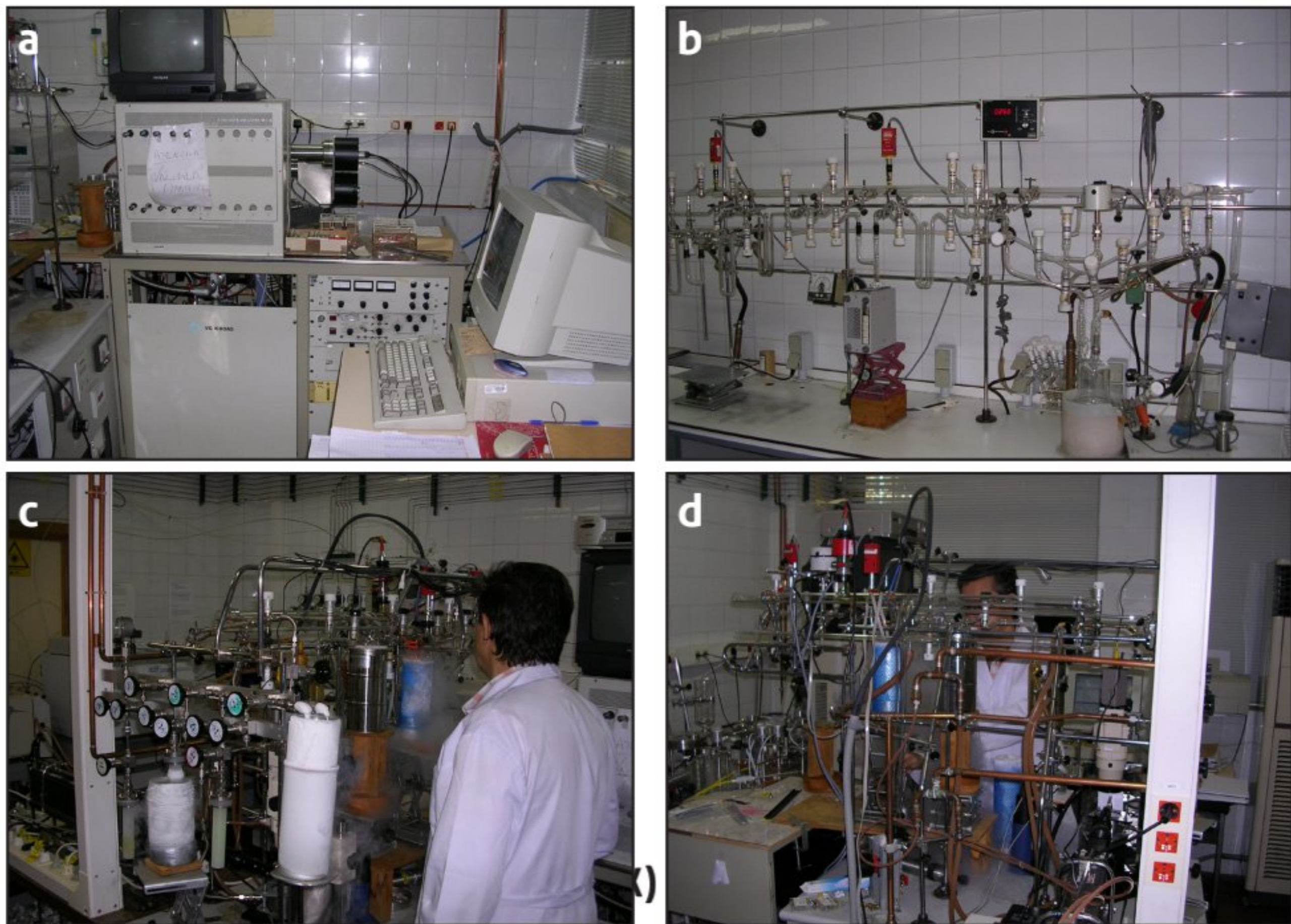


Fig. 3.9: Analítica de isótopos estables. (a) Espectrómetro SIRA-II. (b) Vista general de la línea de vacío. En primer término, la Bomba Toepler. (c) Vista fronterolateral izquierda de la línea de extracción asociada al láser utilizado para la liberación de O a partir de silicatos. (d) vista de la misma línea que en la fotografía "c" des de su parte trasera.

3.4 TRABAJO DE GABINETE

El trabajo de gabinete consistió en un trabajo bibliográfico, el análisis de los resultados obtenidos y finalmente en su interpretación y discusión. La unión entre las deducciones obtenidas en el trabajo de campo y las interpretaciones de los datos de laboratorio, ha sido el método usual para la elaboración de modelos genéticos y las conclusiones de esta tesis doctoral. La interpretación de los primeros resultados fue muy interesante porque sirvió para modificar ciertas pautas del trabajo inicial.

La elaboración, discusión, interpretación y conclusiones de los resultados más importantes se expone en esta memoria final de tesis en modo de artículos en revistas nacionales e internacionales de alto impacto, ampliándose con datos no publicados hasta el momento.

ISLAS AZORES

4

4.1 CONTEXTO GEOGRÁFICO Y GEOLÓGICO

El archipiélago de las Islas Azores forma parte del colectivo de Islas denominado Macaronesia, el cual alberga cinco archipiélagos del Atlántico Norte, más o menos cercanos al continente africano: Azores, Canarias, Cabo Verde, Madeira e Islas Salvajes. Aunque todas las Islas citadas tienen un origen volcánico, los volcanes de las Azores emergen directamente sobre la dorsal centroatlántica.

Las Azores están formadas por nueve Islas y algunos islotes, se sitúan aproximadamente a 1584 km de Portugal continental (Fig. 4.1), y se distribuyen entre las coordenadas $36^{\circ} 55'$ a $39^{\circ} 43''$ N de latitud y $24^{\circ} 45''$ a $31^{\circ} 17''$ W de longitud. La distribución geográfica de estas Islas establece tres grupos principales (Fig. 4.2): el grupo occidental (oeste) constituido por las Islas de Flores y Corvo; el grupo central, formado por las Islas de Graciosa, Terceira, São Jorge,

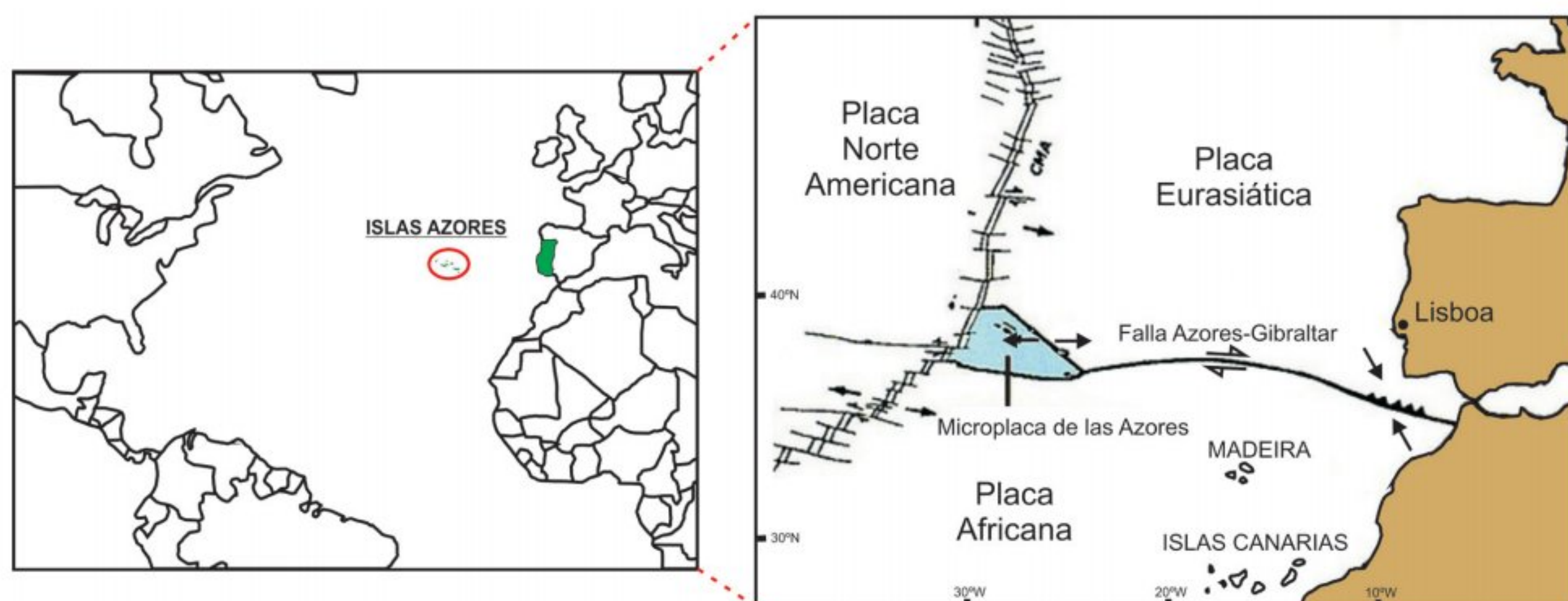


Fig. 4.1: Localización del archipiélago de las Islas Azores al norte del océano Atlántico y en conjunción con 3 placas tectónicas: la placa euroasiática al NNE, la placa Norte Americana al NW y la placa Africana al S.

Pico y Faial; y finalmente el grupo oriental (este) que engloba las Islas de São Miguel, Santa María y el arrecife de Las Formigas.

El archipiélago se alinea a lo largo de la Falla Azores-Gibraltar con orientación NW-SE y de más de 600 km de longitud, entre las Islas de Santa María y Corvo (Fig. 4.1), encontrándose en el punto de conjunción de tres placas tectónicas (França et al. 2003; Borges et al. 2010): la placa euroasiática al NNE, la placa Norte Americana al NW y la placa Africana al S (Fig. 4.1 y 2), siendo una área de gran actividad sísmica y volcánica.

Más concretamente, entran en convergencia cinco grandes estructuras tectónicas: la Cresta Medio-Atlántica (CMA), el Rift de Terceira (RT) (Fig. 4.2), la Zona de la Fractura Norte de las Azores (ZFNA), la Zona de Fractura Este de las Azores (ZFEA) y Zona de Fractura Oeste de las Azores (ZFOA). Estas estructuras son las responsables de su posicionamiento y distribución.

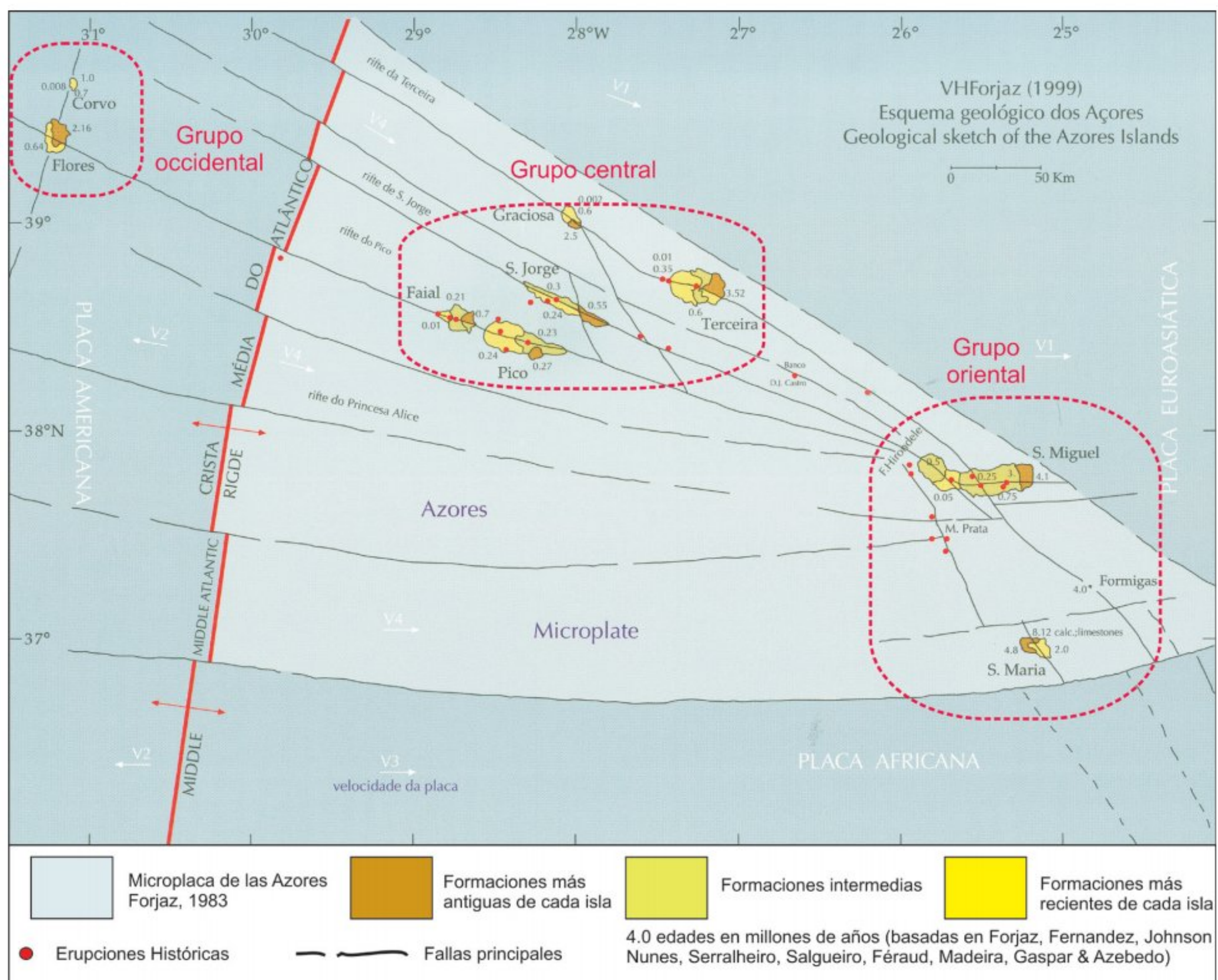


Fig. 4.2: Mapa de localización del archipiélago de las Islas Azores entre tres placas tectónicas, Atlas dos Açores: Al NE placa Euroasiática, al S placa Africana y al W placa Norte Americana. También se observa la Cresta Medio-Atlántico (CMA) y el Rift de Terceira (RT). Se muestran en los tres grupos que forman el archipiélago de las Islas Azores: grupo occidental (oeste) constituido por las Islas de Flores y Corvo; en el grupo central, formado por las Islas de Graciosa, Terceira, São Jorge, Pico y Faial; y finalmente el grupo oriental (este) que engloba las Islas de São Miguel, Santa María y el arrecife de Las Formigas. (Modificado del Atlas Básico dos Açores (Forjaz et al. 2004)).

Las Islas más occidentales de las Azores, Flores y Corvo, se encuentran sobre la placa americana y están separadas de las restantes Islas por la cordillera Meso-Atlántica o Cresta Medio-Atlántica; las otras siete Islas están localizadas en una gran meseta submarina triangular de estructura compleja conocido como la "Microplaca de las Azores", la cual está definida por la línea de contorno batimétrico de 2.000 metros, y su edad está comprendida entre 20-36 millones de años (Ma) (Borges, et al. 2010); la Isla más antigua es Santa Maria con 8.12 Ma y la Isla más joven es Pico con 250 000 años (Nunes 1999). La mayor distancia se encuentra entre las Islas Corvo y Santa Maria, con alrededor de 615 km (Fig. 4.2).

Las Azores se caracterizan por una alta actividad volcánica, típica de la interacción entre los centros eruptivos y las crestas. El archipiélago se puede considerar un centro eruptivo joven, que se produce sobre una placa de marcha lenta. A diferencia de la cadena de Hawái, donde las Islas se organizan de acuerdo a su origen cronológico, en cambio, la ubicación de las Azores no muestra correlación entre sus distancias al centro eruptivo ni en su edad. El lado este de cada Isla de las Azores es geológicamente el más antiguo.

Las relaciones de edad procedentes de las Islas excluyen cualquier rastro de alineamiento entre los puntos calientes, comúnmente observado en otros archipiélagos volcánicos, como las Islas Hawái o Canarias (Vogt & Jung 2004). Algunos autores consideran el movimiento relativo de las placas euroasiática y africana el factor principal y limitante de la ubicación del límite activo de placa y su evolución con el tiempo (Thibaud et al. 1998; Dosso et al. 1999). La tectónica regional de las Azores parece controlar las principales zonas de Rift y los alineamientos de conos individuales en toda la microplaca y por separado dentro de cada una de las Islas (Lourenço et al. 1998; Vogt & Jung, 2004; Catalão et al. 2006).

La distribución geográfica de los centros eruptivos de Azores permite definir dos aspectos: a) el crecimiento de las Islas hacia el occidente, debido a la localización de dos centros eruptivos submarinos en la zona y b) determinar los principales alineamientos estructurales que afectan a todo el archipiélago, tales como, el Rift de Terceira y la Zona de fractura Faial-Pico. De la misma forma se puede observar que las Islas de edades más antiguas son las Islas más afectadas por la Cresta Medio-Atlántica.

Desde el siglo XV se han producido 36 erupciones volcánicas, 14 de las cuales han sido submarinas y 12 subaéreas (França et al. 2003). Los dos últimos episodios eruptivos importantes en las Azores fueron de naturaleza submarina y basáltica, ocurriendo el primero en 1957/58 en los Capelinhos, el extremo occidental de la Isla de Faial, acorde con el crecimiento en occidente. El segundo episodio eruptivo fue en 1998/2000, a unos 8,5 km al NW de Ponta da Serreta (Forjaz et al. 2001), a lo largo de la Isla Terceira.

El archipiélago de las Azores es esencialmente basáltico, aunque también incluye rocas ácidas. Las Islas de Pico, São Jorge y Santa Maria están constituidas principalmente por basaltos o basaltos alcalinos picríticos. El resto de las Islas (Terceira, São Miguel, Faial, Graciosa, Flores

y Corvo) presentan más variedad de litologías volcánicas, incluyendo desde basaltos alcalinos picríticos a traquíticos, englobando hawaiitas y mugearitas (Self & Gunn, 1976).

4.2 CLIMA

El clima de Azores está fuertemente condicionado por su gran aislamiento geográfico, lejos de la influencia de cualquier masa continental. En general, las Azores presentan clima oceánico/marítimo templado húmedo, caracterizado por una baja amplitud térmica, elevada pluviosidad y humedad relativa, y vientos persistentes. (Raposeiro, 2011).

4.2.1 Temperatura

Los valores medios anuales de la temperatura media del aire dependen claramente de la altitud. De este modo, los valores medios oscilan de 14 a 18 °C en las regiones costeras y de 6 a 12 °C en las áreas de mayor altitud, excepto en el punto más alto de la Isla de Pico donde la temperatura es inferior a 2 °C.

Los valores de la temperatura media mensual varían regularmente durante el año, alcanzando los valores máximos en verano, sobre todo en el mes de agosto, y los valores mínimos en invierno, principalmente en los meses de enero y febrero.

Los valores medios anuales de la temperatura media del aire varían entre 16 y 18,5 °C. Los valores medios anuales más elevados se sitúan entre los 20 y 23 °C, y los mínimos oscilan entre los 11-14 °C (AEMET, 2012).

4.2.2 Precipitaciones

La distribución de la precipitación media anual registrada en el archipiélago de las Azores varía espacialmente, de oeste a este, siendo más abundante en las Islas del grupo Occidental, donde se registran precipitaciones de 1716,1 mm.

Pese a esta variabilidad espacio-temporal, la precipitación media anual sobre el conjunto de Islas es de aproximadamente 1172,8 mm (normales climáticas de 1961-1990).

La precipitación en las Azores es más abundante en los meses de noviembre, diciembre y enero, superando, por lo general, los 200 mm mensuales. Durante los meses de junio a agosto se alcanzan los valores medios más bajos de precipitación, inferiores a los 50 mm mensuales (AEMET, 2012).

ZONA DE ESTUDIO: ISLA TERCEIRA



5

5.1 CONTEXTO GEOGRÁFICO Y GEOLÓGICO

La Isla Terceira está localizada al Este del grupo central del archipiélago de las Islas Azores (Fig.5.1). Presenta una dirección general W-E y tiene 29 km de largo y 18 km de ancho, con un perímetro de 90 km y un área de 403 km²) siendo la tercera Isla más grande del archipiélago y la segunda del grupo central. El punto más alto de la Isla se encuentra a 1023 m.s.n.m, en la Serra de Santa Bárbara.

Está implantada a lo largo de un prominente Rift, conocido como el Rift de Terceira (Self & Gunn, 1976), de orientación WNW-ESSE, correspondiente a una estructura tectónica de tipo “*transformante leaky*”, de 600 km de extensión. Esta estructura es considerada por Vogt & Jung (2004) como el borde segundo de placas, en un centro expansivo híper lento. Según varios autores esta estructura establece una frontera entre las placas Euroasiática y Africana (e.g. Searle, 1980).

5.1.1 Vulcanología

Terceira está constituida por cuatro estratovolcanes poligenéticos principales y sus respectivos y numerosos conos volcánicos monogenéticos, y por una Zona Basáltica Fisural (ZBF). Los cuatro sistemas volcánicos principales son: la Serra del volcán de Santa Bárbara; Macizo de Serra do Morião y la caldera del volcán Guilherme Moniz; el complejo volcánico de Pico Alto; El volcán de Cinco Picos, la Serra do Cume y la Serra de Ribeirinha (França et al. 2003; Nunes 2000, 2004) (Fig. 5.2).



Fig. 5.1: Localización de la Isla Terceira en el archipiélago de las Islas Azores. Atlas Básico dos Açores (Forjaz et al. 2004).

En su mayoría, los productos volcánicos de la Isla presentan una edad cuaternaria (Pleistoceno tardío – Holoceno (Calvert et al. 2006)), y los materiales emitidos incluyen ignimbritas, depósitos pumíticos de caída, coladas de lavas ácidas, escorias, coladas de lavas basálticas y tobas surtseianas (Selft, 1982).

Desde el punto de vista geoquímico las lavas de la Isla Terceira presentan una composición muy variada, desde basaltos alcalinos porfíricos (con fenocristales de olivino y augita), hasta traquitas comendíticas y panteleritas, incluyendo las hawaítas, mugaritas y benmoreitas. Cabe destacar la gran cantidad de materiales de naturaleza silíceo de la Isla, tanto efusivos como explosivos (Nunes 2000).

La geología de la Isla Terceira ha sido estudiada por diversos autores siguiendo diferentes criterios. Zbyzewski et al. (1971) realizaron el primer esbozo geológico de la Isla Terceira basado fundamentalmente en criterios petrológicos. El primer mapa geológico en base a la relación estratigráfica entre los diferentes depósitos lo elaboró Self (1973). Este mismo

autor utilizó como nivel de referencia, la ignimbrita de Lajes (datada en 20.000 años) para caracterizar las otras estructuras volcánicas definiendo 4 centros eruptivos diferentes: Volcão de Santa Bárbara, Volcão do Pico Alto, Zona Fisural y Volcões no relacionados directamente con los volcanes anteriores. El primer mapa a 1:25000 lo realizaron Lloyd & Collis en el 1981, basado en trabajos de prospección de campos geotérmicos en la Isla Terceira, en la que se consideraron 3 grandes macizos volcánicos: Cinco Picos, Guilherme Moniz-Pico Alto y Santa Bárbara. Posteriormente Forjaz et al. (1990) considera 4 unidades vulcano-estratigráficas por orden decreciente de edad: Complejo volcánico de la Serra do Cume, de Santa Bárbara, de Pico Alto y una Formación Fisural.

Más recientemente Nunes (2000) propone un mapa vulcanológico basado en la reinterpretación de todos los trabajos anteriores, estableciendo 5 estructuras volcánicas importantes (Fig.5.2): Sierra del volcán de Santa Bárbara, Macizo de la Serra do Morião y caldera del volcán Guilherme Moniz, complejo volcánico de Pico Alto, volcán de Cinco Picos, la Serra do Cume y Serra de Ribeirinha, y la Zona Basáltica Fisural (ZBF).

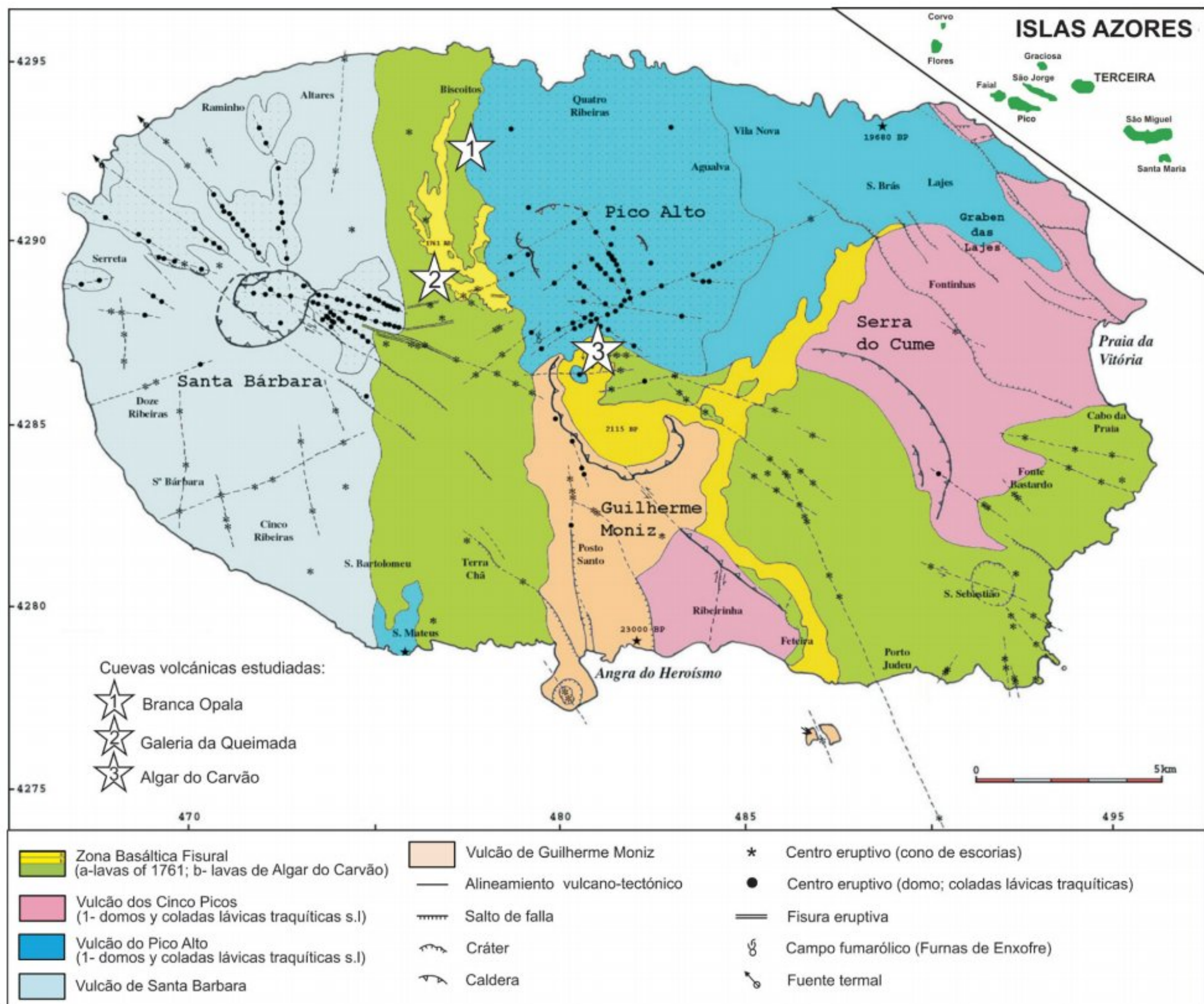


Fig. 5.2: Mapa geológico de la Isla Terceira Modificado de Nunes, 2000) que muestra los cuatro sistemas volcánicos principales (Santa Bárbara; Guilherme Moniz; Pico Alto y Serra do Cume) y la Zona Basáltica Fisural (ZBF). Localización de las cuevas estudiadas: 1) Branca Opala, 2) Galeria da Queimada, 3) Algar do Carvão.

5.1.2 Las 5 estructuras volcánicas principales que forman la Isla Terceira

5.1.2.1 Sierra del volcán Santa Bárbara

La Serra del volcán Santa Bárbara abarca toda la zona W de la Isla e incluye un estratovolcán de 13 km de diámetro aproximadamente, con una altitud de 1023 m. En la parte superior de este, destaca una caldera de 2 km de diámetro y una profundidad de 150 m. En el interior de la caldera se encuentran algunos domos, coladas lávicas espesas de naturaleza traquítica (conocidas también como *coulées*), e incluye lagos de pequeñas dimensiones (Zbyszewski et al. 1971). Las laderas del volcán presentan numerosos barrancos que albergan una gran red hidrográfica de tipo centrífuga, localizada principalmente en los flancos N, S y W. Los conos volcánicos secundarios pertenecientes al sistema de Santa Bárbara, se sitúan de forma radial sobre accidentes volcánicos orientados de NW a SE (Zbyszewski et al. 1971).

Geológicamente el volcán de Santa Bárbara se inició con un vulcanismo básico que evolucionó hacia un vulcanismo más explosivo. Este último fue el responsable de la formación de los domos traquíticos, y espesos y gruesos depósitos de pumita. Las formaciones más antiguas de este estratovolcán se datan de 0.51 Ma, 1.15 Ma y 1.24 Ma por Ferreira & Azevedo (1995).

5.1.2.2 El volcán Guilherme Moniz y el Macizo de la Serra do Morião

El Volcán de Guilherme Moniz es el más pequeño de la Isla y está localizado en la parte sur central de la Isla (Nunes, 2000). Corresponde a un edificio volcánico con una caldera alargada de dimensiones del orden de 4 km x 2.5 km. La caldera esta desmantelada por las vertientes N y E, y los bordes W y S corresponden a la Serra do Morião, donde se encuentra la altitud más elevada a 632 m. Dentro de la caldera se pueden observar formaciones recientes, tales como, las lavas procedentes de Pico do Algar do Carvão. Las laderas SW y S de la Serra do Morião, contienen conos secundarios instalados y alineados encima de fracturas tectónicas de dirección N-S (Zbyszewski et al. 1971).

Aunque la estructura volcánica se encuentra muy erosionada pueden identificarse numerosos domo traquíticos y centros eruptivos basálticos, dos conos surtseyanos, debido a erupciones producidas en aguas poco profundas y en mares, tales como el Monte Brasil y Ilhéu das Cabras, y finalmente ignimbritas de edades alrededor de 23.000 años (Self, 1973).

5.1.2.3 El complejo volcánico de Pico Alto

Se sitúa en la zona norte de la isla desde Lajes hasta Biscoitos ocupando una gran extensión de la isla. Presenta una altitud máxima de 808 m, correspondiente a Pico Alto, alberga varios centros eruptivos y su caldera fue invadida por flujos lávicos recientes (Zbyszewski et al. 1971). Los volcanes de Pico Alto y el Pico das Paredelhas son los responsables de las emisiones de materiales traquíticos que se dispersan por el lado N de la Isla Terceira. El Macizo de Pico Alto cuenta con un sistema geotérmico de alta entalpia 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.

El volcán de Pico Alto está formado por una alternancia de productos piroclásticos y coladas lávicas de composición traquítica a panterítica. En su morfología dominan los domos y coladas lávicas asociadas. Es destacado por presentar una colada de obsidiana. La actividad explosiva del volcán está relacionada con las ignimbritas de Lajes (19.600 años) y las de Saõ Mateus (18.600 años) según Shotton (1973) en França, (1993). Gran parte de los bordes del cráter están enterrados por domos y lavas traquíticas de edades inferiores a 19.000 años. Según Self (1973), las edades máximas de este volcán son del orden de 100.000 años y de 1.000 años para el vulcanismo más reciente.

5.1.2.4 El volcán de Cinco Picos, la Serra do Cume y la Serra de Ribeirinha

Estos sistemas se encuentran localizados en la parte Este de la Isla Terceira. Correspondientes a un estratovolcán de grandes dimensiones, que está muy erosionado, presentando una caldera llamada Cinco Picos, que tiene unos 7 km de diámetro aproximadamente, la cual, actualmente se encuentra invadida por lavas más recientes. Los vestigios de los bordes NE, corresponden a la Serra do Cume y al SW a la Serra de Ribeirinha. El volcán está formado por una alternancia de coladas lávicas y depósitos piroclásticos. Los conos de dentro de la caldera se disponen a lo largo de tres alineamientos tectónicos de dirección NW-SE, consiguiendo una altitud máxima de 482 m.

Un periodo de grandes explosiones fue responsable de los potentes depósitos de pumitas en coladas piroclásticas, que originaron ignimbritas de naturaleza traquítica. El volcán incluye las ignimbritas más importantes de la isla, ya que, son los que representan las edades más antiguas, entre 50.000 y 800.000 años.

5.1.2.5 Zona Basáltica Fisural (ZBF)

Esta parte cruza de N a S la parte central de la Isla Terceira, extendiéndose también del centro al E de la isla. La ZBF alberga el vulcanismo histórico del año 1761, que se dispersa por el SE de la isla. Self (1982) considera que la actividad fisural en el extremo NW de esta ZBF fue muy significativo durante los últimos 50.000 años. Al contrario de las otras unidades volcánicas descritas anteriormente, esta está dominada por un vulcanismo basáltico, generalmente de tipo hawaiano y estromboliano, que prevalece en la parte NW en los últimos millares de años. A parte cabe destacar dos episodios bastante recientes al este de la ZBF: Algar do Carvão datado en 2115 ± 115 B.P. (Zbyszewski et al. 1971) y el de la Fonte do Bastardo (Nunes, 2000).

Terceira se formó en su gran mayoría a partir de una erupción de naturaleza básica y predominantemente efusiva (França et al. 2003). El episodio eruptivo producido en 1998/2000, citado anteriormente, produjo además manifestaciones secundarias, tales como, fumarolas y emanaciones gaseosas difusas en los suelos de la isla (Ferreira, 1994; Cruz et al. 1999; Ferreira & Oskarsson, 1999; Baxter et al. 1999; Cruz & França 2006; Nunes et al. 2001).

5.2 CUEVAS VOLCÁNICAS DE TERCEIRA

El paisaje volcánico de la Isla Terceira queda bien reflejado en sus valles y montañas dominados por volcanes, cráteres y coladas lávicas, así como en las estructuras que se desarrollan bajo la superficie en el mundo subterráneo, las cavidades volcánicas.

Se conocen más de 270 cavidades subterráneas naturales en el archipiélago de las Azores, incluyendo tubos de lava, simas volcánicas y cuevas de erosión marina, de las cuales 69 se localizan en la Isla Terceira (Nunes et al. 2008) (Fig. 5.3). Todas ellas comprenden muchos kilómetros de túneles, extraordinarias formaciones geológicas, espeleotemas y una fauna y flora muy singular adaptada a vivir en este tipo de cuevas (Borges et al. 2010).

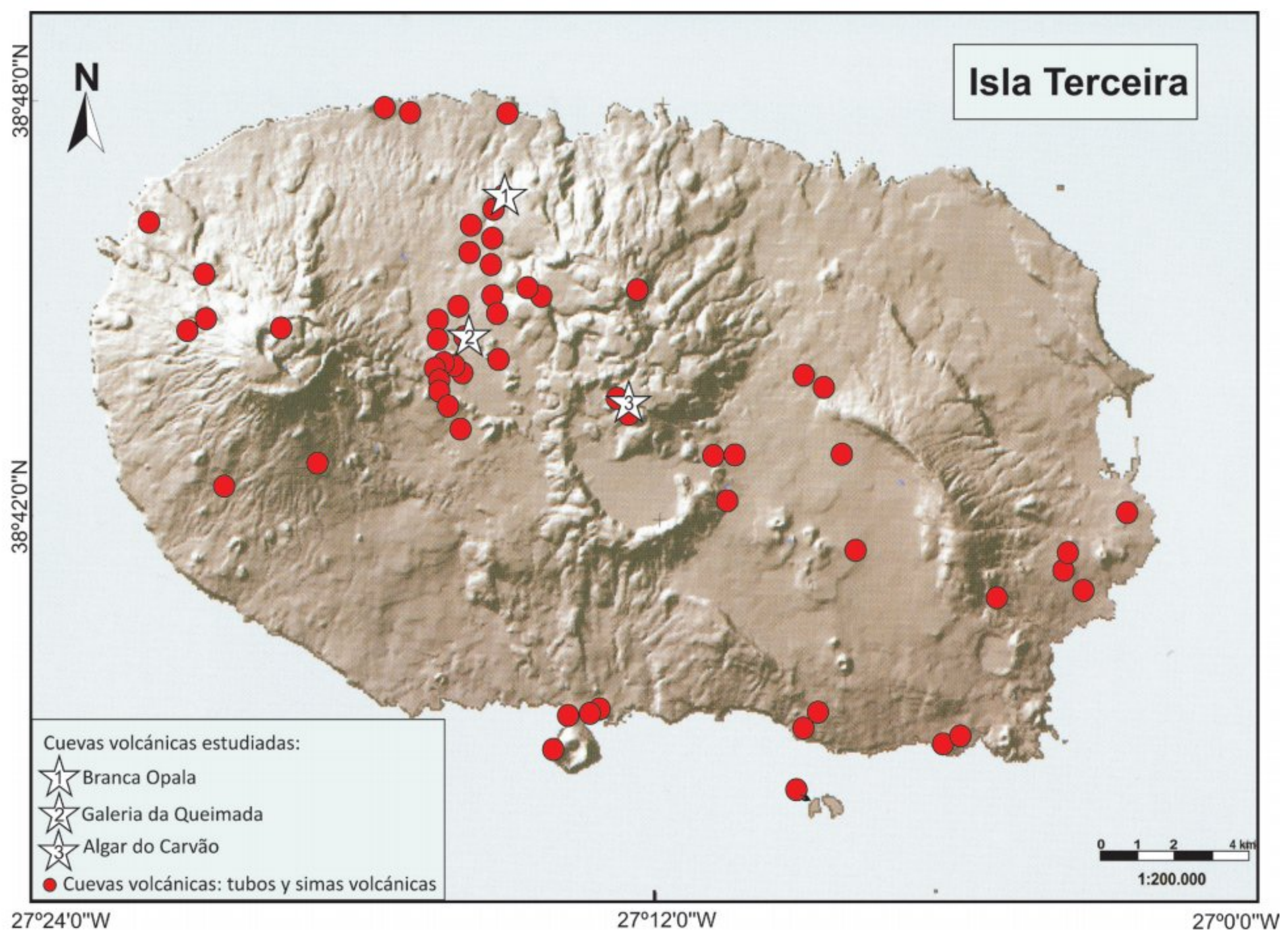


Fig. 5.3: Mapa de relieve de la Isla Terceira (Azores) donde se localizan las 69 cuevas volcánicas, y las cuevas estudiadas: (1) cueva de Branca Opala, (2) Galeria da Queimada y (3) Algar do Carvão (estrellas blancas) (modificado del Atlas dos Açores, Forjaz et al. 2004).

5.2.1 Tipos de cuevas volcánicas en la Isla Terceira

En Terceira se reconocen dos tipos principales de cavidades volcánicas: los tubos volcánicos y las simas volcánicas. Estas últimas también se conocen en las Islas Azores como "Algar".

Dentro de estas cuevas volcánicas podemos encontrar innumerables estructuras y formas, unas son primarias producidas por la misma erupción y enfriamiento de las lavas que las forman, y otras secundarias provocadas por procesos de la precipitación inorgánica/orgánica a partir de disoluciones acuosas (patinas de oxidación y espeleotemas), y sedimentación detrítica.

La formación de los tubos volcánicos y de las simas o chimeneas volcánicas es muy distinta y puede explicarse de la siguiente manera:

5.2.1.1 Tubos volcánicos

Los tubos de lava se forman a partir de flujos de lava que bajan por las laderas de los volcanes. Estos flujos de lava rellenan los barrancos de las laderas y a continuación se produce un enfriamiento de la superficie y paredes del flujo, formándose una corteza más o menos dura que permite que la lava caliente y más fluida siga circulando por dentro del conducto recién formado (Fig. 5.4a). Cuando el centro de erupción reduce las emisiones de lava, decrece el nivel del flujo lávico dentro del tubo e inmediatamente se forma un espacio vacío bajo la corteza endurecida anteriormente (Fig. 5.4b). Cuando se para la erupción volcánica y como resultado de todo el proceso descrito, queda el tubo volcánico completamente formado. Por último, el enfriamiento final puede provocar colapsos parciales del techo del tubo, produciendo ventanas que comunican con el exterior, llamadas "skylights". La flora coloniza los campos de lava y se concentra especialmente en las entradas de los tubos (Fig. 5.4c).

5.2.1.2 Simas volcánicas

Las simas volcánicas, generalmente corresponden a antiguas chimeneas o conductos volcánicos que están total o parcialmente vacíos y conservan más o menos la verticalidad.

La formación de estas singulares cavidades puede explicarse por esta sucesión de procesos: primero se produce una ascensión de magma por una serie de conductos de alimentación del volcán. La lava sale por el centro y por fisuras de erupción provocando diferentes oberturas: la boca principal de erupción y posibles aperturas a cotas más bajas de esta (Fig. 5.5a). Una reducción de las emisiones de magma desde las profundidades, pueden producir un drenaje lateral o en profundidad del magma, provocando un vaciamiento de los conductos de alimentación (Fig. 5.5.b). Finalmente, se reduce la erupción volcánica hasta parar por completo dando lugar en ese momento a una cueva, llamada sima volcánica, con el respectivo enfriamiento y solidificación de las paredes de los conductos de alimentación y los flujos lávicos (Fig. 5.5c). Pueden suceder eventualmente colapsos en las paredes del conducto principal, incrementando de este modo su tamaño, y formando depósitos de gravedad. Por último la flora coloniza las paredes y la entrada de la cavidad (Fig. 5.5d).

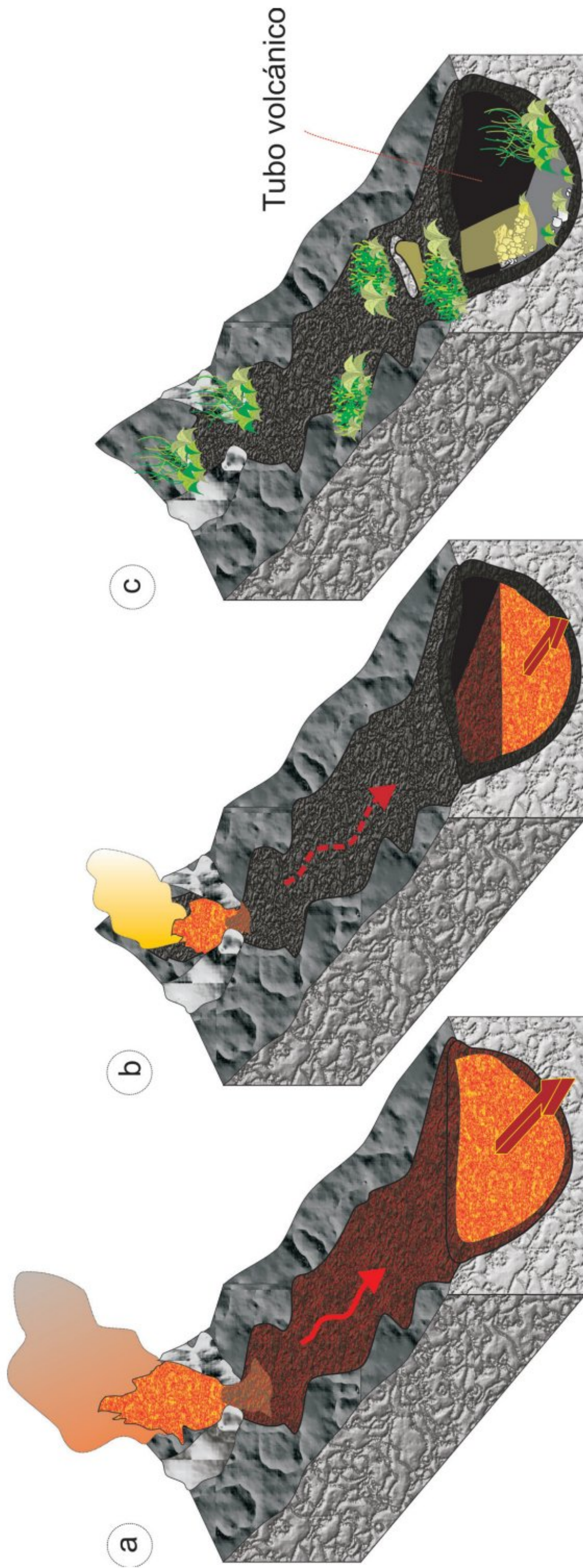


Fig. 5.4: Esquema simplificado de la formación de un tubo volcánico. (a) Flujo de lava descendiendo por la ladera del volcán, formación de una corteza más o menos endurecida por enfriamiento de la superficie del flujo; (b) Reducción de las emisiones de lava, y decrecimiento del nivel del flujo lávico, formándose un espacio vacío bajo la corteza; (c) Cese de la erupción y formación del tubo volcánico. Colapsos parciales de techo por la última fase de enfriamiento, producen "skylights". Colonización de las entradas del tubo y los alrededores por vegetación.

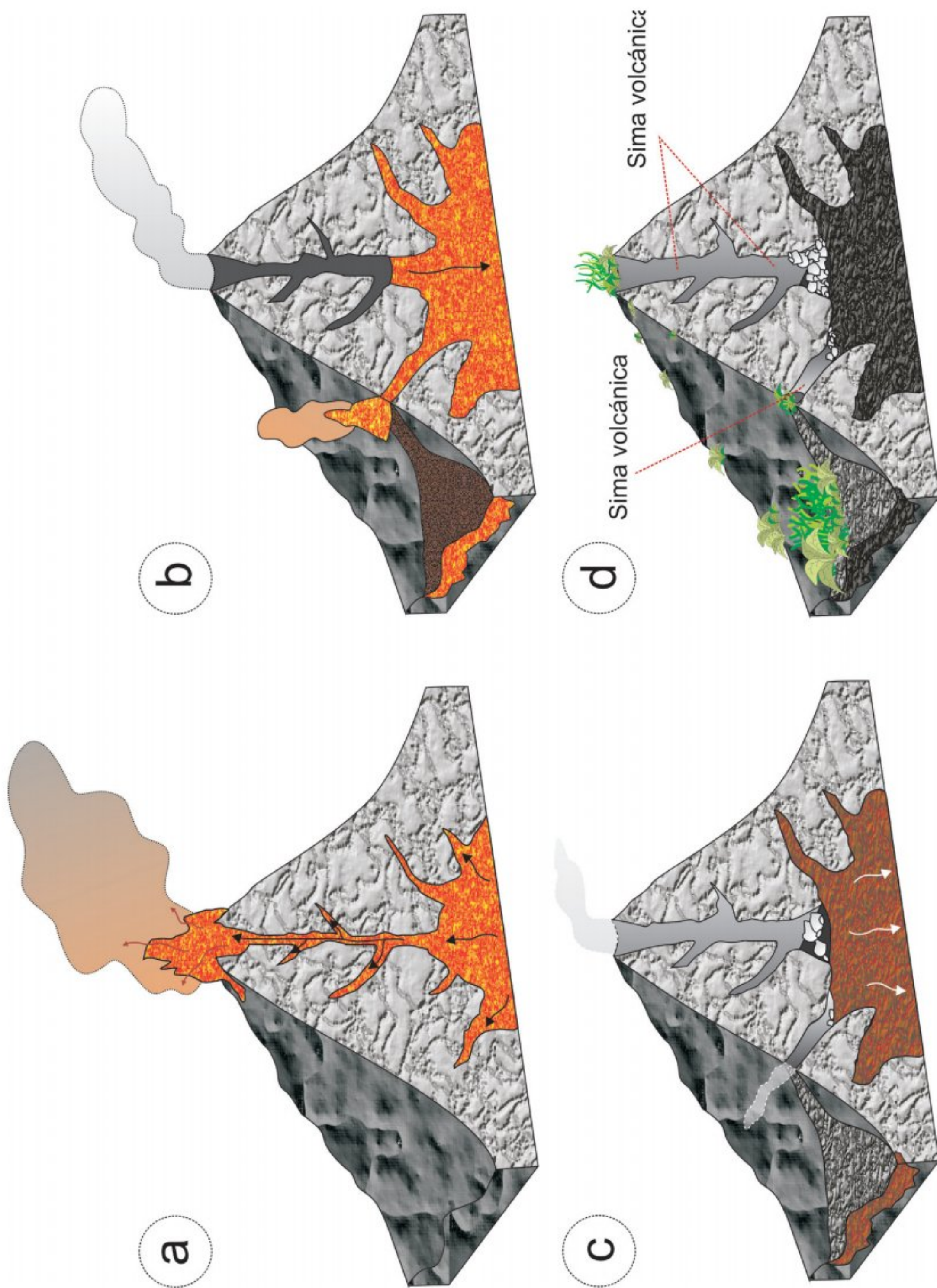


Fig. 5.5: Esquema simplificado de la formación de una sima volcánica; (a) Ascensión de magma por los conductos de alimentación del volcán. La lava sale por el centro (boca principal) y por fisuras de erupción laterales a cotas más bajas; (b) Reducción de las emisiones de lava, y decrecimiento del nivel del flujo lávico, vaciando los conductos de alimentación; (c) Cese de la erupción y enfriamiento y solidificación de las paredes de las oquedades; (d) Formación de la sima volcánica. Colapsos parciales de las paredes por enfriamiento final y colonización de las entradas del tubo y los alrededores por vegetación.

CUEVAS VOLCÁNICAS ESTUDIADAS

6

6.1 CONTEXTO GEOGRÁFICO Y GEOLÓGICO

Las cuevas volcánicas estudiadas son el tubo de lava de Branca Opala, la sima turística de Algar do Carvão y el tubo lávico de Galeria da Queimada.

El tubo de lava de Branca Opala se sitúa al NW de la isla, cerca de Biscoitos, y en la Zona Basáltica Fisural (Fig. 5.2). 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 años y B.P (Nunes et al. 2004). Estos flujos se superponen a las formaciones volcánicas del sistema de Pico Alto.

La sima turística de Algar do Carvão, está situada en la zona central de la isla, 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. 5.2).

La gruta "Galeria da Queimada" está situada en la parte central de la isla. Es un tubo volcánico enclavado en una colada basáltica emitida por los conos de Picos Gordos en la Zona Basáltica Fisural (Fig. 5.2) (JC Nunes com. pers), y datada en 4480 ± 40 a. BP (Calvert et al. 2006).

6.2 CUEVAS CON ESPELEOTEMAS DE SÍLICE: BRANCA OPALA Y ALGAR DO CARVÃO

6.2.1 Introducción

Los espeleotemas de sílice son escasos y raros de encontrar habitualmente en cuevas, aunque se han observado en todo el mundo (Argentina, Australia, Islas Azores, España, Sri

Lanka, China, Italia, Kenia, Corea, Malasia, Nueva Zelanda, USA y Venezuela, entre otros; ver referencias en Hill & Forti (1997)). Por lo general se encuentran en cuevas formadas en rocas construidas por minerales silicatados, tales como rocas volcánicas (Webb & Finlayson, 1987; Forti, 2005; Bustillo et al., 2010; Daza et al., 2012; Daza & Bustillo, 2014; Miller et al. 2014), granitos (Webb & Finlayson, 1987; Vidal & Vaqueiro, 2007; Cioccale et al., 2008; Willems et al., 2002; Vidal et al., 2010), y cuarcitas o areniscas cuarcíticas (Aubrecht et al., 2008, 2012; Wray, 1999, 2011, 2013). La gran mayoría de espeleotemas de sílice se forman en cuevas de ambientes tropicales y/o climas calientes y húmedos, donde se suelen formar finos y pequeños recubrimientos botroidales o pequeños espeleotemas coraloides a partir de soluciones ricas en sílice derivadas de la alteración de los silicatos, incluso, a veces pueden llegar a formarse estalactitas o estalagmitas de pocos centímetros (Hill & Forti, 1997; Forti, 2005).

En las Islas Azores se han encontrado estalactitas, estalagmitas, y recubrimientos en la cueva Algar do Carvão, (Isla Terceira) y vermiculaciones de moonmilk de sílice (Cueva Torres; en la Isla de Pico; Forti, 2001, 2005) en tubos de lava de la Isla de Pico. En cambio, en la cueva Branca Opala no se encuentran este tipo de espeleotemas, debido a la falta de los procesos minerogénéticos que los forman, tales como el goteo o el agua filtrada por fracturas.

6.2.2 Branca Opala



Estromatolitos opalinos botroidales debajo del nivel fósil de agua

6.2.2.1 Introducción

Estudios previos realizados en los espeleotemas de sílice en la entrada de Branca Opala (zona fótica), describieron que la estructura interna de estos era una alternancia de zonas compactas microlaminadas con zonas más porosas. En todas las muestras estudiadas se observaron morfologías filamentosas nanométricas, y por esta razón, estos espeleotemas se denominaron estromatolitos opalinos microbianos (Bustillo et al. 2010). Posteriormente Daza et al. (2012), realizaron un estudio a través de toda la cueva de Branca Opala, describiendo los abundantes estromatolitos opalinos y sus diferentes tipos distribuidos a lo largo de las paredes y techo de la gruta; Daza & Bustillo (2013) continuaron con el estudio detallado de todos los depósitos silíceos de dentro y fuera de la cueva, alternando además un estudio geoquímico. En este último trabajo se analiza la composición química en elementos mayores, menores y tierras raras con objeto de caracterizar los depósitos y definir mejor su ambiente de formación, intentando dilucidar un posible origen hidrotermal (Uysal, 2011).

Los estromatolitos opalinos de la cueva Branca Opala son morfológicamente muy similares a los "dolls" y "champignons" conocidos en la cueva Charles Brewer (Aubrecht et al. 2008), y que presentan también mucha actividad microbiana. No obstante, ni el tipo de roca madre (cueva Branca Opala: basalto; Cueva Charles Brewer: areniscas y cuarcitas), ni la estructura interna de los estromatolitos opalinos de la cueva Branca Opala se parecen a los descritos en la cueva Charles Brewer, de hecho, tienen estructuras mucho más complejas.

El artículo que se presenta a continuación describe en detalle el tubo lávico de Branca Opala, la distribución, composición y génesis de los estromatolitos opalinos, y la relación de los estromatolitos opalinos con sus depósitos silíceos asociados, tanto dentro como fuera de la cueva. Se discuten el origen y los principales factores de formación de los espeleotemas de sílice, abordando la posibilidad de una fuente hidrotermal para la precipitación de sílice tanto en los espeleotemas como en los depósitos circundantes. Dicho artículo supone un gran avance en el conocimiento de cómo los estromatolitos de sílice se forman en ambientes subterráneos, y da a conocer su peculiar ambiente de formación en un tubo lávico, estableciendo comparaciones con los otros depósitos de sílice encontrados dentro y fuera de la cueva.

6.2.2.2 Exceptional silica speleothems in a volcanic cave: A unique example of silicification and sub-aquatic opaline stromatolite formation (Terceira, Azores)