

Universidade de Brasília-UnB

Instituto de Geociências - IGD

Modelagem geológica e geoquímica da Gruta do Tamboril

Dissertação de Mestrado

Autor: Tulio Gabriel Ramos Ribeiro

Orientador: Roberto Ventura Santos

Dissertação nº 445

Brasília – DF

2019

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus, pelo dom da vida. Em seguida gostaria de agradecer aos meus pais Jair e Lúcia e irmã Jeure por todo apoio e por sempre me lembrarem da importância da família. Agradeço também meus tios Manuel e Terezinha, por sempre terem me acolhido.

Gostaria de agradecer ao meu orientador Roberto Ventura Campos, pelos ensinamentos e incentivos durante o período do mestrado.

Agradeço e peço desculpas aos técnicos (as) dos laboratórios: Eduardo, André, Jeane, Luciana, Luís Felipe, Mancini, Carlos e Mathew por preparar e analisar a ‘infinidade’ de amostras desse projeto. Agradeço também aos Professores Jeremie e Paola pelas análises elementares e no QEMSCAN respectivamente.

Sou muito grato à Cintia Stumpf pelo companheirismo e por sempre me ajudar com a maior boa vontade. Obrigado pelas cavernadas, cachoeiradas e campos. Aprendi muito com suas broncas e jeito alegre, obrigado!!

Agradeço a toda a amizade de todos que passaram pela República Geológica: Dudu, Neiva, Flor, Cráu, Fifty, Nerso, Moriet, Andret, Hygor, Ítalo, Gabriel e Merdinho. Vocês fizeram meus dias mais agradáveis em Brasília.

Obrigado a mossçada que me ajudou na coleta dos dados: Tucão, Gabriel Doidão, Bordonal. Valeu pela irmandade TF. Em especial agradeço imensamente ao André Cavernista, Lucas Pedrosa, Cintia e Coxa por terem me ajudado tanto com as repetitivas caronas para a Tamboril.

Por último, mas não menos importante, agradeço os espeleogrupos GREGEO e EGB pelas cavernadas e ajuda com esse trabalho e ao Sr. Cesósteles e Sra. Heliane pela gentil ajuda na coleta da água de chuva.

“Cada um de nós é, sob uma perspectiva cósmica, precioso. Se um humano discorda de você, deixe-o viver. Em 100 bilhões de galáxias, você não vai achar outro.”

Carl Sagan

Resumo

Processos relacionados ao epicarste e ao ambiente da caverna podem afetar significativamente a assinatura de *proxies* em espeleotemas, podendo gerar incertezas acerca de interpretações sobre paleoclima e hidrologia. Com o intuito de reduzir as incertezas de dados paleoclimáticos na região central do Brasil, esse estudo tem como objetivo a apresentação de modelagem geológica da Gruta do Tamboril, Unaí-MG assim como a caracterização hidrogeoquímica dessa caverna.

Para compreender os componentes do sistema de percolação, a área do morro a qual a caverna se desenvolveu foi mapeada com foco na distribuição do acamamento e estruturas tectônicas. Também foi feita modelagem 3D posicionando a Gruta do Tamboril nesse sistema cárstico.

A caverna foi monitorada mensalmente entre setembro de 2016 e dezembro de 2018 com coleta de amostras de rocha, solo e água de chuva, gotejamentos e lago, além de coleta de amostras de ar. Medidas de taxa de gotejamento, pH e condutividade elétrica foram realizadas no momento da coleta e medidas de concentração de CO₂, temperatura e umidade relativa do ar durante todo o período de monitoramento. As amostras de água foram separadas em alíquotas para análises de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, $\delta^{18}\text{O}$ e δD , concentração de metais (Ca, Mg e Sr) e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Análises de $\delta^{13}\text{C}$ e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ foram feitas para rocha encaixante enquanto para amostra de solo foi realizada análise de química total e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

Através da modelagem do Morro e Gruta do Tamboril, foi interpretado que o principal tipo de fluxo é sazonal por juntas de tensão, podendo ter fluxo difuso alimentado por percolação de água através do solo.

Assinatura isotópica de carbono dissolvido em água está em fase com valores de $\delta^{13}\text{C}$ do CO₂ atmosférico da caverna. Essa variabilidade encontra-se em anti-fase com a concentração de CO₂.

No entanto, valores de $\delta^{18}\text{O}$ e δD em geral não apresentam tal variabilidade sazonal típica, e encontram-se homogeneizados e próximos ao valor médio da água pluvial local.

Os valores médios de distribuição da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variaram entre 0,72131 do ponto de monitoramento 6B e 0,72553 para água do lago. Foi observado que a diferença entre os valores médios dos pontos tem relação inversa com a taxa de gotejamento, sendo registrados valores menos

radiogênicos para pontos com maior taxa de gotejamento e vice versa. Já a variabilidade sazonal dos valores apresentam incremento da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ com aumento da vazão e vice versa.

Com relação a variabilidade dos cátions (Ca^{2+} , Mg^{2+} e Sr^{2+}) foi constatado que (1) lixiviação preferencial, (2) diluição, (3) precipitação prioritária de CaCO_3 podem ter influenciado a química da água.

A Gruta do Tamboril apresenta um sistema de percolação de água no epicarste controlado principalmente por juntas. A assinatura $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ é influenciada pelo grau de interação com as rochas encaixantes e solo e tempo de residência. Valores de $\delta^{13}\text{C}$ da água e ar da caverna covariam sazonalmente e são controlados por advecção de ar externo durante a estação seca e difusão de CO_2 do solo durante o período de chuvas. Processos de diluição, lixiviação preferencial e precipitação prioritária de aragonita e calcita são os principais processos controladores de variação na concentração de Ca, Mg e Sr nos pontos monitorados.

Palavras-chave: Carste; Hidrogeologia; Precipitação prioritária de calcita; $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$; Ventilação de caverna; Mg/Ca; Lixiviação preferencial; Diluição; Brasil.

Abstract

Processes related to the epikarst and cave environment can significantly affect the signature of proxies in speleothems, which may generate uncertainties about paleoclimate and hydrology. In order to reduce paleoclimatic data uncertainties in the central region of Brazil, this study aims to present geological modeling of the Tamboril Cave, Unaí-MG, as well as the hydrogeochemical characterization of this cave.

To understand the components of the percolation system, the area of the hill to which the cave was developed was mapped with focus on bedding and structural distribution. It was also done 3D modeling positioning of the Tamboril Cave in the karst system.

The cave was monthly monitored between September 2016 and December 2018 with the collection of rock, soil, rainwater, drips, lake and air samples. Measurements of drip rate, pH and electrical conductivity were performed at the time of collection and measurements of CO₂ concentration, temperature and relative humidity of the air during the entire monitoring period. The water samples were separated in aliquots for analysis of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, $\delta^{18}\text{O}$ and δD , concentration of metals (Ca, Mg and Sr) and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Analyzes of $\delta^{13}\text{C}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ were made for host rock while for soil sample, total chemistry and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ analysis were performed.

Through the modeling of the Tamboril Hill and Cave, it was interpreted that the main type of flow is seasonal through tension joints, being less influenced by diffuse flow from the soil.

The isotopic composition of dissolved inorganic carbon in water is in phase with $\delta^{13}\text{C}$ values of the atmospheric CO₂ of the cave. This variability is in anti-phase with the CO₂ concentration.

However, values of $\delta^{18}\text{O}$ and δD in general do not present such typical seasonal variability, and are homogenized and close to the average value of the local rainwater.

The mean distribution values of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio ranged from 0.72131 for the monitoring point 6B and 0.72553 for lake water. It was observed that the difference between the mean values of the points has an inverse relation with the drip rate, and less radiogenic values are recorded for points with a higher drip rate and vice versa. On the other hand, the seasonal variability of the values shows an increase in the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio with an increase in flow and vice versa.

In relation to the cation variability (Ca^{2+} , Mg^{2+} and Sr^{2+}) it was found that (1) preferential leaching, (2) dilution, (3) prior CaCO_3 precipitation may have influenced the water chemistry.

The Tamboril Cave displays a system of percolation of water in the epikarst controlled mainly by joints. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ is influenced by the degree of interaction with the variable host rocks and soil, but coupled with residence time. Values of $\delta^{13}\text{C}$ of water and cave air seasonally co-varied and are controlled by advection of external air during the dry season and diffusion of CO_2 from the soil during the rainy season. Dilution, preferential leaching and prior aragonite/calcite precipitation are the main controlling processes inducing variation in Ca, Mg and Sr concentrations at the monitored sites.

Keywords: Karst; Hydrology; Prior calcite precipitation; $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$; Cave ventilation; Mg/Ca; Preferential leaching; Dilution; Brazil.

Lista de Figuras

Figura 3.1: Contexto geológico da faixa de Dobramentos Brasília, Pimentel <i>et al.</i> 2003 com posicionamento da área de estudo.....	19
Figura 3.2: Seção geológica a norte da região de Unaí-MG. Adaptado de Laranjeira & Dardenne, 1990.	20
Figura 3.3: Seção sísmica entre Cristalina-GO e sul de Unaí-MG adaptado de Moura, 2018.	22
Figure 4.1: Localização da Gruta do Tamboril.	23
Figura 4.2: Interior da Gruta do Tamboril próximo ao ponto 8. Notar a grande quantidade de escorrimentos, estalagmites, cortinas e estalactites.	25
Figura 5.1: A-Importância relativa dos diferentes componentes do carbono inorgânico dissolvido conforme varia o pH da solução. B- Relação de variação de $\delta^{13}\text{C}$ nas diferentes fases aquosas conforme ocorre a precipitação de CaCO_3 . Notar pequena variação em $\delta^{13}\text{C}$ decorrente de fracionamento decorrente de mudança na temperatura. Ambos gráficos retirados de (Fairchild & Baker, 2012).	26
Figura 7.1: Mapa geológico do Morro Tamboril com a sobreposição do mapa da Gruta do Tamboril. Legenda do mapa refere-se a simbologia utilizada no mapa.	34
Figura 7.2: Rede estereográfica com medidas de polos de acamamento do Morro Tamboril. Notar que guirlanda de distribuição dos pólos A-A' representa dobramento com plano axial indicado em roxo. A guirlanda B-B' indica outro dobramento com plano axial indicado em verde.	35
Figura 7.3: Modelo de distribuição esperada de fraturas no contexto de dobra por falhamentos de empurrão (Watkins et al., 2015b).	36
Figura 7.4: Medidas de fraturas do Morro da Tamboril. A-Diagrama de roseta de fraturas indicando direção preferencial em densidade (%). B- Rede estereográfica com polos das fraturas.	37
Figura 7.5: Modelo tridimensional do Morro Tamboril. Notar o posicionamento das fraturas de tensão, juntas flexurais e fraturas sintéticas/antitéticas em relação as dobras e plano de falha transpressiva.	38
Figura 7.6: A) Mapa da Gruta do Tamboril com o posicionamento dos pontos de amostragem (1-10) e representação de fraturas (linhas verdes) e direção das camadas (linhas azuis). B) Distribuição em diagrama de roseta em porcentagem das direções das fraturas (verde) e acamamento (azul). C) Posicionamento do conduto da caverna até o lago dentro do morro. Números em vermelho indicam a posição dos pontos de coleta.	40
Figura 7.7: A- Parede da Gruta do Tamboril expondo intercalações pelíticas em meio ao dolomito. B- Detalhe de silito com pseudomorfos de pirita da Unidade Pelítica 2. C- Fotomicrografia de dolorrudito espático. Notar completa recristalização, ausência de poros e estilólito. D- Mapa mineralógico em <i>QemScan</i>	

de lâmina petrográfica de estromatólito. Rocha composta predominantemente por dolomita e fração pelítica composta por ilita e quartzo.	41
Figura 7.8: Comparação da assinatura $\delta^{13}\text{C}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ de carbonatos do G. Bambuí (Guacaneme et al., 2017) e G. Paranoá (Alvarenga et al., 2007) com dolomitos e espeleotemas da Gruta do Tamboril.....	43
Figura 7.9: Pedreira abandonada no Morro Tamboril. Notar desenvolvimento de solo entre blocos de dolomito e preferencialmente em juntas (azul). Notar que fraturas compressivas (verde) não foram dissolvidas preferencialmente. Fissura preenchida por solo atinge aproximadamente 30 m de profundidade em corte de pedreira.	45
Figura 7.10: A- Co-variação entre temperatura (T) e concentração de CO_2 . No período monitorado, parte da variação de T encontra-se em fase com $[\text{CO}_2]$. O desacoplamento ocorre a partir outubro de 2018 com gradual aumento da T e diminuição da $[\text{CO}_2]$. B-Variação diurna na $[\text{CO}_2]$ com picos próximos a 00:00 e vales a 12:00. Possível relação com variação de pressão ou respiração da vegetação acima do morro.	47
Figura 7.11: Variação dos parâmetros atmosféricos evapotranspiração potencial (PET), precipitação total mensal (MTR) e pressão do ar média (MAP) em comparação com concentração de CO_2 mensurada no ponto 6.	48
Figura 7.12: Distribuição dos valores médios de $\delta^{13}\text{C}_{\text{AIR}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{AIR}}$ de acordo com os pontos de coleta (linhas com quadrados pretos e azuis respectivamente). Notar a variação isotópica desses elementos em comparação com a $[\text{CO}_2]$ (barras cinza).	50
Figura 7.13: Linha de transição entre ponto 3 e 4. Estratificação atmosférica possivelmente possibilita a precipitação de coralóides em condições de menor PCO_2 e menor umidade (<i>relative humidity</i> =RH) do ponto 3. A condição de maior PCO_2 e umidade do ponto 4 possivelmente esteja restringindo a precipitação de espeleotemas formados por processos evaporativos. Nota-se também maior quantidade de estruturas indicativas de corrosão. Valores das medidas referentes ao dia 7 de junho de 2018.....	51
Figura 7.14: Séries temporais de $\delta^{13}\text{C}_{\text{AIR}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{AIR}}$ para todos pontos de coleta. A- Variação de $\delta^{13}\text{C}_{\text{AIR}}$ inversamente proporcional a $[\text{CO}_2]$. B- A variação de $\delta^{18}\text{O}_{\text{AIR}}$ por outro lado não apresenta um padrão claro.	52
A discussão dos condicionantes a essas variações principalmente com respeito a fonte de C serão levantadas no capítulo 7.5.4 juntamente com as interpretações da assinatura $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$	52
Figura 7.15: A- Série temporal mostrando a relação da taxa de gotejamento com precipitação total mensal na estação de Unai (INMET 2019) e precipitação local utilizando o pluviômetro <i>PLUVIOMATE</i> com contagens de gotejamento feitas em intervalos de 15 minutos.* O período de 9 de dezembro de 2017 a 13 de janeiro de 2018 não teve aquisição dos dados do pluviômetro devido a problemas técnicos. B- Relação entre vazão e o coeficiente de variação % anual dos gotejamentos da Gruta Tamboril caracterizando o tipo	

de percolação de acordo com esses parâmetros. Modificado de Smart & Friederich (1987), Baker et al., 1997b apud Fairchild and Baker, 2012.	54
Figura 7.16: Série temporal do ponto 6A indicando a covariação de taxa de gotejamento/vazão, pH, condutividade elétrica e concentração de Ca e Mg somados. O incremento da taxa de gotejamento é seguido por uma queda dos valores de pH devido a maior entrada de água pluvial. Concomitantemente há o aumento da condutividade elétrica e [Ca+Mg], relacionado a diminuição do pH que intensifica o intemperismo até atingir a saturação, onde voltam a decrescer.....	56
Figura 7.17: Distribuição da assinatura dos pontos de gotejamento ao longo de linha meteórica local com relação a $\delta^{18}\text{O}$ e δD . Valores de $\delta^{18}\text{O}$ para gotejamentos e lago se distribuem de forma restrita ao longo da linha meteórica, sugerindo homogeneização isotópica da água.....	58
Figura 7.18: Distribuição da assinatura $\delta^{18}\text{O}$ de água dos gotejamentos, lago e chuva com relação a eventos de chuva registrados próximos a Gruta do Tamboril. Notar a maior amplitude de variação dos valores de chuva com relação ao demais. A ausência de ligação direta aos picos de chuva sugerem que processos de mistura e evaporação no epicarste e solo podem ser responsáveis pela menor amplitude de variação $\delta^{18}\text{O}$ para a maioria dos gotejamentos e lagos.....	59
Figura 7.19: A- Série temporal de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ dos pontos monitorados e concentração de CO_2 monitorada no ponto 6. Estrelas marcam valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$ precipitado em vidro de relógio no ponto de coleta 7. B- Série temporal posicionando dados de precipitação média total (MTR, barras cinza) medidos na estação Unai pelo INMET. Variação da concentração de CO_2 do ponto 6 (linha laranja) e assinatura $\delta^{13}\text{C}$ do DIC dos pontos 6A e 6B (vermelho e azul), do ar (preto) e de CaCO_3 precipitado no ponto 7 (estrela). Notar a possível equilíbrio entre DIC e ar pela covariação das curvas.....	60
Figura 7.20: A-Série temporal para $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dos pontos monitorados na Gruta do Tamboril. B- Faixas de assinaturas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para dolomito (preto), água de gotejamento e lago (vermelho), espeleotema apresentado por Wortham et al., (2017) (azul), pelitos intercalados ao dolomito (verde), lixiviado de solo apresentado por Wortham et al., (2017) e solo desenvolvido em siltito (roxo). Notar o agrupamento dos pontos de acordo com $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ que é inversamente proporcional a taxa de gotejamento (exceto para o Lago).	62
Figura 7.21: Razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ por [Sr] do ponto de coleta 4. Variação na concentração desse elemento pode estar relacionada a lixiviação preferencial e mistura de diferentes fontes, como fases silicáticas (mais radiogênicas) e carbonatos (menos radiogênicas). Setas indicam o caminho de evolução da água.....	66
As razões Mg/Ca e Sr/Ca foram comparadas com valores de taxa de gotejamento (Figura 7.23) e sugerem que variações no tempo de residência têm influência nos parâmetros químicos, mas não seria o único processo atuante.	66

Figura 7.22: A- $[Ca^{2+}]$ vs $[Mg/Ca]$ e B- $[Ca^{2+}]$ vs $[Sr/Ca]$ dos pontos monitorados na Gruta do Tamboril. O padrão de co-variação vertical dos pontos 6B, 9 e Lago indicam que efeitos de diluição sejam predominantes para esses gotejamentos. A variação paralela ao vetor de precipitação de $CaCO_3$ sugere que para os pontos 7 e 10 esse processo seja dominante. Já para o gotejamento 4 a variação dos valores de Mg/Ca e Sr/Ca pode sugerir interação com rochas diferentes e lixiviação preferencial de Mg, mas principalmente de Sr. O ponto 6A apresenta distribuição de pontos paralelos ao de precipitação de $CaCO_3$ e de diluição. C- Correlação de $[Mg/Ca]$ vs $^{87}Sr/^{86}Sr$ e D- $[Sr/Ca]$ vs $^{87}Sr/^{86}Sr$ comprovando que processos de mistura de fluidos de fontes variadas desses elementos não deve ser o principal processo que gera as variações entre Mg/Ca e Sr/Ca para os pontos indicados sobre influência de precipitação de $CaCO_3$ 70

Figura 7.23: Variação das razões Mg/Ca e Sr/Ca por taxa de gotejamento para os pontos de coleta 4, 6A, 6B, 7, 9 e 10. O comportamento dessas razões variando de acordo com as taxas de gotejamento podem sugerir processos relacionados ao tempo de residência. Discussões no texto. 71

Figura 8.1: Relação entre controle estrutural e condutos de percolação preferencial de água. A- Alinhamento de estalactites paralelas a direção de juntas de tensão de direção NE-SW (verde). Notar que fraturas compressivas não apresentam estalactites (vermelho). B-Distribuição de estalactite ao longo de juntas de tensão NE-SW (verde) e escorrimentos incipientes ao longo de camadas de margas (amarelo). 73

Figura 8.2: Modelo esquemático de fluxo de CO_2 na Gruta do Tamboril. Maior influxo de ar atmosférico diminui a concentração de CO_2 durante a estação seca. Na estação chuvosa a maior transferência de CO_2 do solo para o interior da caverna aumenta a concentração desse gás durante esse período. 74

Figura 8.3: Modelo esquemático dos processos que afetam as assinaturas isotópicas e químicas da água de gotejamento nos pontos monitorados. Pontos (6A e 10) e (6B e 9) são representados em conjunto pela similaridade do processo dominante, mas possivelmente não são distribuídos a partir do mesmo reservatório. 76

Figura 8.4: Série temporal da variabilidade de $[Mg]/[Ca]$, precipitação total mensal (MTR) e $[CO_2]$. Efeitos de PAP e PCP são induzidas pela diminuição na $[CO_2]$ atmosférico no pontos 6A,7 e 10. 78

Lista de Tabelas

Tabela 7.1: Tabela com porcentagem peso (<i>Wt%</i>) dos elementos em óxido de amostra de cambissolo desenvolvido sobre siltito.....	44
Tabela 7.2: Valores médios, mínimos e máximos de $\delta^{13}\text{C}_{\text{AIR}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{AIR}}$ em relação aos pontos de coleta e profundidade a partir da entrada.....	49
Tabela 7.3: Apresentação de valores médios, mínimo e máximo de pH e condutividade elétrica dos pontos de monitoramento.....	55

Lista de Apêndices

Apêndice 1: Tabela com valores mínimos, médios e máximos das análises dos pontos monitorados.....	89
Apêndice 2: Comparação <i>multiproxy</i> do ponto de coleta 4.....	90
Apêndice 3: Comparação <i>multiproxy</i> do ponto de coleta 6A.....	91
Apêndice 4: Comparação <i>multiproxy</i> do ponto de coleta 6B.....	92
Apêndice 5: Comparação <i>multiproxy</i> do ponto de coleta 7.....	93
Apêndice 6: Comparação <i>multiproxy</i> do ponto de coleta 9.....	94
Apêndice 7: Comparação <i>multiproxy</i> do ponto de coleta 10.....	95
Apêndice 8: Comparação <i>multiproxy</i> do lago.....	96
Apêndice 9: Taxa de gotejamento, pH, condutividade elétrica e [Ca+Mg] do ponto 4.....	97
Apêndice 10: Taxa de gotejamento, pH, condutividade elétrica e [Ca+Mg] do ponto 6A.....	97
Apêndice 11: Taxa de gotejamento, pH, condutividade elétrica e [Ca+Mg] do ponto 6B.....	98
Apêndice 12: Taxa de gotejamento, pH, condutividade elétrica e [Ca+Mg] do ponto 7.....	98
Apêndice 13: Taxa de gotejamento, pH, condutividade elétrica e [Ca+Mg] do ponto 9.....	99
Apêndice 14: Taxa de gotejamento, pH, condutividade elétrica e [Ca+Mg] do ponto 10.....	99
Apêndice 15: pH, condutividade elétrica e [Ca+Mg] do lago.....	100

Sumário

1.0	Introdução	14
1.1	<i>Objetivos</i>	14
2.0	Fundamentação teórica	16
2.1	<i>Controles geológicos na dissolução</i>	16
2.2	<i>Controles hidrogeológicos</i>	17
3.0	Contexto geológico	19
4.0	Gruta do Tamboril	23
5.0	Sistema carbonático no carste	26
6.0	Materiais e métodos	28
6.1	<i>Modelagem geológica</i>	28
6.2	<i>Análises de rocha encaixante e solo</i>	28
6.3	<i>Monitoramento hidrogeoquímico</i>	29
6.3.1	<i>Monitoramento e amostragem de água de gotejamento e de chuva</i>	29
6.3.2	<i>Medição de pH e condutividade elétrica</i>	30
6.3.3	<i>Precipitado em vidro de relógio</i>	30
6.4	<i>Monitoramento ambiental</i>	30
6.4.1	<i>Dados meteorológicos</i>	30
6.4.2	<i>Temperatura, umidade relativa do ar e [CO₂]</i>	30
6.4.3	<i>Coleta de ar da caverna</i>	31
6.4.4	<i>Espectrometria</i>	31
6.4.5	<i>Análises de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr em água</i>	32
6.4.6	<i>Análises de δ¹⁸O e δD</i>	32
6.4.7	<i>Análises elementares</i>	32
7.0	Resultados e discussões	33
7.1	<i>Modelos do Morro da Tamboril</i>	33
7.2	<i>Modelagem da Gruta do Tamboril</i>	38
7.3	<i>Rocha encaixante e solo</i>	40
7.3.1	<i>Rocha encaixante</i>	40
7.3.2	<i>Solo</i>	43
7.4	<i>Monitoramento atmosférico da caverna</i>	45
7.4.1	<i>Concentração de CO₂</i>	47
7.4.2	<i>Isótopos de O e C do ar da caverna</i>	48

7.5	<i>Hidrogeoquímica e isótopos</i>	52
7.5.1	<i>Taxa de gotejamento</i>	52
7.5.2	<i>Ph e condutividade elétrica</i>	55
7.5.3	$\delta^{18}O$ e δD	56
7.5.4	$\delta^{13}C_{DIC}$	59
7.5.5	$^{87}Sr/^{86}Sr$	61
7.5.6	<i>Elementos traço</i>	64
8.0	Discussões integradas	72
8.1	<i>Relações entre geologia estrutural e a cavidade</i>	72
8.2	<i>Dinâmica do fluxo de CO₂ na Gruta do Tamboril</i>	73
8.3	<i>Hidrogeologia</i>	74
8.4	<i>Interação água-rocha-solo e relação com tempo de residência</i>	76
8.5	<i>Principais processos hidroquímicos</i>	77
8.6	<i>Precipitação de CaCO₃</i>	77
8.7	<i>Transferência chuva-gotejamento</i>	78
8.8	<i>Implicações para o registro paleoclimático</i>	79
9.0	Conclusões	81
10.0	Referências	83
11.0	Apêndice	89

1.0 Introdução

Terrenos cársticos são normalmente desenvolvidos em rochas carbonáticas e são caracterizados por complexos canais, passagens, dolinas e pontos de recarga ou descarga de água. Em geral, a evolução da espeleogênese é atribuída a dois processos principais: epigênese e hipogênese (Fairchild & Baker, 2012; Klimchouk, 2016). Enquanto processos ligados a hipogênese são mais relacionados a processos profundos de águas quimicamente mais agressivas, na epigênese a dissolução é relacionada a processos mais rasos de circulação de água meteórica.

Comumente o caminho preferencial de migração de água ocorre em zonas fraturadas (Ford & Williams, 2013; Kim & Sanderson, 2010) onde podem evoluir para corredores desenvolvidos pela dissolução. Além do controle estrutural, a percolação de fluidos e desenvolvimento de cavernas podem ser controlados por migração de fluidos em horizontes estratigráficos de maior permeabilidade (Filipponi *et al.*, 2010).

Esses caminhos de percolação da água da chuva também controlam a formação de espeleotemas, os quais se formam por dissolução seguida pela precipitação de carbonatos. Nesse caso, principalmente estalagmites têm sido usadas como arquivos paleoclimáticos, sendo possível analisar várias *proxies* simultaneamente. Por exemplo, análises de isótopos estáveis (C, O e Sr) foram utilizadas para compreender o clima do passado (Belli *et al.*, 2017; Lechleitner *et al.*, 2017; Stríkis, 2015; Wortham *et al.*, 2017). Análises de $\delta^{18}\text{O}$ juntamente a taxa de crescimento de estalagmites tem sido utilizada como indicador de paleo umidade, $\delta^{13}\text{C}$ como um traçador do ciclo do carbono (fontes orgânicas ou inorgânicas, ventilação) e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ tem sido utilizado principalmente como traçador do caminho da água e indiretamente como *proxy* de tempo de residência.

Contudo, outros processos relacionados ao epicarste e ao ambiente da caverna podem afetar significativamente a assinatura de *proxies* em espeleotemas (Baker *et al.*, 2016; Fairchild & Baker, 2012; Garcia-Anton *et al.*, 2014; Stríkis, 2015; Wong *et al.*, 2011), podendo gerar incertezas acerca de interpretações sobre paleoclima, hidrologia e processos intrínsecos ao carste (Hartmann & Baker, 2017).

1.1 Objetivos

Com o intuito de dar suporte a interpretações paleoclimáticas na região central do Brasil, esse estudo tem como objetivo geral a apresentação de modelagem geológica da Gruta do Tamboril, Unaí-MG assim como a caracterização hidrogeoquímica através de monitoramento de água de gotejamento, lago, chuva e ar dessa caverna.

Tais caracterizações serão elaboradas a partir dos objetivos específicos:

- Definir por quais estruturas a caverna se desenvolveu e quais favorecem a migração de água através do modelo geológico;
- Observar que tipo de reservatório e fluxo ocorre a migração de água através de variabilidade do gotejamento;
- Observar fonte e processos de mistura dos *endmembers* chuva-gotejamento/lago através de assinatura isotópica $\delta^{18}\text{O}$ e δD ;
- Avaliar se atmosfera da caverna influencia na composição química (Ca, Mg e Sr) e isotópica ($\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$) de água de gotejamento;
- Avaliar como efeitos de sazonalidade e características intrínsecas de cada ponto monitorado influenciam nas assinaturas $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, [Ca], [Mg], [Sr], pH e condutividade elétrica;

2.0 Fundamentação teórica

2.1 Controles geológicos na dissolução

A principal forma de espeleogênese é através da dissolução por uma solução aquosa enriquecida em ácido carbônico. A migração desses fluidos podem ocorrer de duas formas no carste: pelo fluxo de matriz/difuso, com transferência através da porosidade primária da rocha; ou por fluxo de fratura (fissural)/conduto, ocorrendo através de porosidade secundária como fraturas (Fairchild & Baker, 2012; Williams, 2008). Estudos mostram que a migração do fluxo de conduto por dissolução preferencial de fraturas geradas durante a deformação tectônica, são predominantes em relação ao fluxo difuso (Klimchouk & Ford, 2000; Palmer, 1991). Palmer, 1991 ainda sugere que a dissolução inicial de proto-condutos preferencialmente desenvolvem ao longo de planos de acamamento (57%) e fraturas (42%), enquanto que somente 1% dos casos são gerados pela porosidade primária da rocha. Outros autores (Bauer *et al.*, 2016; Bauer & Toth, 2015; Ennes-Silva *et al.*, 2016; Kim & Sanderson, 2010; Watkins *et al.*, 2015a) também enfatizam que mudanças litológicas combinadas a estruturas tectônicas são fortes controladores de migração de fluidos e de espeleogênese em sistemas cársticos.

A influência da composição do litotipo sobre a dissolução foi discutida por Rauch *et al.*, 1977 onde experimentos confirmaram que a taxa de dissolução de um carbonato decresce com o aumento de MgO e teor argilas. Essas últimas tendem a envolver grãos carbonáticos, protegendo-os da dissolução.

Os autores também observaram que carbonatos que circundam lâminas siltosas são mais propensos a se dissolver. Isso se deve pelo aumento da rugosidade da superfície, podendo acelerar a dissolução pelo aumento da área de contato da água e/ou pelo fato desses carbonatos serem mais puros (com menos argila), acarretando na dissolução preferencial nesses horizontes.

Controle estrutural é relevante quando influencia no comportamento hidrológico, apresentando padrões complexos em zonas de falhas que ocorrem em carbonatos como destacado por Bauer *et al.*, 2016. Com respeito a migração de fluido, essas estruturas atuam como condutos, barreiras ou ambos simultaneamente (Caine *et al.*, 1996).Esses fatores variam de acordo com a composição da rocha encaixante, mecanismos de deformação, arquitetura da zona de falha e processos de alteração (dissolução) relacionados a essas zonas. Dois processos tectônicos principais afetam a

permeabilidade de carbonatos falhados. O primeiro é a deformação cataclástica (pulverização de rocha) que resulta no aumento da permeabilidade em rochas de baixa porosidade ou a diminuição no caso dos carbonatos de grande porosidade. O segundo processo está relacionado a perda de permeabilidade devido a cimentação de poros primários e/ou fraturas gerada pela interação com fluidos ou cisalhamento.

2.2 Controles hidrogeológicos

Um problema comum em hidroquímica de água é que uma infinidade de processos e caminhos envolvendo interação água-rocha/solo-gás poderia ter gerado a composição atual da solução atual.

Diversos fatores hidrodinâmicos podem influenciar as assinaturas químicas da água subterrânea, especificamente em aquíferos cársticos. A heterogeneidade física de carbonatos carstificados geram os caminhos aos quais a água percola pelo aquífero, além de diferentes tipos de fluxos, como difuso, de fratura e fissural (Ford & Williams, 2013). Esses tipos de fluxo podem ainda ter variações hidrológicas com respeito ao tempo de recarga gerado por diferentes tipos de chuvas como foi observado por Tooth & Fairchild (2003), onde categorizaram fluxos com rápida resposta ao evento, rápida resposta com atraso ao evento, resposta intermitente ao evento e nenhuma resposta. Tais distinções ocorreram na mesma caverna, influenciada pelos mesmos eventos de recarga, exemplificando a alta heterogeneidade de aquíferos cársticos.

Outros autores investigam os processos que influenciam na concentração de elementos traço da água de infiltração (Fairchild *et al.*, 2000; Fairchild & Treble, 2009; Rossi & Lozano, 2016; Stoll *et al.*, 2012; Wong *et al.*, 2011). Os principais processos descritos são:

Dissolução preferencial: processo que dissolve preferencialmente uma fase mineral em relação à outra. Comumente observado quando há dissolução preferencial de calcita-aragonita em condições de insaturação de água, diminuição do pH e PCO_2 ou dissolução preferencial de dolomita quando água está supersaturada em $CaCO_3$ e/ou tem relativo maior tempo de residência.

Precipitação de calcita/aragonita: precipitação desses minerais após alcançarem a condição de supersaturação da água, devido à diminuição da pCO_2 ou por evaporação. Esse processo retira Ca da solução aquosa, modificando as razões Mg/Ca e Sr/Ca.

Dissolução incongruente: comumente observado pela liberação preferencial de Ca ao se dissolver dolomita. Não é tão significativa em termos de alteração da razão Mg/Ca, visto que esse processo tende a evoluir para a dissolução total ou congruente.

Lixiviação seletiva: liberação preferencial de elementos traço em relação a outro. Normalmente ocorre quando o Mg e Sr estão em fases mais fáceis de serem lixiviadas (normalmente sais) que o Ca em carbonatos.

Cavernas e epicarste são comumente ambientes confinados, contudo podem ser sensíveis ao ambiente exterior. Condições ambientais atmosféricas como temperatura, humidade e [CO₂] podem influenciar como forçantes aos efeitos de variação das razões Mg/Ca e Sr/Ca (Treble *et al.*, 2015; Wong *et al.*, 2011).

3.0 Contexto geológico

A região está inserido na Província Tocantins, mais especificamente na Faixa de Dobramentos Brasília (FDB) (Figura 3.1). Essa é subdividida em duas grandes zonas separadas pela Falha do Rio Maranhão (Fuck *et al.*, 1994). A zona externa, a leste da falha, é composta por rochas sedimentares dos Grupos Canastra e Paranoá formadas em ambiente de margem passiva que posteriormente foram submetidas a grau metamórfico xisto verde baixo. Encontra-se também as sequências metassedimentares dos grupos Araí, Natividade, Ibiá, Araxá, Vazante e Bambuí, que teriam se desenvolvido além dos limites da faixa. Essas sequências encontram-se falhadas e dobradas, indicando vergência para o Cráton São Francisco (Brito Neves & Cordani, 1991; Pimentel *et al.*, 2003, Pimentel *et al.*, 2011; Pimentel & Fuck, 1992).

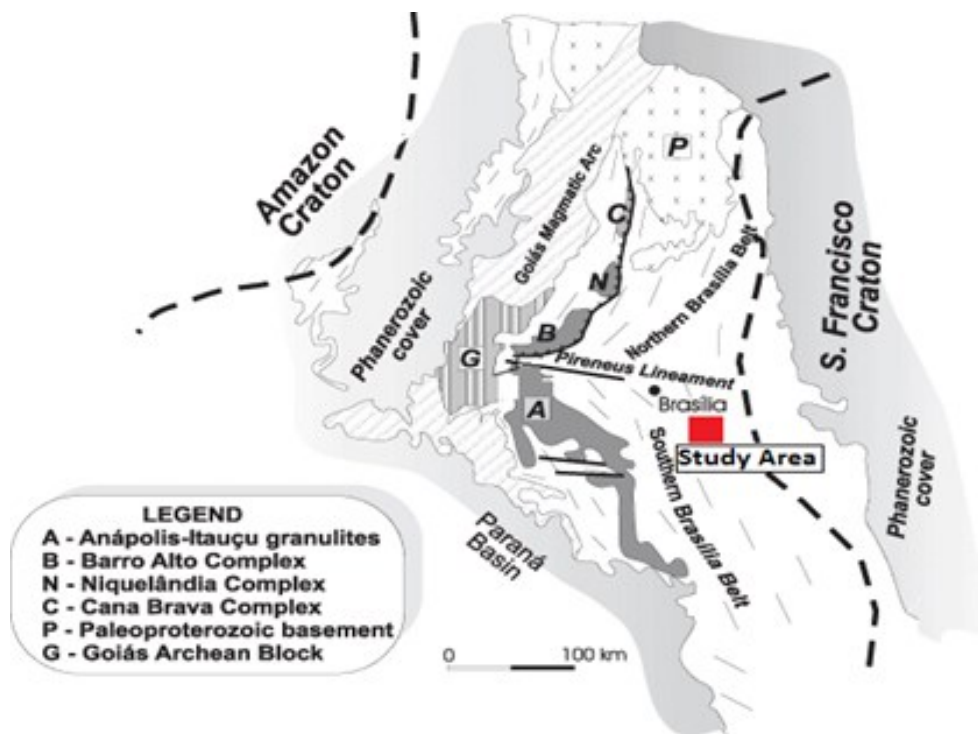


Figura 3.1: Contexto geológico da faixa de Dobramentos Brasília, de Pimentel *et al.* (2003) com posicionamento da área de estudo (quadrado vermelho).

Fonseca *et al.*, 1995 propuseram zoneamento estrutural para a Faixa Brasília, onde a região de Unaí situa-se no contexto de antepaís externo onde sequências sedimentares dos grupos Bambuí (rochas pelíticas e carbonáticas) e Paranoá (rochas psamo-pelito-carbonatadas) encontram-se

deformados por sistemas de falhas de empurrão de descolamento inter-estratal, formando dobras normais e flexurais isoclinais com vergência para a direção do cráton São Francisco (leste).

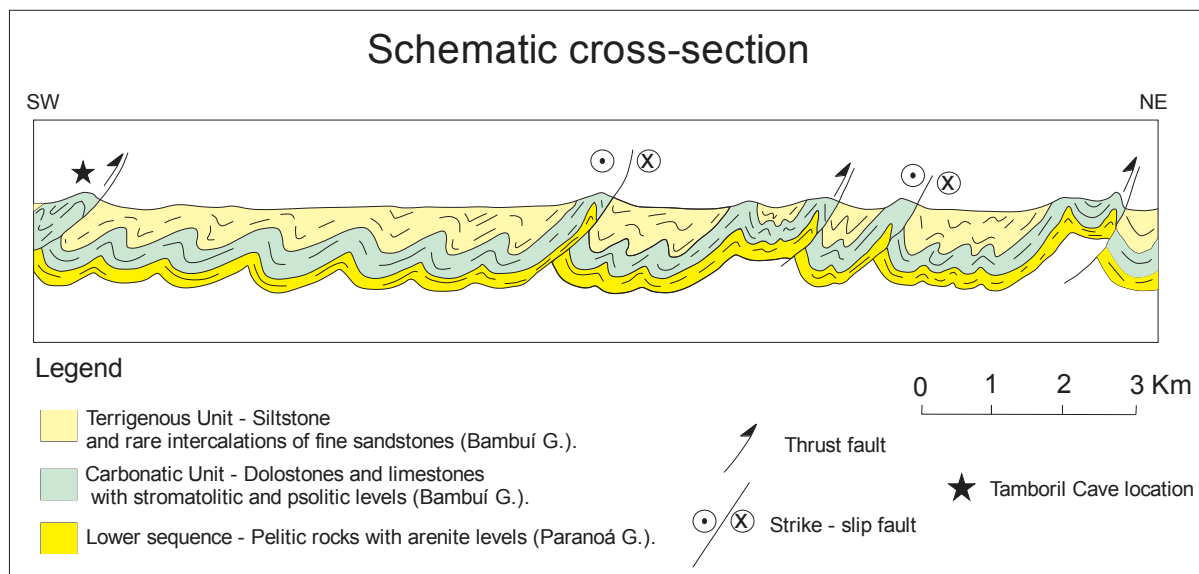


Figura 3.2: Seção geológica a norte da região de Unaí-MG. Adaptado de Laranjeira & Dardenne, 1990.

Na porção sul da FDB Laranjeira & Dardenne, 1990 e Laranjeira *et al.*, 1992 descreveram a dinâmica estratigráfica e estrutural da região a norte de Unaí-MG. Os autores ainda utilizam do termo “Zona de Unaí”, sendo essa caracterizada pelo contexto geológico a ser descrito a seguir.

Estratigraficamente a Zona Unaí pode ser individualizada por duas sequências denominadas de Inferior e Superior. A Sequência Inferior foi mapeada como sendo uma unidade predominantemente pelítica, contendo siltitos com variáveis concentrações de argila, com laminações plano-paralelas intercalados com camadas de arenitos finos a raramente médios, arcoseanos, com estratificações plano-paralela e cruzadas tabulares centimétricas de alto ângulo (Laranjeira & Dardenne, 1990). Os autores ainda destacam a presença de lentes dolomíticas intensamente silicificadas e contendo estromatólitos do tipo *Conophyton* sobrepostos as porções quartzíticas.

Já a Sequência Superior é tida como sendo composta por duas unidades onde, a Unidade Carbonática é composta na base por nível dolomítico contínuo ou lenticular, podendo estar silicificado, maciço a laminado, intercalado a margas, níveis oncolíticos, contendo brechas intraformacionais, esteiras algais e estromatólitos colunares. Acima dos dolomitos encontram-se margas calcárias ou dolomíticas com laminação do tipo *wavy*, sendo essas sobrepostas por

calcários pretos fétidos, oolíticos. Ainda na Sequência Superior, sobrepõe-se a Unidade Carbonática ritmitos silto-argilosos finamente laminados, podendo ser intercalados a arenitos finos, contendo raras lâminas calcárias, sendo denominada de Unidade Terrígena (Laranjeira & Dardenne, 1990).

Nesse trabalho os autores sugerem que a Sequência Inferior seja relacionada ao Grupo Paranoá, principalmente pela presença de carbonatos contendo estromatólitos do tipo *Conophyton*, remetendo a sedimentação mesoproterozóica. A Sequência Superior foi correlacionada ao Grupo Bambuí, devido a suas semelhanças litológicas e posicionamento estratigráfico.

Os mesmos autores também apresentam um modelo estrutural (Figura 3.2), onde as rochas descritas acima foram intensamente deformadas por uma tectônica de pele fina caracterizada por leques de falhas de empurrão e reversas com dobras assimétricas apertadas e planos axiais com vergência para leste.

Houve ainda no final da deformação compressiva, falhamento com rejeito direcional, onde possivelmente planos de falha previamente formados foram aproveitados no deslocamento sinistral, sendo um dos possíveis fatores responsáveis pela rotação dos eixos das dobras citadas acima.

Relacionada à fase de relaxamento da compressão, foram ainda observadas falhas normais de direção NE e NW e alto mergulho cortando as estruturas previamente descritas.

Recentemente Moura (2018) descreve a presença de altos paleogeográficos do embasamento paleoproterozoico de composição tonalíticas e granodiorítica que possivelmente tiveram influência na evolução do arcabouço estrutural na deformação das unidades supracrustais presentes.

A autora descreve a ocorrência de rochas extrusivas (dacitos, andesitos e riolitos) de aproximadamente 1,3 Ga intercaladas a rochas terrígenas turbidíticas, denominada no trabalho de Grupo Quilombo.

O estudo também auxilia no entendimento morfo-tectônico das cristas de arenitos do G. Paranoá em meio ao G. Bambuí, como é ressaltado na interpretação da linha sísmica de Cristalina-Go ao sul de Unaí-MG (Figura 3.3).

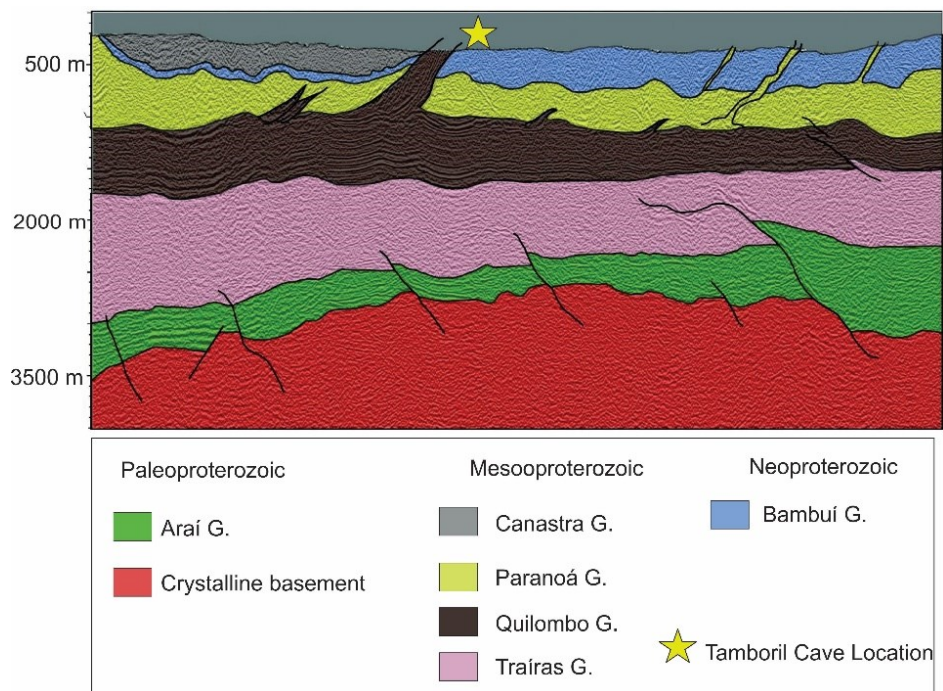


Figura 3.3: Seção sísmica entre Cristalina-GO e sul de Unai-MG adaptado de Moura, 2018.

4.0 Gruta do Tamboril

A Gruta do Tamboril (zona 23 K, 0288781m E, 8194350m S) localiza-se a aproximadamente 10 km da cidade de Unaí e 150 km de Brasília via BR-251 (Figura 4.1). Essa região é caracterizada por clima tropical com média anual de pluviosidade e temperatura de 1275 mm e 23,5° C respectivamente. A sazonalidade é definida por duas estações principais, sendo a estação de chuva abrangendo os meses de outubro a abril e a estação seca abrangendo os meses de maio a setembro (INMET, 2019). O principal bioma é caracterizado por cerrado, contudo em áreas cársticas ocorre preferencialmente a fitofisionomia decídua mata seca. Os solos são predominantemente latossolos e cambissolos, e em regiões cársticas espera-se ocorrência de argissolo.

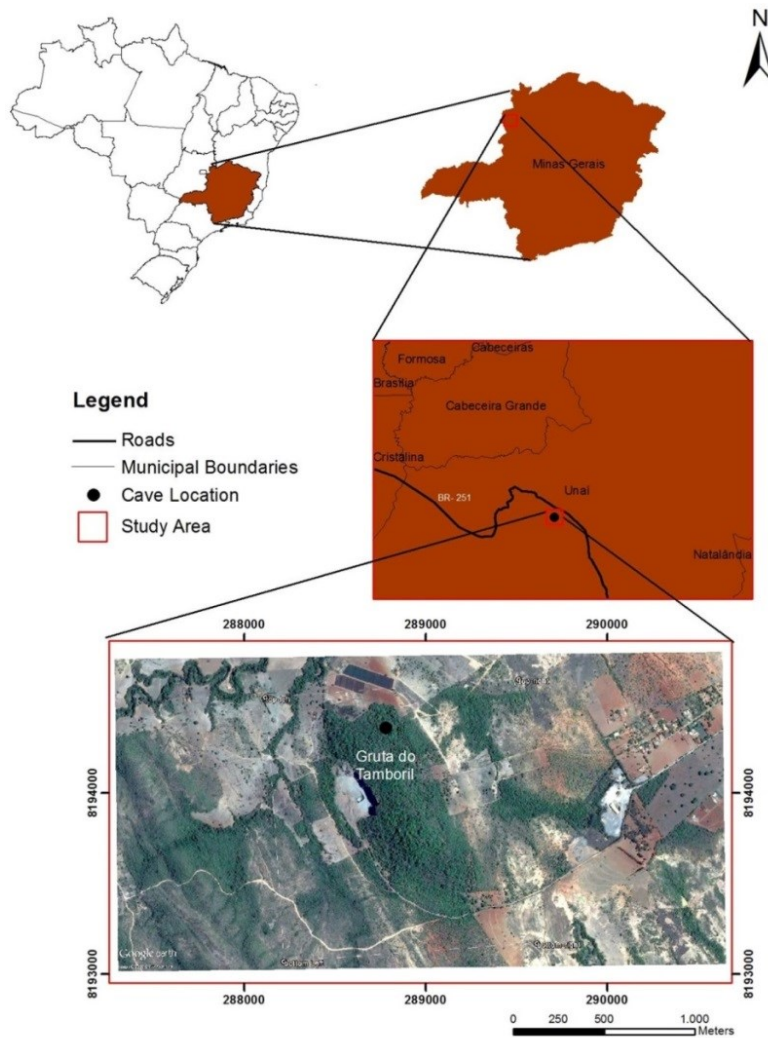


Figure 4.1: Localização da Gruta do Tamboril.

Dados de mapeamento indicam que a caverna está inserida em um morro essencialmente dolomítico com intercalações de pelitos e margas da Formação Sete Lagoas, base do Grupo Bambuí. O morro está intensamente fraturado e dobrado, sendo que os dolomicroesparitos apresentam virtualmente 0% de porosidade primária. Como resultado, os fluidos percolam para o interior da caverna principalmente por fraturas e acamamento, indicado por linhas de estalactites no teto da caverna.

Os mapas da Gruta do Tamboril (GREGEO, 1990; SEE, 1991) permitem visualizar que a cavidade tem padrão de desenvolvimento linear a curvilíneo. O perfil do conduto principal apresenta padrão ondulado a horizontal com declives suaves. Seções perpendiculares ao conduto principal evidenciam as formas quadradas e retangulares, sendo raramente elípticas. A caverna tem aproximadamente 950 m de desenvolvimento linear, largura e altura máximas de 55 m e 30 m respectivamente (Silva *et al.*, 2001).

A área da caverna que foi foco do presente estudo limitou-se ao trecho entre a entrada e o lago subterrâneo. Essa mesma área foi definida por Silva *et al.*, 2001 como domínio que se encontra em estágio de desenvolvimento maduro, visto que blocos métricos abatidos encontram-se recobertos por grandes espeleotemas como colunas, estalagmites e escorrimentos (Figura 4.2).



Figura 4.2: Interior da Gruta do Tamboril próximo ao ponto 8. Notar a grande quantidade de escorrimentos, estalagmites, cortinas e estalactites.

5.0 Sistema carbonático no carste

A formação das cavernas e espeleotemas está diretamente ligada a processos de dissolução e precipitação de minerais, principalmente carbonatos.

Dissolução é o processo em que uma molécula dividida em seus componentes iônicos por um solvente, normalmente a água. Esse processo se inicia na superfície, com moléculas de H₂O (da chuva) combinando com CO₂ da atmosfera e do solo, formando uma solução ácida saturada em CO₂, formando o ácido carbônico (H₂CO₃) (Figura.5.1 A).

Ao infiltrar em rochas carbonáticas, soluções com H₂CO₃ iniciam o processo de dissolução, saturando a solução cada vez mais em bicarbonato de cálcio. Esse processo diminui a capacidade de dissolução conforme aumenta o pH.

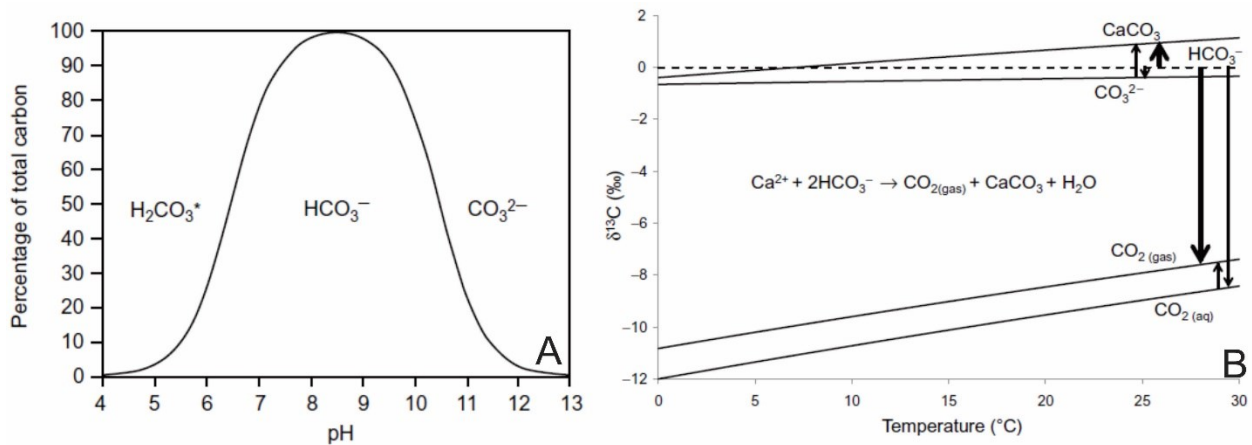
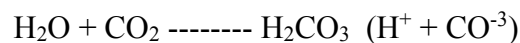


Figura 5.1: A-Importância relativa dos diferentes componentes do carbono inorgânico dissolvido conforme varia o pH da solução. B- Relação de variação de δ¹³C nas diferentes fases aquosas conforme ocorre a precipitação de CaCO₃. Notar pequena variação em δ¹³C decorrente de fracionamento decorrente de mudança na temperatura. Ambos gráficos retirados de (Fairchild & Baker, 2012).

A água continua seu caminho principalmente por fraturas das rochas. A interconectividade de diferentes fontes de soluções permite a interação entre fluidos quimicamente distintos, que mudam o equilíbrio da reação, fazendo com que a água restitua a capacidade de dissolução, podendo reativar reações de dissolução.

Reações químicas

- A acidificação da água



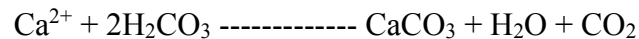
Água superficial assimila dióxido de carbono (CO₂) da atmosfera e solo para formar ácido carbônico (H₂CO₃)

- A dissolução da rocha carbonática pelo ácido carbônico



A dissociação do dióxido de carbono (CO₂) em ácido carbônico (H₂CO₃) tem a capacidade de dissolver carbonatos em íons, principalmente Ca²⁺ e Mg²⁺.

- Precipitação de carbonatos como espeleotemas



(Re)Precipitação de carbonato de cálcio (CaCO₃) em forma de espeleotema, formando molécula de água (H₂O) e dióxido de carbono (CO₂) simultaneamente.

Vários fatores condicionam o desenvolvimento da dissolução carbonática, dentre eles destacam-se a espessura do epicartse; grau de pureza da rocha; fraturamento; solubilidade da rocha; ventilação e [CO₂], solo e a cobertura vegetal.

Com relação aos isótopos de carbono, o fracionamento mais significativo durante a precipitação de CaCO₃ a partir de soluções ocorre devido a geração do gás CO₂, depletado em ¹³C, visto que esse isótopo preferencialmente compõe as fases sólida e aquosa. Isso gera um aumento na assinatura δ¹³C da solução com relação ao CO_{2(gas)} liberado por degaseificação. Já o fracionamento entre HCO₃⁻ e CaCO₃ é muito menor e o efeito da temperatura é pequeno em relação as variações no δ¹³C aquoso durante a precipitação (Fairchild & Baker, 2012) (Figura 5.1 B).

6.0 Materiais e métodos

6.1 Modelagem geológica

A modelagem explícita baseia-se na premissa de que duas superfícies que se intersectam, como por exemplo a superfície do terreno e um plano de estrutura geológica, geram uma linha de intersecção que pertence a ambas superfícies, sendo coplanares (Ragan, 2009). Caso seja possível mapear essas linhas e definir pontos de coordenadas (x,y,z), então a orientação espacial (direção e ângulo de mergulho) dessas feições podem ser projetadas a partir de três ou mais pontos, possibilitando a determinação da geometria estrutural em 3D.

Neste trabalho, o modelo geológico 3D foi gerado através da modelagem explícita proposta por Vollgger *et al*, 2015. Com esse objetivo, a área do morro que engloba a Gruta do Tamboril foi mapeada em escala de detalhe 1:10000. Os dados coletados em campo foram plotados em mapas geológico-estratigráfico, estrutural e de lineamentos, com o intuito de criar modelos em planta de dobras e fraturas. Os dados topográficos obtidos através do modelo digital de terreno (MDT) foram combinados com os mapas para obter um modelo 2.5D utilizando o *ArcGIS*. Posteriormente, as linhas das seções geológicas foram interpoladas para se criar um modelo em 3D com o *software Move*.

Para melhor compreensão do entendimento acerca da geologia estrutural, foram confeccionados estereogramas e rosetas de fraturas no *software Stereonet*. O posicionamento dos campos de tensão foi feito utilizando o *software Win Tensor* ((Delvaux & Sperner, 2003).

6.2 Análises de rocha encaixante e solo

Amostras de rocha encaixante (n=8) foram coletadas para cada ponto de gotejamento. Outras três amostras representativas dos dolomitos foram coletadas na superfície do morro juntamente com uma amostra de solo. Com o intuito de compreender a porosidade e composição da rocha encaixante, foram realizadas petrografia e análise de composição mineral em microsonda eletrônica JEOL, modelo JXA 8230 no laboratório de Microsonda da Universidade de Brasília. Análise de composição total da amostra de solo foi realizada com fluorescência de raio-x, utilizando o Rigaku ZSX Primus II, no Laboratório de Estudos Geocronológicos, Geodinâmicos e Geoambientais da Universidade de Brasília (UnB).

Amostras de rocha encaixante dos pontos de coleta e do solo foram selecionadas para análises $\delta^{13}\text{C}_{\text{rocha}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{rocha}}$ e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{rocha}}$. Para análises $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, as amostras foram pulverizadas manualmente utilizando moinho de ágata. As amostras em pó foram acidificadas com HNO_3 e HF destilado e concentrado para a remoção de matéria orgânica e para a abertura da matriz silicática. O processo continuou com digestão com HCl concentrado (6N). Depois da preparação, as análises foram conduzidas com o Espectrômetro de Massa de Ionização Termal (*Thermal Ionization Mass Spectrometer* =TIMS) também no Laboratório de Estudos Geocronológicos, Geodinâmicos e Geoambientais da Universidade de Brasília (UnB)

6.3 Monitoramento hidrogeoquímico

6.3.1 Monitoramento e amostragem de água de gotejamento e de chuva

Em uma fazenda próxima a entrada da Gruta do Tamboril foi instalado um pluviômetro *PLUVIMATE*TM, configurado para registrar a quantidade de gotejamento a cada 15 minutos. Na mesma localidade foi instalado também um recipiente coletor da água pluvial, para que assim fosse coletada parcelas de cada chuva e armazenadas em frascos de vidro de 5 ml, sempre evitando acúmulo de ar entre a amostra e a tampa, afim de evitar evaporação.

Os pontos de coleta de amostras foram definidos antes do início do projeto, onde foi determinado que a área de interesse de monitoramento seria em pontos localizados da entrada ao salão do lago. Foram selecionados 10 pontos de monitoramento, enumerados de 1 a 10 e posicionados de forma equidistante entre a entrada (1) e o salão do lago (10) (Figura 7.6).

Os pontos de coleta 4, 6A/6B (situados no mesmo salão), 7, 9 e 10 tiveram coletas de água de gotejamento e ar. Os demais pontos 1, 2, 3, 5 e 8 tiveram apenas amostras de ar coletadas. Amostras de água do lago subterrâneo também foram coletadas.

A coleta de água de gotejamento foi realizada mensalmente entre setembro de 2016 e dezembro de 2018. Para essa coleta, garrafas de polietileno com funis de vidro previamente limpas com solução ácida foram deixadas acumulando a água de gotejamento por uma semana. A partir dessa coleta foram separadas alíquotas menores para análises de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, $\delta^{18}\text{O}$ e δD , concentração de metais e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. A preservação das amostras para $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ seguiram a proposta de (Lia & Liu, 2011), sendo filtradas com filtro de celulose (0,45 μm) e refrigeradas a 4°C até o momento da análise. As amostras coletadas para análises $\delta^{18}\text{O}$, δD , concentração de metais e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ seguiram

o mesmo procedimento de filtragem. A acidificação para evitar a precipitação de carbonatos se deu com ácido nítrico 65% para alíquotas para análises de concentração de metais e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

6.3.2 *Medição de pH e condutividade elétrica*

As medidas de pH e condutividade elétrica (CE) foram realizadas em campo no momento da coleta das amostras de água. O pH foi medido com o instrumento multi-parâmetros *WTW*, ligado ao sensor pH/Cond 340i, com precisão de 0.01. A CE foi medida utilizando o equipamento *EUTECH* Cond 6+, ligado ao eletrodo EC-CONSEN91B, com resolução de 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Ambos equipamentos foram calibrados para temperatura de 23°C, padrões com pH de 4 e 10, e CE de 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ no mesmo dia das medições.

6.3.3 *Precipitado em vidro de relógio*

Para melhor compreensão do comportamento do fracionamento isotópico do carbono, no dia 12 de março de 2018 foram instalados vidros de relógio de aproximadamente 7 cm de diâmetro com superfícies ásperas. O objetivo era simular superfícies similares a superfície de espeleotemas, de tal forma que houvesse a precipitação de carbonato. No dia da coleta em 21 de abril de 2018, apenas o vidro do ponto 7 havia depositado carbonato suficiente para análise de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$.

6.4 *Monitoramento ambiental*

6.4.1 *Dados meteorológicos*

Medidas de precipitação (P), temperatura (T) e umidade relativa do ar (RH) foram obtidas na estação climatológica mais próxima à área estudada, em Unaí-MG (aproximadamente 7 km da caverna). A pressão do ar média (Pr) foi obtida da estação climatológica em Paracatu-MG (aproximadamente 110 km da Gruta do Tamboril). Todos os dados climatológicos foram obtidos pelo banco de dados do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) (<http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=bdmep/bdmep>). As horas com luminosidade solar diária foram retiradas do banco de dados da *Islamic Society of North America* (ISNA) (<http://praytimes.org/>). Com isso, foi possível calcular a evapotranspiração aproximada seguindo o método Thornthwaite (Thornthwaite & Mather, 1955).

6.4.2 *Temperatura, umidade relativa do ar e $[\text{CO}_2]$*

Durante o período do estudo se monitorou continuamente os seguintes parâmetros no ponto 6: a concentração de [CO₂] em ppm, a umidade relativa do ar (RH) expressa em % e a temperatura (T) da caverna em °C. A [CO₂] foi medida com medidor *Vaisala*TM MI70, ligado ao sensor GMP 222, com 1% de precisão configurado para fazer medidas a cada hora. Para T e RH foi utilizado o medidor multi-parâmetro *HOBO*^R, ligado ao sensor U23 Pro v2, com precisão de 0.01°C e 1 % respectivamente e intervalos de medidas a cada 10 minutos.

Para melhor entendimento da dinâmica atmosférica da caverna, foi construído um sensor *ARDUINO* com o intuito de monitorar T e RH de cada ponto de coleta durante as visitas de coleta. Simultaneamente, outro equipamento idêntico ao posicionado no ponto 6 fez medições de [CO₂].

6.4.3 Coleta de ar da caverna

Amostras de ar foram coletadas periodicamente nos pontos de monitoramento utilizando-se de frascos previamente preenchidos com He (*flush*) para evitar contaminação com ar externo à cavidade. Os frascos de polietileno foram cuidadosamente posicionados em cada ponto de monitoramento de forma a evitar a entrada de particulados sólidos e líquidos, bem como a “contaminação” pela respiração das pessoas responsáveis pela coleta.

6.4.4 Espectrometria

A composição isotópica refere-se a razão entre a abundância do isótopo pesado pelo leve. No entanto, é de praxe utilizarmos a notação delta que é obtida comparando-se a razão isotópica da amostra com a de um padrão previamente definido. O parâmetro delta é apresentado em partes por mil (‰) e é definido pela seguinte relação:

$$\delta^A X = [(R_{\text{amostra}} / R_{\text{padrão}} - 1)] * 1000,$$

onde, A é o número de massa, X o elemento químico e R a razão entre o isótopo pesado e o leve.

As determinações de $\delta^{18}\text{O}$ e δD são referenciadas ao padrão V-SMOW estabelecido pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) e possui composição isotópica próxima à média da composição da água dos oceanos. As determinações de $\delta^{13}\text{C}$ são referenciadas ao padrão o V-PDB (Belemnitella Americana da formação Peedee do Cretáceo) (Allegre, 2008). Para os isótopos de Sr foram utilizados os padrões NBS987 e NIES certificado pela IAEA e pelo Instituto Nacional de Estudos Ambientais do Japão, respectivamente

6.4.5 Análises de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em água

As parcelas de amostras separadas para análise de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ passaram por processo de digestão em sala limpa ISO classe 2. Pelo menos 50 ml de água foram vaporizadas para obtenção de resíduo carbonático que em seguida foi atacado com ácido nítrico 2N com separação através de resinas de troca (*Eichrom Sr-Spec*®). As razões foram mensuradas no espectrômetro de massa por termo-ionização (TIMS) *THERMO SCIENTIFIC TRITON*. As análises foram validadas com base no padrão NBS987 com valor certificado de $0,71027 \pm 1$.

6.4.6 Análises de $\delta^{18}\text{O}$ e δD

Parte das amostras de água da chuva, gotejamento e lago foram separadas para análise isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ e δD a partir de alíquotas de 2 ml. A análise foi realizada em espectrômetro de cavidade ressonante da marca PICARRO. Durante a análise uma alíquota da amostra é vaporizada e em seguida carregada com gás nitrogênio seco a uma câmara onde a mistura interage com um feixe laser. O padrão utilizado para determinação das razões foi o V-SMOW com erro associado para o $\delta\text{D} = \pm 1\%$, $\delta^{18}\text{O} = \pm 0,2\%$.

6.4.7 Análises elementares

Por volta de 15 ml de amostra de água foram separadas em frascos de polietileno e acidificadas com 300 microlitros de ácido nítrico para evitar a precipitação de carbonato após as coletas. Em seguida, as amostras foram diluídas com água destilada na proporção 1/10 e 1/15 (amostras do ponto de coleta 7). A análise de concentração catiônica, com foco em Ca, Mg e Sr foi realizada com o ICP-OES, modelo *AGILENT 5100*, no laboratório de Geoquímica da Universidade de Brasília.

7.0 Resultados e discussões

Nos itens a seguir serão apresentados os dados da dissertação e discussões isoladas para cada tipo de dado. Quando necessário será compilado uma pequena revisão teórica previamente a apresentação dos resultados.

7.1 Modelos do Morro da Tamboril

O foco do mapeamento em superfície (Figura 7.1) se deu primeiramente sobre a área de ocorrência da caverna, com caminhamentos perpendiculares a direção de caimento das camadas carbonáticas. O morro tem altitude máxima aproximada de 694 m e mínima de 605 m, largura máxima de 480 m e comprimento de 1140 m.

Circundando o Morro Tamboril com relevo suave aplainado, foi definida a unidade pelítica 1, descrita como siltitos e argilitos laminados com raras lentes arenosas finas. No lado oeste do morro, essa unidade está sobreposta a unidade carbonática por contato normal.

A vertente leste é caracterizada por solos avermelhados com escassos blocos e afloramentos de ritimito areno-siltoso contendo pirita limonitizada. Essa unidade foi nomeada como unidade pelítica 2 e está sobreposta a unidade pelítica 1 possivelmente por contato transicional e sotoposta tectonicamente a unidade carbonática. A unidade 2 possivelmente é uma variação faciológica da unidade 1.

O Morro Tamboril é constituído essencialmente pela unidade carbonática que é composta por dolomitos estromatolíticos, maciços a laminados intercalados com camadas de siltito e margas. Essa unidade encontra-se estratigraficamente abaixo das unidades pelíticas 1 e 2, mas está sobreposta tectonicamente a unidade pelítica 2.

Geologic Map of Tamboril Hill

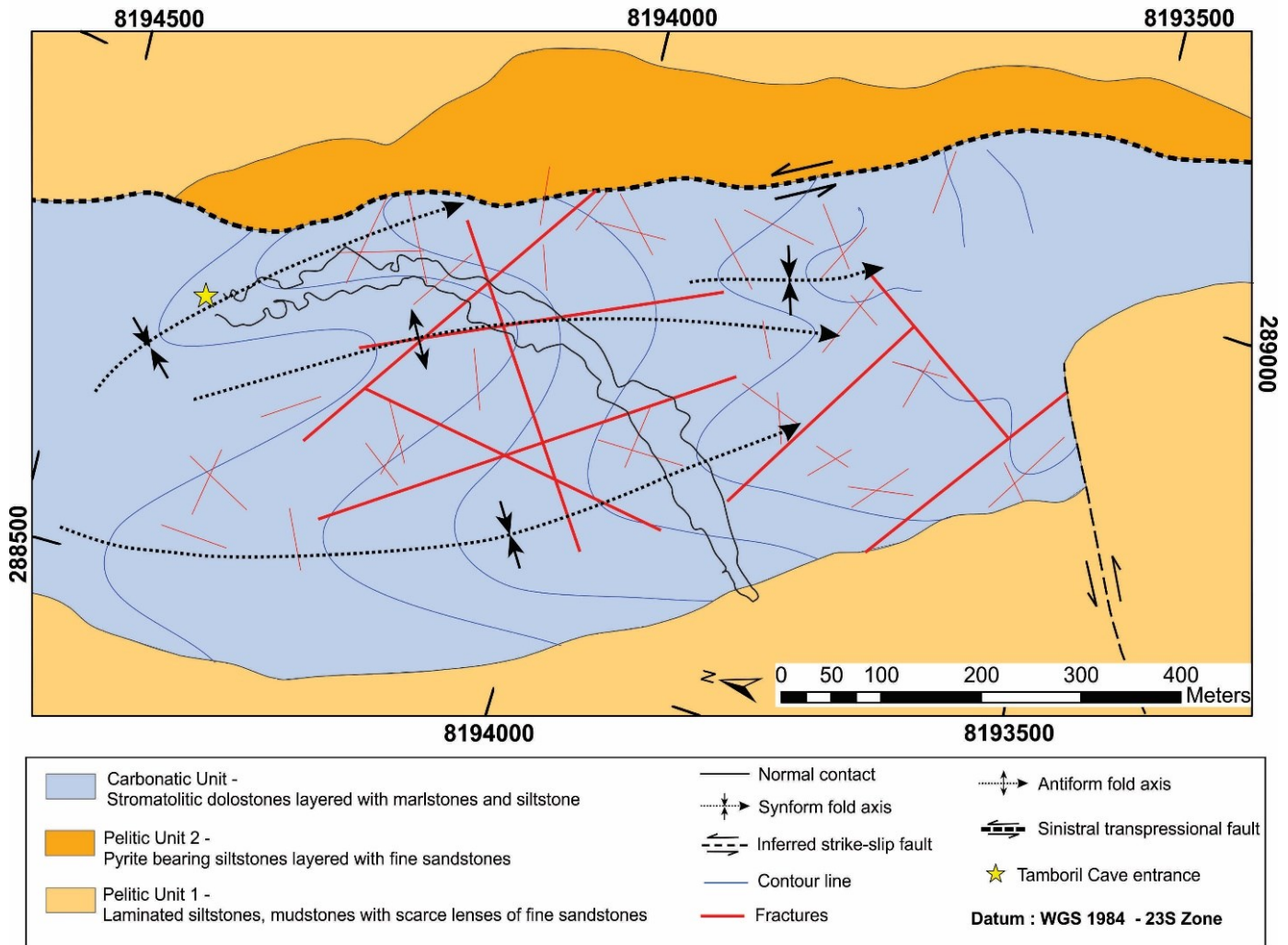


Figura 7.1: Mapa geológico do Morro Tamboril com a sobreposição do mapa da Gruta do Tamboril. Legenda do mapa refere-se a simbologia utilizada no mapa.

O contexto estrutural dúctil é caracterizado pelo padrão de dobras assimétricas hectométricas com vergência para NE e dobras parasíticas centimétricas a métricas associadas. Os eixos apresentam caimento para SE e estão suavemente curvos, podendo indicar possível redobramento e/ou que essas dobras sejam cônicas. Há ainda a presença de dobras centimétricas a métricas parasíticas nos flancos das hectométricas.

As atitudes representadas através de polos na projeção estereográfica equiárea (Figura 7.2) evidenciam duas regiões com maior densidade de polos, que se interligam na guirlanda nomeada A-A'. Os valores concentrados na região de maior densidade apresentam planos com sentido de mergulho e mergulho próximos a $206^{\circ}/30^{\circ}$. Os valores relativos à região de menor densidade se

aproximam-se de $049^{\circ}/35^{\circ}$ com distribuição mais ampla e com menores mergulhos. O plano axial médio calculado para essa dobra tem sentido de mergulho e ângulo de mergulho de $218^{\circ}/87^{\circ}$, sentido e inclinação do eixo da dobra de $128^{\circ}/07^{\circ}$ e ângulo entre flancos aproximado de 116° . Esse conjunto de dados da guirlanda A-A' representa as dobras assimétricas hectométricas visualizadas no mapa geológico (Figura 7.1).

Ainda é possível observar outra família de dobras denominadas B-B' no estereograma. Os valores do sentido de mergulho e mergulho dos flancos variam de $230^{\circ}/21^{\circ}$ a $189^{\circ}/21^{\circ}$ com eixo com sentido e caimento de $209^{\circ}/20^{\circ}$, plano axial com $120^{\circ}/89^{\circ}$ e ângulo entre flancos de 165° .

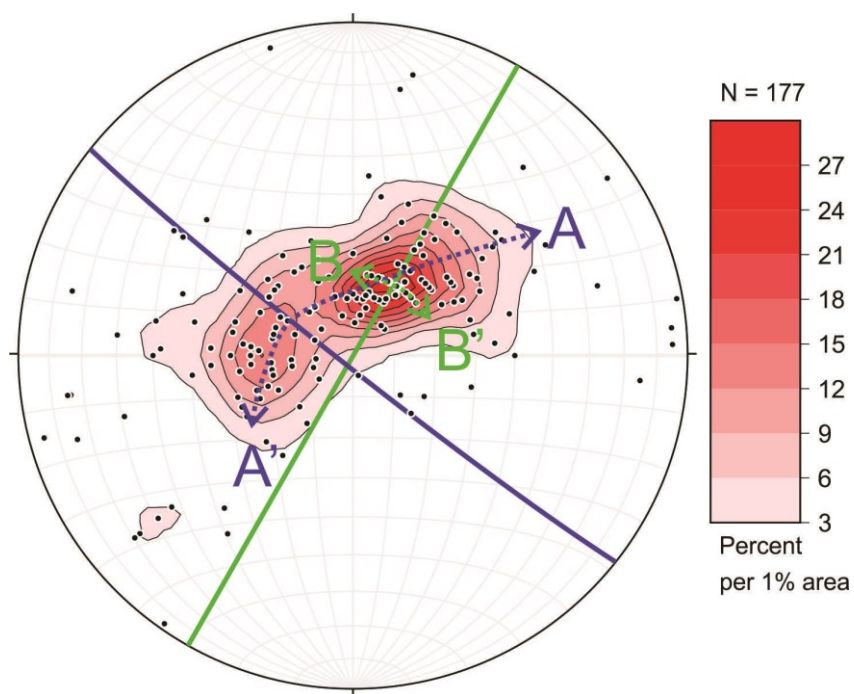


Figura 7.2: Rede estereográfica com medidas de polos de acamamento do Morro Tamboril. Notar que guirlanda de distribuição dos pólos A-A' representa dobramento com plano axial indicado em roxo. A guirlanda B-B' indica outro dobramento com plano axial indicado em verde.

Watkins *et al.*, 2015b apresentam um modelo esquemático de distribuição de fraturas em contexto de dobramento e falha de empurrão (Figura 7.3) que assemelha-se às famílias de fraturas observadas no contexto da área de estudo, sendo as juntas flexurais (J1), juntas de tensão (J2) e possíveis pares sintético e antitéco de Riedel (S1 & S2) melhor descritas nos parágrafos a seguir.

As estruturas rúpteis representadas pelas fraturas apresentam grande variabilidade de distribuição de direção (Figura 7.4), no entanto comumente foi observado que em sua maioria apresentam ângulos de mergulho superiores a 70° . Contudo, o posicionamento em mapa das fraturas (linhas

vermelhas) auxilia na interpretação do tipo e gênese das diferentes famílias, visto que a dissolução em superfície impossibilita a discriminação utilizando da distribuição de linhas nesses planos.

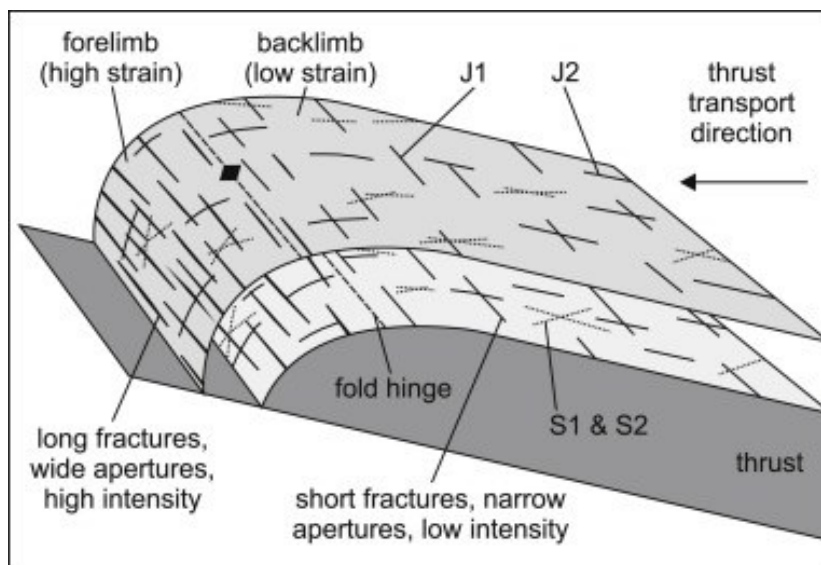


Figura 7.3: Modelo de distribuição esperada de fraturas no contexto de dobra por falhamentos de empurrão (Watkins *et al.*, 2015b).

O diagrama em roseta (Figura 7.4 A) confirma a alta variabilidade da distribuição da direção dos planos de fraturas vistos em mapa. A maior distribuição de fraturas situa-se na direção N70°E-S70°W, coincidindo com a maior concentração de polos (Figura 7.4 B), interpretada como juntas de tensão (fraturas T) paralelas ao campo de tensão σ_1 , visto que essas são ortogonais aos eixos das dobras e ocorrem de forma contínua no mapa (Figura 7.1).

Perpendicular a direção das juntas de tensão, ocorrem a segunda família de fraturas com maior penetrabilidade no Morro Tamboril. A direção de ocorrência desses planos é de N20°W-S20°E e ocorrem em mapa paralelizadas e próximas a zona de charneira das dobras hectométricas, além de serem sub-paralelas aos planos axiais dessas dobras. Esse conjunto de fatores nos permite inferir que esse grupo seja caracterizado por juntas flexurais que ocorrem próximas às zonas de charneira pelo estiramento localizado em zonas de alto *strain*.

Outras fraturas são distribuídas com maior variabilidade e menor concentração. Tanto em mapa quanto em rede estereográfica e roseta, nota-se que essas fraturas não apresentam grande continuidade, comumente ocorrendo como pares conjugados com ângulo agudo de aproximadamente 60°. Essas características são comumente relacionadas a pares sintético Riedel

e antitético Riedel. No entanto, necessita-se de mais dados, como indicadores cinemáticos, para confirmar essa afirmação.

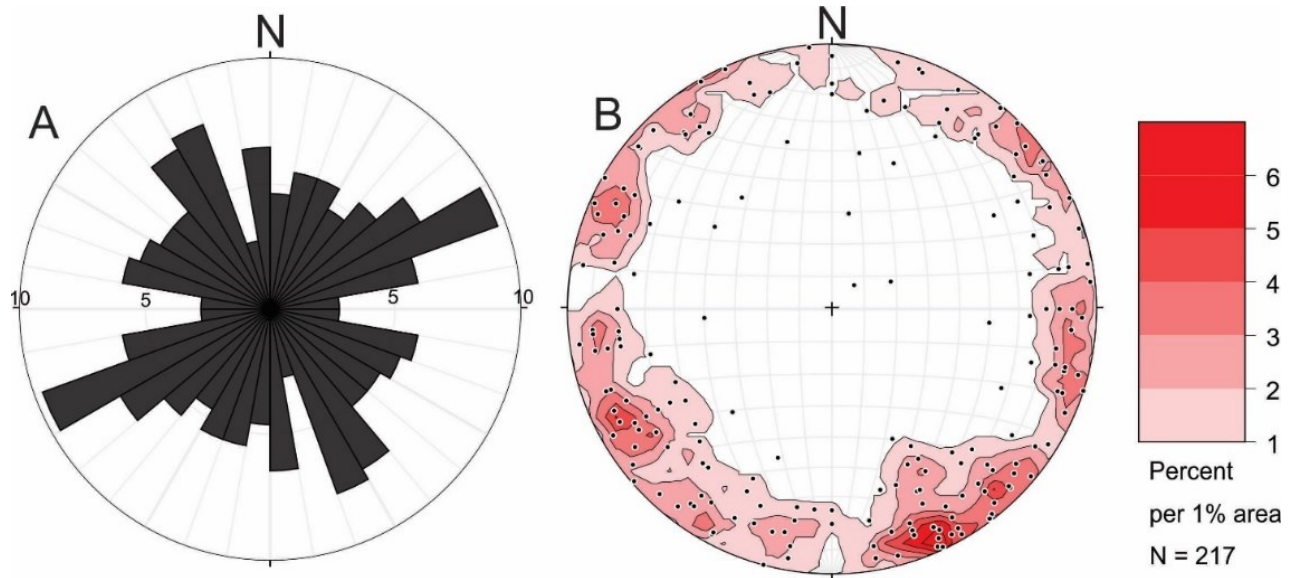


Figura 7.4: Medidas de fraturas do Morro da Tamboril. A-Diagrama de roseta de fraturas indicando direção preferencial em densidade (%). B- Rede estereográfica com polos das fraturas.

Utilizando o *software Win Tensor* (Delvaux & Sperner, 2003), foi assumido que todos os conjuntos de fraturas medidos fossem juntas, para possibilitar o posicionamento dos campos de tensões, visto que raras linhas foram observadas nos planos. O resultado encontrado foi condizente com os valores esperados, onde o vetor σ_1 está paralelo a direção 051° - 231° e σ_3 encontra-se paralelo a direção 283° - 103° .

O modelo simplificado da Figura 7.5 foi confeccionado a partir da modelagem tridimensional do *software Move*. Nesse modelo, a Gruta do Tamboril foi posicionada no flanco curto de dobra assimétrica tendo-se desenvolvido paralelo ao eixo dessa dobra. As regiões dos eixos das dobras são caracterizadas por maior densidade de juntas flexurais (azul), com maior abertura e paralelas aos eixos devido ao maior *strain* localizado nessas zonas durante a deformação.

Outra família de fraturas encontradas são as juntas de tensão (verde), comumente verticalizadas que são sub-paralelas à direção de maior tensão σ_1 . Essas são atualmente o principal caminho de percolação de fluido epigênico.

Por último as fraturas sintéticas e antitéticas (vermelho) apresentam localmente deslocamento e aparentemente não foram alargadas pela dissolução, possivelmente pela gênese compressiva das mesmas.

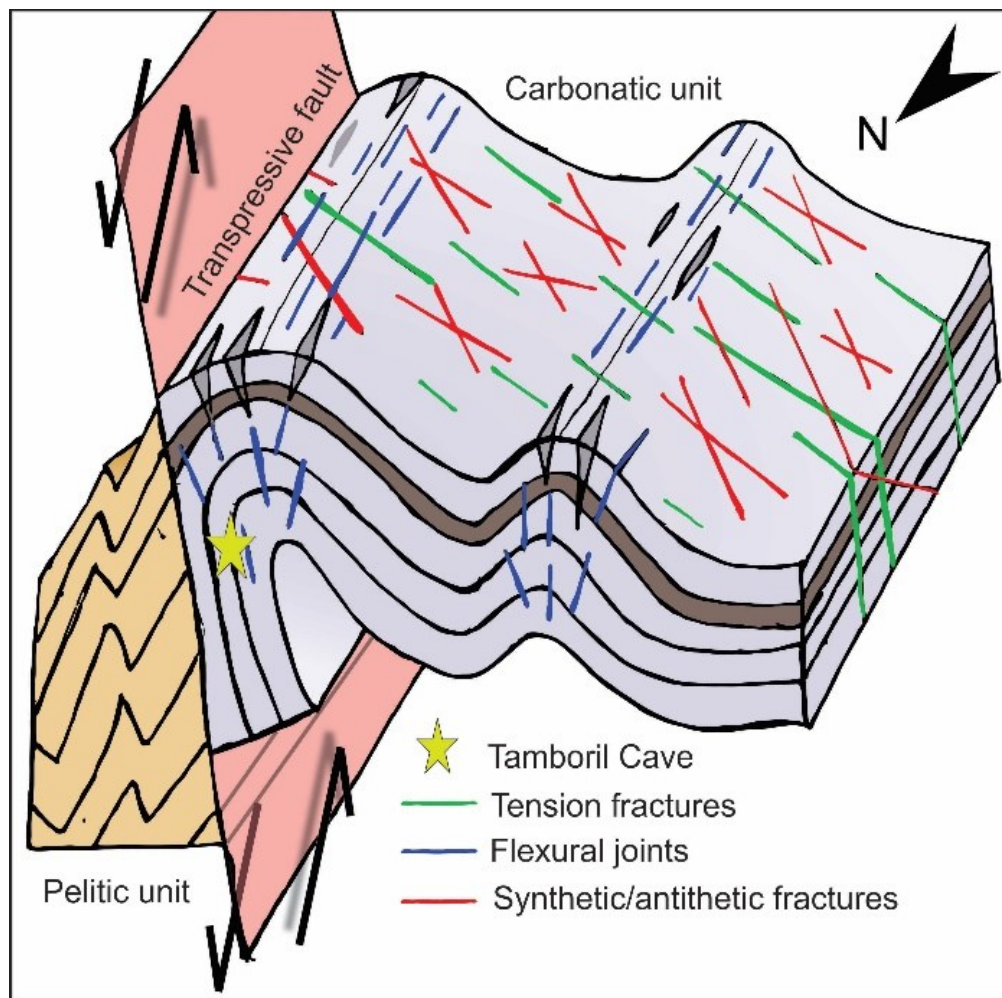


Figura 7.5: Modelo tridimensional do Morro Tamboril. Notar o posicionamento das fraturas de tensão, juntas flexurais e fraturas sintéticas/antitéticas em relação as dobras e plano de falha transpressiva.

7.2 Modelagem da Gruta do Tamboril

A modelagem da Gruta do Tamboril se baseou no mapa em escala 1:500 do Grupo de Espeleologia da Geologia (GREGEO, 1990 não publicado). Com intuito de comparar e melhor posicionar os pontos de coleta, foi utilizado também o mapa da Sociedade Excursionista Espeleológica (SEE, 1991 não publicado) e dados de topografia digital.

A área de interesse apresentada nesse item situa-se entre entrada da cavidade e a borda do lago (nível durante o período da seca), ou seja, mesma área em que se realizou o monitoramento. De acordo com dados de topografia digital, essa região apresenta projeção horizontal de 549 m, inclinação média de 12,9° e profundidade de 64 m.

Após o posicionamento em planta dos pontos de monitoramento, foram medidas as direções dos planos de acamamento e fraturas do teto (Figura 7.6 A), visto que as paredes são em geral recobertas por espeleotemas. A representação desses planos em digrama de roseta (Figura 7.6 B) indica que a direção de acamamento é predominantemente N30°W-S30°E com poucas variações e direção de fraturamento variando de N30°E-S30°W à S60°E-N60°W.

É possível observar a orientação de camada de coloração ocre em meio aos pacotes dolomíticos. Essa camada pode ser interpretada como sendo uma intercalação pelítica ou de marga presente ao longo de boa parte do conduto principal. Também é notável que os pontos de gotejamento monitorados originam-se de ‘nós’ entre a intersecção de planos de fraturas e acamamento (Figura 8.1).

Os dados estruturais apresentados no mapa geológico (Figura 7.1) e as medidas no interior da caverna (Figura 7.6 A) sugerem que entre a entrada (ponto 1) e ponto de monitoramento 8, o padrão linear do conduto segue a direção de acamamento (NW-SE), mais precisamente a camada pelítica. A partir desse ponto, a gruta tem direção de desenvolvimento NE-SW, podendo sugerir desenvolvimento paralelo a direção das juntas de tensão. Essas observações sugerem que a Gruta do Tamboril tenha tido influência de controles estratigráficos e estruturais na sua gênese.

O perfil da caverna projetado na topografia do morro com direção aproximada N-S (Figura 7.6 C) condiz com a inclinação negativa da cavidade. Percebe-se que a altitude do morro aumenta de 634 m na entrada para 688 m no ponto diretamente acima do lago subterrâneo. Subtraindo-se a altura do conduto (16,5 m) no ponto 10 pela cota em superfície (688 m), infere-se que haja aproximadamente 114 m de rocha sobre esse ponto, que diminui gradualmente até o ponto de coleta 1 na entrada. Vale ressaltar que o ponto de monitoramento 7 situa-se em um pequeno salão isolado entre os pontos 6 e 8.

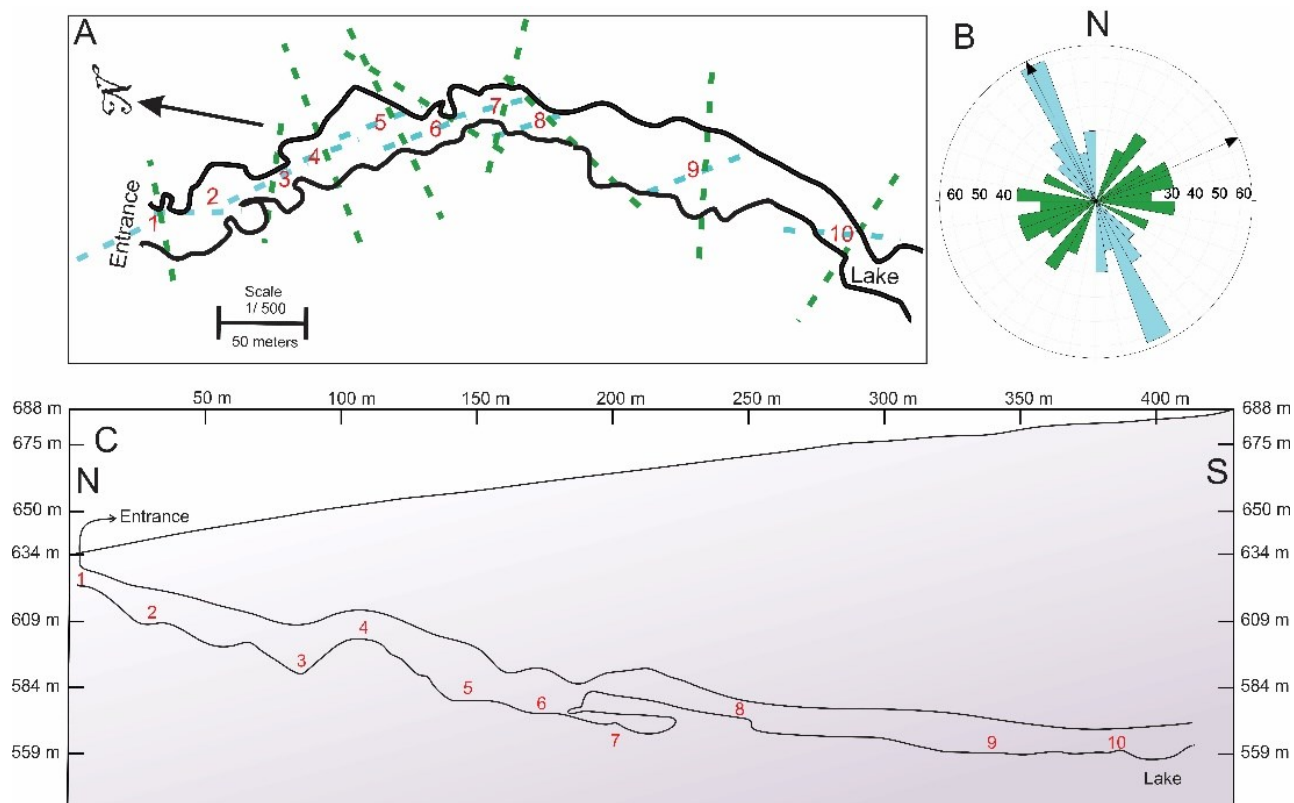


Figura 7.6: A) Mapa da Gruta do Tamboril com o posicionamento dos pontos de amostragem (1-10) e representação de fraturas (linhas verdes) e direção das camadas (linhas azuis). B) Distribuição em diagrama de roseta em porcentagem das direções das fraturas (verde) e acamamento (azul). C) Posicionamento do conduto da caverna até o lago dentro do morro. Números em vermelho indicam a posição dos pontos de coleta.

7.3 Rocha encaixante e solo

7.3.1 Rocha encaixante

O conjunto de rochas encaixantes a qual a Gruta do Tamboril está inserida é representada em quase que sua totalidade por dolomitos maciços (Figura 7.7 C). Contudo, uma descrição mais detalhada das rochas que compõe as paredes, tetos e blocos presentes no interior da caverna indica uma maior variação composicional dos litotipos encontrados.

O principal litotipo encontrado no contexto do morro são dolomitos cinza claro, acamados, comumente intercalados com camadas e lâminas pelíticas (Figura 7.7 A). Usualmente nota-se lâminas silicificadas ou concentrações de quartzo ao longo do plano acamamento e fraturas. É notável a presença de nódulos elípticos centimétricos de sílica amorfa preta. Essa sílica também ocorre preenchendo a antiga porosidade primária em espaços inter/intra colunas estromatolíticas, podendo ser indicativo de silicificação diagenética.

Análises de microsonda eletrônica do dolomito mostram concentrações de MgO variando entre 17 e 20% e de CaO entre 26 e 29 %. Valores próximos a até 2% de FeO também foram observados nas dolomitas. Em meio ao carbonato foram identificados grãos detríticos de ortoclásio, com Al₂O₃ variando de 15-17%, SiO₂ com 65-69% e K₂O com 15-16%. Localmente há a ocorrência de quartzo e hematita em vênulas.

Camadas centimétricas de siltito contendo matéria orgânica e pseudomorfos de pirita (Figura 7.7 B) ocorrem intercalados ao carbonato. A baixa densidade e alta porosidade dessas rochas sugerem que podem ter sido margas em que a fase carbonática foi dissolvida. A presença desse litotipo ocorre nas paredes, blocos e principalmente no teto ao longo do conduto da cavidade, sendo mais comum próximo a biohermas (Figura 7.7 D).

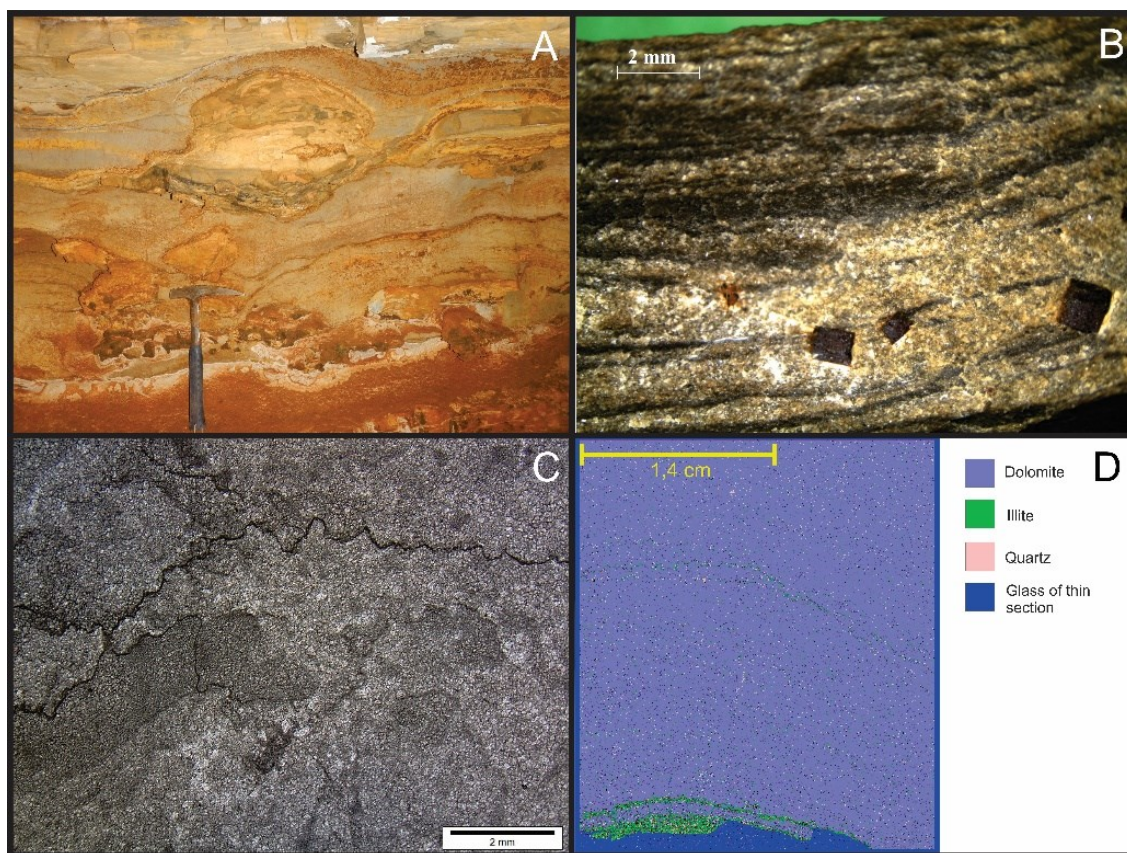


Figura 7.7: A- Parede da Gruta do Tamboril expondo intercalações pelíticas em meio ao dolomito. B- Detalhe de siltito com pseudomorfos de pirita da Unidade Pelítica 2. C- Fotomicrografia de dolorrudito espático. Notar completa recristalização, ausência de poros e estilólito. D- Mapa mineralógico em *QemScan* de lâmina petrográfica de estromatólito. Rocha composta predominantemente por dolomita e fração pelítica composta por illita e quartzo.

Amostras de dolomito (n=5) coletadas no interior da gruta apresentaram valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ variando de -4,06 a 0,85‰ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}$ variando de -7,87 a -4,96‰ (Figura 7.8). Esses valores são

mais enriquecidos em ^{13}C que valores encontrados em alguns espeleotemas como coralóides (n=4), que possuem valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ variando de -2,8 a -5,6‰ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}$ variando de -4,05 a -0,59‰.

Comparando esses dados com valores encontrados na literatura (Alvarenga *et al.*, 2007; Guacaneme *et al.*, 2017), nota-se que os valores de $\delta^{13}\text{C}$ da Gruta da Tamboril são mais condizentes com dados encontrados na base da Formação Sete Lagoas (Figura 7.8), tanto em termos de isótopos de C quanto em litologia, nesse caso dolomitos. No mapa geológico da Folha Unaí, Baptista *et al.*, 2015 propuseram que o Morro da Tamboril está enquadrado na Formação Lagoa do Jacaré do G. Bambuí. Diferentemente do que foi observado, essa unidade é normalmente caracterizada por calcários com valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ mais enriquecidos em ^{13}C (superiores a +5‰) como apresentado por Santana, 2011.

A assinatura dos isótopos de carbono para carbonatos do topo do G. Paranoá também se aproxima de valores encontrados para a rocha encaixante da Gruta do Tamboril (Figura 7.8). Nesse caso, preferiu-se descartar essa hipótese pelo fato da ocorrência desses carbonatos ser comumente relatada na unidade psamo-pelito-carbonatada, com camadas de arenitos mais expressivas, o que não foi observado na área de estudo.

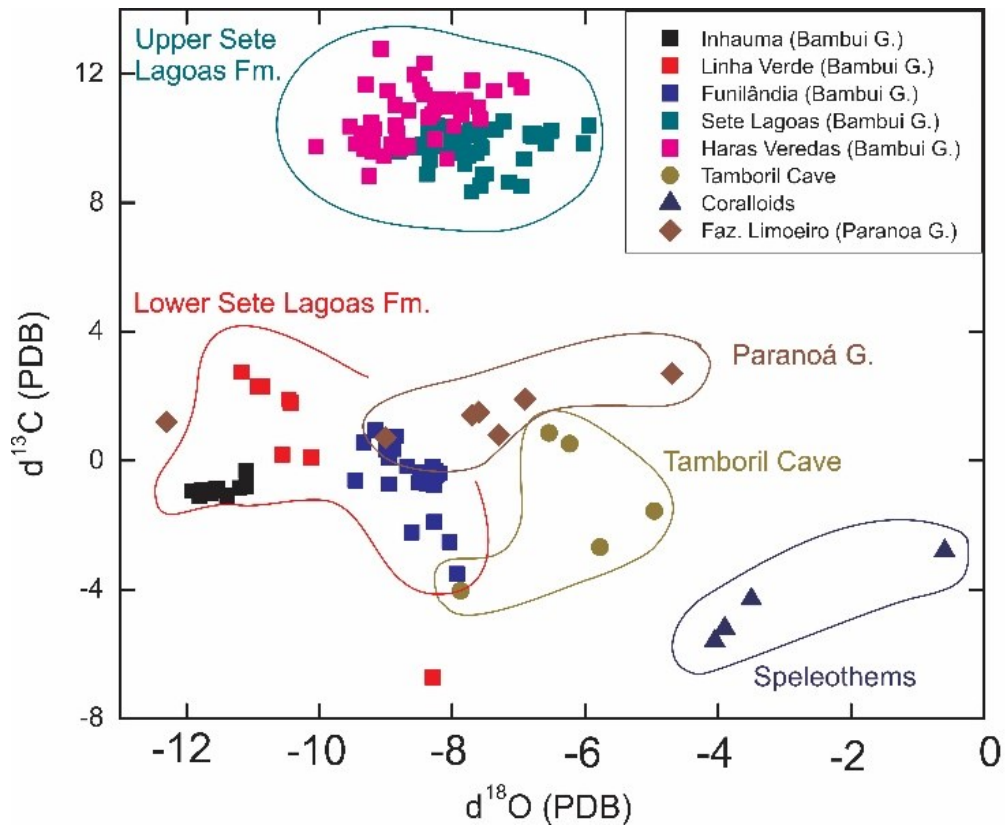


Figura 7.8: Comparação da assinatura $\delta^{13}\text{C}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ de carbonatos do G. Bambuí (Guacaneme *et al.*, 2017) e G. Paranoá (Alvarenga *et al.*, 2007) com dolomitos e espeleotemas da Gruta do Tamboril.

7.3.2 Solo

Dois tipos principais de solos foram identificados no Morro Tamboril. O primeiro tipo é definido por cambissolo e encontra-se na base da encosta NE, com espessura média de 20 cm podendo chegar até 60 cm. Tanto o horizonte A, quanto o Bi têm coloração marrom amarelada, textura silto-argilosa com fase cascalhenta de seixos de siltito e estrutura grumosa. É pouco desenvolvido e ocorre sobre as unidades pelíticas. Análise de fluorescência de raios-x (Tabela 7.1) mostrou que, em parte, esse solo é constituído de aproximadamente 62% de SiO_2 , 14% de Al_2O_3 , 1% de MgO , 7% de Fe_2O_3 , 6% de K_2O e aproximadamente 9% de perda ao fogo (LOI).

Tabela 7.1: Tabela com porcentagem peso (*Wt%*) dos elementos em óxido de amostra de cambissolo desenvolvido sobre siltito.

Oxide Elements	Weigth
SiO ₂	61.77%
Al ₂ O ₃	14.41%
MgO	1.12%
Fe ₂ O ₃	6.61%
CaO	0.58%
Na ₂ O	0.27%
K ₂ O	5.72%
TiO ₂	0.87%
P ₂ O ₅	0.08%
MnO	0.33%
LOI	8.77%
Total	100.54%
Sr	186.12 ppm
Ba	676.57 ppm

O segundo tipo de solo situa-se sobre a unidade carbonática (Figura 7.9). Distribui-se de forma irregular entre blocos e fendas no dolomito e possui coloração preta devido à decomposição de matéria orgânica vegetal. Não foi possível identificar horizontes bem definidos. Entretanto, abaixo de serapilheira é possível se identificar o horizonte O que possui níveis de coloração marrom avermelhado, de textura argilosa e estrutura grumosa. Possivelmente essa porção seja associação de argissolo - nitossolo ou até mesmo chernossolo. Interpreta-se que esse solo tenha sido originado a partir do acúmulo de matéria orgânica e de sedimentos pelágicos residuais presentes em margas e pelitos em meio ao dolomito.

Sobre esses solos se desenvolve a fitofisionomia de mata seca, com exemplos de arbustos espinhosos e cipós, com representantes arbóreos como a aroeira (*Lithraea molleoides*) e barrigudas (*Cavanillesia arborea*). Esse tipo de vegetação tem participação na geração de serapilheira e horizontes orgânicos incipientes acumulados sobre no solo.

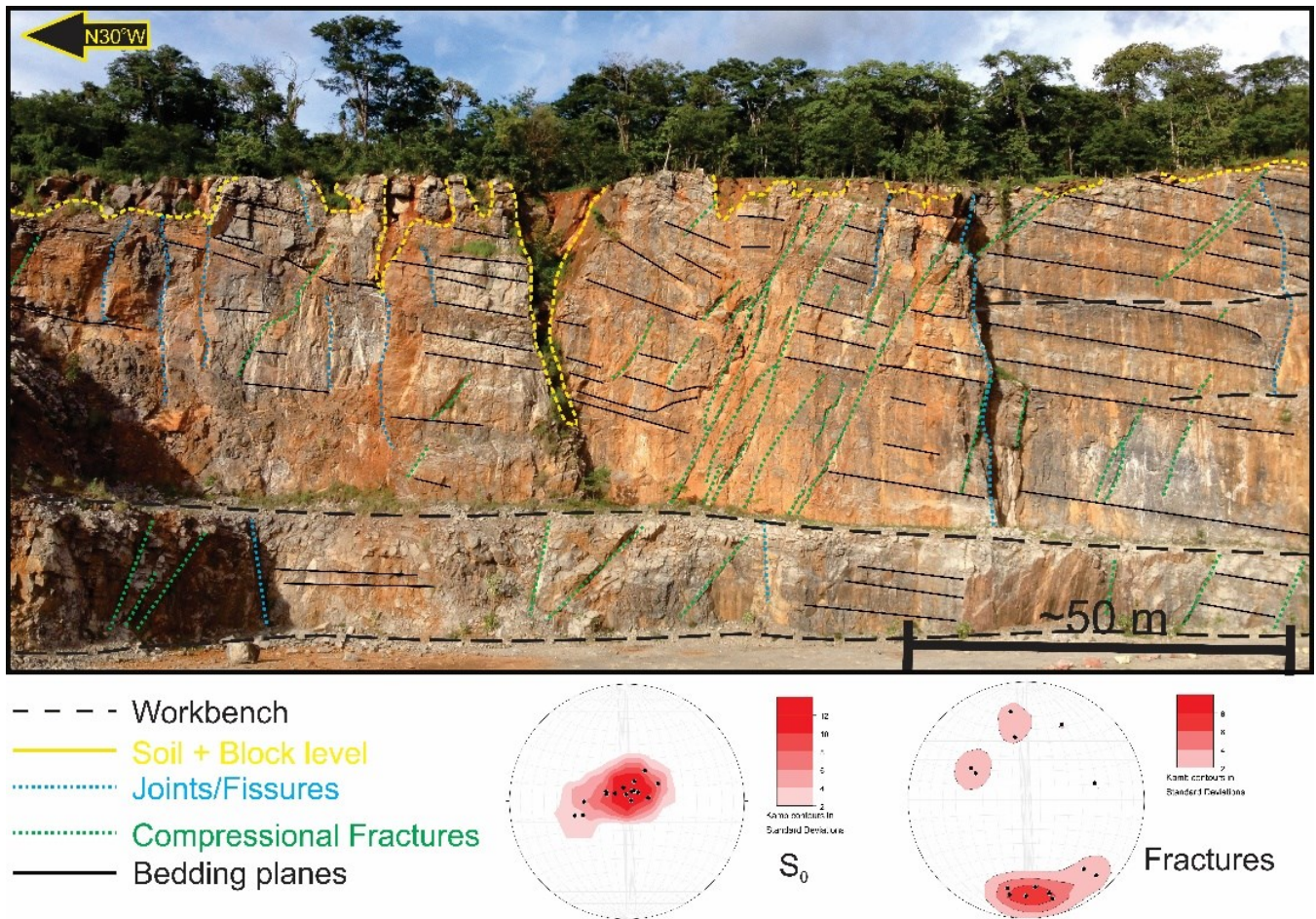


Figura 7.9: Pedreira abandonada no Morro Tamboril. Notar desenvolvimento de solo entre blocos de dolomito e preferencialmente em juntas (azul). Notar que fraturas compressivas (verde) não foram dissolvidas preferencialmente. Fissura preenchida por solo atinge aproximadamente 30 m de profundidade em corte de pedreira.

As presença de escorrimentos tingidos por lama, paleossolo e sedimento lamoso no lago do interior da gruta sugere que os sedimentos que compõem o solo foram transportados juntamente com a água por fluxos de fraturas ou fissurais. Esses elementos são indicativos que parte do solo provavelmente possa ter se acumulado em bolsões/fissuras, em supostos reservatórios de água.

7.4 Monitoramento atmosférico da caverna

As influências atmosféricas no ambiente de uma caverna localizada no centro do Brasil já foi estudado por Sondag *et al.*, (2013). Foi observado que ciclos diurnos de mudanças de pressão atmosférica externa estavam influenciando a pressão e temperatura medidas no interior da caverna. Variações na pressão atmosférica já foi anteriormente discutidas como processo gerador de ventilação em cavernas (Fairchild & Baker, 2012; Wong & Banner, 2010; Wong *et al.*, 2011). Tais

mudanças podem ser ocasionadas por variações na temperatura, umidade relativa, diferenças de altitude e por convergência e divergência de massas de ar.

Na Gruta do Tamboril as variações de temperatura e concentração de CO₂ por vezes estão em fase (Figura 7.10 A). Essa covariação possui um comprimento de onda de cerca de 15 dias e possivelmente é relacionada a influências atmosféricas externas à caverna. Mudanças na pressão atmosférica externa podem influenciar a ventilação de ar para dentro da gruta. Ao se observar as variações em menor escala, se percebe ciclos diurnos com picos de [CO₂] próximos a 00:00 (meia-noite) e vales próximos a 12:00 (meio-dia) (Figura 7.10 B). Essas variações indicam que além da variabilidade de escala interanual, também há outros fatores influenciando ciclos de menor escala temporal e amplitude de sinal.

Ao observarmos em escala diurna a covariação entre temperatura e [CO₂] não é mais evidente (Figura 7.10 B). Isso pode ser explicado como: (1) menores variações de temperatura não serem registradas por questão resolução do equipamento; (2) pequenas variações de temperatura são homogeneizadas no ambiente interno da caverna ou; (3) a variação de [CO₂] não ser diretamente relacionada a mudança de temperatura.

No caso de (1) e (2) espera-se que mudanças de temperatura juntamente com [CO₂] indiquem ventilação por advecção induzida por mudança na pressão atmosférica. Na situação (3), espera-se que algum processo não relacionado a temperatura esteja induzindo as variações de [CO₂]. Para essa situação, sugere-se que a fotossíntese de plantas seja o processo responsável, com retirada de CO₂ durante o dia e liberação de CO₂ durante a noite. Nesse último caso a transferência de CO₂ ocorre preferencialmente por difusão para a caverna.

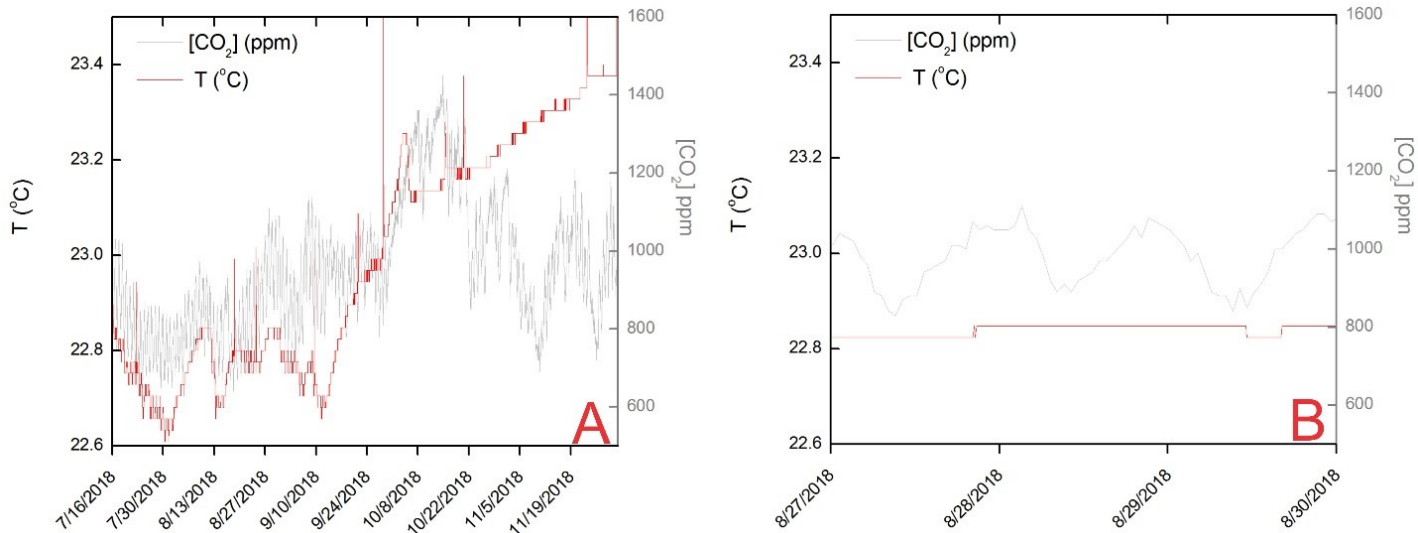


Figura 7.10: A- Co-variação entre temperatura (T) e concentração de CO₂. No período monitorado, parte da variação de T encontra-se em fase com [CO₂]. O desacoplamento ocorre a partir outubro de 2018 com gradual aumento da T e diminuição da [CO₂]. B-Variação diurna na [CO₂] com picos próximos a 00:00 e vales a 12:00. Possível relação com variação de pressão ou respiração da vegetação acima do morro.

7.4.1 Concentração de CO₂

Os dados climáticos apresentados abaixo foram obtidos no banco de dados do INMET na estação meteorológica de Unaí-MG, com exceção dos dados de pressão do ar que foram registrados na estação de Paracatu-MG. O monitoramento de concentração de CO₂ no interior da Gruta do Tamboril teve várias interrupções devido a questões técnicas. O monitoramento foi efetuado de junho de 2017 a dezembro de 2018, no ponto de coleta 6.

A Figura 7.11 expõe a relação entre os parâmetros climáticos para a região de Unaí-MG. Os dados de evapotranspiração calculados pelo método de Thornthwaite (Thornthwaite & Mather, 1955 *apud* Pereira *et al.*, 2007) são concordantes com valores calculados por Cabral *et al.*, (2015) para o bioma de cerrado semelhante ao da região de Unaí. A variação sazonal observada foi de aumento de pressão atmosférica (*mean air pressure*), diminuições da evapotranspiração potencial (*potential evapotranspiration*) e precipitação total mensal (*monthly total rainfall*) durante o inverno. Valores opostos foram registrados para o verão.

Curiosamente a variação na [CO₂] não se encontra em fase ou anti-fase com nenhum dos parâmetros listados acima. Os maiores valores de [CO₂] foram registrados próximos ao mês de abril de 2018 chegando a aproximadamente 3000 ppm. A distribuição dos menores valores, no

entanto, perdura por mais tempo durante o ano. Os valores mais baixos de $[CO_2]$ (700 ppm) foram observados próximos aos meses de janeiro e agosto de 2018.

A variação de $[CO_2]$ apresenta similaridade com as variações na taxa de gotejamento dos pontos monitorados sugerindo que o aumento da vazão da água tenha relação com o processo de transferência de CO_2 para dentro da caverna. Discussões mais aprofundadas sobre os processos responsáveis pela transferência e origem do CO_2 serão retomadas no sub-capítulo 7.5.4 em associação com interpretação das assinaturas de $\delta^{13}C$ de ar e carbono inorgânico dissolvido.

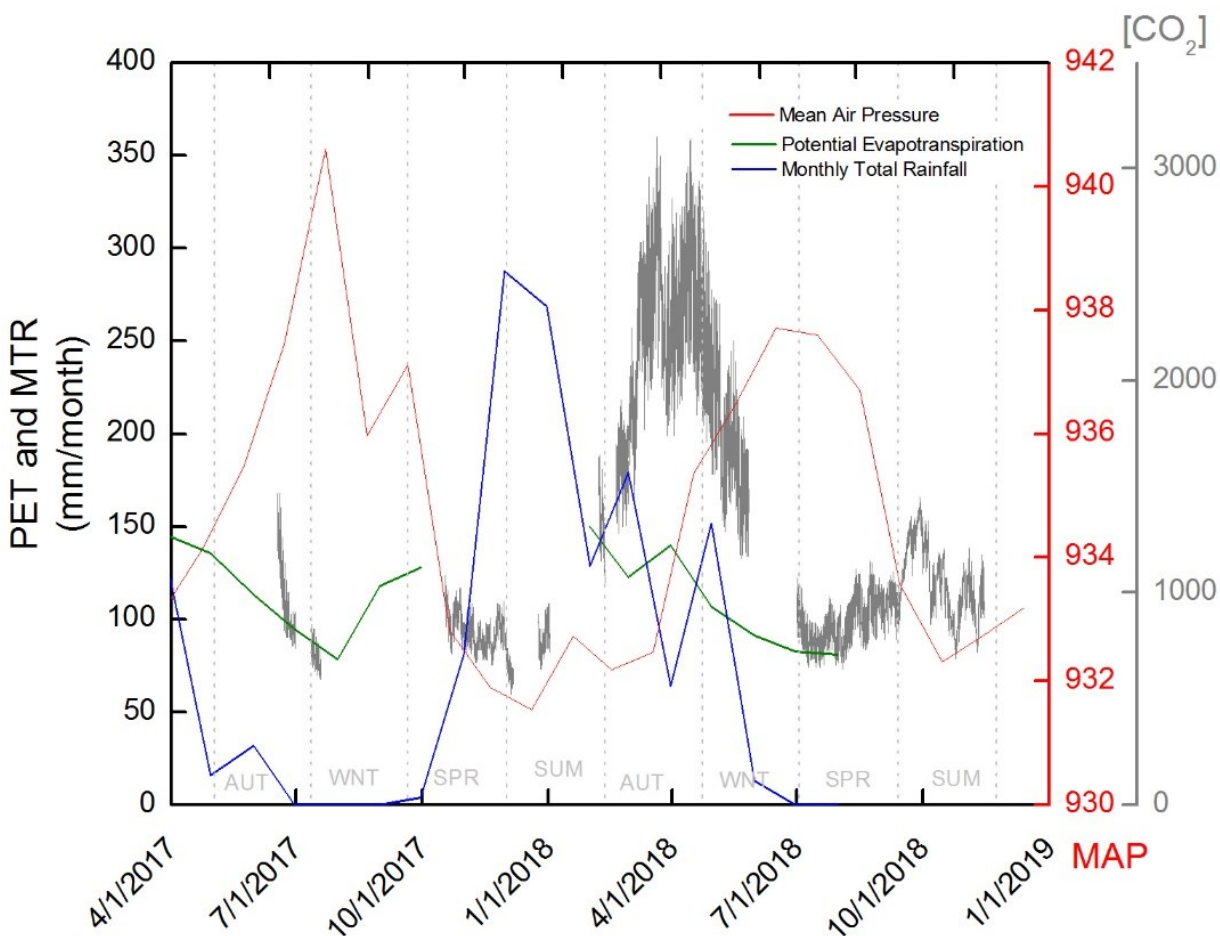


Figura 7.11: Variação dos parâmetros atmosféricos evapotranspiração potencial (PET), precipitação total mensal (MTR) e pressão do ar média (MAP) em comparação com concentração de CO_2 mensurada no ponto 6.

7.4.2 Isótopos de O e C do ar da caverna

Entre janeiro de 2017 a dezembro de 2018 foram coletadas amostras de ar atmosférico nos 10 pontos de monitoramento no interior da caverna. Entre abril de 2017 a março de 2018 também foram coletadas amostras próximas ao pluviômetro para representar as assinaturas sem influência

da caverna ou áreas vegetadas. Esses dados são apresentados na Tabela 7.2 e revelam a tendência de diminuição dos valores médios de $\delta^{13}\text{C}_{\text{AIR}}$ entre a entrada e os pontos mais internos da caverna. A exceção situa-se no ponto 4, que apresenta valor médio de $\delta^{13}\text{C}_{\text{AIR}}$ mais negativo que os três pontos que o seguem. Esse padrão sugere que possivelmente haja também variação influenciada por diferenças na profundidade relativa de cada ponto em específico.

Tabela 7.2: Valores médios, mínimos e máximos de $\delta^{13}\text{C}_{\text{AIR}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{AIR}}$ em relação aos pontos de coleta e profundidade a partir da entrada.

Sites	$\delta^{13}\text{C}_{\text{AIR}}\%$ Mean	$\delta^{13}\text{C}_{\text{AIR}}\%$ Min	$\delta^{13}\text{C}_{\text{AIR}}\%$ Max	$\delta^{18}\text{O}_{\text{AIR}}\%$ Mean	$\delta^{18}\text{O}_{\text{AIR}}\%$ Min	$\delta^{18}\text{O}_{\text{AIR}}\%$ Max	Relative depth (m)
Outside	-8.33	-12.28	-6.70	-12.09	-15.00	-8.52	0.00
1	-13.20	-20.38	-6.22	-11.06	-27.74	3.32	-0.50
2	-15.81	-20.95	-9.84	-9.55	-18.00	-0.37	-12.00
3	-15.34	-20.45	-9.46	-9.35	-18.72	0.03	-32.00
4	-17.56	-21.62	-10.44	-8.66	-15.81	-2.66	-20.00
5	-16.14	-20.96	-10.19	-8.72	-17.54	2.53	-48.00
6	-16.67	-21.39	-9.32	-8.70	-18.29	0.87	-54.00
7	-16.53	-21.33	-8.75	-8.96	-16.49	0.03	-60.00
8	-17.82	-22.15	-9.89	-8.49	-15.27	2.48	-45.00
9	-17.75	-22.27	-9.03	-8.71	-15.05	1.33	-59.00
10	-17.86	-22.18	-9.45	-8.63	-15.03	1.72	-63.00

Ao contrário dos isótopos de carbono, os valores de $\delta^{18}\text{O}$ do ar atmosférico aumentam rumo ao interior da caverna. Esse comportamento inverso fica mais claro quando comparamos os valores médios de $\delta^{13}\text{C}_{\text{AR}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{AR}}$ com as medidas $[\text{CO}_2]$ ppm de fevereiro de 2018 (Figura 7.12). Nesse gráfico é possível perceber que a assinatura de C é inversamente proporcional à concentração de dióxido de carbono. De forma quase oposta, nota-se valores mais enriquecidos de $\delta^{18}\text{O}_{\text{AR}}$ para maiores $[\text{CO}_2]$.

Mesmo apresentando padrão de um único conduto com uma única entrada, é possível que a morfologia interna da Gruta do Tamboril esteja influenciando a distribuição do CO_2 . Como observado na Figura 7.6 C, o ponto de monitoramento 4 situa-se numa elevação que possivelmente tem o efeito de barreira física, dificultando a circulação do ar proveniente da parte externa da caverna. Isso explicaria ainda a maior variabilidade sazonal de umidade relativa para os pontos 1-3, além dos valores mais elevados de $\delta^{13}\text{C}_{\text{AIR}}$ e mais próximos da composição do ar atmosférico externo. Menores concentrações de CO_2 para esse intervalo de pontos também sugere maior influxo de ar externo.

Os pontos 5, 6 e 7 formam um patamar de baixa variabilidade de umidade e $\delta^{13}\text{C}_{\text{AR}}$ médio próximo a -16‰. Esses pontos estão a uma profundidade de aproximadamente 54 metros. Os pontos

restantes 8, 9 e 10 têm valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{AIR}}$ semelhantes ao ponto 4 (-17,5), mas estão a uma profundidade relativa a partir da entrada de -45 a -63 metros, caracterizando outro patamar de valores. A causa para esse comportamento dos valores isotópicos é atribuído a outra barreira física, nesse caso um afunilamento de conduto entre o ponto 6 e 8 que dificulta a circulação de ar (Figura 7.6 C).

Observando a variação de $\delta^{18}\text{O}_{\text{AIR}}$ os valores mais negativos são atribuídos a maior influência de ar externo (pontos 1-3), que passou por processos evaporativos mais significativos. Dos pontos 4-10 interpreta-se como um único patamar (Figura 7.12), pouco influenciado por processos evaporativos e mais homogeneizado pela alta umidade relativa.

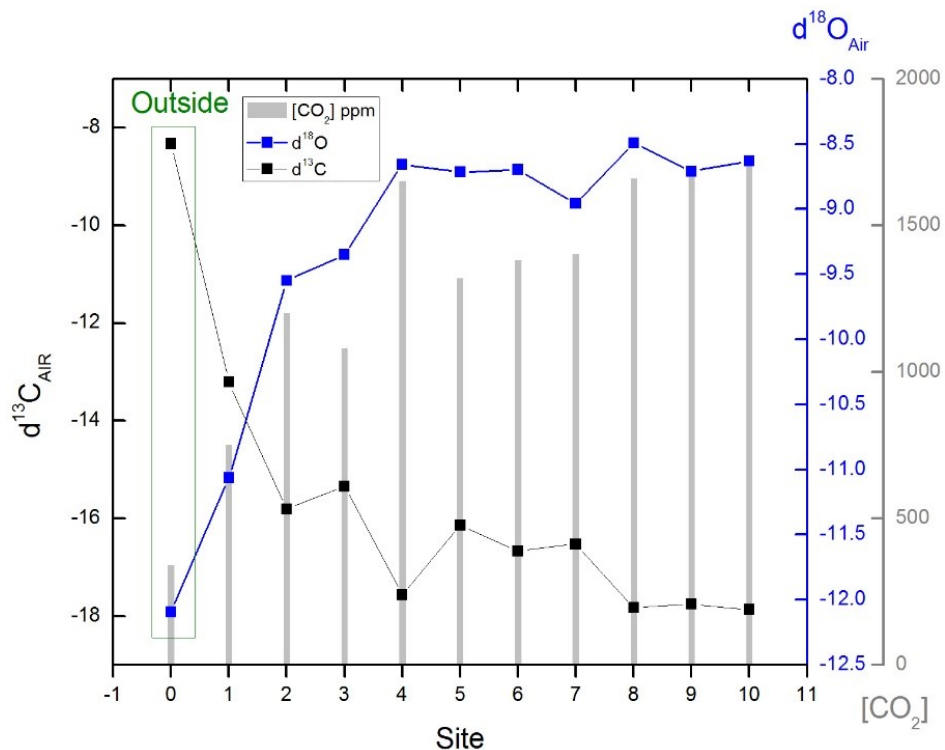


Figura 7.12: Distribuição dos valores médios de $\delta^{13}\text{C}_{\text{AIR}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{AIR}}$ de acordo com os pontos de coleta (linhas com quadrados pretos e azuis respectivamente). Notar a variação isotópica desses elementos em comparação com a $[\text{CO}_2]$ (barras cinza).

Baseado nas observações anteriores, é possível que haja uma estratificação físico-química do ar de acordo com diferentes zonas da Gruta do Tamboril. Essa estratificação aparentemente é controlada por diferença de densidade. A zona que abrange a entrada (1) até o vale do ponto 3 é caracterizada por ar mais denso, por ter temperaturas mais amenas (com maior variabilidade) e umidade relativa variável (menor que 100%). A partir do ponto 4 a caverna encontra-se em condição de ar menos denso, com temperatura em média de 1-2°C maior que a zona anterior e

umidade relativa quase sempre em 100%. A transição entre essas zonas ocorre de forma abrupta (e perceptível) como representado na Figura 7.13. O plano de transição entre essas zonas é marcado pelo repentino desaparecimento de coralóides na zona com maiores $[CO_2]$, temperatura e umidade. Somado a isso, nota-se a presença de cúpulas de dissolução em espeleotemas indicando que além da não precipitação de coralóides, dissolução esteja ocorrendo em resposta a maior pCO_2 .

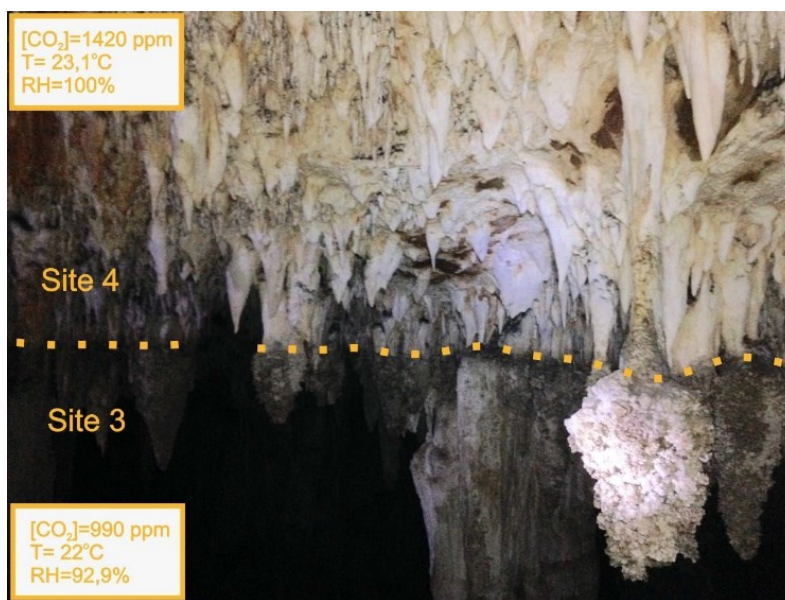


Figura 7.13: Linha de transição entre ponto 3 e 4. Estratificação atmosférica possivelmente possibilita a precipitação de coralóides em condições de menor pCO_2 e menor umidade (*relative humidity*=*RH*) do ponto 3. A condição de maior pCO_2 e umidade do ponto 4 possivelmente esteja restringindo a precipitação de espeleotemas formados por processos evaporativos. Nota-se também maior quantidade de estruturas indicativas de corrosão. Valores das medidas referentes ao dia 7 de junho de 2018.

A distribuição temporal da assinatura $\delta^{13}C_{AR}$ de todos os pontos de coleta dentro da caverna indicam variação intra-anual/sazonal de acordo com a variação de $[CO_2]$ (Figura 7.14 A). Os valores mais enriquecidos em $\delta^{13}C_{AR}$ são coincidentes com períodos de menor concentração de CO_2 e menores taxas de gotejamento. Assim como os menores valores de $\delta^{13}C_{AR}$ são observados para períodos de maior $[CO_2]$ e maior vazão nos pontos monitorados.

No caso do $\delta^{18}O_{AIR}$ essa variação sazonal não é tão nítida pois possivelmente é mais sensível a processos evaporativos no epicarste e na caverna (Figura 7.14 B).

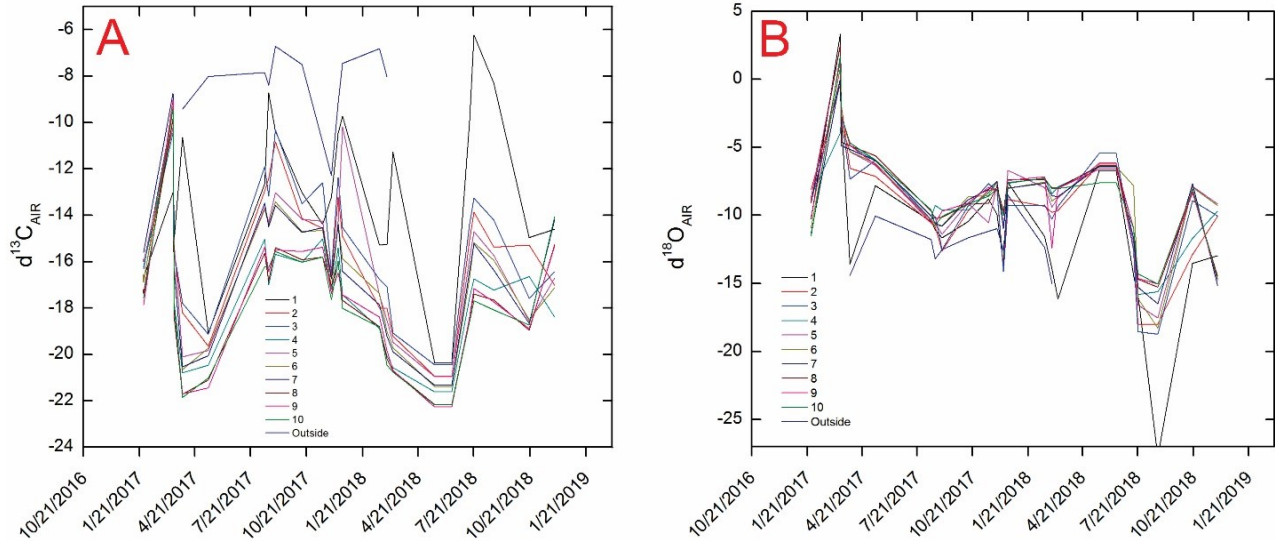


Figura 7.14: Séries temporais de $\delta^{13}\text{C}_{\text{AIR}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{AIR}}$ para todos pontos de coleta. A- Variação de $\delta^{13}\text{C}_{\text{AIR}}$ inversamente proporcional a $[\text{CO}_2]$. B- A variação de $\delta^{18}\text{O}_{\text{AIR}}$ por outro lado não apresenta um padrão claro.

A discussão dos condicionantes a essas variações principalmente com respeito a fonte de C serão levantadas no capítulo 7.5.4 juntamente com as interpretações da assinatura $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$.

7.5 Hidrogeoquímica e isótopos

7.5.1 Taxa de gotejamento

A medição da taxa de gotejamento foi realizada manualmente durante as coletas de água e ar, cronometradas como queda de gotas por tempo. Posteriormente esses valores foram convertidos para a unidade de gotas por minuto (*drip/min*) para facilitar o entendimento do comportamento da vazão comparando com dados da literatura.

O monitoramento das taxas de gotejamento ocorreu entre o período de julho de 2017 a dezembro de 2018. Taxas de gotejamento com intervalo maior que 5 minutos não foram medidos devido a demora na logística de campo. Para tais valores foram atribuídos a taxa de gotejamento de 0.2 *drip/min* (equivalente a 1 gota a cada cinco minutos). Vale salientar que alguns pontos já apresentaram gotejamento com intervalos maiores que 10 minutos (ponto 4) ou secaram por algum tempo (pontos 4 e 7).

A variabilidade da taxa de gotejamento juntamente com a precipitação local pode ser observada na Figura 7.15 A. Nota-se uma queda repentina na taxa de gotejamento na maioria dos pontos monitorados (pontos 4, 6A, 6B e 10) em janeiro de 2018, 3 meses após o início das primeiras chuvas. Dois processos podem ser relacionados a essa brusca diminuição. O primeiro assemelha-

se à interpretação dada por Tooth & Fairchild (2003) em que essa queda brusca da taxa de gotejamento foi atribuída ao processo de *underflow* (subfluxo), que consiste no aumento da pressão de água no aquífero devido a entrada de água por pico anômalo de chuva. Esse aumento de pressão hidráulica superaria um limite que induz a mudança do fluxo para rotas de maior capacidade. A segunda possibilidade, também associada a eventos de chuva intensa, estaria relacionada ao aumento da pressão hidráulica, impulsionando o ar armazenado em poros do solo e fraturas em direção a caverna. Ao ser expelido, o ar compete com a água que estava armazenada provocando uma redução da taxa de gotejamento.

Essa queda brusca é seguida pelo aumento repentino das taxas de gotejamento em março de 2018 para todos os pontos de coleta, exceto para o ponto 10 onde esse aumento ocorreu somente em maio de 2018. Vale frisar que os pontos 4 e 6B apresentam picos mais elevados que o *baseflow* (fluxo base) estabelecido após essa variação. Para esses casos interpreta-se que *overflow* (sobrefluxo) tenha ocorrido, o que aponta para a ocorrência de recarga direta por chuvas fortes ou indiretamente por outros condutos saturados eventualmente (*piston flow*).

Seguindo a evolução do gotejamento no período de março a novembro de 2018, nota-se o padrão de decréscimo suave da curva de gotejamento dos pontos 6A, 6B e 7, possivelmente indicando a diminuição da contribuição (direta) de água meteórica e do reservatório. Para o mesmo período, os pontos 4 e 9 apresentam baixa variabilidade, mantendo-se quase constantes. O ponto 10 por sua vez, exibe alta variabilidade da taxa de gotejamento durante todo o período monitorado.

A partir dos valores médios da taxa de gotejamento, foi inferido a vazão aproximada média para os pontos. Foi calculado também o coeficiente de variação (desvio padrão/média aritmética). A partir desses valores classificou-se os tipos de percolação como difuso (*seepage*) ou sazonal (*seasonal*) (Smart & Friederich (1987) *apud* Fairchild & Baker, 2012). Ao longo do texto se utiliza frequentemente os termos “fluxo de conduto, fratura e fissural”, sendo aqui interpretados como parte do fluxo sazonal, mas que podem ocorrer em eventos isolados.

Todos os pontos de monitoramento são classificados como de baixa vazão (valores menores que 10^{-5} l/s) e o coeficiente de variação é o fator determinante na classificação dos tipos de fluxo (difuso e sazonal). De acordo com a Figura 7.15 B apenas os pontos de amostragem 4 e 7 apresentaram padrões de gotejamento sazonal durante o período monitorado. Os pontos restantes (6A, 6B, 9 e 10) estão posicionados como fluxo difuso. Contudo, vale ressaltar que os valores do

coeficiente de variação podem estar inviesados pela atribuição de taxas de gotejamento com valores fixos, quando o tempo de gotejamento foi inferior a 5 minutos. Com base nessa afirmativa e nos dados apresentados na Figura 7.15 A, é esperado que os pontos de coleta 6A e 10 tenham assinatura condizente ao padrão de percolação de fluxo sazonal.

Já a baixa variabilidade de gotejamento mensurada nos pontos 6B e 9 é típica de fluxo difuso. Contudo, como já citado no subcapítulo 2.1, esse tipo de fluxo é característico de migração de fluido entre a porosidade primária e/ou em microfraturas. Nesse caso, a porosidade primária no dolomito é quase nula e não se observa microfraturas. Além disso, o ponto 6B é o único que se localiza em alinhamento de gotejamentos que minam diretamente de uma fratura no teto. A ausência de espeleotemas associados à fratura e o fato das gotas perfurarem buracos no assoalho da caverna indica que esse fluxo está associado a um reservatório insaturado em carbonato (contendo solo ou não).

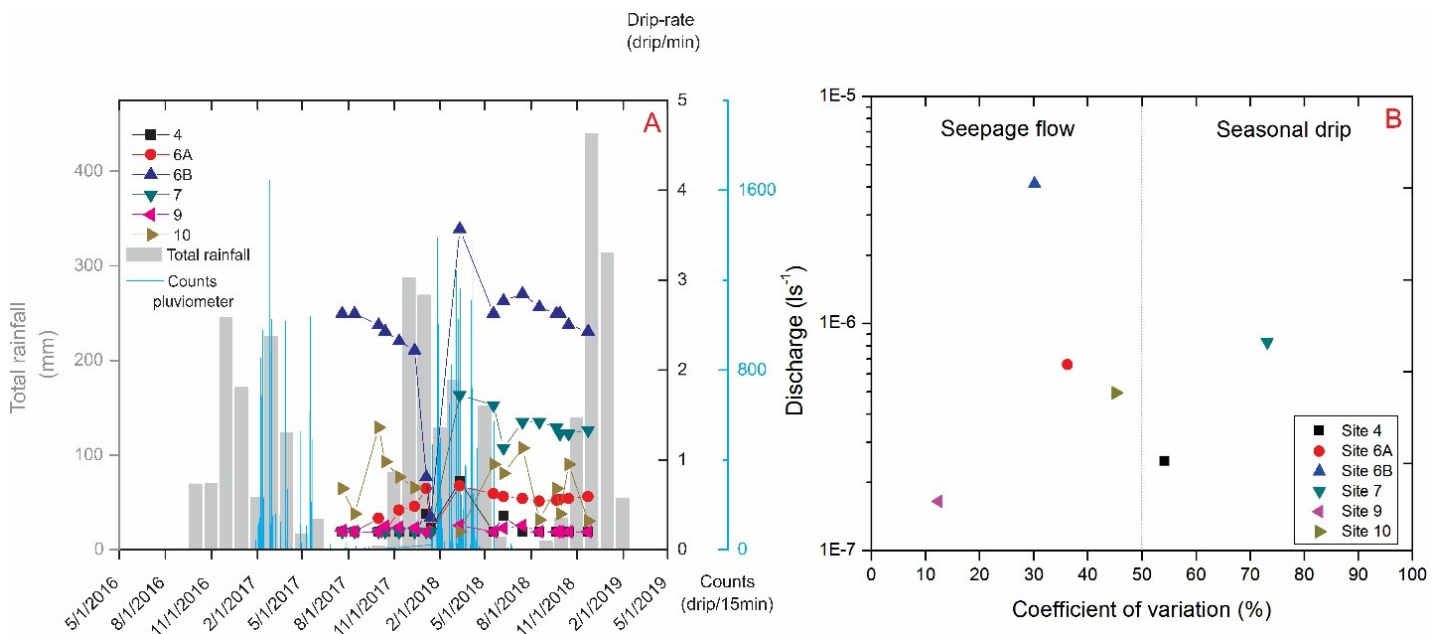


Figure 7.15: A- Série temporal mostrando a relação da taxa de gotejamento com precipitação total mensal na estação de Unaí (INMET 2019) e precipitação local utilizando o pluviômetro *PLUVIOMATE* com contagens de gotejamento feitas em intervalos de 15 minutos. * O período de 9 de dezembro de 2017 a 13 de janeiro de 2018 não teve aquisição dos dados do pluviômetro devido a problemas técnicos. B- Relação entre vazão e o coeficiente de variação % anual dos gotejamentos da Gruta Tamboril caracterizando o tipo de percolação de acordo com esses parâmetros. Modificado de Smart & Friederich (1987) *apud* Fairchild & Baker, 2012.

O reduzido coeficiente de variação e o atraso de resposta dos gotejamentos aos eventos de chuva, que caracterizam o padrão difuso, pode ser atribuído à migração da água entre os poros do solo presente na superfície ou acumulados em bolsões e fraturas no epicarste. Dados de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr co-

variantes às taxas de gotejamento apresentados no sub-capítulo 7.5.5 também auxiliam nessa afirmação.

7.5.2 Ph e condutividade elétrica

Fairchild & Baker, (2012) compilaram estudos que demonstram a variabilidade de pH e condutividade elétrica (CE) de acordo com mudanças nas condições físico-químicas ambientais (como PCO₂). Tal variabilidade ocorre comumente em resposta a reações de dissolução, degaseificação e precipitação de CaCO₃. Com a finalidade de compreender se tais processos ocorrem no contexto da Gruta do Tamboril, foi monitorado em campo o pH e CE entre outubro de 2017 e dezembro de 2018. Foi constatado valores médios entre 7,53 - 8,38 para o pH e entre 157 -483 para CE (Tabela 7.3).

Tabela 7.3: Apresentação de valores médios, mínimo e máximo de pH e condutividade elétrica dos pontos de monitoramento.

Site	pH mean	pH min	pH max	Electric conductivity (µS) mean	Electric conductivity (µS) min	Electric conductivity (µS) max
4	8.31	8.02	8.58	403.58	345	506
6A	8.11	7.45	8.45	220.55	184	299
6B	8.15	7.67	8.78	173.42	154	217
7	8.38	8.12	8.58	483.92	448	517
9	8.15	7.72	8.72	295.83	268	360
10	8.06	7.35	8.55	421.36	388	483
Lake	7.53	7.26	7.84	422.64	393	468

O conjunto de variação entre pH e CE está diretamente relacionada com a vazão de cada ponto monitorado (Apêndices 9-15), sendo que o incremento nas taxas de gotejamento resultante de recarga pluvial coincide com a diminuição dos valores de pH e aumento da CE. A (Figura 7.16) compara as variações de pH, CE, [Ca+Mg] e taxa de gotejamento para o ponto de monitoramento 6A. Gráficos para os demais pontos de monitoramento apresentam o mesmo comportamento e são apresentados no apêndice. A redução de pH durante intervalos com maior disponibilidade hídrica induz a maiores taxas de dissolução carbonática, aumentando a quantidade de íons em solução e consequentemente os valores da CE. A covariação entre CE e [Ca+Mg] reforça que esses sejam os principais cátions dissolvidos, como esperado da interação água-dolomito.

O padrão de decréscimo gradual após o pico máximo dos valores de CE seguido pelo aumento concomitante do pH indica que a água tenha alcançado condições de saturação (ou supersaturação), propiciando a precipitação de CaCO₃.

Apesar da provável ocorrência, não foi observado o padrão de comportamento relacionado a degaseificação (diminuição do pH com CE constante). Por ser um processo dependente da superfície de exposição e de duração relativamente rápida (poucos minutos), é possível que tal efeito tenha ocorrido no próprio epicarste ou durante o período de gotejamento, não sendo registrado por meio de medições pontuais.

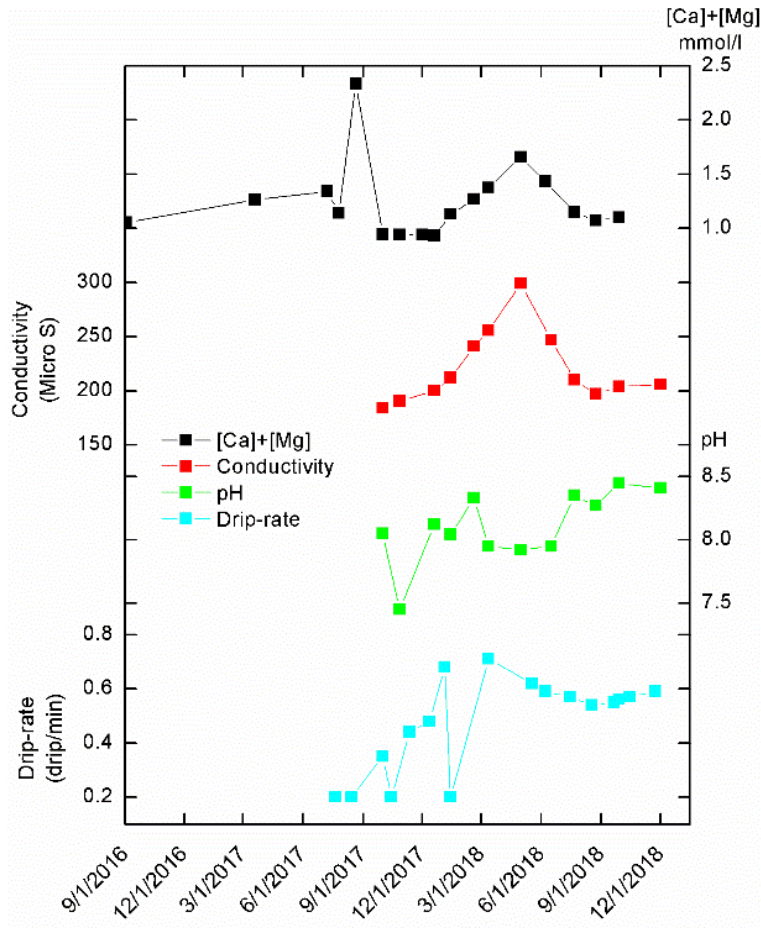


Figura 7.16: Série temporal do ponto 6A indicando a covariação de taxa de gotejamento/vazão, pH, condutividade elétrica e concentração de Ca e Mg somados. O incremento da taxa de gotejamento é seguido por uma queda dos valores de pH devido a maior entrada de água pluvial. Concomitantemente há o aumento da condutividade elétrica e [Ca+Mg], relacionado a diminuição do pH que intensifica o intemperismo até atingir a saturação, onde voltam a decrescer.

7.5.3 $\delta^{18}O$ e δD

O $\delta^{18}O$ é uma das *proxies* mais utilizadas para estudos paleoclimáticos em espeleotemas, podendo também auxiliar no entendimento acerca dos processos de recarga e tempo de residência da água em aquíferos através de monitoramento de gotejamento em cavernas.

O trabalho de revisão de Hartmann & Baker, (2017) reavaliam os possíveis processos e condições que podem enviesar interpretações baseadas em $\delta^{18}\text{O}$. Os autores pontuam que em ambientes com limitação hídrica, variações na assinatura de $\delta^{18}\text{O}$ podem ser decorrentes de:

- maiores chances de fracionamento por evaporação no solo e epicarste;
- Menor influência de mistura de água no reservatório, aumentando a variabilidade e não linearidade isotópica;
- Recarga preferencial de águas com assinaturas de $\delta^{18}\text{O}$ mais negativos de chuvas torrenciais ou mais duradouras;

Contudo, em regiões onde a precipitação é maior que a evapotranspiração, observa-se que há menor variação da assinatura isotópica de O entre diferentes gotejamentos, sendo que esses aproximam-se do valor da média ponderada da chuva.

Com o intuito de monitorar o comportamento do componente inicial antes dos processos de percolação, foi coletada água de chuva para análise $\delta^{18}\text{O}$ e δD em paralelo ao registro do pluviômetro. A assinatura isotópica da água da chuva variou entre -12‰ a +4‰ em relação ao $\delta^{18}\text{O}$ e entre -80 e +40 em relação ao δD . A regressão linear desses pontos indica a curva de precipitação local (Figura 7.17).

Os dados referentes a $\delta^{18}\text{O}$ e δD de água de gotejamento são apresentados na tabela do Apêndice 1. Os valores médios de $\delta^{18}\text{O}$ variaram entre -5,77‰ (lago) e -3,04‰ (6A), enquanto que δD médio varia de -39,76‰ (lago) a -13,72‰ (6A). A restrita variação isotópica observada na maior parte dos pontos (Figura 7.17) indica a existência de processo de homogeneização durante a infiltração da água meteórica. Essa questão é evidente ao se comparar as variações de $\delta^{18}\text{O}$ ao longo do período de monitoramento (Figura 7.18). Observa-se que a chuva local possui amplitude muito maior que os valores obtidos nos pontos de monitoramento. Com valores oscilando entre aproximadamente -17 a +2, a água da chuva abrange os valores médios de aproximadamente -6 para o lago e em torno de -3 para o gotejamento 6A.

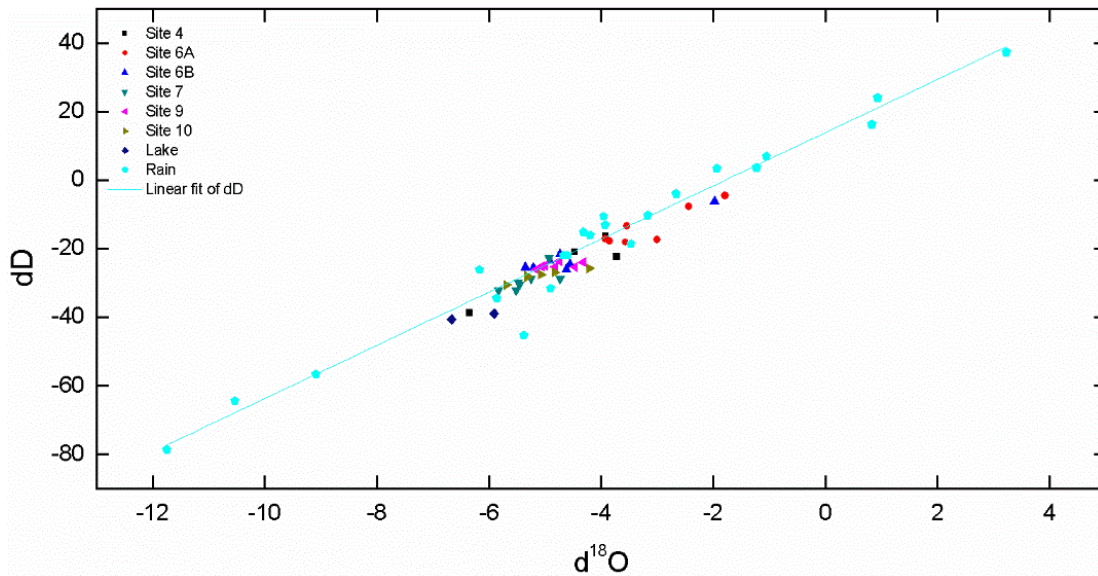


Figura 7.17: Distribuição da assinatura dos pontos de gotejamento ao longo de linha meteórica local com relação a $\delta^{18}\text{O}$ e δD . Valores de $\delta^{18}\text{O}$ para gotejamentos e lago se distribuem de forma restrita ao longo da linha meteórica, sugerindo homogeneização isotópica da água.

Os dados de pluviômetro indicam que para a maior parte dos pontos de monitoramento não há relação direta entre a quantidade de precipitação e os valores isotópicos.

Apesar da baixa variabilidade isotópica para maioria dos pontos com relação a chuva indicarem efeito de homogeneização no processo de percolação, o ponto 6A possivelmente tem ligação mais direta da água da chuva e seu reservatório. Essa afirmação está embasada na maior variabilidade dos pontos ao longo da linha de chuva meteórica local (Figura 7.17) e pela covariação com as assinaturas anômalas de chuva registradas em janeiro (~ 0) e dezembro (-15) de 2017 (Figura 7.18).

Valores de $\delta^{18}\text{O}$ da água do lago são mais negativos que os demais pontos de monitoramento, sugerindo que outras fontes estejam contribuindo para sua recarga ou que a mesma ocorra de forma mais direta se comparada ao restante do epicarste.

Já a baixa variabilidade do restante dos pontos indica que processo de homogeneização isotópica por mistura e/ou evaporação são dominantes podendo ser influenciados por pequenas anomalias possivelmente relacionadas a pulsos de recarga por condutos secundários de reservatórios diferentes no epicarste.

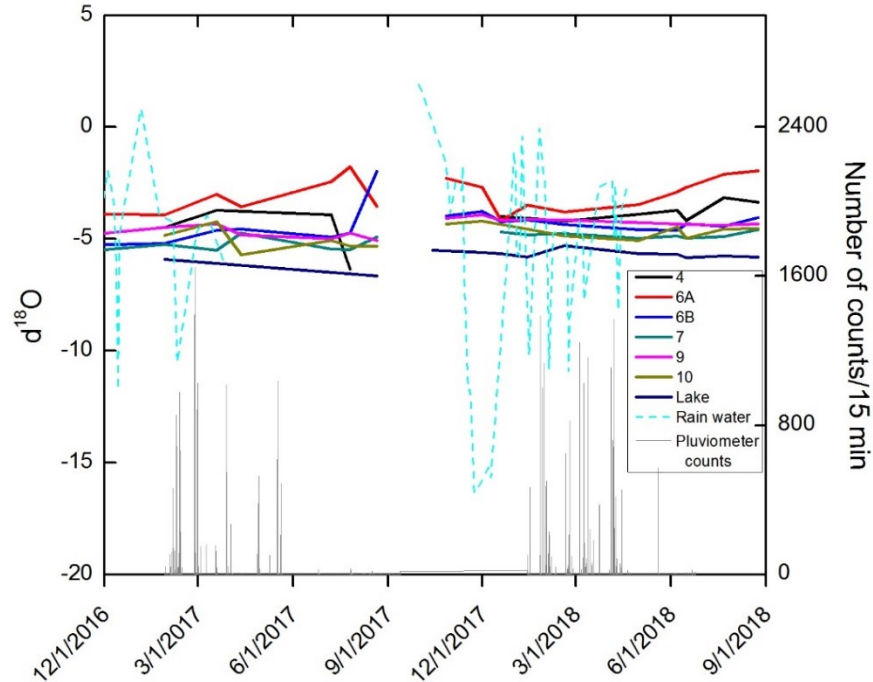


Figura 7.18: Distribuição da assinatura $\delta^{18}\text{O}$ de água dos gotejamentos, lago e chuva com relação a eventos de chuva registrados próximos a Gruta do Tamboril. Notar a maior amplitude de variação dos valores de chuva com relação ao demais. A ausência de ligação direta aos picos de chuva sugerem que processos de mistura e evaporação no epicarste e solo podem ser responsáveis pela menor amplitude de variação $\delta^{18}\text{O}$ para a maioria dos gotejamentos e lagos.

7.5.4 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$

A covariação sazonal de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ de todos os pontos monitorados indicam que os valores máximos foram registrados em setembro de 2017 e valores mínimos em maio de 2018. A tabela do apêndice 1 mostra que os valores médios de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ variaram entre -11,3‰ (ponto 7) a -8,2‰ (ponto 6A).

O gráfico da Figura 7.19 A mostra que a maior amplitude de variação de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ entre os pontos foi observada quando a $[\text{CO}_2]$ é mínima. Por outro lado, se observa uma menor amplitude dos valores isotópicos nos períodos com maiores concentrações de $[\text{CO}_2]$. Isso indica que a assinatura isotópica de C da água esteja sendo influenciada pelo CO_2 do ar.

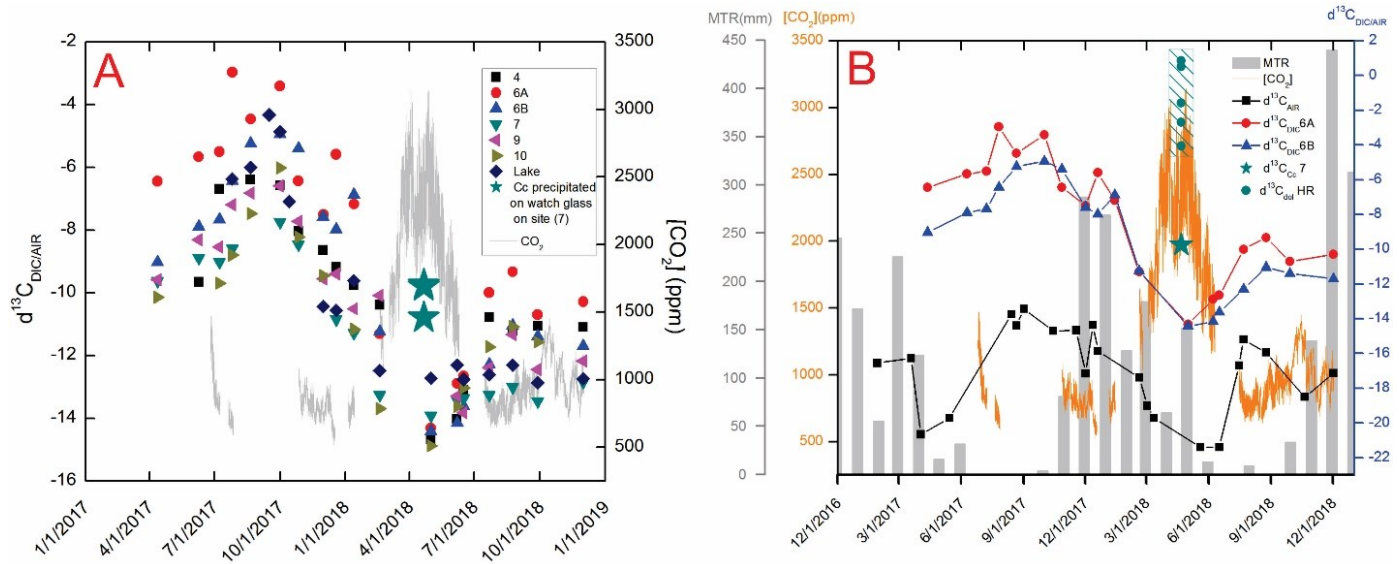


Figura 7.19: A- Série temporal de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ dos pontos monitorados e concentração de CO_2 monitorada no ponto 6. Estrelas marcam valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$ precipitado em vidro de relógio no ponto de coleta 7. B- Série temporal posicionando dados de precipitação média total (MTR, barras cinza) medidos na estação Unai pelo INMET. Variação da concentração de CO_2 do ponto 6 (linha laranja) e assinatura $\delta^{13}\text{C}$ do DIC dos pontos 6A e 6B (vermelho e azul), do ar (preto) e de CaCO_3 precipitado no ponto 7 (estrela). Notar a possível equilíbrio entre DIC e ar pela covariação das curvas.

O acoplamento entre os valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ e $\delta^{13}\text{C}_{\text{Ar}}$ sugere que a água de gotejamento e o ar atmosférico interagem por meio de reações de troca entre $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ e $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ (Frisia *et al.*, 2011) (Figura 7.19 A). O padrão sazonal de variação exhibe valores de $\delta^{13}\text{C}$ mais enriquecidos durante os períodos de menor taxa de gotejamento e valores mais depletados associados a períodos onde a vazão é superior. Da forma oposta, as maiores concentrações de $[\text{CO}_2]$ são observadas nos períodos com maior taxa de gotejamento e valores mais negativos de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ e $\delta^{13}\text{C}_{\text{Ar}}$.

Como já discutido brevemente no capítulo 7.4, os efeitos de covariação de temperatura e $[\text{CO}_2]$ diurna podem estar relacionadas a processos de ventilação por variações na pressão atmosférica e associada a respiração vegetal. Contudo o mesmo não pode ser afirmado para a variação anual, por observarmos que os valores máximos de $[\text{CO}_2]$ próximo ao mês de abril de 2018, não estão em fase com o registro de maior pressão atmosférica, que ocorre em julho de 2018.

Parte do período de menor pressão atmosférica, que teoricamente induz menos ventilação, coincide com o período de aumento da taxa de gotejamento dos pontos monitorados. O incremento nas taxas de gotejamento (tardio ao início das chuvas) pode coincidir com períodos de maior transferência relativa de ^{12}C acumulado no solo para o interior da caverna.

Espera-se que a fonte do C_{org} (mais depletado em ^{13}C) tenha origem de respiração pelas raízes de plantas e atividade microbiana, que é incrementada durante a estação chuvosa. Wong & Banner, (2010) afirmam que a respiração de plantas pode ser um componente significativo na produção de CO_2 no epicarste e que a transferência pode ocorrer predominantemente por difusão em fraturas até a caverna. Esse processo seria o responsável pelo incremento da concentração de dióxido de carbono no interior da caverna ao mesmo tempo que a assinatura $\delta^{13}C$ da água e ar ficam mais depletados em ^{13}C .

Com o aumento da pressão atmosférica e diminuição gradual da taxa de gotejamento, espera-se maior ventilação para o interior da caverna e menor transferência de C_{org} respectivamente. Ambos processos podem ser observados através do aumento $\delta^{13}C$, que nesse caso, estão em fase com a variação de pressão atmosférica.

Ainda durante os períodos de maior pressão e menor vazão, espera-se que o maior tempo de residência da água no epicarste juntamente com a diminuição da pCO_2 na caverna, intensifique as interações água-rocha e propicie que PCP ou PAP. O primeiro processo ainda pode ser responsável pelos elevados valores de $\delta^{13}C_{DIC}$ próximos aos valores analisados de $\delta^{13}C_{DOL}$ da rocha encaixante (Figura 7.19 B).

7.5.5 $^{87}Sr/^{86}Sr$

A distribuição dos valores da razão de $^{87}Sr/^{86}Sr$ ao longo do período de monitoramento pode ser diferenciada em três grupos (G1, G2 e G3) distintos de acordo com suas assinaturas (Figura 7.20 A).

Grupo 1 - G1

O G1 é composto pelo ponto de monitoramento 6B. com razão média 0,72131, variando de 0.71532 a 0.78131 para os meses de setembro de 2016 e março de 2018, respectivamente. Valores anômalos próximos de 0,738 e 0,780 que ocorreram nos meses de fevereiro e março de 2018, respectivamente, são relacionados ao evento de *overflow*, já descrito no item 7.5.1 e demonstrado na Figura 7.15 A.

Grupo 2 - G2

O G2 é composto pelos pontos de monitoramento 6A, 7 e 10 com valores médios de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 0.72122, 0.71994 e 0.72101, respectivamente. Os valores máximos e mínimos de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para esse Grupo 2 são referentes ao ponto 10 (0,71612 – 0,72684), mesmo apresentando valor médio intermediário aos pontos 6A e 7.

A anomalia de valor mínimo para o G2, foi registrada no ponto 10 no mês de outubro de 2017 (Figura 7.20 A). Para o mesmo período foi registrado um aumento abrupto seguido por gradual decréscimo da taxa de gotejamento para esse ponto. Com isso, interpreta-se que essa anomalia seja decorrente de contribuição de água por fluxo de conduto, que ainda não foi homogeneizada ao restante do reservatório.

Além de assinaturas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ próximas, o Grupo 2 coincidentemente engloba os gotejamentos que são influenciados por precipitação prioritária de CaCO_3 , como será discutido no item 7.5.6.

Grupo 3 – G3

Os gotejamentos restantes fazem parte do G3, com assinaturas mais radiogênicas entre os três grupos. Nele estão inseridos os gotejamentos 4 e 9 e o lago da Gruta do Tamboril. A assinatura média $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para o ponto 4 é 0,72454, 0,72373 para o ponto 9 e 0,72553 para o lago. Os valores mínimos e máximos são 0,72296 (ponto 9) e 0,72656 (lago) respectivamente (Figura 7.20 A).

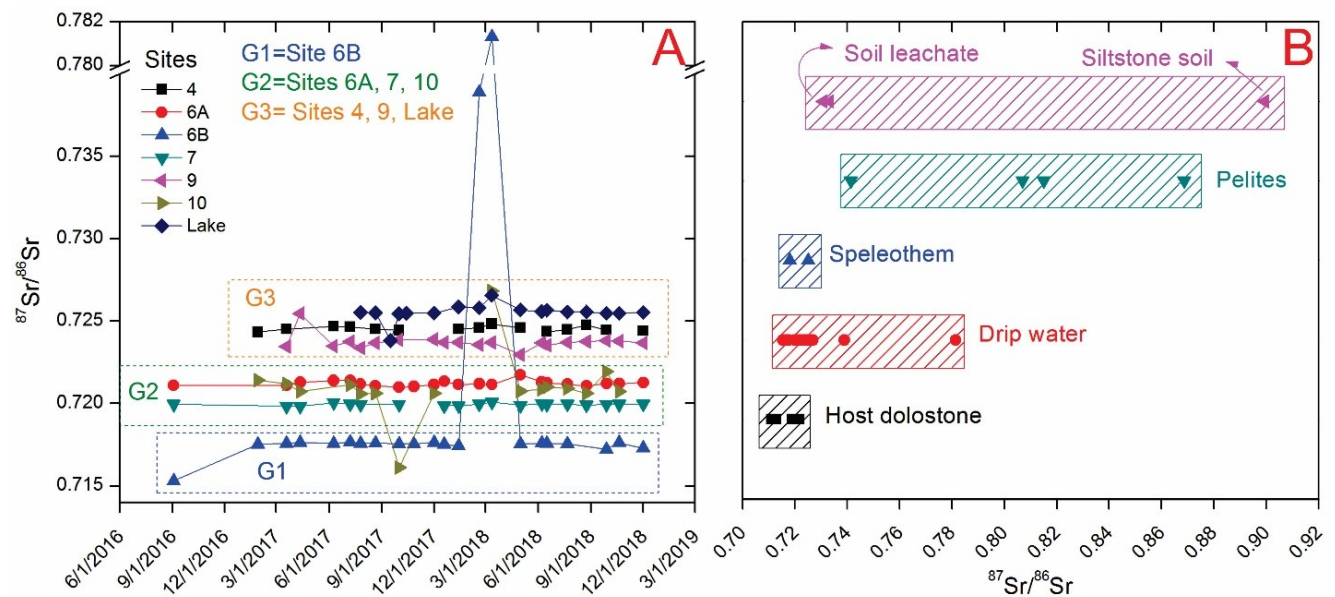


Figura 7.20: A-Série temporal para $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dos pontos monitorados na Gruta do Tamboril. B- Faixas de assinaturas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para dolomito (preto), água de gotejamento e lago (vermelho), espeleotema apresentado por Wortham et al., (2017) (azul), pelitos intercalados ao dolomito (verde), lixiviado de solo apresentado por Wortham et al., (2017) e solo desenvolvido em siltito (roxo).

Notar o agrupamento dos pontos de acordo com $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ que é inversamente proporcional a taxa de gotejamento (exceto para o Lago).

As composições isotópicas dos diferentes componentes do sistema de percolação de fluido da Gruta Tamboril estão representados na Figura 7.20 B. Nessa imagem é possível definir dois *endmembers* com menor e maior razão de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

O *endmember* menos radiogênico (0,71-0,72) relaciona-se ao dolomito no qual a caverna está hospedada, enquanto que o *endmember* mais radiogênico está associado ao *soil leachate* (0,73; Wortham *et al.*, 2017) e a siltitos intercalados nos dolomitos (0,9). Adicionalmente foram analisadas amostras de pelitos e carbonatos impuros intercalados ao dolomito da Gruta do Tamboril. Como esperado, essas rochas apresentam assinatura mais radiogênica que os carbonatos, variando entre 0,74 e 0,86. As assinaturas de espeleotema de Wortham *et al.*, (2017) e de água de gotejamento distribuem-se como valores intermediários (0,716 – 0,78) entre os encontrados para o dolomito e solo/pelitos.

Autores (Wong *et al.*, 2011; Wortham *et al.*, 2017) sugerem que o tempo de residência e tipo de fluxo tem influência direta na assinatura de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ na água de gotejamento devido a interações com fontes de assinatura de Sr distintas. O modelo conceitual apresentado nesses trabalhos sugere que em períodos mais secos o tempo de residência da água acumulada em poros intergranulares é maior, o que propiciaria maior interação rocha-água. Por outro lado, em períodos mais úmidos, com a saturação dos poros primários o fluxo de água ocorreria de forma mais rápida por fraturas e fissuras, diminuindo a interação rocha-água e registrando maior influência de assinatura $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de solos. Esse modelo se adequa a condições em que (1) a rocha encaixante tenha porosidade primária e permeabilidade significativas, (2) contenha cobertura de solo com assinatura $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ distinta das rochas encaixantes, (3) tenha condutos alimentadores de água e (4) não tenham contaminação de sedimentos (solos) em reservatórios. Como a Gruta do Tamboril não se enquadra nas condições (1), (2) e (4) (vide sub-capítulos 7.3.1 e 7.3.2), será proposta uma outra interpretação para as assinaturas de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ registradas no monitoramento.

Ao compararmos a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de todos os pontos de monitoramentos (Figura 7.20 A), nota-se uma relação inversamente proporcional aos valores médios da taxa de gotejamento. Essa associação pode sugerir que pontos com menor taxa de gotejamento tenham tido maior tempo de residência e lixiviado de forma mais eficaz fases silicáticas (mais radiogênicas) que compõe pelitos e/ou solos (acumulados no reservatório de água). De forma oposta, pontos com taxas de

gotejamento mais elevados apresentaram valores $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ menos radiogênicos. Para essa situação, espera-se que o menor tempo de residência propicie a lixiviação de fases minerais mais solúveis, como carbonatos. Já os altos valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ do lago podem ser interpretados pela interação da água com os sedimentos terrígenos acumulados no substrato.

Contrastando a interpretação anterior, ao analisar os dados de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isoladamente para cada ponto monitorado e em escala de maior detalhe (4ª casa decimal), em conjunto com outras *proxies* (Apêndices 2-8), é nítido que para os pontos 4, 6A e 7 o aumento de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ é diretamente relacionada ao incremento da vazão. A diminuição gradual dessa razão é acompanhada de decrescente taxa de gotejamento.

Eventos de recarga abrupta como observado em fevereiro e março de 2018 do ponto 6B também aumentaram abruptamente os valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Já o ponto 9 tem baixa variabilidade e assim como o ponto 6B, possivelmente represente gotejamento de reservatórios já homogeneizados com eventuais recargas episódicas mais radiogênicas.

A heterogeneidade da taxa de gotejamento do ponto 10 aparentemente gerou efeito oposto, com picos de maior vazão com assinatura de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ menores enquanto valores mais radiogênicos estão associados ao período de menor taxa de gotejamento. Esse comportamento pode ser explicado por recarga através de reservatórios já homogeneizados em momentos de sobrefluxo.

A covariação de aumento de vazão com maior contribuição radiogênica de Sr está de acordo com a interpretação de infiltração proposta no sub-capítulo 7.5.1. A água gotejada em condições de maior vazão, representa fluidos que percolaram por difusão pelo solo até ser conduzida para fluxos mais rápidos por fraturas. Essa relativa rápida migração não permite que haja a homogeneização totalmente efetiva de assinaturas menores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ através de interação água-carbonato. Já em reduzidas taxas de gotejamento (menor contribuição do solo), espera-se o aumento do tempo de residência e por consequência maior interação água-carbonato, reduzindo gradualmente a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nos gotejamentos.

7.5.6 Elementos maiores-traço

Há diversos trabalhos que discutem as causas da variação de elementos traço em águas de cavernas e espeleotemas (Fairchild *et al.*, 2000; Fairchild & Baker, 2012; Rossi & Lozano, 2016; Sinclair *et al.*, 2012; Tooth & Fairchild, 2003; Treble *et al.*, 2015; Wong *et al.*, 2011). Dois grupos de

processos atuam de forma distinta como a interação água-rocha (*water rock interaction = WRI*) e precipitação prioritária de CaCO_3 (*Prior Calcite/Aragonite precipitation = PCP/PAP*).

Fairchild *et al.*, (2000) detalhou através de elementos traço (Ca, Mg e Sr) em água de gotejamento, como tais processos atuam, sendo dissolução preferencial de carbonatos, PCP, dissolução incongruente e lixiviação preferencial. Os autores ainda sugerem como seriam os efeitos esperados caso o processo de diluição e PAP ocorresse.

Além disso, todos esses trabalhos destacam que o equilíbrio de precipitação carbonática no epicarste ou interior de cavernas é muito influenciado por PCO_2 podendo ser induzido por efeitos de ventilação (Treble *et al.*, 2015; Wong *et al.*, 2011).

As discussões apresentadas por De Choudens-Sanchez & Gonzalez, (2009) e Rossi & Lozano, (2016) sugerem que águas com altas razões de Mg/Ca são mais propensas a precipitar espeleotemas aragoníticos ao invés de calcíticos, e que a precipitação desses polimorfos pode ser utilizada para interpretar oscilações entre períodos relativamente secos e úmidos.

Baseado nessas referências, esse subcapítulo tem como proposta apresentar os resultados de elementos traço (Ca, Mg e Sr) e propor interpretações acerca dos processos que controlam a composição desses elementos nos pontos monitorados.

Ponto 4

O ponto de monitoramento 4 apresentou valores médios de [Ca], [Mg] e [Sr] em ppm de 18,12, 43,65 e 0,048 respectivamente com dados de janeiro de 2017 a setembro de 2018. Os valores de [Ca] têm menor variabilidade quando comparados com [Mg].

A distribuição dos pontos nos gráficos da Figura 7.22 A [Ca] vs. [Mg]/[Ca] mostra moderada covariação entre Ca e a razão Mg/Ca, contudo essa variação não é paralela a linha de precipitação de CaCO_3 apresentada por Fairchild *et al.*, (2000). Já na Figura 7.22 B é mais evidente a variação [Sr]/[Ca] com valores maiores que 1. Esses mesmos padrões são observados nos gráficos das figuras 7.22 C-D, com variação da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ baixa, próxima ao valor de 0,724.

Parte da distribuição das razões Mg/Ca e Sr/Ca podem sugerir baixa correlação entre esses pontos e a curva esperada para precipitação de CaCO_3 , podendo indicar PCP incipiente. Como a variação da [Ca] não é tão nítida, esse processo possivelmente tem pouca/nenhuma influência.

As causas predominantes da variação das razões elementares para esse gotejamento atuaram com mais influência nos valores de Mg e Sr. Tal assinatura pode ser esperada tanto para interação da água com diferentes fontes desses elementos (solos, siltitos e carbonatos) ou por lixiviação seletiva. Tendo em vista que a baixa variação de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ sugere que possivelmente não houve interação com diversas fontes (Figuras 7.22 C-D), a segunda opção seja predominante. Porém, quando observamos $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs [Sr] desse ponto individualmente (Figura 7.21), com menor escala de variação, notamos que existe variação entre a assinatura e concentração desse elemento, sugerindo que interação com fontes diferentes de Sr também pode ter ocorrido em menor escala.

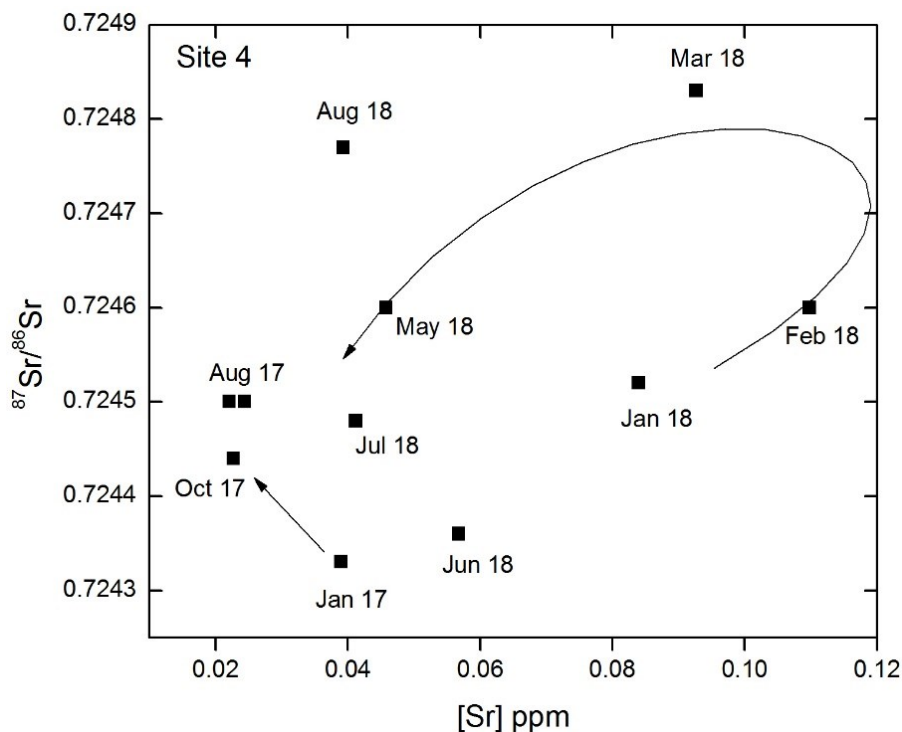


Figura 7.21: Razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ por [Sr] do ponto de coleta 4. Variação na concentração desse elemento pode estar relacionada a lixiviação preferencial e mistura de diferentes fontes, como fases silicáticas (mais radiogênicas) e carbonatos (menos radiogênicas). Setas indicam o caminho de evolução da água.

As razões Mg/Ca e Sr/Ca foram comparadas com valores de taxa de gotejamento (Figura 7.23) e sugerem que variações no tempo de residência têm influência nos parâmetros químicos, mas não seria o único processo atuante.

Ponto 6A

Esse ponto de monitoramento apresentou valores médios de [Ca], [Mg] e [Sr] de 28,9ppm, 12,5ppm e 0,014ppm, respectivamente, com análises realizadas entre março de 2017 e setembro de 2018, e pontualmente em setembro de 2016. Os valores de [Ca] apresentam alta variabilidade

enquanto os valores de [Mg] permanecem constantes até dezembro de 2017. Houve variação de forma inversa com diminuição gradual de [Ca] e aumento de [Mg] até fevereiro de 2018. A partir desse mês ambas concentrações diminuem gradualmente.

A distribuição dos pontos nos gráficos [Ca] vs. [Mg]/[Ca] mostra a covariação entre Ca e a razão Mg/Ca, paralela à linha de precipitação de CaCO₃ apresentada por Fairchild *et al.*, (2000) (Figura 7.22 A). Já na Figura 7.22 B, a variação entre Ca e Sr/Ca é atenuada, sendo mais pronunciada a variação da concentração de Ca isoladamente. Com respeito aos gráficos das figuras 7.22 C-D, chama a atenção a restrita variação de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, próxima a 0,722.

A covariação de Mg/Ca e Sr/Ca com relação ao Ca, de forma gradual e paralela a curva de precipitação de CaCO₃ de parte dos dados sugere a atuação de PCP em parte do período monitorado. O padrão vertical de baixa variação de Mg/Ca e Sr/Ca e elevada variação de Ca pode ser interpretado por diluição da água armazenada em reservatórios no epicarste.

Da mesma forma que para o ponto de monitoramento 4, a baixa variação de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr (Figura 7.22 C-D) pode ser interpretada com menor interação entre diversos *endmembers* de assinaturas distintas. Além disso, valores relativamente baixos de Mg/Ca e Sr/Ca covariam de acordo com a taxa de gotejamento, indicando que esses parâmetros não são influenciados por dissolução preferencial de dolomita, reforçando as interpretações previamente estabelecidas.

Pontos 6B, 9 e Lago

O ponto de monitoramento 6B apresentou valores médios de [Ca], [Mg] e [Sr] de 18,4ppm, 13,8ppm e 0,007ppm, respectivamente, com análises referentes de janeiro de 2017 a setembro de 2018 e análise pontual em setembro de 2016. Os valores de [Ca] e [Mg] covariam suavemente ao longo de todo período de monitoramento exceto para os de julho de 2018, em que foi registrado pico e queda anômalos de [Mg] e [Ca], respectivamente (Figura 7.22A).

Já o ponto de monitoramento 9 apresentou valores médios de [Ca], [Mg] e [Sr] de 29,1ppm, 21,7ppm e 0,014ppm, respectivamente, com análises indo de janeiro de 2017 a setembro de 2018. Os valores de [Ca] e [Mg] covariam suavemente ao longo de todo período de monitoramento.

Em relação ao lago no interior da Gruta do Tamboril observam-se valores médios de [Ca], [Mg] e [Sr] de 44,0ppm, 28,4ppm e 0,044ppm, respectivamente, com análises indo de julho de 2017 a setembro de 2018. Os valores de [Ca] e [Mg] covariam suavemente ao longo de todo período de

monitoramento exceto para os dados de julho de 2018, em que foi registrado pico e queda anômalos de [Mg] e [Ca] respectivamente.

Os dados indicam que esses pontos de monitoramento apresentam comportamento similar entre si indicando que essas águas estão sobre influência dos mesmos processos com pequenas modificações.

A pequena variação de Mg/Ca e Sr/Ca em relação a acentuada variação de Ca produz um padrão de distribuição vertical desses valores (Figura 7.22 A-B). Os pontos 6B, 9 e lago apresentam valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ próximos a 0,717, 0,723 e 0,726, respectivamente (Figura 7.22 C-D). Por questões de escala gráfica, a medida do ponto 6B (~0,78) relativa ao mês de março de 2018 não é plotada em gráfico.

O padrão vertical da distribuição dos dados foi reportado por Fairchild *et al.*, (2000) como típica de efeitos de diluição no reservatório. Essa hipótese é reforçada pelo padrão de covariação entre as concentrações de Ca e Mg para os três pontos. Esse processo é corroborado pela observação de campo da subida repentina do nível do lago no mês de dezembro de 2017 e 2018, aproximadamente dois meses antes do início das primeiras chuvas após o período seco.

Ainda é possível notar que baixa variabilidade dos valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ podem indicar efeito de homogeneização de misturas de águas de composição diferentes no reservatório com recarga de eventuais pulsos de fontes não homogeneizadas, especialmente para o ponto 6B. Reforçando as conclusões acima, o efeito da diluição também é observado diante da baixa variação de Mg/Ca e Sr/Ca em relação a taxa de gotejamento (Figura 7.23).

Pontos 7 e 10

O ponto de monitoramento 7 apresentou valores médios de [Ca], [Mg] e [Sr] de 29,0ppm, 52,2ppm e 0,014ppm respectivamente com análises realizadas entre junho de 2017 e setembro de 2018, e análise pontual em setembro de 2016. Os valores de [Ca] apresentam queda por volta de outubro de 2017, com gradual subida dos valores nos dois meses seguintes e mantendo-se constante, enquanto que os valores de [Mg] mantêm-se constantes para todo o período.

De forma aproximadamente análoga, o ponto 10 apresentou valores médios de [Ca], [Mg] e [Sr] de 16,2ppm, 44,4ppm e 0,005ppm, respectivamente, com análises indo de janeiro de 2017 a setembro de 2018. Os valores de [Ca] apresentam maior variabilidade destacando o aumento no mês de março de 2018, seguido pela diminuição gradual. A assinatura da [Mg] manteve relativamente constante com quedas bruscas nos meses de março e julho de 2018.

Ambos gotejamentos apresentaram comportamentos similares com respeito a variação Mg/Ca vs Ca com distribuição de pontos acima de 1100, para [Mg]/[Ca]*1000 (Figura 7.22 A). A covariação de Mg/Ca e Sr/Ca paralelas ao vetor de precipitação de CaCO₃ foi reportado por Fairchild *et al.*, (2000) como efeitos causados por PCP. A precipitação de calcita assimila prioritariamente o Ca, com relação ao Mg e Sr, aumentando de forma gradual as razões Mg/Ca e Sr/Ca. Por outro lado, essa variação não fica tão evidente ao se observar a pequena variação da razão Sr/Ca (Figura 7.22 B).

Já a razão ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr para o ponto 7 é quase invariável por volta de 0,72 diferindo da variação observada para o ponto 10, que varia de 0,716 a 0,727 com maior densidade de pontos por volta de 0,721.

Nesse caso, os mesmos autores sugerem a precipitação prioritária de aragonita seja o possível processo responsável pela variação na razão de Mg/Ca, por assimilar Ca em sua estrutura assim como a precipitação de calcita. A diferença está no fato da aragonita incorporar em sua estrutura maiores concentrações de Sr, deixando os valores de Sr/Ca mais uniformes (Figura 7.22 B).

Reforçando a hipótese de PAP ocorrer preferencialmente a PCP, dados de monitoramento produzidos por Rossi & Lozano, (2016) comprovam que a precipitação de aragonita a partir de águas de caverna ocorrem quando a razão Mg/Ca fica acima de 1,1, similar ao que ocorre nos pontos 7 e 10 desse estudo.

Para averiguar se outro processo de interação água-rocha/solo podem influenciar as razões elementares, analisou-se o comportamento de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, sendo que variações nessa assinatura não são decorrentes PCP ou PAP isoladas, já que esses processos não fracionam Sr de forma mensurável (Wong *et al.*, 2011).

Baseado nessa premissa e na pequena variação da razão ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, confirma-se que o ponto 7 tenha sua assinatura de Mg/C e Sr/Ca influenciada predominantemente por PAP. De forma similar, para

o ponto 10 é possível que o processo de PAP esteja ocorrendo embora as pequenas variações de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ indiquem que outros mecanismos como dissolução incongruente/dissolução seletiva de calcita ou dolomita podem estar atuando de forma secundária nas variações de Mg/Ca e Sr/Ca.

A Figura 7.23 também auxilia na confirmação dessa hipótese ao notarmos que Mg/Ca vs taxa de gotejamento geram *trends* inversamente proporcionais, concordando com a maiores taxas de PCP observadas para períodos mais secos.

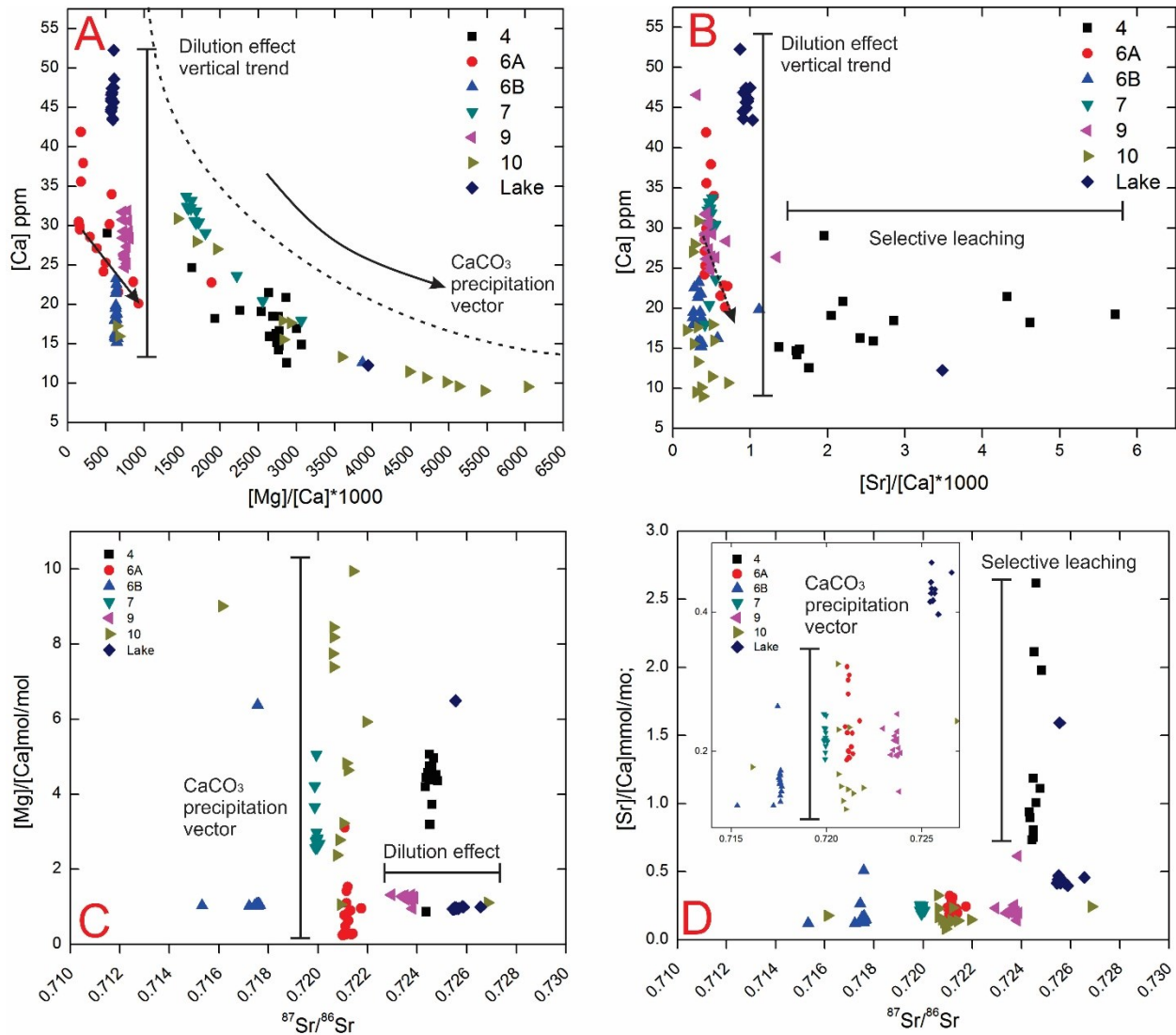


Figura 7.22: A-[Ca²⁺] vs [Mg/Ca] e B-[Ca²⁺] vs [Sr/Ca] dos pontos monitorados na Gruta do Tamboril. O padrão de co-variação vertical dos pontos 6B, 9 e Lago indicam que efeitos de diluição sejam predominantes para esses gotejamentos. A variação paralela ao vetor de precipitação de CaCO₃ sugere que para os pontos 7 e 10 esse processo seja dominante. Já para o gotejamento 4 a variação dos valores de Mg/Ca e Sr/Ca pode sugerir interação com rochas diferentes e lixiviação preferencial de Mg, mas principalmente de Sr. O ponto 6A apresenta distribuição de pontos paralelos ao de precipitação de CaCO₃ e de diluição. C-Correlação de [Mg/Ca] vs $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e D-[Sr/Ca] vs $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ comprovando que processos de mistura de fluidos de fontes variadas

desses elementos não deve ser o principal processo que gera as variações entre Mg/Ca e Sr/Ca para os pontos indicados sobre influência de precipitação de CaCO_3 .

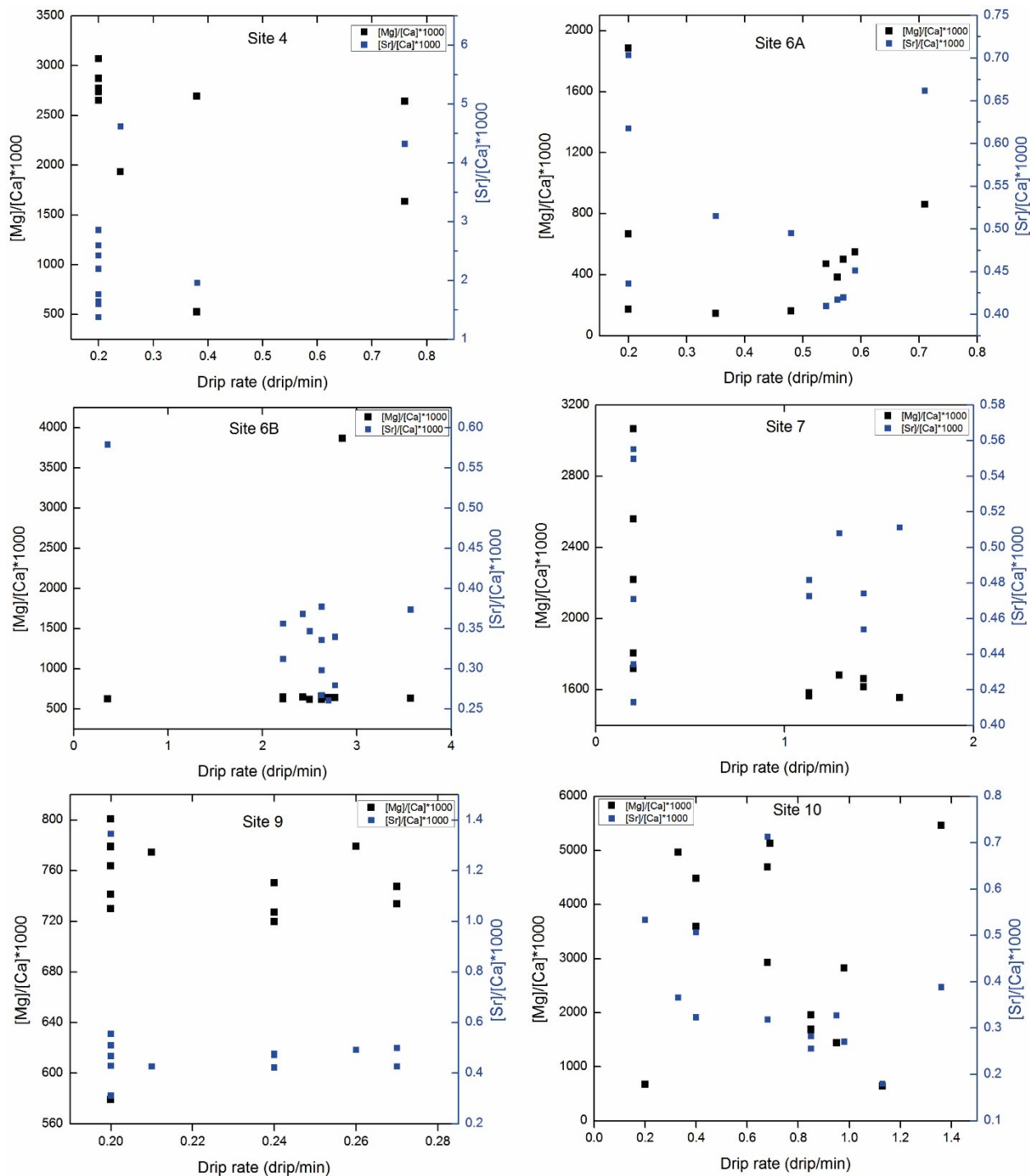


Figura 7.23: Variação das razões Mg/Ca e Sr/Ca por taxa de gotejamento para os pontos de coleta 4, 6A, 6B, 7, 9 e 10. O comportamento dessas razões variando de acordo com as taxas de gotejamento podem sugerir processos relacionados ao tempo de residência. Discussões no texto.

8.0 Discussões integradas

Esse capítulo tem como finalidade integrar as discussões realizadas anteriormente, com foco nos processos.

8.1 Relações entre geologia estrutural e a cavidade

Os modelos construídos para a Gruta e Morro do Tamboril indicam que o padrão de desenvolvimento até a região do lago, em um único conduto curvo com teto alto e forma retangular, está condicionado a geologia estrutural do morro. A região que compreende os pontos de monitoramento 1 a 7 se desenvolveu ao longo de planos de acamamento verticais de dolomitos e margas em flanco curto paralelo ao eixo de dobra (Figura 8.1 B). Entre o ponto 8 e o lago, há o arqueamento do conduto para a direção SW. Essa direção é paralela a família de juntas de tensão (paralela a σ_1), o que indica que nesse caso o controle na espeleogênese também é regido por essas fraturas (Figura 8.1 A).

A partir do lago as camadas se encontram com menores ângulos de mergulho possivelmente pelo conduto estar posicionado na zona de flanco longo de dobra. Essa situação moldou o conduto com teto mais baixo e forma mais elíptica. O posicionamento do perfil da Gruta do Tamboril dentro do morro mostra que o lago se situa na maior profundidade com relação a entrada. O desenvolvimento em profundidade do conduto contrasta com o aumento da cota da superfície do morro. Esse modelo aponta que há maior espessura de epicarste/zona vadosa em direção ao lago (Figura 7.6 C). Essa relação não aparenta ter influenciado de forma direta o tempo de residência da água nos pontos monitorados, sendo mais relacionado a heterogeneidade estrutural e tipos de fluxos. No entanto, essa configuração juntamente com a morfologia do conduto possivelmente influenciou em parâmetros atmosféricos no interior da gruta.

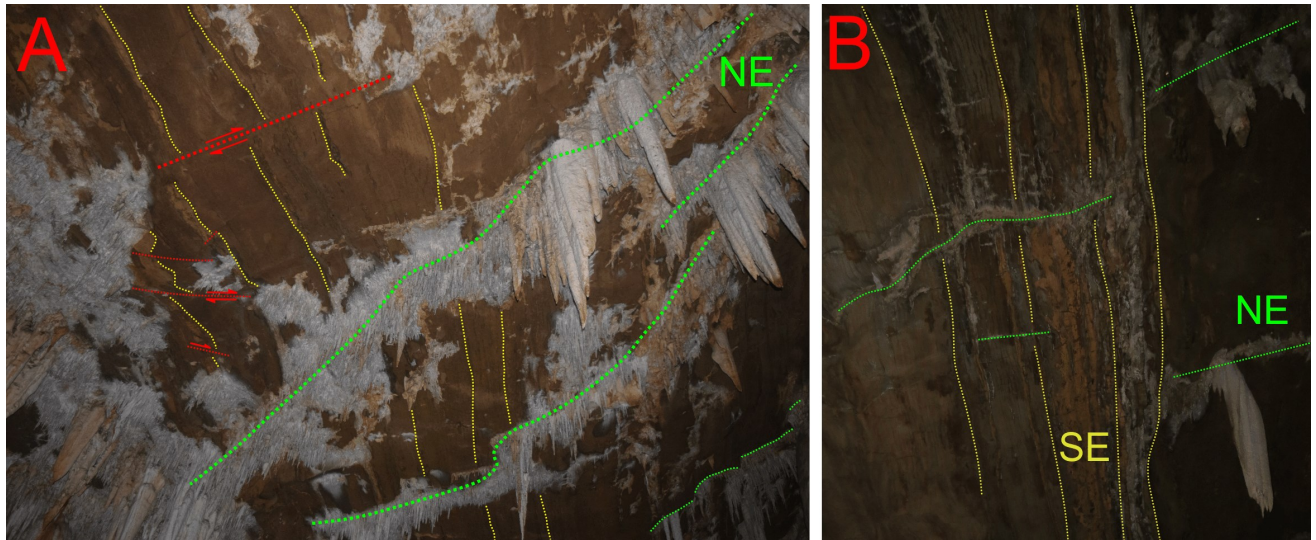


Figura 8.1: Relação entre controle estrutural e condutos de percolação preferencial de água. A- Alinhamento de estalactites paralelas a direção de juntas de tensão de direção NE-SW (verde). Notar que fraturas compressivas não apresentam estalactites (vermelho). B-Distribuição de estalactite ao longo de juntas de tensão NE-SW (verde) e escorrimentos incipientes ao longo de camadas de margas (amarelo).

8.2 Dinâmica do fluxo de CO_2 na Gruta do Tamboril

O papel da sazonalidade na oscilação da concentração de CO_2 na atmosfera da Gruta do Tamboril é representado pela Figura 8.2. O aumento da $[CO_2]$ e diminuição de $\delta^{13}C$ durante o período de maior vazão sugere que maiores taxas de transporte desse gás ocorram quando há maior atividade de plantas e/ou decomposição de matéria orgânica durante o período das chuvas. O efeito oposto, de diminuição da $[CO_2]$ e aumento de $\delta^{13}C_{ATM}$, indica maior influência de ventilação de ar externo para dentro da caverna durante o período da seca.

Outros trabalhos (Garcia-Anton *et al.*, 2014; Sondag *et al.*, 2013) relataram que processos atmosféricos como mudanças de densidade do ar, temperatura, umidade relativa do ar e pressão atmosférica influenciam nas $[CO_2]$ no interior de cavernas. No entanto, a não sincronia do aumento da $[CO_2]$ com esses parâmetros indica que outros processos possam ter influência. No caso da Gruta do Tamboril a maior difusão de CO_2 orgânico ocorre em fase com o aumento da taxa de gotejamento, indicando que a saturação por água de poros no solo e fraturas no epicarste favoreçam a migração de CO_2 orgânico para dentro da caverna.

Durante a estação seca a redução da vazão e disponibilidade de armazenamento de parte do CO₂ orgânico no solo e epicarste diminuem a difusão desse gás para dentro da gruta. Concomitantemente, há o aumento da pressão de ar externo com relação ao interior da caverna. O equilíbrio entre os dois gradientes de pressão favorece a advecção de ar externo para dentro da caverna, diminuindo a [CO₂] e aumentando os valores de δ¹³C do ar.

Além do equilíbrio físico entre as massas de ar, há também o equilíbrio isotópico entre a assinatura de CO₂ do ar do interior da caverna com o carbono dissolvido em água. Sendo assim, os valores de δ¹³C_{DIC} acompanham a sazonalidade atmosférica da caverna como citado nos parágrafos acima. Além disso, o processo de advecção durante a estação seca tende a induzir precipitação carbonática (Figura 8.2), alterando a composição química de alguns pontos de coleta.

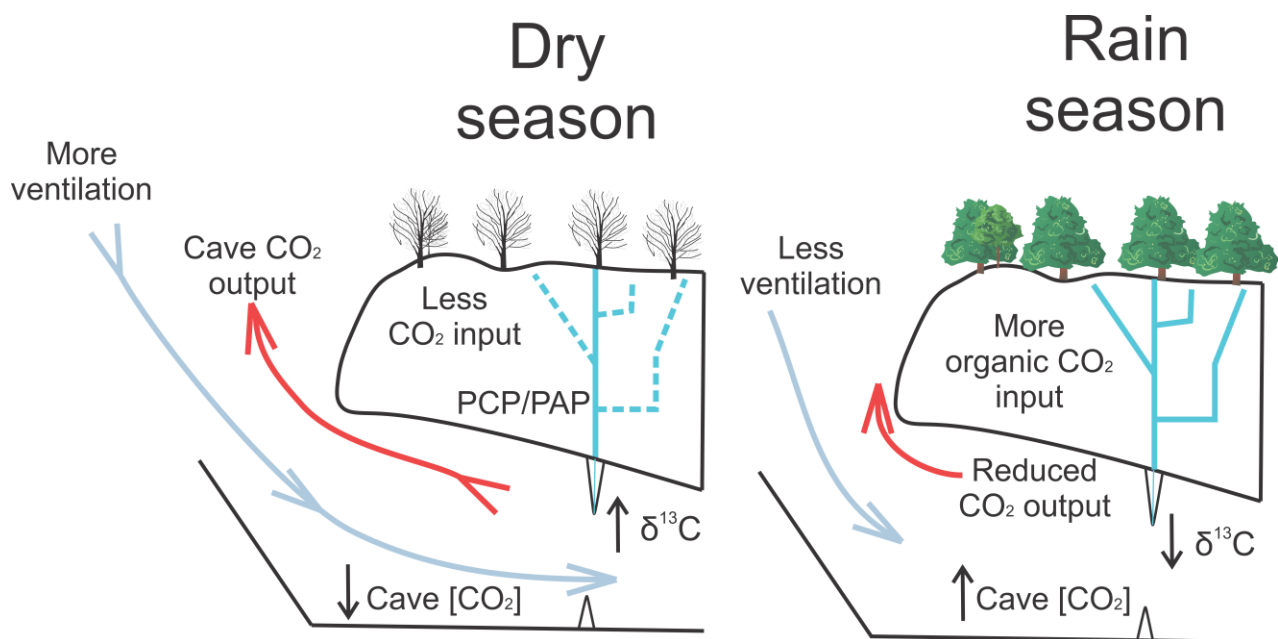


Figura 8.2: Modelo esquemático de fluxo de CO₂ na Gruta do Tamboril. Maior influxo de ar atmosférico diminui a concentração de CO₂ durante a estação seca. Na estação chuvosa a maior transferência de CO₂ do solo para o interior da caverna aumenta a concentração desse gás durante esse período.

8.3 Hidrogeologia

O monitoramento do gotejamento e a modelagem geológica do Morro da Tamboril indicam que o caminho pelo qual ocorre a percolação e acúmulo de água pluvial seja predominantemente em

juntas E/NE ou ao longo de planos de acamamento (Figura 8.1). O acúmulo preferencial de solos em condutos alargados por dissolução tem o efeito de funil, canalizando a água lentamente por difusão, até fraturas e reservatórios onde o fluxo passa a ser predominantemente sazonal ou de fratura. Na transição entre esses dois modos de fluxo, foi observado anomalias em quase todos os pontos monitorados, indicando que sobrefluxo (*overflow*), subfluxo (*underflow*) e fluxo ‘sifão’ (*piston flow*) tenham ocorrido no processo de recarga no epicarste.

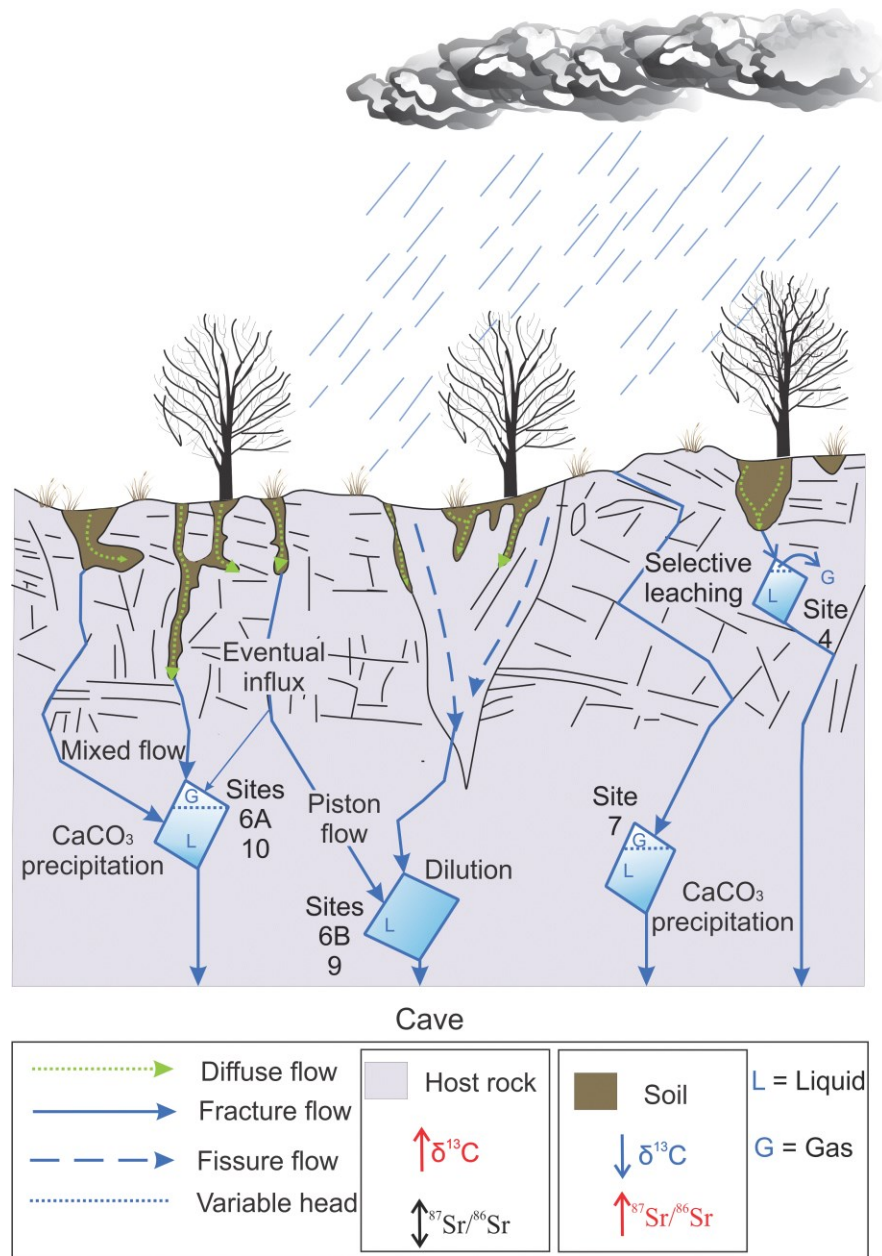


Figura 8.3: Modelo esquemático dos processos que afetam as assinaturas isotópicas e químicas da água de gotejamento nos pontos monitorados. Pontos (6A e 10) e (6B e 9) são representados em conjunto pela similaridade do processo dominante, mas possivelmente não são distribuídos a partir do mesmo reservatório.

8.4 Interação água-rocha-solo e relação com tempo de residência

A heterogeneidade composicional entre os litotipos que compõem o conjunto de rocha encaixante refletiram em maior variabilidade de assinatura $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Camadas de rochas mais terrígenas

apresentaram valores mais radiogênicos que camadas puramente dolomíticas. Como o solo acima do morro possivelmente foi formado *in situ* pelo intemperismo seguido por acúmulo de material siliciclástico, esse também apresenta valores mais elevados de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ com relação aos carbonatos. Dessa forma, espera-se que as variações na razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dos gotejamentos indiquem processos de mistura de fontes diferentes de água ou variação no tempo de residência. Comparativamente, pontos com menores taxas de gotejamento apresentaram valores médios de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mais elevados que pontos com maior vazão. Essa variabilidade pode representar que quanto maior o tempo de residência médio, maior lixiviação de Sr radiogênico, possivelmente hospedado em fases silicáticas de camadas de rochas terrígenas.

De forma contrária, variações intra-anuais sugerem que aumento da vazão esteja diretamente relacionada a maior recarga por água mais radiogênica, nesse caso por enriquecimento relativo de ^{87}Sr oriundo do solo.

8.5 Principais processos hidroquímicos

A variabilidade em conjunto das assinaturas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $[\text{Ca}]$, $[\text{Mg}]/[\text{Ca}]$ e $[\text{Sr}]/[\text{Ca}]$ permite sugerir quais processos predominam nos pontos monitorados antes do gotejamento (Figura 8.3). A relativa alta variabilidade de $[\text{Sr}]$ no ponto 4 sugere que o processo de lixiviação seletiva associado a um reservatório pequeno inviabilize a homogeneização química do fluido. A variabilidade do ponto 6A pode indicar que processos de diluição e PCP sejam predominantes. Os pontos 6B e 9, por sua vez, são representantes de gotejamentos sobre influência de diluição em reservatórios constantemente preenchidos com pouca variação sazonal. Eventuais recargas por condutos secundários alteram quimicamente a assinatura desses pontos.

A variabilidade dos pontos 7 e 10 sugere que o processo de PAP influencie na razão $[\text{Mg}]/[\text{Ca}]$ sazonalmente. Contudo, a maior variabilidade de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ do ponto 10 indica que o reservatório desse ponto tenha recarga por fontes de composição isotópica mais variadas. De forma similar, o padrão observado para a água do lago indica que o processo de diluição seja dominante

8.6 Precipitação de CaCO_3

As variações das razões Mg/Ca e Sr/Ca podem ser decorrentes de precipitação de CaCO_3 (Fairchild *et al.*, 2000; Wong *et al.*, 2011) A precipitação de calcita ou aragonita retira Ca da solução, aumentando principalmente a razão Mg/Ca da solução. Os processos de PCP e PAP podem ser induzidos pela redução da pCO_2 , que aumenta a saturação em CaCO_3 até que a precipitação ocorra.

Como já frisado anteriormente, o aumento de Mg/Ca nos pontos 6A,7 e 10 foi atribuída a PCP e PAP, que possivelmente está sendo induzida pela diminuição da pCO_2 no mesmo período (Figura 8.4). A diminuição de Mg/Ca coincide com períodos onde a $[\text{CO}_2]$ é maior, sugerindo que uma maior pCO_2 restrinja a precipitação de carbonatos nesses pontos.

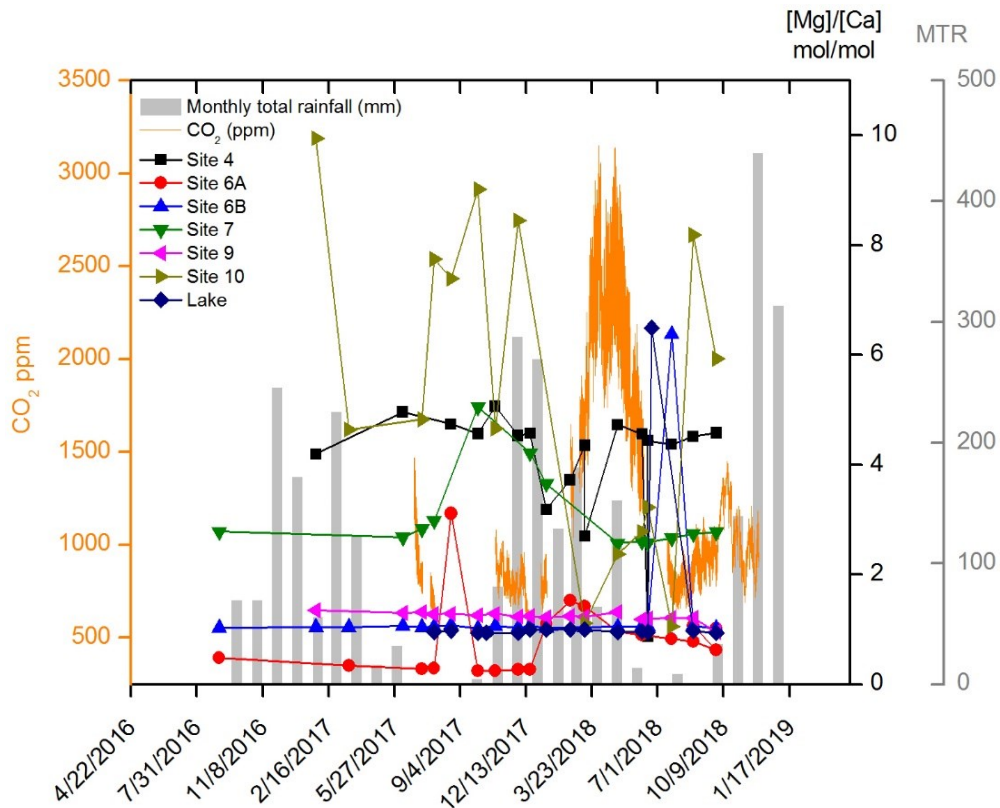


Figura 8.4: Série temporal da variabilidade de $[\text{Mg}]/[\text{Ca}]$, precipitação total mensal (MTR) e $[\text{CO}_2]$. Efeitos de PAP e PCP são induzidas pela diminuição na $[\text{CO}_2]$ atmosférico nos pontos 6A,7 e 10.

8.7 Transferência chuva-gotejamento

A distribuição dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ dos pontos de gotejamento concentram-se próximos a média da assinatura isotópica da água da chuva. Isso implica que o processo de infiltração e acúmulo de água no epicarste esteja homogeneizando os valores por mistura e/ou evaporação. A exceção é observada para o ponto 6A que apresenta maior ligação direta com a água da chuva. O lago pode representar mistura com água de aquífero e/ou recarga mais efetiva quando comparada com o restante dos pontos monitorados.

8.8 Implicações para o registro paleoclimático

O monitoramento de água de gotejamento e parâmetros atmosféricos da Gruta do Tamboril permite construir modelos de processos intrínsecos da caverna que possam ter influência nas diversas *proxies* registradas em espeleotema.

- O $\delta^{13}\text{C}$ pode ser usado como *proxy* de fonte de C em espeleotemas, contudo o valor dessa assinatura deve representar equilíbrio final entre assinatura da água do solo, somada a dissolução de carbonato no epicarste/solo, possível PCP e PAP e degaseificação da água ao entrar na caverna. Já variações sazonais dessa assinatura na Gruta do Tamboril são condicionadas por ciclos biológicos e ventilação;
- A assinatura $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ pode gerar interpretações equivocadas ao interpretar forçantes paleoclimáticas principalmente ao compilar dados de espeleotemas diferentes, visto que diferentes pontos de gotejamento (que representariam espeleotema diferentes) apresentam seus próprios padrões de variação. No caso da Gruta do Tamboril, tanto padrões sazonais quanto os próprios valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ são muito variáveis para cada ponto monitorado. A presença de camadas pelíticas em meio as camadas carbonáticas não permite distinguir bem assinaturas de água com maior tempo de residência na rocha encaixante de maior influxo diretamente do solo, pois ambos *endmembers* poderiam induzir a razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mais radiogênicas.
- A presença de processos PCP e PAP em espeleotemas podem indicar situações de aumento de tempo de residência (clima mais seco) ou de degaseificação em reservatórios contendo ar. Esse último pode ser induzido por processos de ventilação.
- Variações em Mg/Ca e Sr/Ca podem refletir mudanças paleohidrológicas e mudanças de fontes de água (dentro do epicarste), por isso a combinação de Mg/Ca e Sr/Ca com $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ pode ser

uma ferramenta robusta para distinguir variações na paleo-umidade de mudanças no fluxo de água em espeleotemas.

- A construção de modelos conceituais acerca do tipo de fluxo e do caminho de percolação de água são comumente muito simplificados em estudos paleoclimáticos. Estudos suficientemente detalhados do comportamento hidrogeológico prévios a pesquisas de paleoclima devem minimizar incertezas normalmente contrapostas entre mudança paleoclimática ou processos locais do carste.

9.0 Conclusões

As principais conclusões desse trabalho são:

A espeleogênese da Gruta do Tamboril foi decorrente da dissolução por água meteórica ou aquífero, sendo conduzida pela associação entre camadas verticalizadas e juntas. Atualmente a caverna se encontra em estágio maduro, com migração de água meteórica predominantemente ocorrendo ao longo das juntas de tensão.

O padrão de vazão e assinatura $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dos pontos monitorados sugere que há o predomínio de fluxo sazonal pelas fraturas e acamamento da rocha encaixante. Contudo o fluxo difuso ocorre de forma subordinada, sendo associado a vazão constante de reservatórios do epicarste ou da porosidade primária do solo.

Valores homogeneizados de $\delta^{18}\text{O}$ e δD dos gotejamentos e lago indicam que processos de mistura e evaporação possam governar a transmissão hídrica da chuva para o interior da caverna.

A covariação anti-fásica entre $[\text{CO}_2]$ e $\delta^{13}\text{C}$ do DIC e ar da caverna indica que as diferentes fases de carbono estejam em equilíbrio na Gruta do Tamboril. O efeito sazonal é marcado pela difusão de $\text{CO}_{2\text{org}}$ do solo/epicarste para dentro da caverna durante a estação úmida. Nesse período se observam o aumento da $[\text{CO}_2]$ e diminuição de $\delta^{13}\text{C}$. Já durante a estação seca, há a intensificação da advecção por variabilidade da pressão atmosférica externa, reduzindo a $[\text{CO}_2]$ e aumentando o $\delta^{13}\text{C}$ de água e ar do sistema da caverna. Essa sazonalidade resulta na diminuição da $p\text{CO}_2$ no interior da caverna durante a seca, favorecendo a precipitação de CaCO_3 previamente ao gotejamento (PCP e PAP) nos pontos 6A, 7 e 10. Essa afirmação também é embasada pelo aumento de Mg/Ca conforme há a diminuição de Ca .

O processo de lixiviação seletiva (ponto 4) e diluição (pontos 6B, 9 e lago) também foram confirmados a partir de padrões de variabilidade de Mg/Ca , Sr/Ca e Ca em associação com $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

A relação entre tempo de residência e assinatura $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ pode ter dupla interpretação no caso da Gruta do Tamboril. Para variações intra-anuais da taxa de gotejamento, associa-se o aumento da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ a maior influxo de água, com maior contribuição de Sr de solos (mais radiogênicos). Por outro lado, águas estagnadas em reservatórios de maior tempo de residência, também

resultaram em misturas com médias mais radiogênicas, possivelmente por maior interação efetiva com camadas terrígenas (mais radiogênicas). Essa dualidade pode resultar em interpretações equivocadas em estudos paleoclimáticos.

10.0 Referências

- Allégre C.J., 2008. *Isotope Geology*; translated by Christopher Sutcliffe. Cambridge University Press, Cambridge, ISBN 978-52186-228-8, 512.
- Alvarenga, J.C.S. De, Della Giustina, M.E.S., Silva, N.G.C., Santos, R.V., Gioia, S. maria C.L., Guimarães, edi M., Dardenne, M.A., Sial, A.N., Ferreira, V.P., 2007. Variações dos isótopos de C e Sr em carbonatos pré e pós-glaciação Jequitai (Esturtiano) na região de Bezerra-Formosa , Goiás. *Rev. Bras. Geociências* 37, 147–155.
- Baker, A., Flemons, I., Andersen, M.S., Coleborn, K., Treble, P.C., 2016. What determines the calcium concentration of speleothem-forming drip waters? *Glob. Planet. Change* 143, 152–161. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2016.06.001>
- Baptista, M.C., Freitas, F.M., Ribeiro, J.H., Féboli, W.L., Signorelli, N., 2015. Mapa Geológico, Folha Unai - SE.23-V-A-III.CPRM.
- Bauer, H., Schröckenfuchs, T.C., Decker, K., 2016. Hydrogeological properties of fault zones in a karstified carbonate aquifer (Northern Calcareous Alps, Austria). *Hydrogeol. J.* 24, 1147–1170. <https://doi.org/10.1007/s10040-016-1388-9>
- Bauer, M., Toth, T.M., 2015. Modeling microfracture geometry to the asses the function of a karst system (Vizfő spring catchment area, Western Mecsek Mountains, Hungary). *Geol. Croat.* 58, 11–23. <https://doi.org/10.4154/GC.2015.02>
- Belli, R., Borsato, A., Frisia, S., Drysdale, R., Maas, R., Greig, A., 2017. Investigating the hydrological significance of stalagmite geochemistry (Mg, Sr) using Sr isotope and particulate element records across the Late Glacial-to-Holocene transition. *Geochim. Cosmochim. Acta* 199, 247–263. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.10.024>
- Cabral, O.M.R., Humberto, R., Gash, J.H., Freitas, H.C., Ligo, M.A. V, 2015. Regional Studies Water and energy fluxes from a woodland savanna (cerrado) in southeast Brazil. *J. Hydrol.* 4, 22–40.
- Caine, J.S., Evans, J.P., Forster, C.B., 1996. Fault zone architecture and permeability structure. *Geology* 24, 1025–1028.

- De Choudens-Sanchez, V., Gonzalez, L.A., 2009. Calcite and aragonite precipitation under controlled instantaneous supersaturation: elucidating the role of CaCO₃ saturation state and Mg/Ca ratio on calcium carbonate polymorphism. *J. Sediment. Res.* 79, 363–376. <https://doi.org/10.2110/jsr.2009.043>
- Delvaux, D., Sperner, B., 2003. New aspects of tectonic stress inversion with reference to the TENSOR program. *Geol. Soc. London, Spec. Publ.* 212, 75–100. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2003.212.01.06>
- Ennes-Silva, R.A., Bezerra, F.H.R., Nogueira, F.C.C., Balsamo, F., Klimchouk, A., Cazarin, C.L., Auler, A.S., 2016. Superposed folding and associated fracturing influence hypogene karst development in Neoproterozoic carbonates, São Francisco Craton, Brazil. *Tectonophysics* 666, 244–259. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2015.11.006>
- Fairchild, I.J., Baker, A., 2012. *Speleothem Science. From Process to Past Environments*. John Wiley & Sons.
- Fairchild, I.J., Borsato, A., Tooth, A.F., Frisia, S., Hawkesworth, C.J., Huang, Y., McDermott, F., Spiro, B., 2000. Controls on trace element (Sr-Mg) compositions of carbonate cave waters: Implications for speleothem climatic records. *Chem. Geol.* 166, 255–269. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00216-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00216-8)
- Fairchild, I.J., Treble, P.C., 2009. Trace elements in speleothems as recorders of environmental change. *Quat. Sci. Rev.* 28, 449–468. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2008.11.007>
- Filipponi, M., Jeannin, P.-Y., Tacher, L., 2010. Understanding cave genesis along favourable bedding planes. The role of the primary rock permeability. *Zeitschrift für Geomorphol. Suppl. Issues* 54, 91–114. <https://doi.org/10.1127/0372-8854/2010/0054S2-0006>
- Ford, D., Williams, P.W., 2013. *Karst Hydrogeology and Geomorphology*. <https://doi.org/10.1002/9781118684986>
- Frisia, S., Fairchild, I.J., Fohlmeister, J., Miorandi, R., Spötl, C., Borsato, A., 2011. Carbon mass-balance modelling and carbon isotope exchange processes in dynamic caves. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 380–400. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.10.021>
- Garcia-Anton, E., Cuezva, S., Fernandez-Cortes, A., Benavente, D., Sanchez-Moral, S., 2014.

- Main drivers of diffusive and advective processes of CO₂-gas exchange between a shallow vadose zone and the atmosphere. *Int. J. Greenh. Gas Control* 21, 113–129.
<https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.12.006>
- GREGEO, 1990. Mapa da Gruta do Tamboril. Universidade de Brasília.
- Guacaneme, C., Babinski, M., Macedo, G., Santos, D.P., Carlos, A., Soares, P., 2017. C, O, and Sr isotopic variations in Neoproterozoic-Cambrian carbonate rocks from Sete Lagoas Formation (Bambuí Group), in the Southern São Francisco Basin, Brazil 47, 521–543.
<https://doi.org/10.1590/2317>
- Hartmann, A., Baker, A., 2017. Modelling karst vadose zone hydrology and its relevance for paleoclimate reconstruction. *Earth-Science Rev.* 172, 178–192.
<https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2017.08.001>
- INMET, 2019. Instituto Nacional de Meteorologia. INMET: <http://www.inmet.gov.br>).
- Kim, Y.S., Sanderson, D.J., 2010. Inferred fluid flow through fault damage zones based on the observation of stalactites in carbonate caves. *J. Struct. Geol.* 32, 1305–1316.
<https://doi.org/10.1016/j.jsg.2009.04.017>
- Klimchouk, A., Ford, D., 2000. Lithological and structural controls of dissolutional cave development Lithologic and Structural Controls of Dissolutional Cave Development.
- Klimchouk, A.B., 2016. The Karst Paradigm: Changes, Trends and Perspectives. *Acta Carsologica* 44, 289–313. <https://doi.org/10.3986/ac.v44i3.2996>
- Lechleitner, F.A., Breitenbach, S.F.M., Cheng, H., Plessen, B., Rehfeld, K., Goswami, B., Marwan, N., Eroglu, D., Adkins, J., Haug, G., 2017. Climatic and in-cave influences on $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ in a stalagmite from northeastern India through the last deglaciation. *Quat. Res. (United States)* 88, 458–471. <https://doi.org/10.1017/qua.2017.72>
- Lia, X., Liu, W., 2011. Effect of preservation on the $\delta^{13}\text{C}$ value of dissolved inorganic carbon in different types of water samples. *Isotopes Environ. Health Stud.* 47, 379–389.
<https://doi.org/10.1080/10256016.2011.598934>
- Moura, F.G., 2018. Geologia do Grupo Quilombo e seu embasamento cristalino na região de

- Unaí-MG. Dissertação de mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de Brasília.
- Palmer, A.N., 1991. Origin and morphology of limestone caves. *Geol. Soc. Am. Bull.*
[https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1991\)103<0001:OAMOLC>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1991)103<0001:OAMOLC>2.3.CO;2)
- Pereira, A.R., Angelocci, L.R., Sentelhas, P.C., 2007. *Metereologia Agrícola*. Universidade de São Paulo.
- Rauch, H.W., Virginia, W., White, B., 1977. Dissolution kinetics of carbonate rocks. 1. Effects of lithology on dissolution rate. *Water Resour. Res.* 13.
- Rossi, C., Lozano, R.P., 2016. Hydrochemical controls on aragonite versus calcite precipitation in cave dripwaters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 192, 70–96.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.07.021>
- Santana, R.O., 2011. Estratigrafia, geoquímica e isótopos de C, O e Sr do Grupo Bambuí a leste da Falha de São Domingos, NE de Minas Gerais. Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília.
- SEE, 1991. Topografia e planta baixa da frente de lavra da Mineração Santo Inácio Ltda e da Gruta do Tamboril, Unaí-MG.
- Silva, C.M.T., Oliveira, A.H. de O., Lopes, M.V.C.O., 2001. Gruta Tamboril: Domínios Espeleogenéticos. 4th Speleol. Congr. Lat. América Caribb. 603–607.
- Sinclair, D.J., Banner, J.L., Taylor, F.W., Partin, J., Jenson, J., Mylroie, J., Goddard, E., Quinn, T., Jocson, J., Miklavič, B., 2012. Magnesium and strontium systematics in tropical speleothems from the Western Pacific. *Chem. Geol.* 294–295, 1–17.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.10.008>
- Sondag, F., Ruymbeke, van M., Soubies, F., Santos, R., Somerhausen, A., Seidel, A., Boggiani, P., 2013. Monitoring present day climatic conditions in tropical caves using an Environmental Data Acquisition System (EDAS)-1 273, 103–118.
- Stoll, H.M., Müller, W., Prieto, M., 2012. I-STAL, a model for interpretation of Mg/Ca, Sr/Ca and Ba/Ca variations in speleothems and its forward and inverse application on seasonal to millennial scales. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 13, 1–27.

<https://doi.org/10.1029/2012GC004183>

- Stríkis, N.M., 2015. Atividade do Sistema de Monção Sul-americana na porção central do Brasil durante o último período glacial a partir da aplicação de isótopos de oxigênio em espeleotemas 265. Tese de doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- Tooth, A.F., Fairchild, I.J., 2003. Soil and karst aquifer hydrological controls on the geochemical evolution of speleothem-forming drip waters , Crag Cave , southwest Ireland 273, 51–68. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(02\)00349-9](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(02)00349-9)
- Tooth, A.F., Fairchild, I.J., 2003. Soil and karst aquifer hydrological controls on the geochemical evolution of speleothem-forming drip waters, Crag Cave, southwest Ireland. *J. Hydrol.* 273, 51–68. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(02\)00349-9](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(02)00349-9).
- Thornthwaite C. W. and Mather J. R. (1955) The water balance. *Publ. Climatol.* 8, 1–104.
- Treble, P.C., Fairchild, I.J., Griffiths, A., Baker, A., Meredith, K.T., Wood, A., McGuire, E., 2015. Impacts of cave air ventilation and in-cave prior calcite precipitation on Golgotha Cave dripwater chemistry, southwest Australia. *Quat. Sci. Rev.* 127, 61–72. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2015.06.001>
- Watkins, H., Bond, C.E., Healy, D., Butler, R.W.H., 2015a. Appraisal of fracture sampling methods and a new workflow to characterise heterogeneous fracture networks at outcrop. *J. Struct. Geol.* 72. <https://doi.org/10.1016/j.jsg.2015.02.001>
- Watkins, H., Butler, R.W.H., Bond, C.E., Healy, D., 2015b. Influence of structural position on fracture networks in the Torridon Group, Achnashellach fold and thrust belt, NW Scotland. *J. Struct. Geol.* 74, 64–80. <https://doi.org/10.1016/j.jsg.2015.03.001>
- Williams, P.W., 2008. The role of the epikarst in karst and cave hydrogeology: A review. *Int. J. Speleol.* 37, 1–10. <https://doi.org/10.5038/1827-806X.37.1.1>
- Wong, C., Banner, J.L., 2010. Response of cave air CO₂ and drip water to brush clearing in central Texas : Implications for recharge and soil CO₂ dynamics. *J. Geophys. Res.* 115. <https://doi.org/10.1029/2010JG001301>
- Wong, C.I., Banner, J.L., Musgrove, M., 2011. Seasonal dripwater Mg / Ca and Sr / Ca

variations driven by cave ventilation : Implications for and modeling of speleothem paleoclimate records. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 3514–3529.

<https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.03.025>

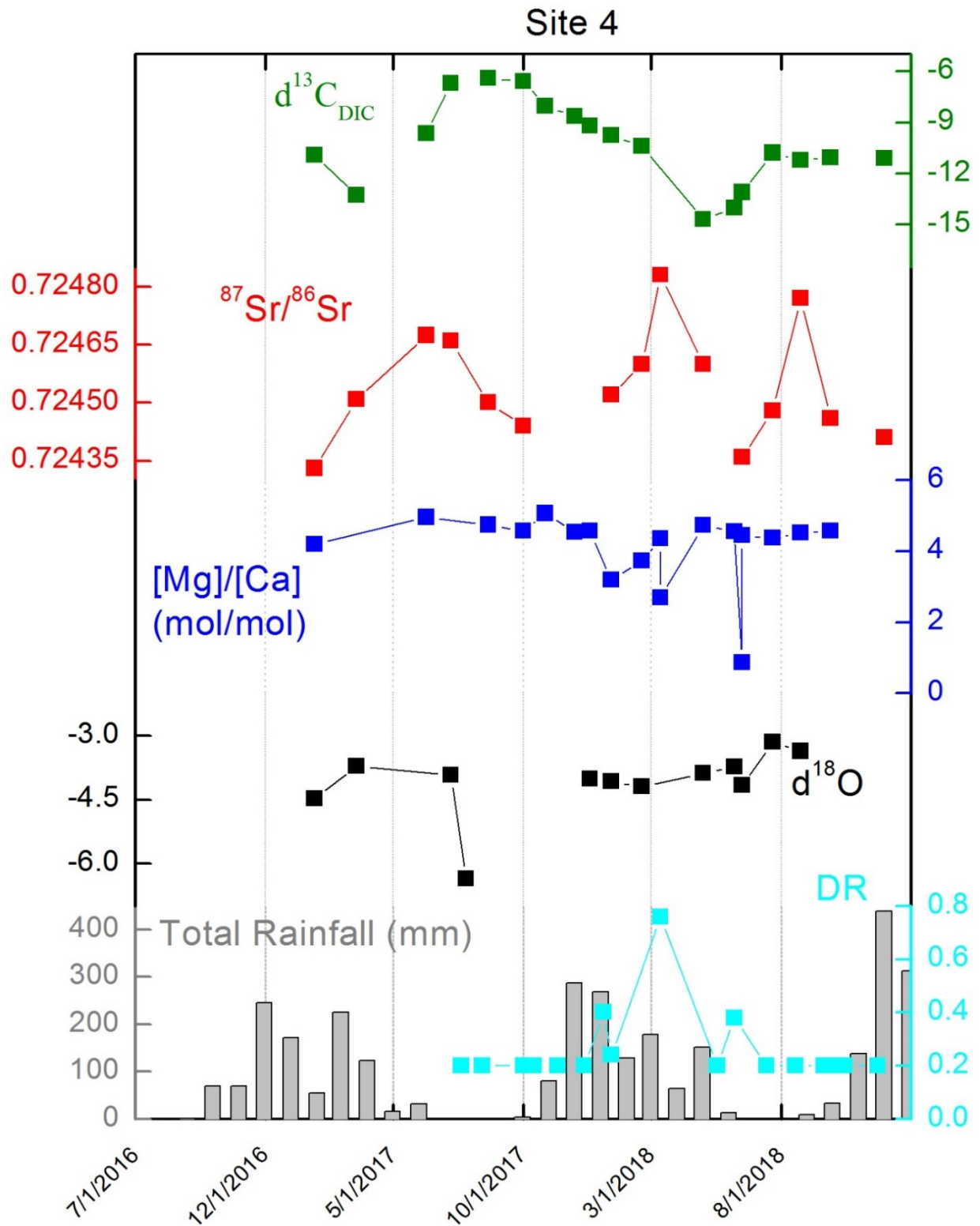
Wortham, B.E., Wong, C.I., Silva, L.C.R., McGee, D., Montañez, I.P., Troy Rasbury, E., Cooper, K.M., Sharp, W.D., Glessner, J.J.G., Santos, R. V., 2017a. Assessing response of local moisture conditions in central Brazil to variability in regional monsoon intensity using speleothem $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values. *Earth Planet. Sci. Lett.* 463, 310–322.

<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.01.034>

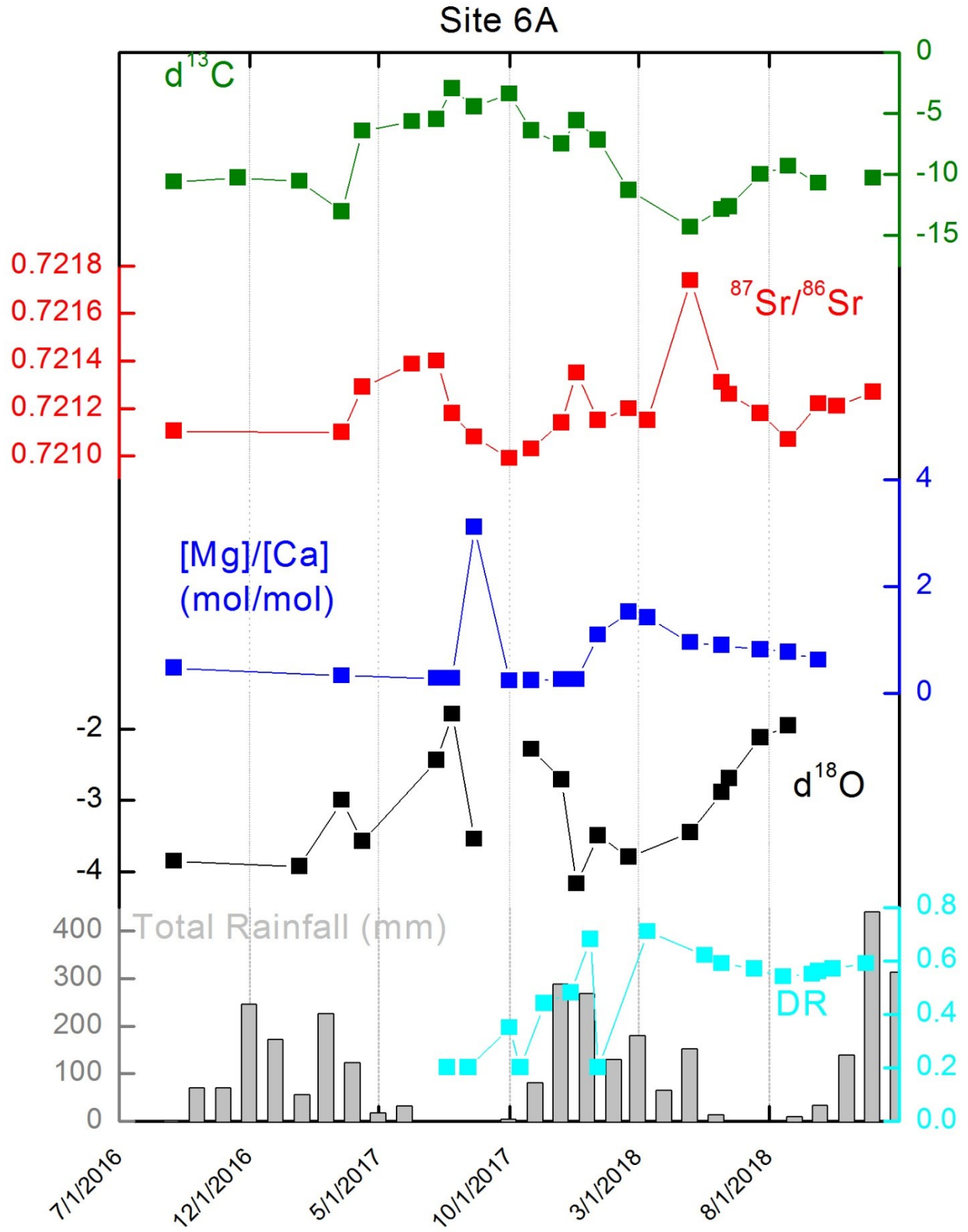
11.0 Apêndice

Water sites	4	6A	6B	7	9	10	Lake
Mean Drip-rate (drip/min)	0.26	0.47	2.39	0.83	0.22	0.72	
Min-Max	0-0.76	0.2-0.71	0.36-3.57	0-1.72	0-0.27	0.2-1.36	
Mean pH	8.31	8.11	8.15	8.38	8.15	8.06	7.53
Min-Max	8.02-8.58	7.45-8.45	7.67-8.78	8.12-8.58	7.72-8.72	7.35-8.55	7.26-7.84
Mean Electrical conductivity (µS/cm)	403.58	220.55	173.42	483.92	295.83	421.36	422.64
Min-Max	345-506	184-299	154-217	448-517	268-360	388-483	393-468
Mean δ¹⁸O‰	-4.09	-3.04	-4.34	-5.05	-4.46	-4.80	-5.77
Min-Max	-6.35 - -3.1	-4.2 - -1.79	-5.35 - -1.98	-5.83 - -4.6	-5.16 - -3.9	-5.69 --4.2	-6.66 - -5.3
Mean δD	-24.64	-13.72	-21.78	-29.26	-24.91	-27.80	-39.76
Min-Max	-38.76 - -16.49	-18.12 - -4.56	-25.89 - -6.12	-32.23 - -22.75	-26.05 - -23.65	-30.57 - -26.86	-40.56 - -38.57
Mean δ¹³C‰	-10.08	-8.15	-9.38	-11.32	-9.99	-10.70	-10.00
Min-Max	-14.68 - -6.39	-14.32 - -2.97	-14.42 - -4.93	-13.91 - -7.76	-13.82 - -6.59	-14.88 - -6.01	-12.87 - -4.33
Mean ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr	0.72454	0.72122	0.72131	0.71994	0.72373	0.72101	0.72553
Min-Max	0.72433 - 0.72483	0.72099 - 0.72174	0.71532 - 0.78131	0.71983 - 0.72009	0.72296 - 0.72546	0.71612 - 0.72684	0.72382 - 0.72656
Mean [Ca] ppm	18.12	28.94	18.40	29.04	29.11	16.25	44.03
Min-Max	12.53 - 29.03	20.08 - 41.89	12.58 - 23.2399	17.91 - 33.65	24.68 - 46.57	9.01 - 30.85	12.23 - 52.27
Mean [Mg] ppm	43.66	12.59	13.82	52.24	21.71	44.50	28.49
Min-Max	15.19 - 59.73	4.44 - 42.92	9.79 - 48.68	50.65 - 54.90	18.59 - 26.97	10.72 - 57.34	25.28 - 48.16
Mean [Sr] ppm	0.048	0.014	0.007	0.014	0.015	0.006	0.044
Min-Max	0.0208 - 0.1098	0.0099 - 0.0188	0.0048 - 0.0221	0.0074 - 0.0172	0.0113 - 0.0355	0.0029 - 0.0101	0.0397 - 0.0528

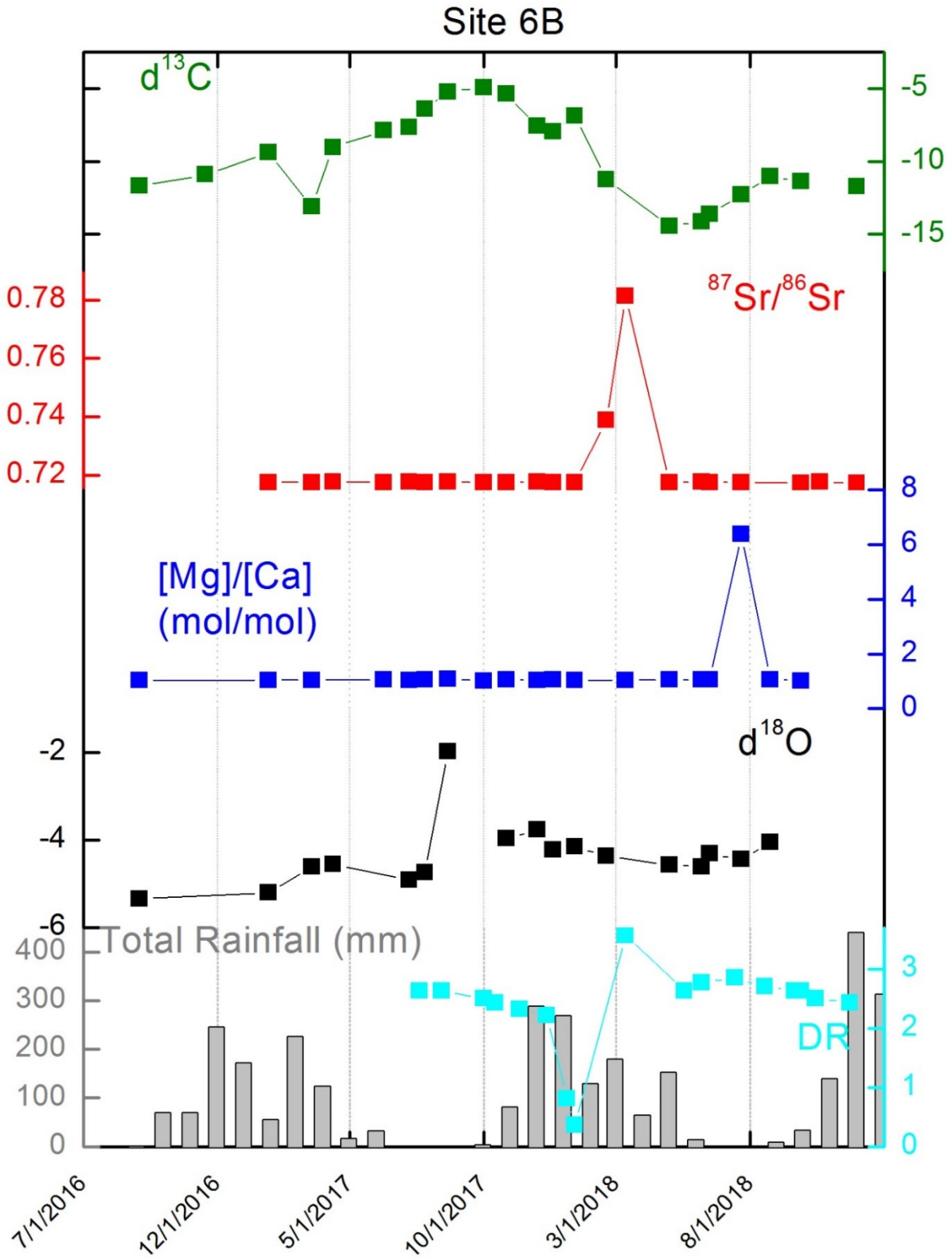
Apêndice 1: Tabela com valores mínimos, médios e máximos das análises dos pontos monitorados.



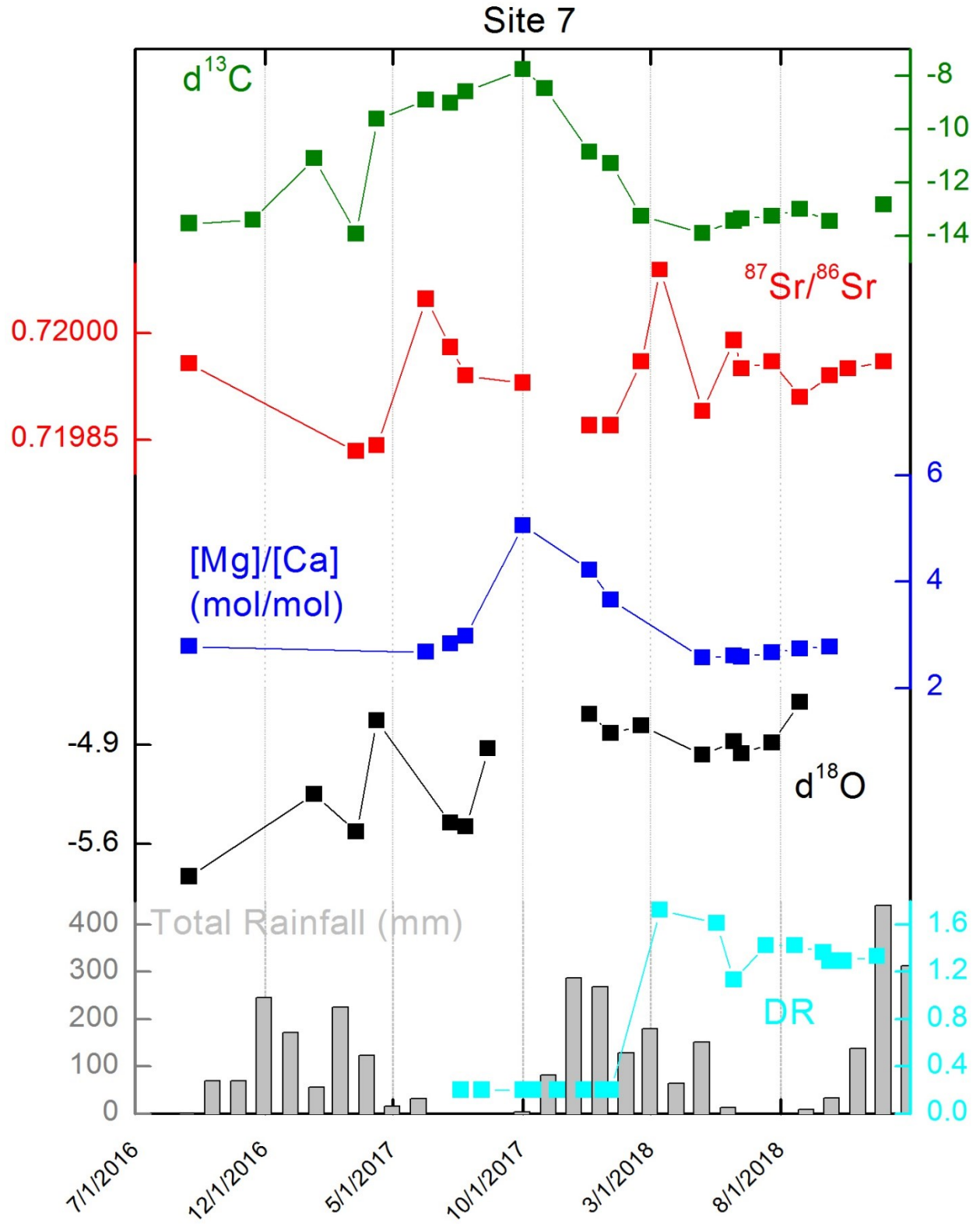
Apêndice 2: Comparação multiproxy do ponto de coleta 4.



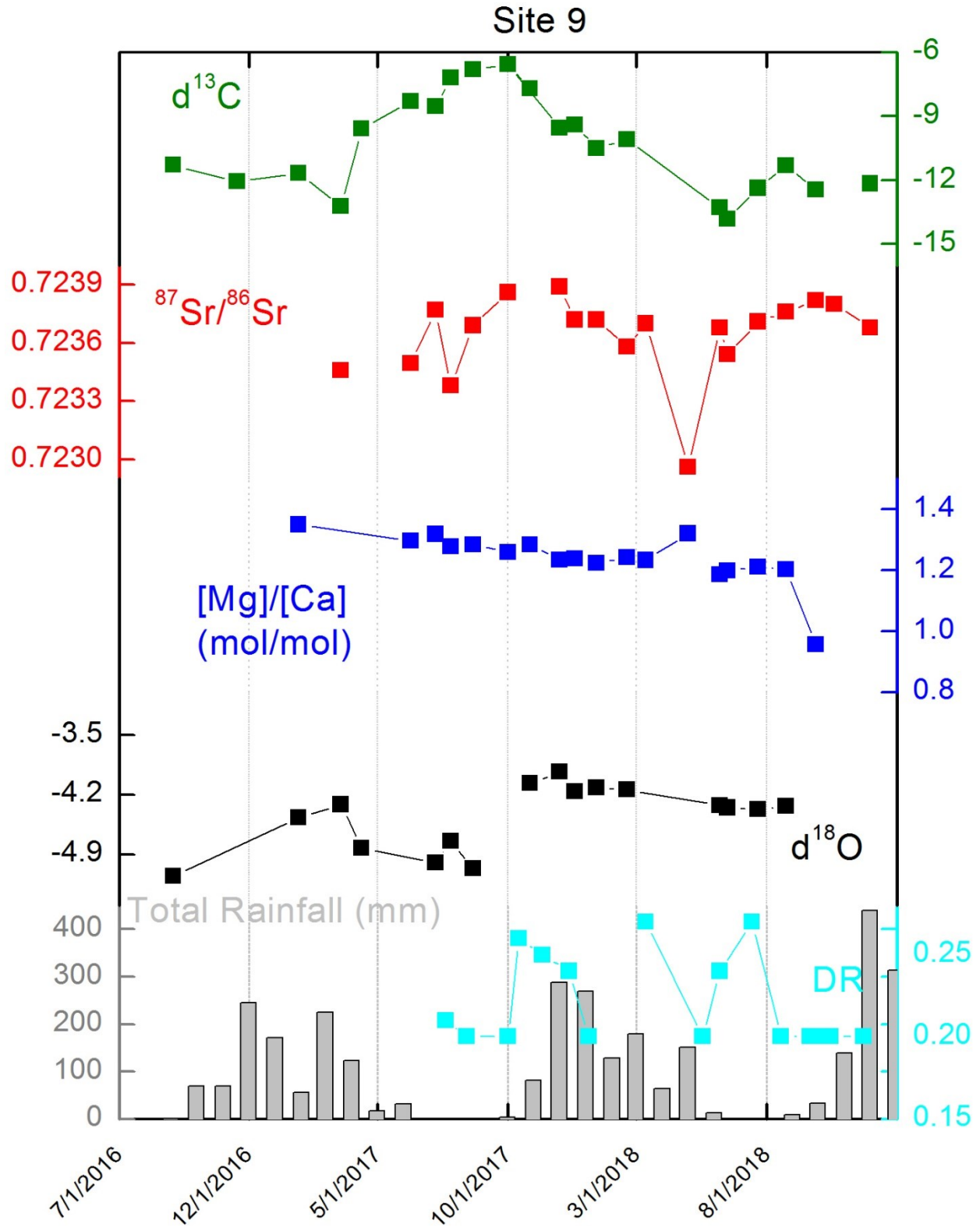
Apêndice 3: Comparação multiproxy do ponto de coleta 6A.



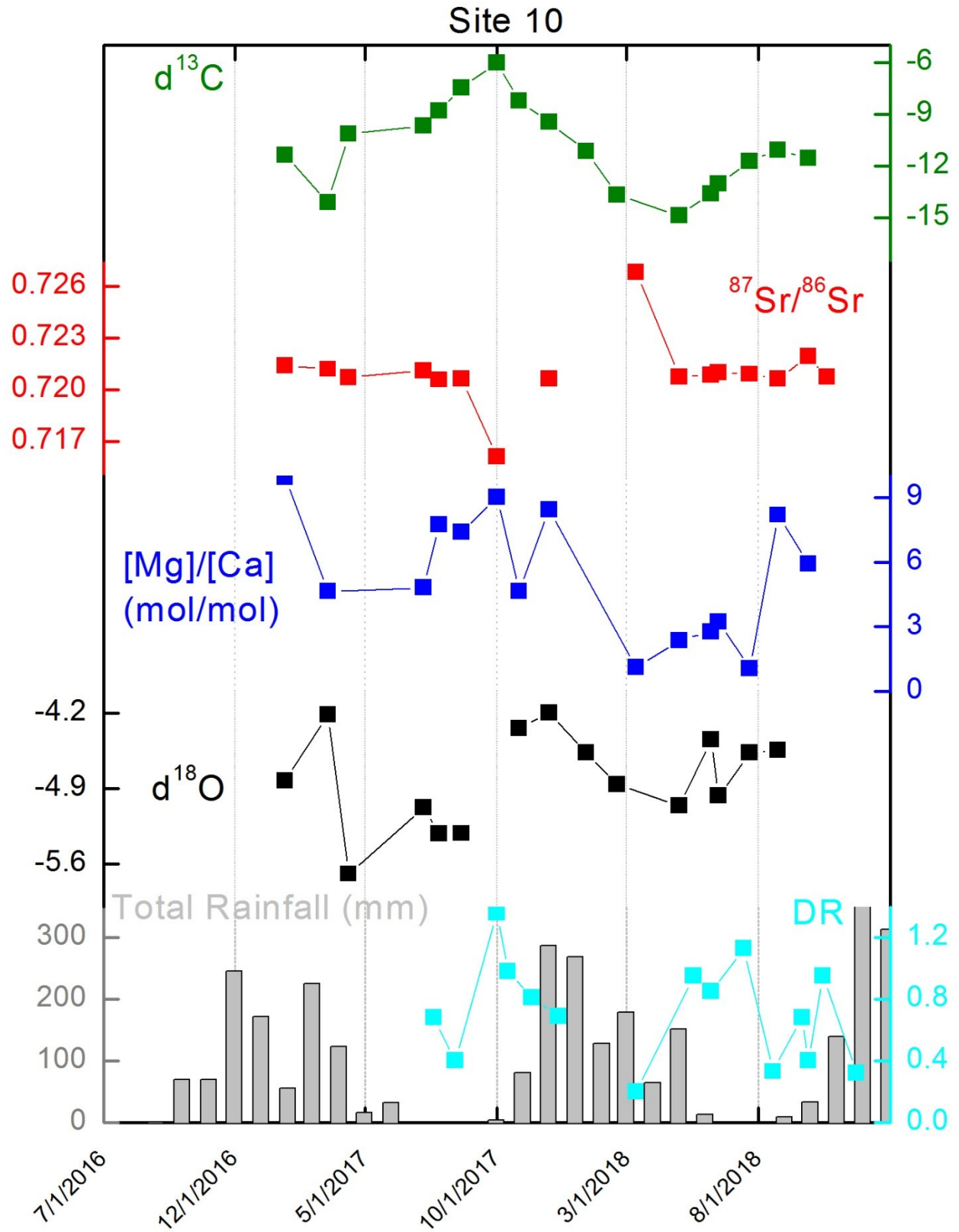
Apêndice 4: Comparação multiproxy do ponto de coleta 6B.



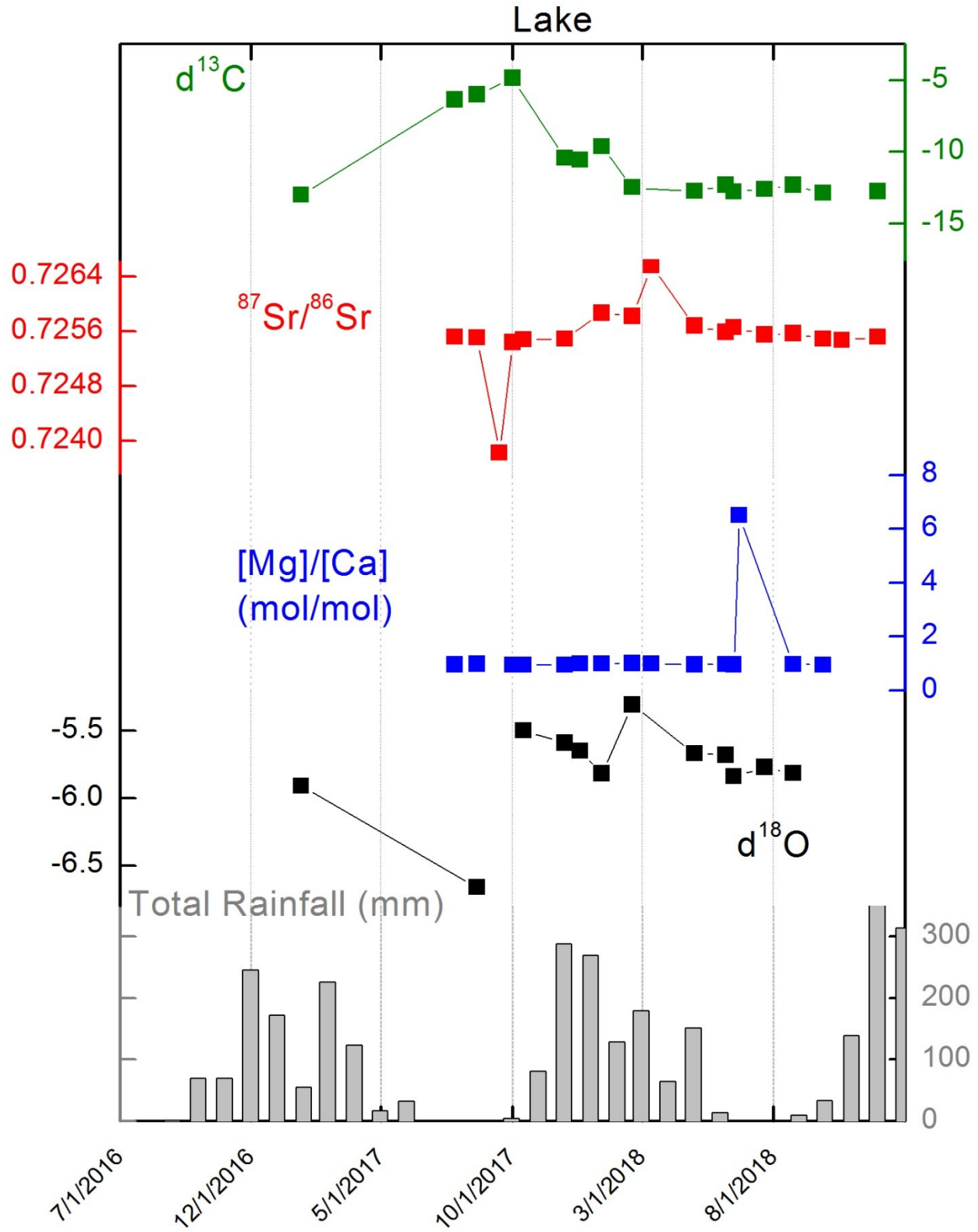
Apêndice 5: Comparação multiproxy do ponto de coleta 7.



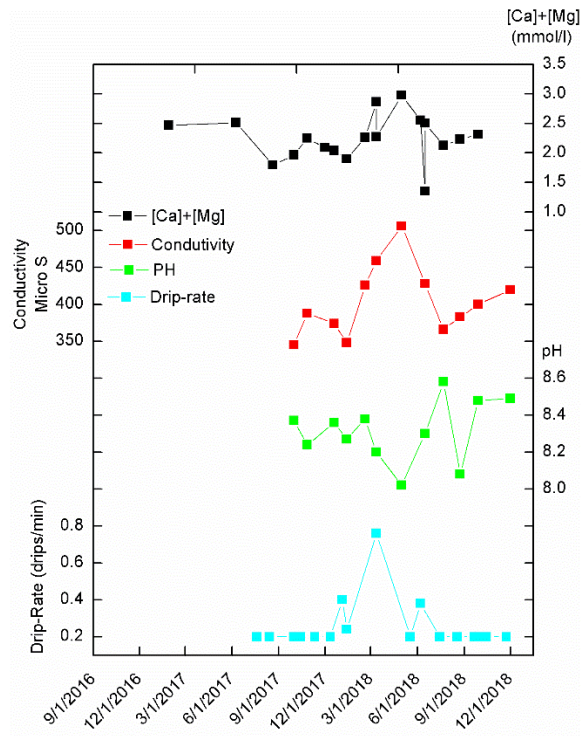
Apêndice 6: Comparação multiproxy do ponto de coleta 9.



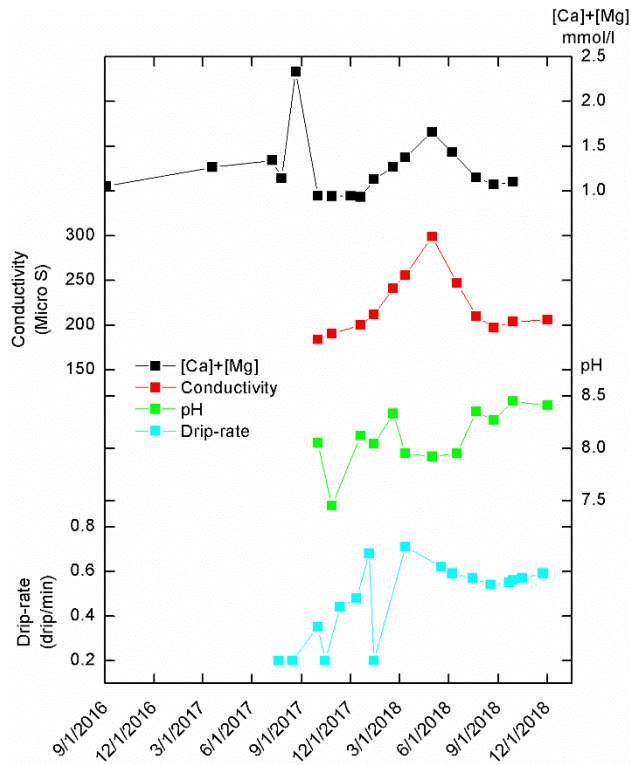
Apêndice 7: Comparação multiproxy do ponto de coleta 10.



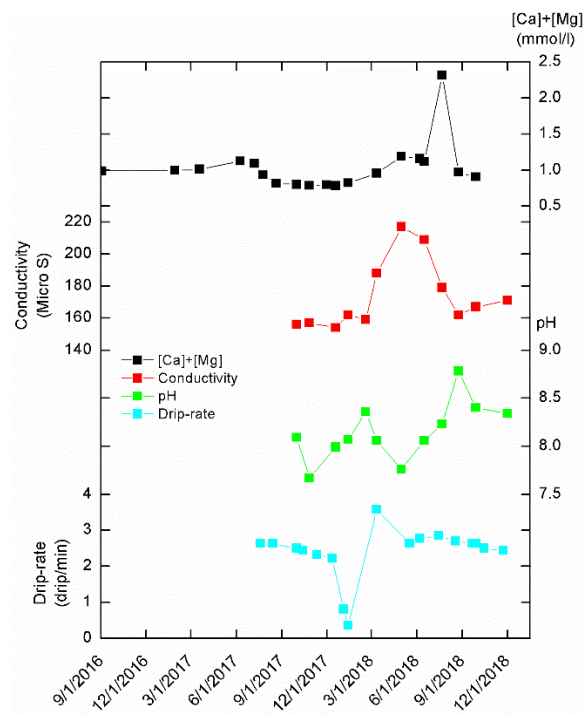
Apêndice 8: Comparação multiproxy do lago.



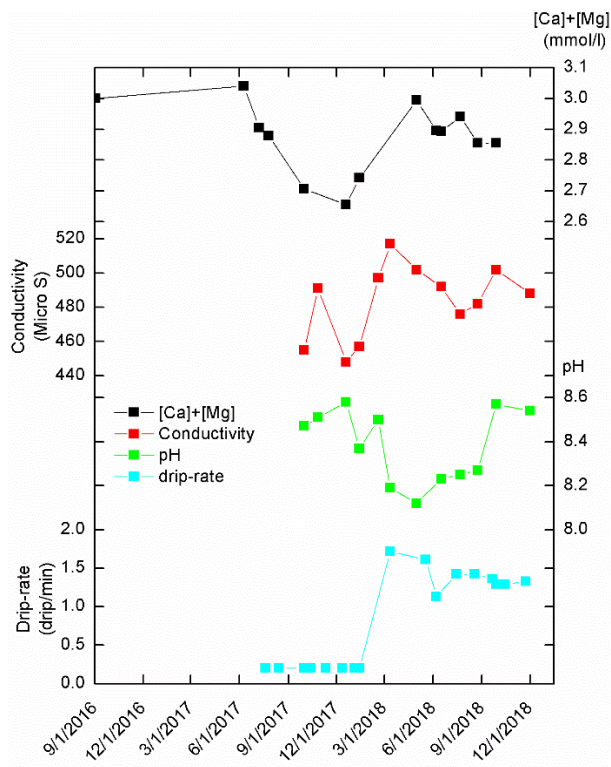
Apêndice 9: Taxa de gotejamento, pH, condutividade elétrica e [Ca+Mg] do ponto 4.



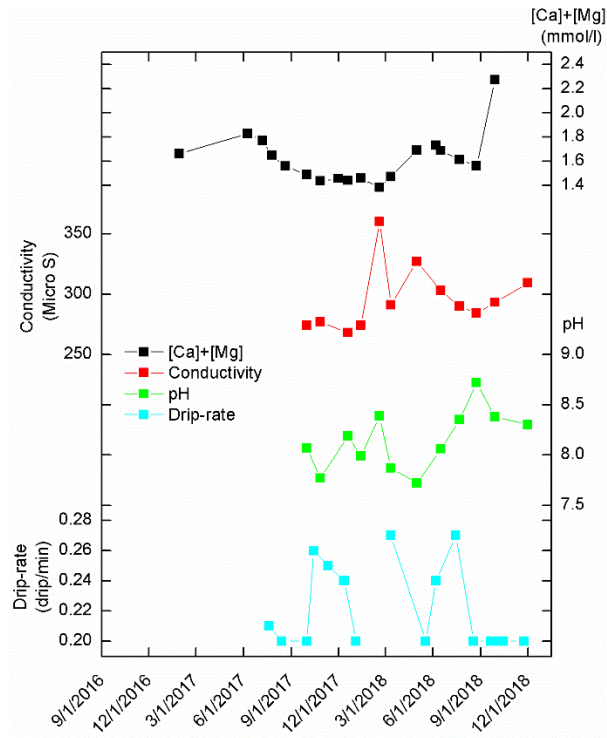
Apêndice 10: Taxa de gotejamento, pH, condutividade elétrica e [Ca+Mg] do ponto 6A.



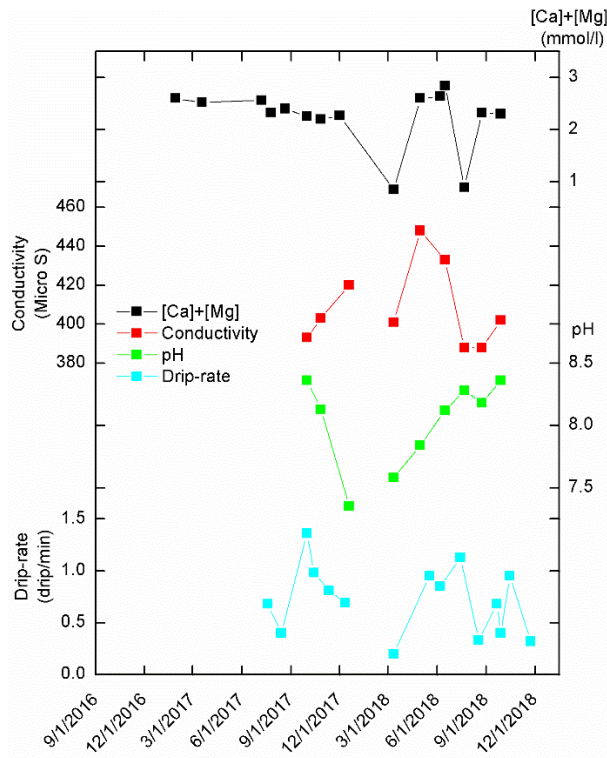
Apêndice 11: Taxa de gotejamento, pH, condutividade elétrica e [Ca+Mg] do ponto 6B.



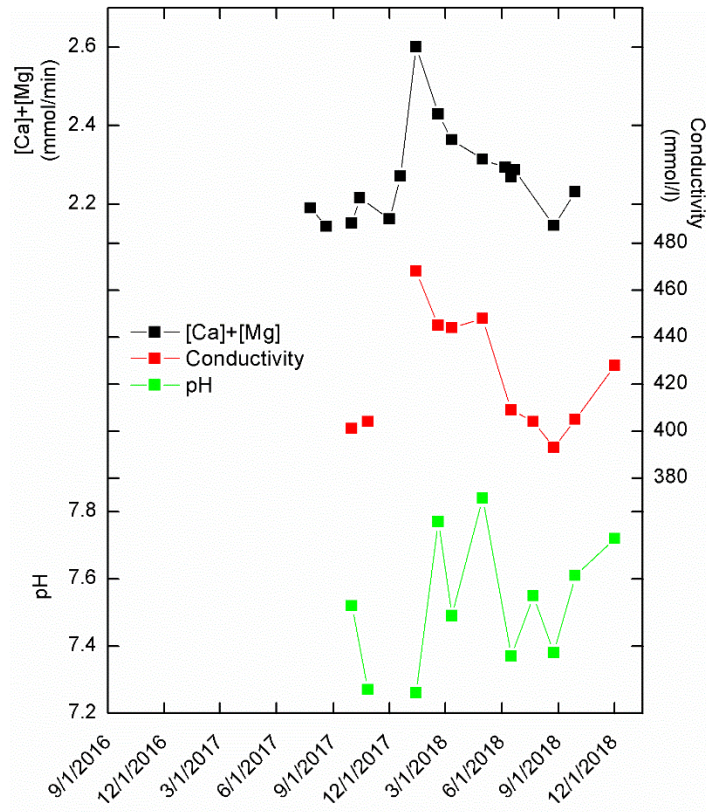
Apêndice 12: Taxa de gotejamento, pH, condutividade elétrica e [Ca+Mg] do ponto 7.



Apêndice 13: Taxa de gotejamento, pH, condutividade elétrica e [Ca+Mg] do ponto 9.



Apêndice 14: Taxa de gotejamento, pH, condutividade elétrica e [Ca+Mg] do ponto 10



Apêndice 15: pH, condutividade elétrica e [Ca+Mg] do lago