



REVISTA BRASILEIRA DEDICADA AO ESTUDO DE CAVERNAS E CARSTE

ISSN 0102-4701 (impresso) ISSN 2177-1227 (on-line) Volume 26 Número 1 Ano 2015



Gruta das Mãos (PA-329) - Rurópolis PA - Grupo Espeleológico Paraense - GEP (SBE G016) - vide artigo da página 5 à 18

#### Artigos Originais

Cavernas em arenito da Província Espeleológica Altamira-Itaituba: dados espeleogenéticos com base no exemplo da Gruta das Mãos (PA), Amazônia, Brasil

Roberto Vizeu Lima Pinheiro, Clóvis Wagner Maurity & Edithe Pereira

Caracterização dos espeleotemas de 2 cavernas em rochas ferríferas na Unidade Geomorfológica Quadrilátero Oeste, Congonhas (MG)

Juliana Barbosa Timo, Antônio Wilson Romano & Mariana Barbosa Timo

**Inocente cave in Brazil: X-rays diffraction and spectroscopy of minerals identification** Angelo Spoladore, João Paulo Trevisan Baú, Antonio Carlos Saraiva da Costa, Dimas Augusto Morozin Zaia & Cristine Elizabeth Alvarenga Carneiro

# Sociedade Brasileira de Espeleologia

www.cavernas.org.br/espeleo-tema.asp

SBE – Campinas, SP | *Espeleo-Tema*. v.26, n.1. 2015.

# EXPEDIENTE



Sociedade Brasileira de Espeleologia (Brazilian Speleological Society)

**Endereço** (*Address*) Caixa Postal 7031 – Parque Taquaral CEP: 13076-970 – Campinas SP – Brasil Contatos (Contacts) +55 (19) 3296-5421 espeleo-tema@cavernas.org.br

Gestão 2013-2015 (Management Board 2015-2017)

Diretoria (Direction)

Presidente: Marcelo Augusto Rasteiro
Vice-presidente: Pavel Carrijo Rodrigues
Tesoureiro: Luciano Emerich Faria
1º Secretário: Teresa Maria da Franca Moniz de Aragão
2º Secretário: Érica Nunes

### Conselho Fiscal (Supervisory Board)

Heitor de Brito Cintra Eduardo Gomes de Assis Delci Kimie Ishida Jose Antonio Basso Scaleante – suplente (*alternate*) José Eduardo Teixeira de Alarcão – suplente (*alternate*)

# ESPELEO-TEMA

# **ESPELEO-TEMA**

#### Editoras-Chefes (Chief Editor)

Dra. Maria Elina Bichuette Universidade Federal de São Carlos – UFSCAR

Dr. Paulo Cesar Boggiani Universidade de São Paulo – USP

#### Editor Assistente (Assistant Editor)

Esp. Marcelo Augusto Rasteiro Sociedade Brasileira de Espeleologia – SBE

# Conselho Editorial (Editorial Board)

Dr. William Sallun Filho Instituto Geológico do Estado de São Paulo – IG/SMA-SP

Dr. Luiz Eduardo Panisset Travassos Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais – PUC/Minas

#### Editores Associados (Associate Editors)

#### Antropologia

MSc. Elvis Pereira Barbosa (UESC)

Arqueologia Dr. Walter Fagundes Morales (UESC)

**Carste em Litologias Não-Carbonáticas** Dr. Rubens Hardt (UNESP)

**Climatologia** Dr. Emerson Galvani (USP)

**Ecologia** Dr. Rodrigo Lopes Ferreira (UFLA)

Educação Ambiental Dr. Luiz Afonso Vaz de Figueiredo (CUFSA)

**Espaço e Território** Dr. Eduardo Pazera Júnior (GEP)

**Espeleobiologia** Dra. Maria Elina Bichuette (UFSCAR)

**Espeleogeologia** Dr. William Sallun Filho (IG/SMA-SP)

**Geodiversidade e Geoconservação** Dr. Paulo César Boggiani (USP)

**Geomorfologia** Dr. William Sallun Filho (IG/SMA-SP)

#### Hidrogeologia

Dr. Murilo Andrade Valle (CUFSA)

**Geoprocessamento e SIGs** Dr. Carlos Henrique Grohmann (USP)

História da Espeleologia Dr. Luiz Eduardo Panisset Travassos (PUC-MG)

Legislação Ambiental Dr. Marcos Paulo de Souza Miranda (MPE-MG)

Manejo Ambiental Dr. Heros Augusto Santos Lobo (UFSCAR)

Mapeamento e Prospecção de Cavernas Fábio Kok Geribello (UPE)

**Micologia** Dr. Eduardo Bagagli (UNESP)

Mineração Dr. Hélio Shimada (IG/SMA-SP)

Patogenias e Vetores Dra. Eunice Bianchi Galatti (FSP/USP)

**Percepção e Interpretação Ambiental** Dr. Jadson Rebelo Porto (UNIFAP)

Religião e Religiosidade Dr. Luiz Eduardo Panisset Travassos (PUC-MG)

#### Quadro de Revisores (Board of Reviewers)

Dr. Abel Perez Gonzalez (MACN) Dr. Antonio Liccardo (UEPG) Bruna Medeiros Cordeiro (UFMS) Dr. Cláudio M. Teixeira-Silva (UFOP) MSc. Diego Monteiro von Schimonsky (UFSCAR) Dra. Eleonora Trajano (USP) Dra. Emília Mariko Kashimoto (UFMS) Ericson C. Igual (GPME) Ezio Rubiolli (GBPE) Dr. Fernando Morais (UFT) Dr. Francisco Buchmann (UNESP) MSc. Gabriela Slavec (UPE) Dr. Gilson Burigo Guimarães (UEPG) Dr. Gilson Rodolfo Martins (UFMS) Dr. Gustavo Armani (IG/SMA-SP) MSc. Jonas Eduardo Gallão (UFSCAR) MSc. Lívia Medeiros Cordeiro (IBUSP)

Dr. Luis Anelli (USP) Dr. Luis Enrique Sánchez (USP) Dr. Luiz Eduardo Panisset Travassos (PUC-MG) Dr. Marcelo Adorna Fernandes (UFSCAR) Dr. Marcio Perez Bolfarini (UFSCAR) Dr. Marco Antônio Batalha (UFSCAR) Dr. Marconi Souza Silva (UFLA) Dra. Maria Elina Bichuette (UFSCAR) Dr. Mário Sérgio de Melo (UEPG) MSc. Maurício de A. Marinho (Instituto EcoFuturo) MSc. Mylène Luíza Cunha Berbert-Born (CPRM) Dr. Paulo Milton Barbosa Landim (UNESP) Dr. Ricardo Fraga Pereira (UFBA/Terraquatro) Sandro Secutti (IBUSP) Dr. Valter Gama de Avelar (UNIFAP) Dr. Walter Fagundes Morales (UESC) Dr. William Sallun Filho (IG/SMA-SP)

Apoio à Tradução (Translation support) - Dra. Linda Gentry El-Dash (UNICAMP)

# SUMÁRIO (CONTENTS)

Editorial	4
ARTIGOS ORIGINAIS	
Cavernas em arenito da Província Espeleológica Altamira-Itaituba: dados espeleogenéticos com base no exemplo da Gruta das Mãos (PA), Amazônia, Brasil	
Sandstone caves of the Altamira-Itaituba Speleological Province: speleogenetic data based on the Gruta das Mãos (PA) studies Amazon Brazil	
Roberto Vizeu Lima Pinheiro, Clóvis Wagner Maurity & Edithe Pereira	05
Caracterização dos espeleotemas de 2 cavernas em rochas ferríferas na Unidade Geomorfológica Quadrilátero Oeste, Congonhas (MG)	
The speleothems characterization of 2 iron caves in the Geomorphologial Unit Quadrilátero Oeste, Congonhas (MG)	
Juliana Barbosa Timo, Antônio Wilson Romano & Mariana Barbosa Timo	19
Inocente cave in Brazil: X-rays diffraction and spectroscopy of minerals identification	
Caverna do Inocente, Brasil: identificação de minerais por difração de raio-x e espectroscopia	
Angelo Spoladore, João Paulo Trevisan Baú, Antonio Carlos Saraiva da Costa,	
Dimas Augusto Morozin Zaia & Cristine Elizabeth Alvarenga Carneiro	39

# EDITORIAL

É com satisfação que trazemos três trabalhos de temas relacionados ao meio físico de cavernas do território brasileiro ao conhecimento da sociedade. Um primeiro artigo apresentando dados espelogenéticos de uma caverna localizada na Província de Altamira-Itaituba, no estado do Pará. Esta região é extremamente importante do ponto de vista espeleológico e há, até o momento poucos dados publicados a respeito dela; um segundo artigo traz dados relevantes sobre espeleotemas em formações ferríferas para a região do Quadrilátero Ferrífero, um assunto pouquíssimo explorado em publicações em geral e, um terceiro artigo discutindo a identificação de minerais utilizando como exemplo uma caverna do estado do Paraná.

Agradecemos à colaboração dos autores e revisores e aproveitamos, novamente, para incentivar nossos colegas espeleólogos a trazerem suas experiências, documentações e pesquisas originais para divulgação, difusão e fortalecimento da espeleologia nacional. A divulgação de atividades realizadas pelos grupos e pesquisadores brasileiros é fundamental, pois suscita discussões sobre os diversos caminhos da espeleologia nacional, tais como documentação, legislação, criação de unidades de conservação e as dificuldades em demarcação até implementação de planos de manejo, além de proposição de novas metodologias e impactos gerados pelas diversas atividades econômicas. Sob este cenário, é essencial que mais informações sobre os sistemas subterrâneos e suas cavernas sejam disponibilizadas de forma original e com qualidade, e que a publicação dos dados seja sempre incentivada.

Boa leitura! Maria Elina Bichuette Paulo Cesar Boggiani Editores-Chefes



A revista *Espeleo-Tema* é uma publicação da Sociedade Brasileira de Espeleologia (SBE). Para submissão de artigos ou consulta aos já publicados visite:

www.cavernas.org.br/espeleo-tema.asp

# CAVERNAS EM ARENITO DA PROVÍNCIA ESPELEOLÓGICA ALTAMIRA-ITAITUBA: DADOS ESPELEOGENÉTICOS COM BASE NO EXEMPLO DA GRUTA DAS MÃOS (PA), AMAZÔNIA, BRASIL

# SANDSTONE CAVES OF THE ALTAMIRA-ITAITUBA SPELEOLOGICAL PROVINCE: SPELEOGENETIC DATA BASED ON THE GRUTA DAS MÃOS (PA) STUDIES, AMAZON, BRAZIL

# Roberto Vizeu Lima Pinheiro (1), Clóvis Wagner Maurity (2) & Edithe Pereira (3)

- (1) Geólogo, Professor Associado da Universidade Federal do Pará UFPA; membro fundador do GEP-Grupo Espeleológico Paraense, Belém PA.
- (2) Geólogo, Pesquisador do Instituto de Pesquisa Vale; membro fundador do GEP-Grupo Espeleológico Paraense, Belém PA.
- (3) (3) Arqueóloga, Pesquisadora Titular do Museu Paraense Emílio Goeldi; bolsista de produtividade do CNPq, Belém PA.

Contatos: vizeu@ufpa.br; clovis.maurity@gmail.com; edithepereira@museu-goeldi.br.

### Resumo

A Amazônia se destaca pela predominância de cavernas em rochas não carbonáticas, notadamente em arenito, rochas ferríferas e seus derivados intempéricos. Poucas cavernas em calcários têm sido descobertas. Esse fato tem relação com o arcabouço geológico regional, com rochas carbonáticas escassas e rochas sedimentares clásticas e rochas intempéricas com expressivo volume. Este trabalho apresenta informações sobre a Gruta das Mãos, desenvolvida em arenitos devonianos da borda sul da Bacia do Amazonas, na Província Espeleológica Altamira Itaituba. O relevo é marcado por platôs, no domínio de planaltos da região sul do vale do Rio Amazonas. A Gruta das Mãos, em Rurópolis (PA), tem 942m de galerias alinhadas em 3400Az, sob controle tectônico. A drenagem criptorréica juvenil provoca forte erosão atual. A presença da caverna está relacionada à interação de fatores geológicos e geomorfológicos, hidrodinâmicos e climáticos, como: (1) fraturamento da rocha; (2) variações isostáticas do relevo; (3) oscilações do nível freático; (3) corrosão das rochas por águas meteóricas (*arenitização*); (4) erosão por fluxo em fraturas (*piping*); e (5) erosão tardia em condições vadosas. A caverna está em processo ativo de desenvolvimento, alcançando o regime vadoso, exercendo forte influência sobre o meio abiótico e biótico, e na conservação de registros arqueológicos.

Palavras-Chave: Pseudocarste; Caverna em Arenito; Amazônia.

# Abstract

The caves in the Amazon region are mainly developed in non-carbonate rocks, particularly in sandstone and quartzites, volcanic and banded iron rocks and their weathered products. Few caves have been discovered in limestones. This has to do with the regional geological framework, with minor volumes of limestones, and foremost sandstones and weathered rocks in higher volume. This paper presents information regarding the Caverna das Mãos hosted in Devonian sandstones of the southern edge of the Amazon Basin in the Altamira Itaituba Speleological Province. The landscape is marked by plateaus in the southern highlands of the Amazon River valley. The Caverna das Mãos, in the Rurópolis (PA) district, has 942m of galleries following a main tectonic fracture system striking about 3400Az. The cave is drained by a juvenile fluvial flow responsible for relatively strong wall rock erosion. The presence of the cave is related to the mutual interaction of geological, geomorphological, hydrodynamic and climatic regional factors such as: (1) rock fracturing; (2) tectonic vertical changes of relief level; (3) water table fluctuations; (3) weathering of rocks by meteoric waters (arenitization); (4) erosion by high-pressure hydraulic flow along fractures (piping); and (5) late erosion under vadose conditions. The cave is stated to be under active development process, ingoing vadose regime, that cause strong influences on both the abiotic and biotic environment, and make difficult the conservation of archaeological records.

Key-Words: pseudokarst; sandstone cave; Amazon.



# 1. INTRODUÇÃO

Vários estudos espeleológicos têm sido realizados na Amazônia desde a década de 80 conduzindo a descoberta de mais de 200 cavernas, notadamente no estado do Pará (GEP,1983; PINHEIRO e SILVEIRA, 1984; SILVEIRA *et al.*, 1984; PINHEIRO *et al.*, 1985; MOREIRA *et al.*, 1986; PINHEIRO *et al.*, 1985; MOREIRA *et al.*, 1988; TRAJANO e MOREIRA,1991; MAURITY *et al.*, 1995; PINHEIRO *et al.*,1998; PINHEIRO *et al.*, 1999; PINHEIRO *et al.*, 2001; CRESCÊNCIO *et al.*, 2011; MAURITY *et al.*, 2011; PINHEIRO *et al.*, 2007; BRAGA e COSTA, 2014; CABRAL *et al.*, 2014).

No contexto espeleológico esta região chama atenção pela presença de um número considerável de cavernas em rochas não carbonáticas, destacando-se aquelas em arenito e rochas ferríferas e, principalmente, seus derivados de alteração intempérica. Poucas cavernas rochas em carbonáticas têm sido descobertas, dentre elas, sobressaindo-se, a Gruta do Paraíso, localizada no município de Rurópolis, estado do Pará (p.ex. PINHEIRO et al., 1998).

A predominância de cavernas em rochas não carbonáticas na Amazônia, em detrimento daquelas carbonáticas, é reflexo do arcabouço geológico regional. Mais de 60% do território amazônico é coberto por rochas metamórficas arqueanas e proterozóicas de alto grau e rochas graníticas do Escudo Brasil Central e Escudo das Guianas, incluindo rochas metavulcânicas e metassedimentares dos terrenos *greenstone belts* (CPRM, 2014). Completa o quadro proterozóico as rochas metamórficas de baixo-médio grau presentes nas faixas móveis, com a Faixa Araguaia, na borda leste do Escudo Brasil Central. O restante corresponde à exposição de rochas sedimentares paleozóicas da Bacia Sedimentar do Amazonas-Solimões e das bacias costeiras mesozóicas, na região litorânea (CPRM, 2014).

Na área dos escudos arqueanos e proterozóicos as cavernas estão presentes em rochas ferríferas e em rochas vulcânicas alteradas por intemperismo, onde se inserem as províncias espeleológicas da Serra dos Carajás e Serra do Piriá (Figura 01). Nas faixas móveis proterozóicas (Faixa Araguaia), ocorrem as cavernas em quartzitos da Serra dos Martírios, na Província Espeleológica Serra dos Martírios-Andorinhas (Figura 01). Nos domínios da bacia sedimentar paleozóica do Amazonas-Solimões ocorrem cavernas em arenitos e raras cavernas em calcário (Província Espeleológica Monte Alegre, na borda norte da bacia; Província Espeleológica Altamira Itaituba, na borda sul) -Figura 01.



Figura 01- Mapa do estado do Pará com a localização das cinco províncias espeleológicas conhecidas, com destaque para a Província Espeleológica Altamira Itaituba, na região entre os rios Tapajós e Xingu.

Há, portanto na região, expressiva predominância de exposições de sequências espessas de rochas sedimentares clásticas. As rochas carbonáticas se restringem aquelas da Formação Itaituba (Carbonífero), na Bacia do Amazonas, com exposições restritas em faixas estreitas е descontínuas, lenticulares, com espessuras relativamente delgadas, nas bordas norte e sul da bacia (CPRM, 2014). Essas condições particulares, em conjunto, limitam em grande parte a instalação e evolução de sistemas cársticos expressivos, e, portanto a existência de cavernas em carbonatos.

Em clima equatorial amazônico quente e úmido, com altos índices pluviométricos sazonais, e densa cobertura florestal, a rochas estão sujeitas a importantes processos intempéricos que resultam na formação de espessos perfis de solos. O intemperismo equatorial amazônico, iniciado no Terciário Inferior, com pico máximo relacionado ao Plioceno (KOTSCHOUBEY e TRUCKENBRODT, 1981), invariavelmente atinge todas as rochas expostas. Essa alteração é responsável pela presença de perfis de solos com espessuras entre 30-40m, sendo comum alcançar bem mais de 100m.

A história plio-pleistocênica de formação do relevo e da paisagem amazônica, condicionada principalmente a movimentos isostáticos regionais discretos, é responsável pela presença de amplas superfícies de aplainamento com o lencol freático relativamente raso e volumoso. É comum a presença de crostas lateríticas-bauxíticas recobrindo os topos dos platôs e serras, por vezes desprovidas de pedocobertura (desnudadas), propicias em conter coberturas lateríticas endurecidas que se mostram resistentes aos processos de dissecação do relevo, favorecendo 0 desenvolvimento de feições pseudocársticas em muitos casos.

Estas particularidades geológicas e geomorfológicas da Amazônia interferem nos mecanismos de formação de cavernas, onde a ação geoquímica de águas superficiais sobre rochas fortemente intemperizadas toma papel de destaque e criam modelos cársticos - pseudocársticos especiais.

A presença expressiva de cavernas em arenitos (Província Espeleológica Altamira-Itaituba; Província Espeleológica Monte Alegre; Figura 01); em perfis de solos lateríticos e bauxíticas (Província Espeleológica da Serra do Piriá); e em formações ferríferas arqueanas (Província Espeleológica Serra dos Carajás), têm relação direta com estas condições geológicas, em conjunto.

Este trabalho apresenta informações espeleológicas inéditas sobre a Gruta das Mãos, como exemplo de caverna desenvolvida em arenitos devonianos da borda sul da Bacia do Amazonas, no estado do Pará, na Província Espeleológica Altamira Itaituba (Figura 01). Os resultados alcançados permitem se identificar semelhanças e diferenças entre cavernas desta província com cavernas em arenito da Venezuela e da África do Sul (URBANI, 1977; MARTINI, 1982; MARTINI, 1984; URBANI, 1986) e do Brasil (p.ex.: MARTINS, 1985; KARMMAN, 1986; HARDT et al., 2009; MORAIS e ROCHA, 2011).

A escolha desta caverna, no contexto da Província Espeleológica Altamira-Itaituba, se dá por sua posição central na área da província, seu desenvolvimento expressivo no contexto, e por sua similaridade com a maioria das cavernas em arenito presente no cenário espeleológico amazônico. A caverna chama atenção ainda por sua importância arqueológica, com pinturas e gravuras rupestres presentes em suas entradas e, de forma incomum, em galerias na zona fótica (PEREIRA, 2011, PEREIRA e SILVA, 2014).

# 2. CONTEXTO GEOESPELEOLÓGICO - A PROVÍNCIA ESPELEOLÓGICA ALTAMIRA -ITAITUBA

Esta região espeleológica se caracteriza por desenvolver diversas feições pseudocársticas, incluindo cavernas, abrigos e dolinas em arenito associadas principalmente às formações Maecuru e Curuá (Devoniano; SCHOBBENHAUS et al., 1984) e, raramente, em calcário da Formação Itaituba (Carbonífero). São conhecidas neste cenário 56 cavernas em arenito, 01 caverna em folhelho e 01 caverna em calcário.

Estas feições estão dispostas em faixas subparalelas à direção geral ENE-WSW, nos domínios geológicos da borda sul da Bacia Sedimentar do Amazonas (Figura 02).

A área de ocorrência de cavernas da chamada Província Espeleológica Altamira-Itaituba compreende a borda sul da bacia sedimentar do Amazonas, entre os rios Xingu e Tapajós (Figura 01). Essa província ocupa a porção sul do Planalto Rebaixado do Amazonas, próximo de seu limite com os domínios da Depressão Periférica do Sul do Pará, de acordo com a com a definição do Projeto RADAM (RADAMBRASIL, 1975 e 1981).



# LEGENDA





A Província Espeleológica Arenítica Altamira Itaituba, em maior detalhe, está relacionada à *Superfície Montanhosa do Paleozóico* (RADAMBRASIL, 1975). O relevo neste domínio tem amplitude marcada por intervalos de cotas entre 50m e 100-180m, com os vales encaixados em baixas altitudes e as colinas e topos de platôs em cotas em torno de 120m, com morros aplainados predominantes e, eventualmente, com cristas suaves e recobertos por capa laterítica (Figura 03).

Em escala regional, o relevo neste domínio é marcado por processos de degradação com a presença de extensos platôs alongados com direção geral ENE-WNW, compondo o domínio de planaltos da região sul do vale do Rio Amazonas. Esses platôs seguem aproximadamente a direção dos afloramentos das camadas de rochas sedimentares que definem a geologia da região, e são, por vezes, substituídos por colinas e morros com cristas bem definidas, com vales encaixados (Figura 03).



**Figura 03**- Bloco diagrama esquemático representando a disposição das camadas no contexto da área de ocorrência da Gruta das Mãos, na borda sul da Bacia do Amazonas, e as principais formas de relevo presentes. A figura ilustra a relação entre as camadas, a caverna e a zona de maior recarga hídrica condicionada ao limite entre as rochas sedimentares paleozoicas e as rochas cristalinas do embasamento pre-cambriano. Veja texto para mais detalhes.

Têm como característica, o desenvolvimento de várias frentes de *cuestas* descontínuas, eventualmente escalonadas e ravinadas, com *fronts* voltados para sul, e estendendo-se para norte onde se encontram menos conservadas, abaixo do nível de pediplanação, no reverso das *cuestas* (Figura 03).

Neste contexto as cavernas estão colocadas nos *fronts* de *cuestas* ou em vales encaixados nas incisões dos platôs, quase sempre na base das escarpas, em cotas próximas a 100-150m, logo acima dos leques de colúvios (depósitos de talus) que recobre parcialmente a base dos *fronts* (Figura 03).

A idade provável de início do processo de denudação do relevo tem sido associada ao Terciário, incluindo reativações neotectônicos (COSTA *et al.*, 1996), com retrabalhamentos posteriores ligados à evolução morfoclimática do Quaternário (AB'SABER, 1977), idade a qual deve estar relacionada à maior parte da história de formação destas cavidades.

é A drenagem, em escala ampla, predominantemente dendrítica com alguns tributários que se originam no interior das cavernas e em nascentes dispostas ao longo dos vales. Tal condição mostra que a evolução do relevo, marcado pelas escarpas e paredões dos fronts dos vales, está parcialmente associada à implantação e desenvolvimento das próprias cavidades.

Os topos das serras, limitadas pelas linhas de quebra de relevo desenhadas pelas escarpas retas abruptas, se mostram geralmente planos ou levemente ondulados, quase sempre capeados por um horizonte ferruginoso. Este horizonte, com espessuras métricas, se originou por lateritização de idade terciária (Eoceno; KOTSCHOUBEY e TRUCKENBRODT, 1981) e recobre praticamente todas as faixas de rochas sedimentares da borda sul da Bacia do Amazonas. O capeamento ferruginoso torna os platôs resistentes ao desgaste físico-erosivo (erosão diferencial), aprofundando os vales e ressaltando encostas íngremes nos *fronts* das *cuestas*. As cavernas são encontradas com maior frequência na base dessas escarpas.

### 3. GRUTA DAS MÃOS - ASPECTOS GEOLÓGICOS, MORFOLÓGICOS E ESPELEOMÉTRICOS

A caverna está situada no município de Rurópolis, região centro-oeste de estado do Pará, norte do Brasil, no contexto da Província Espeleológica Arenítica Altamira Itaituba (Figuras 01 e 02).

A entrada principal da caverna tem coordenadas UTM 714023E e 9540228N, em cota altimétrica em torno de 154m acima do nível do mar (Figura 04). Duas outras entradas se posicionam a SW da principal, na continuação da escarpa de relevo. O topo do terreno, acima da entrada, está em cota em torno de 165m. Chama atenção o fato da entrada se encontrar em uma ampla depressão alongada, com mais de 400m de largura, no platô, que está sendo rapidamente ampliada por erosão recente (Figuras 04 e 05).

A caverna está encaixada em arenitos devonianos da Formação Maecuru, Membro Lontra (OLIVEIRA, 1940; *in* SCHOBBENHAUS *et.al.*, 1984). Os arenitos observados na caverna têm coloração creme-esbranquiçada e variam de finos a grossos, predominando os finos a médios. São em geral arenitos com grãos sub-arredondados, com seleção má a regular, friáveis, geralmente com

### ESPELEO-TEMA

diminuição da granulometria para o topo, localizadamente cimentados, e muitas vezes cauliníticos. Estratificações cruzadas acanaladas de pequeno porte são abundantes nestas rochas. Intercalam-se a níveis siltosos e argilo-siltosos compactos, com coloração variando de creme a castanho claro, com estratificação plano-paralela, estruturas de sobrecarga e leves deformações.

Conjuntos de fraturas com direções NNW-SSE e E-W são predominantes nestas rochas e controlam fortemente a presença das galerias. Esses mesmos conjuntos podem ser vistos em sensores remotos, marcados por expressivos lineamentos de drenagens e relevo (Figura 02).

A caverna apresenta 942m de desenvolvimento linear, com galerias relativamente estreitas e longas, alinhadas preferencialmente na direção de 340° e secundariamente 230° de azimute (Figura 05).

A entrada principal, como já foi mencionado, está localizada na base de uma escarpa semicircular, escavada em arco, com concavidade voltada para NW. A descida para a entrada é marcada por uma rampa com decline de cerca de 40° a 45°, e aproximadamente 12-16m de desnível. Os salões iniciais são amplos, com teto a cerca de 6 a 8m de altura, e largura de até mais que 20m, dando lugar, para NE, a galerias retilíneas, encaixadas em conjuntos de fraturas, com largura entre cerca de 5m e menos de 1m.

A parte mais expressiva da caverna corresponde a uma galeria estreita e longa, que converge da entrada, até alcançar uma dolina semicircular, com cerca de 30m de diâmetro no topo do platô, distante cerca de 400m a norte. A presença da dolina estabelece um sistema de circulação de ar no interior da caverna, com fluxo diurno do interior para a entrada principal (Figura 05).

Um sistema simples de drenagem segue constantemente ao longo das galerias, em típico padrão criptorréico (Figura 06). Essa drenagem juvenil, bastante ativa no período de chuvas, escava a base das paredes das galerias em forma de "sino" (larga na base e abruptamente estreita e longa para cima), encaixadas em planos de fraturas (Figura 05).

A drenagem potencialmente ativa tem nascentes fora da cavidade, com fluxo em direção ao interior da mesma. Diversos sumidouros e ressurgências estão presentes nas paredes e galerias mais novas. Na época de visita a vazão da drenagem pode ser descrita como baixa a moderada, mas deve aumentar substancialmente durante o período chuvoso, entre os meses de dezembro e abril/maio (Figura 06).



**Figura 04** - Entrada da Gruta das Mãos. Observar o leque de colúvios e o desnível entre o platô e o piso da caverna.



Figura 05- Mapa da Gruta das Mãos incluindo seções transversais em suas galerias.



**Figura 06** – Galeria inicial da caverna, fortemente controlada por fraturas tectônicas, com erosão atual decorrente de drenagem ativa.

As paredes da caverna são relativamente lisas e às vezes planas, acompanhando em geral as superfícies das fraturas onde se encaixam. O forte controle estrutural, condicionado às fraturas NNW-SSE, reflete no desenvolvimento retilíneo da caverna (Figuras 07 e 08). É comum a presença de lâminas de hematita-goethita e outros derivados intempéricos (fosfatos?), acompanhando os planos de fraturas e precipitados nas paredes e tetos em forma de cortinas, pequenas estalactites e revestimentos de paredes em corais de sílica e (?) óxidos-hidróxidos de Fe-Al (Figura 07). Pinturas e gravuras rupestres estão presentes nas paredes internas da caverna e chama atenção à ocorrência de pinturas a cerca de 370m da entrada, e diversas gravuras a 36 m e nas entradas adjacentes (PEREIRA, 2011). Há pichações recentes nas adjacências das gravuras, ameaçando a conservação do registro pré-histórico e o ambiente cavernícola.

A significativa dinâmica atual da drenagem, no processo de ampliação e abertura de espaços na rocha, promove erosão da base das paredes das galerias e coloca em risco a conservação das pinturas e gravuras previamente mencionadas. A taxa de erosão das paredes como observada na época da visita, pode ser considerada relativamente alta, capaz de alterar substancialmente a configuração das galerias em curto espaço de tempo, sazonalmente, principalmente durante á época de chuvas regionais mais intensas.

Essa dinâmica de construção e remodelamento constante das galerias é facilitada, sobretudo pela relativa friabilidade da rocha (perda intempérica de cimento por *arenitização?*). Essa observação permite especular sobre a possiblidade da existência anterior de um número maior de ocorrências de pinturas e gravuras rupestres nesta e em outras cavernas regionais, possivelmente destruídas pela dinâmica fluvial subterrânea ativa.



Figura 07- O forte controle estrutural das galerias, encaixadas em fraturas com direção em torno de 340° Az. Observar na foto da direita a presença de espeleotemas tipo corais, em sílica e (?) óxido-hidróxidos de Fe-Al.





#### 4. MODELO ESPELEOGENÉTICO PARA A GRUTA DAS MÃOS

Usando como referência os modelos de desenvolvimento de cavernas em rochas silicosas propostos, por exemplo, por Urbani (1977), Martini (1984), Karmman (1986), Hardt (2009) e Martini (2000), pode-se sugerir os seguintes episódios para explicar a existência da caverna: (1) fraturamento tectônico da rocha; (2) soerguimento com o desenvolvimento do relevo; (3) alterações do nível do lençol de águas freáticas; (3) ataque geoquímico, com corrosão química das rochas por águas meteóricas ácidas - nesse estágio parte do cimento silicoso da rocha é dissolvido deixando a rocha fica friável (arenitização); (4) erosão da rocha friável por fluxo conduzido em fraturas (piping: carreamento dos grãos por pressão hidráulica sobre conduto fraturado); (5) abertura de galerias e salões por erosão de partículas da rocha por drenagem endorréica em condições vadosas; (6) exposição dos condutos e galerias em ambiente vadoso com expansão dos espaços por ação gravitacional e escavação fluvial; (7) flutuações do nível freático com ação conjunta fluvial a gravitacional, acompanhada de avanço de precipitação mineral e revestimento seletivo dos espaços internos da caverna.

De forma geral a caverna é bastante semelhante às demais cavernas em arenito existem na Província Altamira Itaituba, e comparável com cavernas em arenitos e quartzitos da Venezuela e África do Sul (URBANI, 1977; MARTINI, 1982; MARTINI, 1984; URBANI, 1986), de Balbina no Amazonas (ELETRONORTE, 1986), no Amazonas (KARMMAN, 1986) Altinópolis em São Paulo (MARTINS, 1985) e em parte, no Tocantins (MORAIS e ROCHA, 2011) e ainda na Chapada dos Guimarães em Mato Grosso e Serra de Itaqueri em São Paulo (HARDT *et al.*, 2009).

A preferência de desenvolvimento das cavernas pela região de borda da bacia deve-se ao suave mergulho que as camadas ganham em direção ao centro da bacia. Esse mergulho fraco (<15°) favorece a migração do lençol freático e conduz o relevo á formação de fronts de cuestas, onde as cavernas têm maior possibilidade de erosão por drenagem ao longo de fraturas (Figura 03). O fato de essas rochas estarem na base da sequência paleozóica exposta na borda sul da bacia, próximo ao contato com o embasamento cristalino, faz com que grande parte da recarga hídrica local aconteça por esta região (Figura 03). Essa particularidade, em conjunto com fatores morfológicos e climáticos, tem grande importância na presença de cavernas no contexto desta província.

Rochas com camadas previamente fraturadas são facilitadores na abertura das cavernas. O arranio espacial entre a posição das fraturas em relação às direções das encostas (direção dos vales fluviais) tem papel relevante nos estágios iniciais de formação das cavernas. As cavernas têm possibilidade de se formar quando as fraturas interceptam as vertentes das encostas, ou mesmo as direções de fraturas cortam as drenagens com caráter erosivo, servindo de condutos forçados de fluxo hidráulico (piping).

A posição altimétrica do lençol freático em relação à cota de superfície dos vales e drenagens subordinadas condiciona o processo erosivo das cavernas. Quanto maior o desnível entre estas duas superfícies mais ativo o processo de erosão e, portanto maior a taxa de desenvolvimento das galerias e crescimento das cavernas. A drenagem pode ser criptorréica, com fluxo para o interior, ou para o exterior, em função da posição altimétrica do nível freático no maciço.

A erosão hidráulica é precedida por ataque intempérico da rocha por ação geoquímica de águas superficiais e subterrâneas (Figura 09). A taxa de dissolução da sílica extremamente baixa e a pouca solubilidade desta em ambientes geológicos pode ser alterada pela ação de soluções reativas concentradas em zonas de fraturas, permitindo a transformação das rochas maciças e duras em massas porosas e permeáveis (URBANI, 1986; MARTINI, 1984; MARTINI, 1982; MARTINI, 2000). Desta forma pode-se dizer que as formas cársticas em rochas

# SPELEO-TEMA

silicosas não estão controladas quimicamente apenas pela solubilidade, mas também pela taxa de dissolução do mineral envolvido, destacando-se, neste caso, o quartzo ou o(s) mineral(ais) presente(s) no cimento da rocha (p.ex. MARTINI, 1984 e 2000).

Esta nova condição textural e mecânica (arenitização ou decimentação) deixa a rocha vulnerável a ação erosiva, notadamente por água sob pressão hidráulica canalizada ao longo das superfícies de fraturas (processo conhecido como piping, como sugerem p. ex. Martins, 1985; Urbani, 1986; Karmman, 1986). O escoamento de rocha, em grãos, se dá pela ação de forças de pressão e tração estabelecidas na rocha por perda do equilíbrio e reajuste gravitacional, com esforços mais muito verticais laterais intensos que (RABCEWICZ, 1979).



**Figura 09**- Esquema para explicar o processo de dissolução do cimento de arenitos por ação de águas meteóricas, conduzindo a rocha à fragilidade (*arenitização*) mecânica e favorecendo a ação de erosão por fluxo hidráulico (*piping*). Esse caminho dá início à formação da caverna em condições freáticas (veja texto para mais detalhes).

O *piping* inicia quando a região da rocha *arenitizada* estabelece conexão com a superfície de um vale ou suas paredes de escarpas, com o nível freático colocado em desnível altimétrico em relação à cota do nível topográfico da drenagem superficial (Figura 10). Essa situação permite o estabelecimento de uma diferença de potencial hidráulico, e fluxo entre o aquífero e a drenagem, para o interior da rocha ou para fora desta.

O início da formação das cavidades é marcado pela erosão em pacote de rocha previamente *arenitizada*, tornada friável por lixiviação do cimento (Figura 09). Com a continuidade e ampliação do processo erosivo este extrapola o domínio friável e amplia o ataque erosivo para níveis mais profundos, geralmente concentrados nos planos de fraturas tectônicas (Figura 10).

Com a descida do nível freático, induzida por rebaixamento devido mudanças climáticas ou por soerguimento tectônico do maciço, partes das galerias vão sendo colocadas em zona vadosa, condicionando o processo de colapso por gravidade, com rápido aumento do volume de espaços livres na caverna (Figura 10). Esse processo é marcado por solifluxão e modelamento final do relevo endocársico e exocársticos. Essa condição é acompanhada localmente por preenchimento com precipitação em espeleotemas cujos minerais são derivados de fluidos de lavagens intempéricas e suas reações tardias (sílica, fostatos, óxidos e hidróxidos de Fe-Al, etc.).

As cavernas da Província Espeleológica Altamira-Itaituba entraram em condições vadosas provavelmente no final do desenvolvimento da Superfície Montanhosa do Paleozóico, e atravessam atualmente este estágio. onde as serras. localizadamente, com estruturação em cuestas e platos, entram em abatimento gravitacional de blocos em fatias sub-paralelas aos vales. Seguindo este mecanismo, a erosão se dá inicialmente na base dos paredões abruptos, quando exógenas, ou em subsuperfície (erosão endógena). Os dois processos competem simultaneamente e ditam em grande parte a morfologia e desenvolvimento da caverna em formação.

Desta forma pode-se sintetizar que a presença da caverna no pacote de rocha arenítica depende da interação conjunta de fatores responsáveis pela implantação do relevo (taxa de implantação das vertentes; posição dos vales em relação aos elementos tectônicos regionais; resistência das rochas ao entalhe erosivo; presença de fraturas tectônicas; capacidade de ação dos agentes erosivos; soerguimentos e subsidências tectônicas, etc.) e fatores hidrodinâmicos (gradientes e oscilações do lençol freático; posição deste em relação aos vales e vertentes; porosidade e permeabilidade da rocha; etc.). Os fatores climáticos predominantes durante o regime de implantação do relevo e nos dias atuais também são elementos importantes para o desenvolvimento do processo espeleogenético das cavidades neste contexto.



Figura 10- Estágios de desenvolvimento da Gruta das Mãos. (A) a rocha fraturada é soerguida por isostasia, esculturação do relevo e alimentação do lençol freático; (B) avanço erosivo e intempérico com subida do nível freático, colocando o arenito em condições freáticas; início do processo de *arenitização*; (C) oscilações do nível freático induzem fluxo sobre a rocha *arenitizada* e início da erosão e formação da caverna; (D) e (E) ampliação das galerias por erosão induzida por fluxo hidráulico e início de exposição das galerias em condições vadosas, com colapso gravitacional e precipitação de minerais neoformados (espeleotemas).

# SPELEO-TEMA

Estes processos, em conjunto ou isoladamente, são descritos como pseudo-cársticos e são capazes de gerar uma diversidade de paisagens envolvendo vários tipos rochosos solúveis e insolúveis, dentre eles os arenitos (HARDT *et al.*, 2009; FREIRE e LIMA, 2012).

Cavernas em rochas silicosas conhecidas no mundo, notadamente na África do Sul (MARTINI, 1982; MARTINI, 1984) e na Venezuela (URBANI, 1977; URBANI, 1986) apresentam semelhanças marcantes com as cavernas em arenito na Amazônia, tal como a Gruta das Mãos.

Destaca-se particularmente no contexto amazônico, e para a região da borda sul da Bacia do Amazonas (Figura 02), a posição as rochas imediatamente sobrejacentes ao embasamento cristalino, criando neste nível do maciço, condições de recargas e de fluxos de águas relativamente altos (Figura 03). Observa-se ainda, ausência de expressivas feições de paisagens pseudocársticas, no relevo de superfície, como descritas na Venezuela e África do Sul (URBANI, 1977; MARTINI, 1982; MARTINI, 1984; URBANI, 1986).

Em outras palavras, na borda sul da bacia do Amazonas, onde estão posicionadas as cavernas referidas, não existem feições de relevo do tipo pseudocársticos expressivo, notadamente os de superfície de relevo (também conhecidos como *relevo ruiniforme*, com torres, pináculos, fendas, arcos, etc.).

Esta diferença deve-se provavelmente ao estágio ainda transicional de entrada em condições vadosas a que estas rochas estão sujeitas, considerando as evidências de presença de nível freático ainda raso, com o relevo (superfície e subsuperficie) sendo significantemente trabalhado por drenagens ativas, em cotas próximas do nível de piso das cavernas.

A caverna, e suas encostas de serras subordinadas, está estágio transicional (marcado pela ação erosiva fluvial superficial e cárstica) e o estágio vadoso, não tendo ainda alcançado plenamente esta última condição.

# 5. CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS FINAIS

Com base em dados observados na Gruta das Mãos, na Província Espeleológica Altamira-Itaituba, pode-se ressaltar as seguintes conclusões:

 $\Omega\,$  a posição das rochas areníticas na Formação Maecuru em relação à borda sul da bacia do

Amazonas, imediatamente adjacente às rochas do embasamento, condiciona a presença de uma zona de alto fluxo hidráulico potencializando a ação geoquímica e erosiva das águas meteóricas para a formação das cavernas observadas.

- $\Omega$  as cavernas são provavelmente formadas pela ação inicial de dissolução do cimento dos arenitos (*arenitização* ou *decimentação*) em volumes de rochas no maciço, seguida da ação erosiva de fluxo hidráulico canalizado em fraturas.
- $\Omega$  as rochas nessa região ainda não alcançaram condições vadosas plenas, com a formação pouco expressiva de feições pseudocársticas tais como torres, arcos e outras feições ruiniformes típicas. A ação erosiva de águas subterrâneas e superficiais é ainda plenamente ativa e modifica substancialmente a morfologia subterrânea atual, indicando a condição transicional entre o estágio de rebaixamento do nível freático e a ação de colapso gravitacional e reequilíbrio mecânico típica de estágios vadosos tardios.
- $\Omega$  em comparação com as cavernas quartzíticas e areníticas da Venezuela e África do Sul, observa-se que as cavernas da borda sul da Bacia do Amazonas, no Brasil, estão ainda em processo ativo de desenvolvimento geoespeleológico. Esta condição deve estabelecer importantes influências sobre o meio abiótico (precipitação de minerais, formação de espeleotemas, estabilidade de galerias e condutos, etc.) e ainda no meio biótico causando constantes modificações ambientais e tensão ecológica entre indivíduos e espécies habitantes desse ambiente. Essa condição afeta também, direta e indiretamente, a conservação de registros arqueológicos, no caso, os painéis de arte rupestre.

# AGRADECIMENTOS

Este estudo foi realizado com o auxílio financeiro do CNPq através do Projeto Arte Rupestre e Contexto Arqueológico nas Cavernas de Rurópolis, Pará. O trabalho de campo teve o apoio da Sra. Erismar de Souza Silva, presidente da Associação dos Exploradores de Cavernas de Rurópolis, a quem agradecemos por sua colaboração e cativante empolgação com as cavernas da região.

# ESPELEO-TEMA

### BIBLIOGRAFIA

- AB'SABER A.N. Potencialidades paisagísticas brasileiras, Geomorfologia, 55, pp. 1-25. 1977.
- BRAGA, A.A. de J. & COSTA, F.R. Caracterização estrutural nas áreas de ocorrência de cavidades naturais da Unidade Espeleológica de Carajás-PA. Congresso Brasileiro de Geologia, 47, Anais. Salvador BA, 2014. p.34.
- CABRAL, E. da S.; MACAMBIRA, J.B.; ABREU, S. da S. Geologia e petrografia de formações ferríferas associadas à cavernas da Serra Sul, Carajás-PA. Congresso Brasileiro de Geologia, 47, Anais. Salvador BA, 2014, p.120.
- COSTA, J.B.S; BEMERGUY, R.L.; HASSUI, Y.; BORGES, M.S.; FERREIRA Jr, C.R.R.; BEZERRA, P.E.L.; COSTA, M.L.; FERNANDES, J.M.G. Neotectônica na região Amazônica: aspectos tectônicos, geomorfológicos e deposicionais. **Gnomos**, 4 1996, p.23-44.
- CPRM, Geological Survey of Brazil, GIS Geology and mineral resources of the State of Pará. Digital archive in shapefile format. Acessado em Out. 2014.
- CRESCENCIO, G.; ATZINGEN, N. von & GESTER, R. Estudos espeleológicos no município de Marabá-PA. **Boletim Técnico da Casa de Cultura de Marabá**, 2, p.65-70. 2011.
- ELETRONORTE. Centrais Elétricas do Norte do Brasil. Usina Hidrelétrica de Balbina. Estudos ambientais do reservatório de Balbina, Relatório Diagnóstico BAL-50-1001-RE, Brasília DF. Relatório inédito. 1986. 78p.
- GEP, GRUPO ESPELEOLÓGICO PARAENSE. Primeiras observações espeleológicas da Gruta do Piriá-PA, Belém PA. Relatório Inédito,1983. 40p.
- HARDT, R; PINTO, S. A. F. Carste em Litologias não carbonáticas. **Revista Brasileira de Geomorfologia**. v.10, n.2, p.99-105. 2009.
- HARDT, R.; RODET, J.; PINTO, S. dos A.F.; WILLEMS, L. Exemplos Brasileiros de Carste em Arenito: Chapada dos Guimarães (MT) e Serra de Itaqueri (SP). **Espeleo-Tema**, v.20, n.1/2, p.07-23. 2009.
- FREIRE, L.M. & LIMA, J.S. Província Espeleológica Altamira- Itaituba, Estado do Pará: exemplo de carste em rochas não carbonáticas. Simpósio Nacional de Geomorfologia, 9, Anais, Rio de Janeiro, 2012, 6p.
- KARMANN, I. Caracterização geral e aspectos genéticos da gruta arenítica "Refugo do Maroaga", AM-02. Espeleo-Tema, v.13, p.09-18. 1986.
- KOTSCHOUBEY, B. & TRUCKENBRODT, W. Evolução poligenética das bauxitas do distrito de Paragominas-Açailândia (Estados do Pará e Maranhão). *Rev. Bras. Geoc.*, **11**: 1981. 193-202.
- MARTINI, J.E.J. Rate of quartz dissolution and weathering of quartzite. **Bull. South Afr. Speleo. Ass**. V.25, p.7-10. 1984.
- MARTINI, J.E.J. Dissolution of quartz and silicate minerals. In: Klimchouk B.A.; Ford, D.C.; Palmer, A.N.; Dreybrodt, W. (editors). Speleogenesis – Evolution of karst Aquifers. Huntsville (USA), National Speleological Society, 2000, p. 171-174.
- MARTINI, J.E.J. Karst in Black and Wolkberg group quartzite of the eastern Transvaal escarpment, South Africa. **Bol. Soc. Venezolana Espeleologia** 10(19). p.99-114. 1982.
- MARTINS, S.B.M.P. (Coord.) Levantamento dos Recursos Naturais do Distrito Espeleológico Arenítico de Altinópolis, SP. Relatório Final FAPESP, 1985. 121p, 6 mapas.

- MAURITY, C.W.; PINHEIRO, R.V.L.; KERN, D.C.; SOUZA, S.H.P.; HENRIQUES, A.L.; SILVEIRA, O.T. Estudos das Cavernas da Província Espeleológica Arenítica de Monte Alegre (PA). Cadernos de Geociências, v. 15, p. 57-63, 1995.
- MAURITY, C.W. 1995. Evolução recente da cobertura de alteração no Platô N1, Serra dos Carajás-PA. (Mestrado em Geologia) Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Universidade Federal do Pará, Belém, PA. 1995, 93p.
- MAURITY, C.W.; CRESCÊNCIO, G. & PINHEIRO, R.V.L. Estudos espeleológicos em Palestina do Pará. Boletim Técnico da Casa de Cultura de Marabá, 2, p.51-64. 2011.
- MORAIS, F. & ROCHA, S. da. Cavernas em arenito no Planalto Residual do Tocantins. Espeleo-Tema, v.22, n.1, p.127-137. 2011.
- MOREIRA, J.R.A.; PINHEIRO, R.V.L.; PAIVA, R.S. Novos Dados Espeleológicos dos Platôs N-4 e N-1 da Serra dos Carajás. Belém. Grupo Espeleológico Paraense GEP, Relatório Inédito, 1986, 29p.
- PEREIRA, E. Vistoria Técnica em Sítios com Arte Rupestre no Município de Rurópolis (PA). Belém PA. Museu Paraense Emilio Goeldi, Departamento de Antropologia, Relatório Inédito, 2011. 27p.
- PEREIRA, E. e SILVA, E. de S. Da penumbra à escuridão A arte rupestre das cavernas de Ruropólis, Pará, Amazônia, Brasil. In: Rupestreweb, *http://www.rupestreweb.info/cavernasruropolis.html*. Acessado em Outubro de 2014.
- PINHEIRO, R. V. L. Nova Proposta para a Classificação de Províncias Espeleológicas. In: I Congresso de Espeleologia da América do Sul e do Caribe, 1, Belo Horizonte. Anais. SBE-FEALC, 1988. p.220-222.
- PINHEIRO, R.V.L.; MAURITY, C.W. As Cavernas em Rochas Intempéricas da Serra dos Carajás (PA). In: I Congresso de Espeleologia da América do Sul e do Caribe, 1, 1988, Belo Horizonte. Anais. SBE-FEALC, 1988. p. 179-186.
- PINHEIRO, R.V.L.; ARCANJO, S.E.S.; KERN, D.C.; GORAYEB, P.S. de S. Dados Espeleológicos da Serra das Andorinhas, São Geraldo do Araguaia (PA). In: GORAYEB, P.S. de S.(Org.) Parque Andorinhas: História, Conhecimento e Preservação. Belém (PA): SECTAM/FUNTEC/UFPA/FADESP, 2007, v.01, p.119-127.
- PINHEIRO, R.V.L.; MOREIRA, J.R.A.; KERN, D.C.; MAURITY, C.W.; KRAUSE, E.A.K.; PAIVA, R.S.; PINHEIRO, S.V.L.; SOUZA, S.E. As Cavernas e Grutas de Altamira PA. Belém PA: Grupo Espeleológico Paraense GEP, Relatório Inédito,1999. 32p.
- PINHEIRO, R.V.L.; SILVEIRA, O.T. As Grutas Bauxíticas da Serra do Piriá. In: XVI Congresso Nacional de Espeleologia, 16, Rio Claro. **Anais**. São Paulo: SBE, 1984. v.1. p.01-09.
- PINHEIRO, R.V.L.; MAURITY, C.W.; SANTOS, H.M.M.; MELO, C.C S.; TOLEDO, P.M. Observações preliminares sobre as cavernas da região de Itaituba PA. Belém PA: Grupo Espeleológico Paraense GEP, Relatório Inédito, 1998, 21p.
- PINHEIRO, R.V.L.; MAURITY, C.W.; MOREIRA, J.R.A.; DOMINGOS, F.H.G.; SILVA, W.L. da; OLIVEIRA, A.C. da S. As Cavernas da Região de Altamira PA. Belém PA: Grupo Espeleológico Paraense GEP, Relatório Inédito, 2001, 34p.
- PINHEIRO, R.V.L.; SILVEIRA, L.T.; MAURITY, C.W. & HENRIQUES, A.L. Considerações preliminares sobre a espeleologia da Serra dos Carajás (PA). Belém PA: Grupo Espeleológico Paraense GEP, Relatório Inédito, 1985, 49p.

- PINHEIRO, R.V.L.; MOREIRA, J.R.A.; SILVEIRA, O.T. Cavernas em Arenitos da Região de Monte Alegre. In: Congresso Nacional de Espeleologia, 1985, Ouro Preto MG. Anais. SBE, 1985a. p.09-09.
- RADAMBRASIL, Projeto. **Geomorfologia**. Departamento Nacional da Produção Mineral. Folhas: NA-21, NA-22, SA-21, AS-22, AS-23, SB-21, SB-22, SB-23, SC-21, SC-22. (Levantamento de Recursos Naturais). 1975.
- RADAMBRASIL. Projeto. Levantamento integrado dos recursos naturais do Brasil. Ministério das Minas e Energia MME, Rio de Janeiro, 1981.
- SCHOBBENHAUS C., CAMPOS D.A., DERZE G.R., ASMUS H.E. Geologia do Brasil. texto explicativo do mapa geológico do Brasil e da área oceânica adjacente incluindo depósitos minerais, escala 1:250.000. Brasília, DNPM. 1984. 435p.
- SILVEIRA, L.T.; PINHEIRO, R.V.L.; PINHEIRO, S.V.L. Roteiro Espeleológico das Serras do Ererê e Paituna, Monte Alegre (PA). Belém PA. Grupo Espeleológico Paraense GEP, Relatório Inédito, 1984, 55p.
- TRAJANO, E. & MOREIRA, J.R. de A. Estudo da Fauna de cavernas da Província Espeleológica Arenítica Altamira-Itaituba, Pará. **Rev. Brasil. Biol.**, 51(1):13. p.-291-991. 1991.
- URBANI, F. Notas sobre el origen de las cavidades em rocas cuarciferas precambrica del Grupo Roraima, Venezuela. **Interciência**, v.11 n.6, p.298-300. 1986.
- URBANI, F. Nuevos comentários sobre estúdios realizados em las formas cársticas de la cuarcitas del Grupo Roraima, l, 1977, **Bol. Soc. Venezolana Espel.** 8(15):71-77, 1977.

Fluxo editorial: Recebido em: 11.11.2014 Aprovado em: 09.05.2015



A revista *Espeleo-Tema* é uma publicação da Sociedade Brasileira de Espeleologia (SBE). Para submissão de artigos ou consulta aos já publicados visite:

www.cavernas.org.br/espeleo-tema.asp

# CARACTERIZAÇÃO DOS ESPELEOTEMAS DE 2 CAVERNAS EM ROCHAS FERRÍFERAS NA UNIDADE GEOMORFOLÓGICA QUADRILÁTERO OESTE, CONGONHAS (MG)

# THE SPELEOTHEMS CHARACTERIZATION OF 2 IRON CAVES IN THE GEOMORPHOLOGIAL UNIT QUADRILÁTERO OESTE, CONGONHAS (MG)

#### Juliana Barbosa Timo (1), Antônio Wilson Romano (2) & Mariana Barbosa Timo (3)

(1) Geóloga pela UFMG, Coordenadora de Geoespeleologia da Spelayon Consultoria, Belo Horizonte MG.

- (2) Professor Doutor do Departamento de Geologia do Instutudo de Geosciênica da UFMG, Belo Horizonte MG.
- (3) Eng. Ambiental pela UFOP/EM, Dir. Técnica da Spelayon Consultoria, Mestre em Geografia pela PUC Minas, Belo Horizonte MG.

Contatos: juliana.geologia@gmail.com; mariana@spelayonconsultoria.com.br.

#### Resumo

A Unidade Geomorfológica Quadrilátero Oeste está inserida no Quadrilátero Ferrífero (QF), importante província metalogenética que abriga a segunda maior concentração de cavernas do Estado de Minas Gerais. Grande parte das ocorrências de cavidades está registrada em rochas ferríferas, como cangas, minério de ferro, itabiritos, hematita compacta e laterita. A região apresenta intensa atividade minerária, com potencial de impactos ambientais e conflitos socioeconômicos. Neste contexto estão inseridas as cavidades CV05 e CV06, objeto de estudo de análise de relevância durante o processo de licenciamento ambiental da empresa FERROUS RESSOURCES DO BRASIL S.A., no município de Congonhas, Minas Gerais. As duas cavidades apresentaram alto grau de relevância espeleológica e com o presente estudo pretende-se a caracterização morfológica e mineralógica dos espeleotemas ferruginosos existentes no interior dos condutos. Nas duas cavidades ocorrem crostas lateríticas e coraloides, na cavidade CV05 ocorre ainda escorrimento. Foram realizadas descrições macroscópicas, descrições de lâminas delgadas, análise por Difração de Raio X (DRX) e análise em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Os espeleotemas analisados são compostos principalmente por hematita e goethita, subordinadamente lepidocrosita. Nas crostas ferruginosas ocorre ainda a leucofosfita e no escorrimento a strengita.

Palavras-Chave: Quadrilátero Ferrífero; cavernas; espeleotemas; mineralogia.

# Abstract

The geomorphological Unit Quadrilátero Oeste is inserted in the Iron Quadrangle (IQ), an important metallogenic province that is home to the second largest concentration of caves in Minas Gerais. Much of events of cavities is recorded in banded iron rocks such as sarongs, iron ore, itabirites, compact hematite and laterite. The region has intense mining activity, with potential environmental impacts and socio-economic conflicts. In this context are the CV05 and CV06 cavities, that was studied during the licensing process of the company FERROUS RESSOURCES OF BRAZIL SA, in the municipality of Congonhas, Minas Gerais. The two cavities showed high degree of relevance and the present study aims to characterization the morphological and mineralogical of speleothems ferruginous existing within the conduits. In the two cavities occur speleothems like coraloides and lateritic crusts, and in the CV05 cavity we can see one flowstone. Were made macroscopic descriptions, descriptions of thin section, analysis by X-Ray Diffraction (XRD) and analysis with scanning electron microscopy (SEM). The speleothems analyzed are mainly composed of hematite and goethite, subordinate lepidocrosite. In ferruginous crusts occurs the leucophosphite and in the flowstone occurs the strengita.

Key-Words: Iron Quadrangle; caves; speleothems; mineralogy.

# 1. INTRODUÇÃO

O estado de Minas Gerais abriga alguns dos mais expressivos e diversificados patrimônios espeleológicos do planeta, sendo notáveis as ocorrências em rochas carbonáticas, siliciclásticas e ferríferas. Na região do Quadrilátero Ferrífero ocorre a segunda maior concentração de cavernas de Minas Gerais, com maior ocorrência de cavidades em

rochas ferríferas, como cangas, minério de ferro, itabiritos, hematita compacta e laterita. Os depósitos de minério de ferro do QF estão condicionados por fatores tectônicos, morfoclimáticos e litológicos, onde as coberturas de canga/laterita são responsáveis pela existência da maioria das cavernas neste grupo (OLIVEIRA et al., 2011). A região apresenta intensa atividade minerária e alta densidade populacional; com potencial de impactos ambientais e conflitos socioeconômicos (CAVALCANTI et al., 2012).

No limite sul da Unidade Geomorfológica Quadrilátero Oeste está o Projeto VIGA (Figura 1) da empresa FERROUS RESSOURCES DO BRASIL S.A., localizado no município de Congonhas, Minas Gerais, onde se encontram a jazida e a planta de beneficiamento para a explotação do minério de ferro. Durante o processo de licenciamento ambiental, todo o conjunto de cavidades conhecidas na área da FERROUS e seu entorno foram estudadas para Análise de Relevância (SPELAYON, 2012). Devido à rigidez locacional da jazida de minério de ferro, foi necessário o impacto irreversível nas cavidades CV05 e CV06, autorizado através do Termo de Compromisso Ambiental (TCA) celebrado entre o Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade (ICMBio) e a FERROUS RESOURCES DO BRASIL S.A. (Processo N°. 02667.000005/2012-76).

Como parte da compensação ambiental foi solicitado o estudo dos sedimentos existentes nas duas cavernas (CV05 e CV06) inseridas em rochas ferríferas e a divulgação dos resultados para a comunidade científica. visando ampliar 0 conhecimento das cavidades neste tipo de rocha. As duas cavidades apresentaram alto grau de relevância espeleológica, principalmente devido a média riqueza de espécies encontradas no interior dos condutos. Na cavidade CV06 ocorre ainda alta projeção horizontal, área e volume, além de fluxo de água intermitente.

Quanto ao estudo dos depósitos sedimentares no interior das cavidades, os espeleotemas podem ser especialmente analisados. A caracterização geológica associada a estudos mineralógicos e geoquímicos podem ajudar no entendimento da gênese dos espeleotemas e dos processos espeleogenéticos para o litotipo ferrífero. Uma vez que os espeleotemas podem registrar processos deposicionais pretéritos, elucidando questões sobre paisagens e dinâmicas passadas. Depósitos químicos em cavernas ferruginosas são recorrentes, englobando mineralogia diversificada do grupo de óxi-hidróxidos de ferro (hematita, goethita, maghemita), óxidos de alumínio (gibbsita), fosfatos (leucofosfita, variscita, estrengita e fosfoferrita), sulfatos (aluminita, gipsita), além de quartzo.



Figura 1: Localização das Cavidades na Unidade Espeleológica Quadrilátero Ferrífero.

#### 2. METODOLOGIA

O trabalho foi desenvolvido a partir das etapas de levantamento bibliográfico, atividade de campo, análise laboratorial e interpretação dos dados.

#### 2.1 Levantamento Bibliográfico

Foi feito um levantamento das publicações existente sobre depósitos sedimentares em cavidades. uma busca com extensiva por informações a respeito dos tipos de amostras e procedimentos de coleta. Foram pesquisados os tipos de análises que poderiam ser realizadas no material coletado, os locais que realizam a preparação das amostras e possuem os equipamentos necessários, além dos profissionais com conhecimento suficiente para interpretar e trabalhar com os resultados obtidos.

# 2.2 Atividades de Campo

As cavidades CV05 e CV06 foram visitadas para a coleta das amostras de espeleotemas. Foram identificados os locais com ocorrência de depósitos químicos mais representativos. Como haveria impacto irreversível nos locais, foi coletada a maior quantidade possível de cada tipo. Cada amostra foi fotografada, descrita e cadastrada.

Furos de sondagem foram realizados nas proximidades das cavernas CV05 e CV06, e a recuperação foi utilizada para avaliação dos litotipos.

### 2.3 Atividades de Laboratório

Nos depósitos químicos, ou espeleotemas, foram realizadas descrições de lâminas delgadas, análise por Difração de Raio X (DRX) e análise em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). As lâminas delgadas foram preparadas na empresa PCM Processamento e Caracterização Mineral, a partir de orientações do profissional que coletou as amostras. As descrições e identificações dos minerais foram realizadas pelo Professor Doutor Antônio Wilson Romano, Departamento de Geologia da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

A Difração de Raios X (DRX) é indicada para determinar as fases cristalinas presentes em diversos materiais e se enquadra nos métodos clássicos para caracterização mineralógica. Para análise, o material utilizado foi retirado da amostra em local próximo ao corte realizado para a lâmina delgada. O material a ser analisado foi preparado previamente de acordo com as normas, onde foi utilizado o método do pó com uma granulometria de 200# em moinho ou almofariz. As amostras foram submetidas a análises semiquantitativas por DRX realizadas em um Philips-PANalytical difratômetro modelo EMPYREAN, utilizando radiação CuKa e monocromador. O método de análise se baseou na comparação dos valores das distâncias interplanares e das intensidades dos picos nos difratogramas das amostras analisadas. Foi utilizado o padrão do banco de dados PDF-2 Release 2010 do ICDD International Centre for Diffraction Data e o software X'Pert HighScore versão 2011.

Para duas amostras de espeleotema foi realizada ainda análise em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) marca FEI, modelo INSPECT S50. A microssonda eletrônica (MSE) é um acessório acoplado ao microscópio eletrônico de varredura (MEV), sendo um instrumento dito de microanálise, usado para identificar e quantificar na escala microscópica os elementos químicos presentes na amostra. A composição química de partículas de microestruturas distintas foi analisada semiquantitativamente por espectroscopia de energia de raios X no microscópio eletrônico.

A preparação das amostras e as análises de DRX e MEV foram realizadas em laboratórios do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). As identificações das fases minerais foram realizadas pelo Professor Doutor Antônio Wilson Romano, Departamento de Geologia da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

Para a análise dos litotipos recuperados nos furos de sondagem foi utilizado a metodologia de Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX). Nesta técnica é analisada a porcentagem de Fe e contaminantes (SiO2, Al2O3, P, Mn, CaO, MgO, TiO2) no minério de ferro. A função de um espectrômetro de raios X é induzir uma amostra a emitir radiações características, isolar e medir a intensidade desta radiação. No laboratório da empresa FERROUS foram preparadas e analisadas pastilhas fundidas dos materiais recuperados dos furos de sondagem.

# 3. CONTEXTO GEOLÓGICO

Em termos regionais, a área investigada situase no setor sudoeste do Quadrilátero Ferrífero (Figura 2). Do ponto de vista geotectônico, o Quadrilátero Ferrífero está inserido na Província São Francisco, no extremo sul da área ocupada pelo Cráton de mesmo nome (ALMEIDA 1977: ALMEIDA; HASSUY, 1984). Compreende quatro grandes litológicos: conjuntos embasamento formado por complexos metamórficos arqueanos, greenstonebelt Supergrupo Rio das Velhas e sequência metassedimentar do Supergrupo Minas (Figura 3). Além de rochas máficas intrusivas e coberturas cenozóicas.



Figura 2: Mapa geológico simplificado do Quadrilátero Ferrífero. Destaque em amarelo para a localização da área de estudo.

#### 3.1 Supergrupo Minas

As cavidades de interesse para este relatório se inserem no conjuto de rochas do Supergrupo Minas. Seqüência metassedimentar de idade paleoproterozóica (BABINSKI et al., 1991; MACHADO et al., 1989) constituída por xistos, quartzitos, dolomitos e formação ferrífera, assentadas discordantemente sobre gnaisses e micaxistos. É composto por cinco grandes grupos que atingem mais de 4.000 m.

O Grupo Caraça, que repousa discordante sobre as unidades vulcanossedimentares do Supergrupo Rio das Velhas, é constituído de duas formações: a Formação Moeda, inferior, e a Formação Batatal, superior. O Grupo Itabira compreende duas formações: a Formação Cauê, inferior, que abriga os maiores depósitos de minério de ferro do Quadrilátero Ferrífero e a Formação Gandarela, superior. O Grupo Piracicaba é constituído pelas seguintes formações: Cercadinho, Fecho do Funil, Taboões e Barreiro. A unidade superior do Supergrupo Minas é constituída pelo Grupo Sabará.



Figura 3: Coluna estratigráfica Quadrilátero Ferrífero (mod. ALKMIM; MARSHAK 1998).

As cavidades do estudo estão inseridas na Formação Cauê, em contato com as coberturas cenozoicas de composição laterítica. A Formação Cauê pertence à base do Grupo Itabira e compreende rochas como itabirito, itabirito dolomítico, itabirito anfibolítico e pequenas lentes de xisto, filito e marga. Itabiritos (ESCHWEGE, 1833) são

formações ferríferas metamórficas e fortemente oxidadas, apresentando descontinuamente corpos de minério de alto teor (>64% Fe), de morfologia mais ou menos lenticular e dimensões variáveis desde alguns decímetros até centenas de metros.

A Cobertura Cenozóica, também chamada de canga, compõe os topos de serra com uma morfologia aplainada na forma de platô, ocorrendo sobre as rochas da Formação Cauê. Os depósitos de canga do Quadrilátero Ferrífero têm uma espessura média entre 2 e 10m, são compactos e resistentes a erosão mecânica. Nas bordas do platô as rupturas do relevo formam escarpas verticais, onde se desenvolve grande parte das cavidades neste litotipo. Chapadas de canga são depósitos elúviocoluvionares com seixos, calhaus e matacões de formação ferrífera e hematita com matriz argilosalaterítica. Também ocorrem na forma de solo laterítico residual. Dorr (1969) apresenta uma classificação para as cangas do Quadrilátero Ferrífero - MG: (i) canga normal, contendo entre 20 - 80% de fragmentos detríticos de hematita ou itabirito ocorrendo em encostas com inclinação de até 20% sobre itabiritos; (ii) canga rica, consistindo em um aglomerado de hematita composto por fragmentos angulares ou arredondados de granulometria variando desde seixo até matacão, no qual o cimento preenche interstícios ou está presente em quantidade bastante apenas para manter os fragmentos coesos, e (iii) canga química, contendo muito pouco, por volta de 5 - 10% de material detrítico comportando fragmentos em geral menores do que 1 cm e muita limonita, ocorrendo comumente em locais afastados da Formação Cauê.

#### 3.2 Geologia Local

As cavidades CV05 e CV06 fazem parte do grupo das rochas ferríferas e os litotipos observados são o itabirito e a canga. O itabirito, observado apenas na CV05, ocorre em escarpa de rocha bastante intemperizada, coberta por canga. A textura do itabirito é bandada em níveis centimétricos intercalados com diferença na composição, o que define a variação na coloração. Bandas quartzosas são esbranquiçadas e bandas ricas em hematita são cinza escuro, ambas com granulação fina. Essa rocha corresponde à Formação Cauê (Foto 1). Foi medido o plano de bandamento e sua atitude é 110/60.

A cobertura laterítica recente recobre o itabirito na maior parte da região alta da serra, na forma de um platô. Além da CV05 a canga também ocorre na CV06, porém nesta última é a única litologia observada. O litotipo está semiintemperizado com aspecto compacto. É formado por clastos de formação ferrífera, cimentados por matriz limonítica. Os clastos apresentam tamanho de seixo a grânulo, são subangulosos e estão caoticamente distribuídos em meio à matriz (Foto 2), que ocorre em pequena quantidade.



Foto 1: Itabirito no final da CV 05, em destaque os planos de bandamento.



Foto 2: Canga compacta na CV 06.

O contato geológico, observado na CV05, é uma significante descontinuidade condicionante do desenvolvimento das cavidades ferríferas. Além de ser uma importante superfície para percolação da água, ocorre diferença de reologia ou competência entre os materiais, contribuindo para a erosão diferencial. A canga, que sempre ocorre no topo, apresenta grande compacidade e resistência à erosão. Já o itabirito, que predomina na base, encontra-se muitas vezes alterado e friável. Essa diferença de competência pode facilitar o desenvolvimento de cavidades por erosão mecânica e abatimento. A superfície de contato da canga é irregular e tem a mesma direção da vertente. Este contato é discordante e erosivo, com um grande hiato deposicional entre as unidades.

# 4. CARACTERIZAÇÃO DAS CAVIDADES ANALISADAS

O conjuto de cavidades localizado no entorno do Projeto VIGA foi estudado de forma detalhada na elaboração da Análise de Relevância Espeleológica (SPELAYON, 2012). Para tanto, uma equipe multidisciplinar visitou a área, realizando trabalhos como prospecção espeleológica, geoespeleologia, bioespeleologia e mapeamento topográfico de detalhe das cavidades. Os trabalhos desenvolvidos têm como objetivo analisar o meio físico e biótico das cavernas, além do ambiente como um todo. Foram avaliados atributos morfológicos, OS espeleométricos, geológicos, geomorfológicos, hidrológicos, biológicos, além do estado de conservação das cavernas e de seu entorno. A seguir serão descritas as cavidades objeto de estudo deste trabalho.

### Ω Caverna CV05

O ponto localizava-se sob as coordenadas UTM 612.573 E / 7.734.587 N, altitude 1.271 m, zona 23K, *datum* SAD69, município de Congonhas (MG). A caverna era situada na meia encosta e em alta vertente (Foto 3). A litologia presente é itabirito, alterado superficialmente, e canga. O contato pode ser observado nas paredes e próximo ao piso. O itabirito é semicompacto, de cor cinza escuro a avermelhado e formado por intercalação de lâminas ricas em ferro e sílica. A canga é compacta, de cor avermelhada e formada por seixos e blocos de formação ferrífera, cimentados por laterita.

Com relação à morfologia, o padrão planimétrico desta cavidade é retilíneo e seu piso é horizontalizado, com uma inclinação suave ascendente para o interior, sendo concordante com a vertente (Foto 4). Trata-se de uma pequena cavidade desenvolvida em conduto único, com diversas ramificações pependiculares ao conduto (Foto 5). Possui planta baixa linear, perfil longitudinal horizontal, cortes transversais irregulares. O teto é baixo em toda sua extensão e as paredes irregulares. Possui apenas 1 entrada, com altura da boca de aproximadamente 1,5m (Foto 6). Foi realizado o mapeamento com o grau de precisão BCRA 4D (Figura 4). Os atributos de destaque da cavidade CV05 são a média projeção horizontal (11,15 m) e volume (16,72 m<sup>3</sup>) da mesma quando comparada com as cavidades existentes na mesma unidade espeleológica (Unidade Espeleológica OF-Conceição) e a presença de água de percolação ou condensação.



Figura 4: Croqui topográfico da cavidade CV05.



Foto 3: Escarpa onde está inserida a cavidade.



Foto 4: Vista geral do conduto com piso concordante com a encosta.

Como espeleotemas, foram observados pouquíssimos coralóides de tamanho milimétricos e crosta ferruginosa localizada. Na campanha de coleta amostras foi identificado das ainda escorrimento ferruginoso. Quanto aos depósitos clásticos foram encontrados blocos, cascalhos e matacões de itabirito. Os depósitos sedimentares não apresentam interesse científico. Não há drenagem e não foram observadas demais feições hidrológicas. Não foi encontrada nenhuma ocorrência de vestígios e/ou registros paleontológicos superficiais. Sendo assim, os atributos físicos da cavidade possuem baixa importância quando comparados com as demais cavidades da mesma unidade geomorfológica (Unidade Geomorfológica Quadrilátero Oeste).

A vegetação do entorno é campo rupestre, Cerrado. A cavidade é de pequeno porte, sendo que a zonação é incompleta, apresentando apenas a zona eufótica. Devido ao posicionamento da boca, os recursos orgânicos são escassos representados por algumas raízes. A temperatura média registrada foi 18°C e a umidade relativa do ar foi 72% (medidas com termohigrômetro).



Foto 5: Detalhe do canalículo no final do conduto.



Foto 6: Entrada da cavidade vista de dentro para fora.

A cavidade não se destaca pela maioria de seus atributos biológicos, apresentando baixa diversidade de substratos orgânicos e abundância relativa de espécies. Além disso, não foram observadas espécies troglóbias, troglomórficas ou com função ecológica importante em seu interior. Contudo, constatou-se uma média riqueza de espécies durante o levantamento de dados. Com relação à presença de morcegos, durante o tempo de exposição das redes e a busca ativa dentro da cavidade, nas campanhas de campo dos períodos de seca e chuva, não foi capturado nem observado nenhum indivíduo da Ordem Chiroptera, bem como nenhum vestígio desses animais como restos alimentares e guano.

De acordo com a análise de relevância realizada (SPELAYON, 2012) a cavidade CV05 apresenta alta relevância espeleológica. O atributo que conferiu este grau de relevância para a cavidade foi a média riqueza de espécies.

#### Ω Caverna CV06

O ponto localizava-se sob as coordenadas UTM 612.318 E / 7.734.643 N, altitude 1.267 m, zona 23K, datum SAD69, município de Congonhas

(MG). A caverna era situada à meia encosta em alta vertente (Foto 7). A litologia presente é a canga. A rocha é compacta, de cor avermelhada e formada por seixos e blocos de formação ferrífera, cimentados por matriz limonítica.

Com relação à morfologia, o padrão planimétrico desta cavidade pode ser considerado indefinido, devido à irregularidade de suas formas. A planta baixa é linear ramificada, perfil longitudinal horizontal e inclinado, cortes transversais triangulares e retangulares. O teto não é alto, porém é possível deslocar em pé nos condutos. Localmente o teto fica baixo. As paredes e o piso são irregulares. O piso apresenta inclinação ascendente para o interior do conduto, de forma concordande com a inclinação da vertente. Foi realizado o mapeamento com o grau de precisão BCRA 4D (Figura 5).

A cavidade CV06 destaca pelos dados espeleométricos, apresenta alta projeção horizontal (46,51 m), área (152,5 m<sup>2</sup>) e volume (183 m<sup>3</sup>) quando comparada com as cavidades existentes na mesma unidade espeleológica (Unidade Espeleológica QF-Conceição).



Figura 5: Croqui topográfico da cavidade CV06.

Quanto aos depósitos químicos, eles ocorrem em pequena quantidade e de forma localizada. Foram observados coralóides, crosta ferruginosa e escorrimentos inconsolidados. Os depósitos clásticos encontrados foram blocos, matacões, calhaus, seixos, cascalhos e sedimento ferruginoso arenoso (Fotos 8 e 9). Os depósitos sedimentares não apresentam interesse científico. Outro atributo de destaque desta cavidade é a presença de água de percolação/condensação e drenagem subterrânea intermitente com influência sobre os atributos da cavidade. O escoamento de água tem origem na vertente à montante da cavidade e é formado pelo defúvio superficial em episódios de chuva. Não foi encontrada nenhuma ocorrência de vestígios e/ou registros paleontológicos superficiais.



Foto 7: Vista geral da entrada.



Foto 8: Piso coberto por blocos e matações.

A vegetação do entorno é campo rupestre, Cerrado. A zonação da cavidade é completa, apresentando as zonas eufótica, disfótica e afótica. Predomina a zona afótica e por isso tem menor influência do meio externo no microclima interior. Os recursos orgânicos são representados por troncos. A temperatura média registrada foi 18,5°C e a umidade relativa do ar foi 83% (medidas com termohigrômetro). Quanto aos atributos biológicos, a cavidade apresenta baixa diversidade de substratos orgânicos e abundância relativa de espécies e média riqueza de espécies. Além disso, não foram observadas espécies troglóbias ou troglomórficas.



Foto 9: Sedimentos cascalhentos, detalhe do carvão no interior da cavidade.



Foto 10: Detalhe de fezes de tamanduá no interior da cavidade.

Com relação à presença de morcegos, foram encontradas duas colônias em épocas sazonais distintas. Uma colônia composta de seis indivíduos de Anoura caudifera, observada na época chuvosa. Apenas um indivíduo foi capturado, sendo este fêmea lactante. A outra colônia é composta por quatro indivíduos de Glossophaga soricina, observada na época da seca, onde dois indivíduos foram capturados. Foi constatada a presença de guano no interior da caverna. As duas espécies não constam na lista brasileira e nem mineira de animais ameaçados de extinção. Ambas têm grande distribuição no estado e suas colônias apresentam número baixo de indivíduos. Foi observado também fezes de mamífero de grande porte no interior da cavidade (Foto 10).

De acordo com a análise de relevância realizada (SPELAYON, 2012), a cavidade CV06 apresenta alta relevância espeleológica. Os principais atributos que conferem o alto grau de relevância para a cavidade são: a alta projeção horizontal, área e volume, além da presença de fluxo de água intermitente e média riqueza de espécies.

## 5. DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS COLETADAS

Na cavidade CV05 foram coletadas 3 amostras de espeleotemas: crosta ferruginosa, coralóide e escorrimento. Na cavidade CV06 também foram coletadas 3 amostras de espeleotemas: dois coralóides e crosta ferruginosa. Quanto aos litotipos, foram utilizados resultados de furos de sondagem realizados na região.

#### Ω CV05 – Crosta Ferruginosa

Descrição da macroscópica: depósito químico ferruginoso que recobre parte de blocos, paredes e piso. Camada delgada de coloração amarronzada forma a parte externa (Foto 11). No interior da amostra ocorre uma massa composta por fragmentos ferruginosos (principalmente hematita), angulosos, tamanho areia e grânulo, cimentados por laterita (Foto 12).



Foto 11: Camada externa da crosta ferruginosa na cavidade CV05.



Foto 12: Detalhe dos fragmentos que formam a crosta.

Descrição da lâmina delgada: observação do processo de cimentação causada pelos hidróxidos de ferro em torno dos fragmentos de itabirito e hematita. Ainda é possível reconhecer a estrutura bandada do itabirito que estão, via de regra, envoltos por filmes vermelhos de goethita e amarelados de lepidocrosita. Por vezes, estes hidróxidos formam belas estruturas concêntricas dadas pela alternância de finas camadas de goethita de cores, ora mais claras, ora mais escuras, porém sempre em tons de vermelho. É também, claramente visível, que a lepidocrosita é formada secundariamente a partir da goethita. Nota-se a presença de minerais cristalizados em pequenos geodos que podem ser, muito provavelmente, fosfatos formados a partir do conteúdo orgânico de dejetos animais, Dentre os fragmentos clásticos destaca-se a turmalina. Destaca-se também a presença de uma borda amorfa botrioidal de origem orgânica. Classificação: brecha itabirítica/hematítica com cimento goethítico e lepidocrosítico (Fotos 13 e 14).



**Foto 13**: Lâmina delgada da amostra CV05 crosta ferruginosa, onde ocorre goethita + lepidocrosita + fosfatos (aumento de 50x, luz analisada).



Foto 14: Lâmina delgada da amostra CV05 crosta ferruginosa, detalhe da goethita (aumento de 100x, luz analisada).

Difração de Raio X (DRX): através da análise do difratograma é possível reconhecer os picos mais intensos, que são usados para identificar o mineral correspondente. No difratograma da amostra CV05 – crosta ferruginosa (Figura 6) pôde ser identificado os minerais hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), goethia (Fe(OH)) e leucofosfita (K(Fe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)(H<sub>2</sub>O))(H<sub>2</sub>O)).



#### $\Omega$ CV05 – Coralóide

Descrição da macroscópica: coralóides de coloração amarronzada e tamanho milimétrico de forma predominante, sendo que alguns chegam até 1 cm. A forma é arredondada, com a ponta superior achatada. Ocorrem na forma de aglomerado de coralóides com distribuição pontual. Os coralóides desenvolveram sobre camada de crosta ferruginosa, que tem uma espessura mais expressiva (Foto 15).

Descrição da lâmina delgada: amostra constituída de fragmentos de itabirito e hematita cimentados por hidróxidos de ferro, essencialmente goethita, que forma filmes finos de deposição concêntrica (deposição coloidal de FeO(OH)). A lepidocrocita ocorre também em palhetas finas, e foi formada nos vazios da rocha. A goethita cristalizada é geralmente intergranular e envolve todos os fragmentos. Existem vários minerais lamelares, ora de birrefringência alta, ora mais baixa, não identificados, que podem ser de fosfatos de origem orgânica; geralmente são formas globulares preenchendo vazios ou intergranulares nas partes onde a granulometria dos fragmentos é mais fina (Foto 16). Classificação: Brecha limonítica (canga)



Foto 15: Coralóides que se desenvolvem sobre crosta ferruginosa na cavidade CV05.



Foto 16: Lâmina delgada da amostra CV05 - coralóide, fosfatos em pequenos vazios (aumento de 100x, luz analisada).

Difração de Raio X (DRX): através da análise do difratograma é possível reconhecer os picos mais intensos, que são usados para identificar o mineral correspondente. No difratograma da amostra CV05 coralóide (Figura 7) pôde ser identificado os minerais hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e goethia (Fe(OH)).



Figura 7: Difratograma de raio x da amostra CV05 – coraloide.

#### Ω CV05 – Escorrimento

Descrição da macroscópica: depósito ferruginoso em camadas delgadas na forma de trama, sem orientação preferencial, com desenvolvimento de pequenas cavidades ou vazios no interior. Pode ter origem na lixiviação ou alteração do itabirito. Por fora a cor de intemperismo é marrom avermelhada. No interior as finas camadas têm cor cinza metálico (Fotos 17 e 18).



Foto 17: Amostra do escorrimento coletado na cavidade CV05.



Foto 18: Escorrimento da cavidade CV05 com pequenos vazios no interior.

Descrição da lâmina delgada: trata-se de uma brecha limonítica com muitos fragmentos de quartzo, pouco itabirito e hematita. É muito porosa, com inúmeros vazios e inteiramente cimentada por goethita e lepidocrosita (Foto 19 e 20). O primeiro mineral é de cor vermelho sangue e disposto em estruturas botrioidais mais ou menos concêntricas. A deposição é devida a mobilização coloidal do hidróxido de ferro e resulta em finas camadas do mineral alternadas com clastos muito finos. No entanto, a maior parte da goethita é derivada da mobilização do ferro dos clastos de hematita e não tem orientação, apenas aparece em manchas disseminadas.

A lepidocrocita é muito abundante e tem um padrão de cristalização mais bem definido, sob a forma de palhetas orientadas segundo uma disposição concêntrica, de preferência na parte externa da goethita, donde se supõe ser derivada da neo-formação a partir desta última. São visíveis estruturas circulares concêntricas de material de cor creme acinzentada, amorfo, de provável origem orgânica, que cresce a partir de um núcleo de óxido de ferro e o envolve totalmente (bactérias que consomem e secretam ferro?). A lepidocrocita é o cimento mais abundante. Classificação: Brecha goethita e lepidocrocita (canga)



Foto 19: Lâmina delgada da amostra CV05 escorrimento, onde ocorre lepidocrosita + goethita intergranular (aumento de 50x, luz analisada).



Foto 20: Lâmina delgada da amostra CV05 escorrimento, detalhe em torno dos vazios (aumento de 100x, luz analisada).

Difração de Raio X (DRX): através da análise do difratograma é possível reconhecer os picos mais intensos, que são usados para identificar o mineral correspondente. No difratograma da amostra CV05 – escorrimento (Figura 8) pôde ser identificado os

SBE – Campinas, SP | *Espeleo-Tema*. v.26, n.1. 2015.

minerais hematita ( $Fe_2O_3$ ), goethia (Fe(OH)), a lepidocrosita (Fe(OH)) e a strengita ( $FePO_42H_2O$ ).



escorrimento.

#### Ω CV06 – Crosta Ferruginosa

Descrição da macroscópica: depósito químico ferruginoso que recobre parte de blocos, paredes e piso. Camada delgada de coloração amarronzada forma a parte externa (Foto 21). No interior da amostra ocorre uma massa composta por fragmentos ferruginosos (principalmente hematita), angulosos e com formato de lamelas, tamanho areia e grânulo, cimentados por laterita (Foto 22).



Foto 21: Camada externa da crosta ferruginosa com coloração amarronzada.



Foto 22: Fragmentos ferruginosos que na parte interna da crosta ferruginosa.

Descrição da lâmina delgada: a amostra é quase que inteiramente constituída de fragmentos grosseiros de itabirito e hematita compacta, com clastos finos de quartzo subordinados. Nota-se a quase ausência de hidróxidos de ferro secundários, sinal do baixo grau de intemperismo sofrido pela rocha. Alguns vazios contêm material amorfo (Fotos 23 e 24). Classificação: Brecha itabirítica/hematítica (canga).

Difração de Raio X (DRX): através da análise do difratograma é possível reconhecer os picos mais intensos, que são usados para identificar o mineral correspondente. No difratograma da amostra CV06 – crosta ferruginosa (Figura 9) pôde ser identificado os minerais hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), goethia (Fe(OH)) e leucofosfita (K(Fe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)(H<sub>2</sub>O))(H<sub>2</sub>O)).



Foto 23: Lâmina delgada da amostra CV06 - crosta ferruginosa, onde ocorrem fosfatos (aumento de 100x, luz analisada).



Foto 24: Lâmina delgada da amostra CV06 - crosta ferruginosa, onde ocorrem fosfatos (aumento de 50x, luz analisada).



Figura 9: Difratograma de raio x da amostra CV06 – crosta ferruginosa.

#### $\Omega$ CV06 – Coralóide (AM02)

Descrição da macroscópica: espeleotema de coloração marrom claro, com tamanho milimétrico, forma colunar e com ponta arredondada. Ocorrem em pequenos concentrados ou na forma de aglomerados. Em algumas partes estão dispersos com tamanho submilimétrico (Fotos 25 e 26).

Descrição da lâmina delgada: a maior parte da lâmina é constituída de fragmentos de itabirito, hematita compacta, pequenos clastos angulosos de quartzo e outros minerais muito finos para serem identificados, toda a massa clástica é cimentada por hidróxidos de ferro. A recristalização de hidróxidos de ferro é sob a forma de goethita e alguma lepidocrosita que, claramente, preenchem todos os vazios.



Foto 25: Amostra de coralóides com coloração amarronzada na cavidade CV06.



Foto 26: Detalhe do aglomerado de coralóides na cavidade CV06.

A crosta botrioidal secundária é formada por uma deposição concêntrica de camadas finas de um material de cor cinza amarelada e amorfo (orgânico?) intercaladas com filmes de hidróxido de ferro vermelho (goethita) (Foto 27 e 28). No meio dessas concreçõess circulares ocorrem fragmentos de hematita e quartzo, além de clastos mais finos não identificados. Nas bordas das concreções existe uma outra fase de deposição de partículas clásticas muito finas e cristalização de goethita vermelha, lepidocrocita alaranjada a amarelada em plaquetas finas. Algumas destas estruturas são alongadas e quase inteiramente constituídas por hidróxidos de ferro aparentemente reciclados da matriz hospedeira. A deposição dessas concreções é devida à circulação de hidróxidos de ferro em forma coloidal derivados da oxidação da hematita em condições intempéricas. Classificação: brecha limonítica com carapaça secundária botrioidal de natureza provavelmente orgânica (canga).



Foto 27: Lâmina delgada da amostra CV06 -coralóide (AM02), concreções orgânicas (aumento de 50x, luz polarizada).



Foto 28: Lâmina delgada da amostra CV06 - coralóide (AM02), concreções orgânicas (aumento de 50x, luz polarizada).

Difração de Raio X (DRX): através da análise do difratograma é possível reconhecer os picos mais intensos, que são usados para identificar o mineral correspondente. No difratograma da amostra CV06 – coraloide (AM02) (Figura 10) pôde ser identificado os minerais hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e goethia (Fe(OH)).

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): após a descrição da lâmina delgada e da análise dos resuldados da DRX, a amostra CV06 – coraloide (AM02) também foi submetida à análise pelo MEV para identificação dos elementos principais (Figura 11).



**Figura 10**: Difratograma de raio x da amostra CV06 – coraloide (AM02).



Figura 11: microscopia eletrônica de varredura para a amostra CV06 – coraloide (AM02).

#### $\Omega$ CV06 – Coralóide (AM03)

Descrição macroscópica: espeleotema de coloração esbranquiçada a cinza, por vezes amarronzada. Os coralóides tem forma colunar e ocorrência dispersa ou em pequenos aglomerados, onde tem forma ramificada (Foto 29). O tamanho é milimétrico.

Descrição da lâmina delgada: essa lâmina é idêntica àquela da amostra CV06 – AM02, porém as estruturas orgânicas concêntricas são bem mais finas e aparecem alguns cristais prismáticos não identificados, muito provavelmente, clásticos; são de cor de interferência baixa, alguns idiomórficos, mas não apresentam características de serem de recristalização secundária (Foto 30).



Foto 29: Fragmentos de coralóides coletados na cavidade CV06.



Foto 30: Lâmina delgada da amostra CV06 - coralóide (AM03), crescimento concêntrico (aumento de 50x, luz polarizada).

Alguns vazios são preenchidos por cristais coloridos de birrefringência mais alta, muito pequenos para serem identificados (provavelmente fosfatos secundários). Classificação: Brecha limonítica lateritizada (canga).

Difração de Raio X (DRX): através da análise do difratograma é possível reconhecer os picos mais intensos, que são usados para identificar o mineral correspondente. No difratograma da amostra CV06 – coraloide (AM03) (Figura 12) pôde ser identificado os minerais hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e goethia (Fe(OH)).

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): após a descrição da lâmina delgada e da análise dos resuldados da DRX, a amostra CV06 – coraloide (AM03) também foi submetida à análise pelo MEV para identificação dos elementos principais (Figura 13).



Figura 12: Difratograma de raio x da amostra CV06 – coraloide (AM03).



Figura 13: microscopia eletrônica de varredura para a amostra CV06 – coraloide (AM03).

#### 5.1 Amostras de Rocha

Foram realizados furos de sondagem em pontos próximos das cavidades CV05 e CV06 e os intervalos foram analisados por espectometria de raio x, para determinação da porcentagem de Fe e contaminantes. Na cavidade CV05 aflora o itabirito em contato com a canga detrítica. Na cavidade CV06 aflora apenas a canga detrítica.

#### **Ω** CV05

Na cavidade CV05 aflora canga no topo e itabirito na base. A canga tem coloração avermelhada devido o grau de intemperismo. Rocha

clastosuportada, formada por fragmentos de tamanho variando desde grânulo até bloco, envolvidos por pouca matriz laterítica. Os fragmentos são subangulosos a angulosos, com baixa esfericidade e arredondamento, compostos por itabirito e hematita compacta. A matriz é composta principalmente por goethita.

O itabirito ocorre em porção inferior da parede da cavidade. A coloração predominante é avermelhada devido marrom ao intenso intemperismo, porém ocorrem partes com cor cinza metálico. A granulação é fina e possui aspecto foliação semicompacto. Planos de marcam descontinuidades persistentes. O bandamento é discreto, sendo que ocorre pouca quantidade de sílica e predomina a porção rica em ferro. A sílica já pode ter sido lixiviada, com a presença de cavidades vazias ao longo das estruturas de descontinuidade da rocha. A composição da rocha é formada principalmente por hematita e goethita em menor quantidade, além do quartzo.

Nas proximidades da cavidade CV05 foram realizados furos de sondagem (Tabela 1), após a autorização de supressão pelo orgão ambiental. Os furos PMC-CL140032 e PMC-CL140033 chegaram até 3 e 4 m de profundidade, respectivamente, e são compostos por material classificado como colúvio e elúvio. Sâo fragmentos detríticos ferruginosos com matriz terrígena e laterítica. O furo PMC-FD149 chegou até 40 m de profundidade, sendo composto por material classificado como colúvio e elúvio nos primeiros 6,33 m. No intervalo entre 6,33 m e 25,07 m o material foi classificado como canga mineralizada. No intervalo entre 25,07 m e 32,34 m o material foi classificado como itabirito goethítico friável. E no intervalo entre 32,34 m e 40,05 m o material foi classificado como itabirito silicoso friável.

#### **Ω CV06**

Na cavidade aflora a canga, de coloração marrom avermelhada, com alto grau de intemperismo. Rocha clastosuportada, formada por fragmentos de tamanho variando desde grânulo até bloco, envolvidos por pouca matriz laterítica. Os fragmentos são subangulosos a angulosos, com baixa esfericidade e arredondamento, compostos por itabirito e hematita compacta. A matriz é composta principalmente por goethita.

Nas proximidades da cavidade CV06 foram realizados furos de sondagem (Tabela 2), após a autorização de supressão pelo orgão ambiental. Os furos PMC-FL121039, PMC-CL140062 e TVG-CP140008 chegaram até 2,8; 1,6 e 1,4 m de profundidade, respectivamente, e são compostos por material classificado como colúvio e elúvio. São fragmentos detríticos ferruginosos com matriz terrígena e laterítica.

							,					
DAINT ID	COORDENADA		Enom	T.	Daska	STO			FEO	NANT	ъ	TOT
POINT-ID	E	Ν	ггош	10	коспа	$510_{2}$	$AL_2O_3$	ГĿ	FLU	IVIIN	ľ	LUI
PMC-CL140032	612564	7734570	0	3	CEL	3,998	4,76	56,86	0,27	0,954	0,338	9,0737
PMC-CL140033	612558	7734574	0	4	CEL	5,604	10,45	48,27	0,34	1,819	0,192	11,8197
PMC-FD149	612576	7734602	0	6,33	CEL	3,8793	2,7466	59,28	0,13	0,7148	0,1905	6,6364
PMC-FD149	612576	7734602	6,33	12,58	CGA	2,8	3,398	51,26	0,13	5,9907	0,1711	11,05
PMC-FD149	612576	7734602	12,58	18,82	CGA	4,6394	2,5433	53,4	0,13	3,2049	0,1899	10,4945
PMC-FD149	612576	7734602	18,82	25,07	CGA	6,31	1,767	55,34	0,13	0,6747	0,2069	9,99
PMC-FD149	612576	7734602	25,07	32,34	IGOF	27,524	2,4019	45,49	1,72	0,3299	0,1568	4,8373
PMC-FD149	612576	7734602	32,34	40,05	ISIF	28,4894	1,0931	47,55	4,16	0,7033	0,0517	1,2905

**Tabela 1**: Resultado da espectometria de raio x em intervalos de furos de sondagem realizados nas proximidades dacavidade CV05. Localização com coordenadas UTM, datum SAD69 e zona 23K.

CEL - Colúvio elúvio, CGA - canga mineralizada, IGOF - itabirito goethítico friável e ISIF - itabirito silicoso friável.

**Tabela 2**: Resultado da espectometria de raio x em intervalos de furos de sondagem realizados nas proximidades dacavidade CV06. Localização com coordenadas UTM, datum SAD69 e zona 23K.

DOINT ID	COORI	DENADA	Enom	nom To	To Doobo	STO	AT .O.	Бр	FEO	MINI	р	TOT
POINT-ID	E	Ν	ггош	10	коспа	5102	AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ГЕ	FLU	IVIIN	r	LOI
PMC-FL121039	612324	7734646	1	2,8	CEL	1,619	2,346	63,91	-9999	0,155	0,19	4,5563
PMC-CL140062	612330	7734645	0	1,6	CEL	5,263	1,33	61,91	0,68	0,069	0,226	4,9965
TVG-CP140008	612325	7734637	0	1,4	CEL	1,92	1,87	63,51	-9999	0,116	0,316	5,18

CEL - Colúvio elúvio.

# 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espeleotemas analisados são compostos basicamente por hematita e goethita. Em lâmina delgada também foi identificada a lepidocrosita em todas as amostras. Os hidróxidos de ferro são reciclados da matriz hospedeira sob a forma de goethita e lepidocrosita, preenchendo os vazios. A lepidocrosita é formada secundariamente a partir da goethita. Em crostas ferruginosas há ocorrencia de leucofosfita e no escorrimento de strengita.

Nos coraloides amostrados, a DRX identificou a hematita e a goethita. Em lâmina delgada foi possível identificar a lepidocrosita e ainda visualizar a estrutura de crescimento dos coraloides, em camadas concêntricas. Ocorre a intercalação de camadas finas de um material amorfo (orgânico?), filmes de hidróxido de ferro vermelho (goethita) e lepidocrocita em plaquetas finas. A deposição dessas concreções é devida à circulação de hidróxidos de ferro em forma coloidal derivados da oxidação da condições intempéricas. hematita em Α recristalização de hidróxidos de ferro é sob a forma de goethita e alguma lepidocrosita que, claramente, preenchem os vazios. A análise no MEV indica composição semelhante para as duas amostras de coraloide da caverna CV06.

Nas amostras de crosta ferruginosa, tanto da caverna CV05 como da CV06, além da hematita e goethita foi identificado o mineral leucofosfita na análise por DRX, um fosfato de potássio e ferro. O potássio e o fósforo podem ter origem orgânica, na decomposição do guano de morcegos (MAURITY; KOTSCHOUBEY,1995). Em lâmina delgada foi possível observar a deposição de estruturas concêntricas dadas pela alternância de finas camadas de goethita. É também, claramente visível, que a lepidocrosita é formada secundariamente a partir da goethita.

O escorrimento é formado por grande quantidade de espaços vazios preenchidos por goethita e lepidocrosita. A deposição é devida a mobilização coloidal do hidróxido de ferro e resulta em finas camadas do mineral. A lepidocrocita é muito abundante e tem um padrão de cristalização mais bem definido, sob a forma de palhetas orientadas segundo uma disposição concêntrica, de preferência na parte externa da goethita, donde se supõe ser derivada da neo-formação a partir desta última. Além da hematita, goethia e lepidocrosita, a DRX apontou ainda a strengita.

# BIBLIOGRAFIA

- ALKMIM, F.F.; MARSHAK, S. Transamazonian orogeny in the São Francisco Craton, Minas Gerais, Brazil: evidence for Paleoproterozoic collision and collapse in the Quadrilátero Ferrífero. **Precambriam Researsh**, v.90, p. 29-58, 1998.
- ALMEIDA, F.F.M. O Craton do São Francisco. Rev. Bras. Gene., v. 7, p. 349-364, 1977.
- ALMEIDA, F.F.M; HASSUY, Y. O Precambriano do Brasil. São Paulo. Edgard Blücher, 1984. 542 p.
- BABINSKI, M.; CHEMALE JR., F.; VAN SCHMUS, W.R. Geocronologia Pb/Pb em rochas carbonáticas do Supergrupo Minas, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. In: CONGR. BRAS. GEOQUIM., 3. São Paulo, 1991. Anais...São Paulo, SBGq, vol. 1, p. 628-631.
- CAVALCANTI, L. F. et al. **Plano de ação nacional para a conservação do patrimônio espeleológico nas áreas cársticas da Bacia do Rio São Francisco**. Brasília: Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade, Instituto Chico Mendes, 2012. p. 140.
- DORR, J.N. Physiographic, Stratigraphic and Structural Development of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. **United States Geological Survey**, Professional Paper, 641-A, 1969, 110p.
- MACHADO, N.; SCHRANK, A.; ABREU, F.R.; KNAUER, L.G.; ALMEIDA-ABREU, P.A. Resultados preliminares da geocronologia U/Pb na Serra do Espinhaço Meridional. In: SBG, Simp. Geol. MG., 5, 1989. Anais, p. 1-4.
- MAURITY, C.W.; KOTSCHOUBEY, B. Evolução recente da cobertura de alteração no Platô N1- Serra dos Carajás-PA. Degradação, pseudocarstificação, espeleotemas. **Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi**, Série Ciências da Terra, v.7, p.331-362. 1995.

- OLIVEIRA, O. B.; OLIVITO, J. P.; RODRIGUES-SILVA, D. Caracterização da Unidade Espelológica e das Unidades Geomorfológicas da Região do Quadrilatéro Ferrífero MG, **Revista Espeleo-Tema**, Brasília, v.22, n.1, p. 61-80, 2011.
- SPELAYON SPELAYON CONSULTORIA EPP. Análise de Relevância das Cavidades do Projeto VIGA. Julho/Agosto, 2012.

	Fluxo editorial:
R	ecebido em: 20.01.2015
Ar	provado em: 19.05.2015



A revista *Espeleo-Tema* é uma publicação da Sociedade Brasileira de Espeleologia (SBE). Para submissão de artigos ou consulta aos já publicados visite:

www.cavernas.org.br/espeleo-tema.asp



SBE – Campinas, SP | *Espeleo-Tema*. v.26, n.1. 2015.

# INOCENTE CAVE IN BRAZIL: X-RAYS DIFFRACTION AND SPECTROSCOPY OF MINERALS IDENTIFICATION

CAVERNA DO INOCENTE, BRASIL: IDENTIFICAÇÃO DE MINERAIS POR DIFRAÇÃO DE RAIO-X E ESPECTROSCOPIA

#### Angelo Spoladore (1), João Paulo Trevisan Baú (2), Antonio Carlos Saraiva da Costa (3), Dimas Augusto Morozin Zaia (2) & Cristine Elizabeth Alvarenga Carneiro (2)

(1) Departamento de Geociências-CCE, Universidade Estadual de Londrina, Londrina PR, Brazil.

(2) Laboratório de Química Prebiótica, Departamento de Química CCE, Universidade Estadual de Londrina, Londrina PR, Brazil.

(3) Departamento de Agronomia-CCA, Universidade Estadual de Maringá, Maringá PR, Brazil.

Contacts: <u>cristine@uel.br</u>.

#### Abstract

In the present work, the minerals from seven spots of Inocente cave, Tamarana city, Paraná state (Brazil), were collected and characterized using several techniques. Manganese minerals are found in all caves however each region concentrates minerals that depend on depositional environments (temperature, water, metals, organic matter and pH) and these factors have an effect on the structure and composition of the samples. The air inside the Inocente cave has an average temperature of 20<sup>o</sup>C and the water running through it has an average temperature of 18°C. The pH of the water inside the cave ranged from 5.2 to 7.0. Four minerals were identified in the Inocente cave: quartz, goethite, leucofosfite and todorokite. XRD showed that the goethite found in the Inocente cave has different degrees of crystallinity expressed due to their variable particles size. FT-IR also showed characteristics bands of goethite at 620, 797 and 892 cm-1 belonging to Fe-O bond. Leucophosphite, an hidrous iron potassium phosphate was identified by XRD characteristics peaks and FT-IR characteristics bands at 985 and 1060 cm-1 from P-O bond. Probably, leucophosphite was synthesized from the reaction between H3PO4 derived from leached guano and iron hydroxides. The FTIR spectrum of todorokite showed characteristics bands belonging to Mn-O stretching bands at 440, 509, 577 and 773 cm-1. Todorokite was also identified by XRD. Quartz was identified by FT-IR spectroscopy and XRD. In the samples which presents quartz, goethite, leucofosfite and todorokite, EDX analysis confirmed the presence of Si, Fe, Fe and P and Mn, respectively. All samples showed a weight loss at 100 °C due to water hydration. However, todorokite showed a significant higher loss of hydration water (65%). SEM images showed morphologies characteristic of quartz, leucophosphite, todorokite and goethite.

Key-Words: caves, iron oxide-hydroxides, manganese oxides, quartz.

#### Resumo

No presente trabalho sete minerais coletados na caverna do Inocente, em Tamarana, Paraná (Brasil), foram caracterizados usando várias técnicas. Em toda extensão da caverna foi encontrado mineral de manganês no entanto cada região possui quantidades de depósitos de diferentes minerais, quais dependem do ambiente (temperatura, presença de água, metais, matéria orgânica e pH) e esses fatores mostraram ter efeito direto na estrutura e composição de cada amostra. A temperatura media da caverna foi de 20 °C e o rio de água corrente no interior da caverna apresentou uma temperatura de 18  $^{\circ}C$ . O pH da água ficou entre 5,2 a 7,0. Foram identificados quatro minerais: quartzo, goethita, leucofosfita e todorokita. Os difratogramas de raio-X mostraram que a goethita encontrada na caverna apresentaram uma variação na cristalinidade devido aos diferentes tamanhos de partículas, o FT-IR também mostrou bandas características da goethita em 620, 797 e 892 cm-1 correspondendo ao grupo Fe-O. A Leucophosphita, um mineral de fosfato foi identificado por DRX e FT-IR com bandas características em 985 e 1060 cm-1 devido ao grupo P-O. Provavelmente, leucophosphita foi sintetizada da reação entre H3PO4 derivado da lixiviação de excrementos de morcego e hidróxidos de ferro O FTIR da todorokita mostrou bandas do grupo Mn-O, referente ao movimento de estiramento, em 440, 509, 577 e 773 cm-1. Todorokita foi também identificada por DRX. O Quartzo foi identificado por espectroscopia de FT-IR e DRX. A análise de EDX confirmaram a presença de Si, Fe, Fe e P e Mn nas amostras quais apresentaram os minerais quartzo, goethita, leucofosfita e todorokita, respectivamente. Todas as amostras apresentaram perda de massa a 100  $\,^{\circ}\!C$  devido a água de hidratação na análise térmica. Entretanto, a todorokita mostrou significante perda de massa (65 %). As imagens de

microscopia eletrônica de varredura, SEM, mostraram as morfologias características dos minerais identificados, quartzo, leucophosphita, todorokita e goethita.

Palavras-Chave: caverna, óxido-hidróxidos de ferro, óxido de manganes, quartzo.

# **1. INTRODUCTION**

The interaction between minerals and organic components that make up the bulk of the sediments are relatively poorly understood. They can represent a potentially important source of information on the archaeology and site formation processes. Knowledge of organic and mineral interactions is relevant date for Brazil, since the country is under tropical climatic condition, therefore the changes which occur in organic materials are fast.

The chemistry, mineralogy and genetic aspects of the formation of minerals have been extensively studied in many caves (Moore, 1981; Khashima, 1983; Onac et al., 1997; Northup et al., 2003; Gázquez et al., 2011; Gázquez et al., 2012a; Gázquez et al., 2012b). Brazil has many caves whith large variety of minerals, however few studies describe and characterize the assemblage of minerals. In Paraná state there are several caves developed in ornate sandstone, basalt and transition sandstone/basalt. In the state it is possible to see numerous outcrops of the Botucatu sandstone formation and the presence of caves. Inside these caves it can be seen different speleothems such as speleogems, cauliflowers and other forms such as corals, stalactites, stalagmites, curtains, cascades, columns, circles and others. The iron and manganese oxides and hydroxides speleothems are common in these caves (Spoladore & Cottas, 2007). In Tamarana region have sandstone/basalt soil and predominant caves are sandstone with ornaments of Fe and Mn content. The presences of these minerals (Fe and Mn) in caves reflect the soils composition. Martins (1985) proposed a classification of the quartz lithologies and defined the provinces and districts of caving. It should be pointed out that according to Spoladore & Cottas, 2007, this region received a specific rating as the division of sandstone speleological district due to physical discontinuity of the outcrops and the most obvious and striking tectonic with respect to the district of São Gerônimo da Serra. Saint Jerome da Serra.

Spoladore & Cottas (2007) identified the ornaments in several sandstone caves located in Tamarana, Paraná state (Brazil). In Tamarana, there is a distinct sandstone speleological area localized the Inocente cave. The mineralogy of ornaments, inside these natural areas, depends on the environmental conditions in the cave. The speleothems composed of silica, calcite, and iron oxides are considered deposits of circulating water having its genesis related to dripping and oozing saturated aqueous solutions of these compounds. Fe and Mn oxide minerals are common minerals in the soils, sediments, and freshwater environments around the caves and might play a critical role in controlling the geochemical distribution of trace elements (Brown and Parks, 2001; Manceau et al., 2002). Fe and Mn oxides can be found, in cave and karst systems, as sedimentary fills, walls, ceilings, and floor coatings/crusts, and their own speleothems (Palmer, 2007).

In the present work, the minerals from seven spots of Inocente cave, Tamarana, Paraná state (Brazil), were characterized using several techniques such as FTIR spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), thermal analysis (TG, DTG), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and Xray diffraction (XRD). These analyses were used to discuss the formation of the minerals in the cave environment.

#### 2. MATERIAL AND METHODS

#### 2.1. Site description

Figure 1 shows the geographic location of Paraná State in Brazil, South America within the world map and Inocente cave sampling site. Inocente cave is located 70 km away from Londrina-PR in the county of Tamarana, northern state of Paraná, in 22k0486011 UTM coordinates 736 303 and at 814 m of altitude. The cave is located in a rural area occupied by agriculture and cattle raising. The original subtropical forest was cut and burned in the late 50's. Today the predominant vegetation are grasses species with a few forest fragments where native species still can be found. Inocente cave is located near the Botucatu sandstone formation in the boundary of basalt flood volcanism from the Trapp (jurassic-cretaceous). IThe Inocente cave is inserted in the geomorphological unit of the third Paraná plateau, in the transition area to the second plateau. Near the cavity dominates a relief of milder forms with rounded hills and convex profiles. Gaps also occur with sudden high slope (over 100% declivity). Valleys are observed in a "V" shape with open drains causing much embedded deep valleys and

#### ESPELEO-TEMA

walls vertically integrated. The cave is in the River Plate basin. From the cave rises a small stream without a formal name, which is a direct tributary of the River Plate.



**Figure 1**: Location Inocente Cave. Spoladore and Cottas (2007).

The Inocente cave is 50 m long, basically a narrow corridor, without the formation of halls or other large spaces (Figure 2). Although the cave mouth is wide, its interior features the roof with an average height of one meter and an average width of two meters. The cave floor is covered by sandy sediments and soils, yielding, locally, some sedimentary deposits.



Figure 2. Cartographic representation cave of the Innocent. Spoladore and Cottas (2007).

#### 2.2. Field sampling

The rock materials (pebbles and cobbles) were collected at select locations along the cave. The rock pieces were removed from the cave and gently rinsed in the stream of the cave to remove adhered sediments and them placed in a sealable plastic bag. The seven samples collected were identified with letters (A, B,... and G) (Figure 3) and sent to the laboratory, dried at room temperature, grinded to < 0.53 mm for homogenization purposes.



Figure 3: Field sampling with the ornaments in Inocente cave. A, B, C, D, E, F G

# 2.3. pH and temperature determinations

The pHs were measured in situ along the cave, in the river and in the flowing waters. The air and water temperature inside the cave were measured in the winter and in the summer. The water temperature was  $18.0 \pm 0.3$  °C along the cave. The environment temperature was  $21.0 \pm 0.4$  °C in summer and  $18 \pm 0.2$  °C in winter.

# 2.4. X-ray diffraction

The grinded materials were analyzed by powder X-ray diffraction using a Shimadzu D 6000 diffractometer, CuK $\alpha$  radiation (40 kV, 30 mA), a step-scanning mode ( $0.02^{\circ}2\theta/0.6$  second) and 5 to 70°2 $\theta$  amplitude. All peaks positions were analyzed using X'Pert HighScore 2.1 and the program Origin (8.0, 2007) software.

# 2.5. FTIR spectroscopy

The IR spectra were recorded with a Shimadzu FTIR 8300 spectrophotometer from 400 to 4000 cm<sup>-1</sup>, using pressed KBr disks with a resolution of 4 cm<sup>-1</sup>, after 95 scans. FTIR spectra were analyzed using the Origin program (8.0, 2007).

# 2.6. SEM

Scanning electron microscopy images were collected in Philips equipment produced by Quanta 200 (FEI) equipped with an energy dispersive X-ray (EDX) model INCA 200 at 30 keV from the Scanning Electron microscopy and Microanalysis laboratory facilities at UEL. The samples were fixed on 'stubs' using carbon adhesive tape, and then coated with a layer of gold.

# 2.7. Thermal analysis

Thermogravimetry (TG) and differential thermo-gravimetry (DTG) were conducted on TA Instruments TG analyzer (TGA, 4000 Perkin-Elmer). Nitrogen was used as purging gas and the flow rate was controlled at 20 mL min<sup>-1</sup>. For each run, 25 mg of each powder sample were loaded onto silicon pan and heated of 30 °C to 780 °C at heating rate of 10 °C min<sup>-1</sup>.

# **3. RESULTS**

# 3.1. Ornaments

Figure 3 shows the field sampling site with some ornaments found in the cave. The ornaments were classified as suggested by Spoladore and Cottas (2007): stalactites and stalagmites, speleogems surfaces, silica and iron oxides crusts with concentric forms, and curtain with iron composition.

# **3.2.** Energy-dispersive X-rays spectroscopy (EDX) analyses

Table 1 shows the elemental analyses of samples collected in the Inocente cave. The EDX results analyses of the A-G samples revealed iron, oxygen, silicon and phosphorus. Besides these elements, aluminum in the A, E, F and G and potassium in the C, E and F samples were also identified. Sulfur was found only in the C. Titanium and magnesium were identified only in the F sample. The G sample also showed occurrence of sodium and magnese.

# 3.3. X-ray diffraction data

Figures 4-6 show X-ray diffractograms of the samples A-G collected inside the Inocente cave. Figure 4 shows the basal d-spacing of goethite as well as quartz peaks appear at  $26.6^{\circ}$ ,  $40.29^{\circ}$  and  $59,97^{\circ} 2\theta$  in the A sample. The peak  $d_{110}$  in the A, B and C samples showed a decrease in intensity and enlargement when compared with the sample D (Figure 4), which could be attributed to smaller degree of crystallinity of these materials.



**Figure 4**: X-ray diffraction patterns for A, B, C and D samples of Inocente cave. The spots of collect are shown in the Figure 3. Qz = quartz, Gt = Goethite.

#### ESPELEO-TEMA

In the E and F diffractograms it was possible to identify the minerals quartz and leucophosphite (Figure 5). Quartz with high degree of crystallinity was also identified in the E sample by the sharp intense  $d_{100}$ ,  $d_{011}$  and  $d_{201}$  reflexes (Figure 5).



**Figure 5**: X-ray diffraction patterns for E and F samples showing the main reflections. The spots of collect are shown in the Figure 3. Qz = quartz, Leu = leucofosfite.

The X-ray diffractogram of the G sample showed peaks with smaller intensity identified attributed to a manganese oxide (Todorokite) (Figure 6). It should be noted that the presence of manganese was confirmed by EDX (Table 1).



**Figure 6**: X-ray diffraction patterns for G sample showing the main reflections. The spot o collect is shown in the Figure 3. Tod = todorokite.

#### **3.4. FTIR spectroscopy**

The FTIR spectrum of the G sample (Figure 7) showed the following bands 440, 509, 577 e 773 cm<sup>-1</sup> which could be attributed to Mn-O stretching and the band at 1624 cm<sup>-1</sup> to water O-H bending. (Feng, 1995; Cui et al., 2009).

FT-IR spectra of A-D samples are shown in Figure 8. The bands at 620, 797 e 892 cm<sup>-1</sup> belong to Fe-O bond, which are characteristic bands of goethite (Schwertmann et al., 1985; Cornell and Schwertmann, 2003). In sample C it was identified the P-O bands at 985 and 1060 cm<sup>-1</sup>, attributed to the presence of a phosphate group. For these samples (A-D) the FTIR spectra confirm the EDX results, which showed the presence of Fe, O and P (Table 1).

 Table 1. EDX identification of atomic elements of A-G samples.

			- Curr	-press				
Element	А	В	С	D	Е	F	G	
Al	+	-	-	-	+	+	+	
Co	-	-	+	-	-	-	-	
Cu	-	-	-	-	-	-	+	
Fe	+	+	+	+	+	+	+	
Mn	-	-	-	-	-	-	+	
Κ	-	-	+	-	+	+	-	
Na	-	-	-	-	-	-	+	
Mg	-	-	-	-	-	+	-	
0	+	+	+	+	+	+	+	
Р	+	+	+	+	+	+	+	
S	-	-	+	-	-	-	-	
Si	+	+	+	+	+	+	+	
Ti	-	-	-	-	-	+	-	

(+) = The element was identified in the sample.

(-) = The element was not identified in the sample. The spots o collect are shown in the Figure 3.



The spot of collect is shown in the Figure 3.

Figure 9 shows the FT-IR spectra of the E and F samples, these spectra supplied characteristics bands of Si-O, Fe-O and P-O groups. The FT-IR spectrum of the E sample shows characteristic band of Si-O that could belong to quartz. The FT-IR spectrum of the F sample shows characteristic bands due to P-O bonds, which belong to the phosphate mineral, leucophosphite. The presence of these elements is in agreements with EDX results (Table 1).





### 3.5. SEM

Figures 10-12 illustrate the SEM images of A-G samples. The SEM images in the figure 10 (A-D samples) showed morphology of goethite crystals, which were confirmed by FT-IR spectroscopy (Figure 8) and X-ray diffractometry (Figure 4). All samples in figure 10 have hexagonal and spherical aggregates morphology. The B sample has an ordering in the arrangement of particles and none of the images showed an acicular particle, which would be the common morphology and indication of fine

crystalline materials. Figure 11 shows SEM images of E and F samples which morphology belong to a mixture of quartz and leucophosphite, respectively. These results were confirmed by X-ray diffractometry (Figure 5) and FT-IR spectroscopy (Figure 9). The natural material has hexagonal and spherical aggregates with some irregular particles which are cemented on the surface of quartz grains. The SEM images of G sample showed morphology with shapes that resemble stacked plates or lamellae, found in similar deposits in caves (Figure 12) (Frierdich et al., 2011).



Figure 9: FT-IR spectra of E and F samples showing the main groups. The spots of collect are shown in the Figure 3.



Figure 10: SEM images of A and D samples. The spots o collect are shown in the Figure 3.

SBE – Campinas, SP | *Espeleo-Tema*. v.26, n.1. 2015.



Figure 11: SEM images of E and F samples. The spots of collect are shown in the Figure 3.



**Figure 12**: SEM images of G sample. The spot of collect is shown in the Figure 3.

#### 3.6. Thermal analysis

Figures 13-15 illustrate TG and DTG curves of A-G samples. For all samples the weight loss up to 100 °C indicates water hydration (Figure 13-15). Sample G has significant amount of water hydration, about 65 % (Figure 13). For the E and F samples (Figures 15), TG and DTG curves provided events below 200 °C, that were interpret as water hydration weight loss. The events above 200 °C were attributed to the loss of structural water in the minerals (Figure 15).



Figure 13: TG curve and DTG of G sample. The spot of collect is shown in the Figure 3.

#### 4. DISCUSSION

Iron and manganese oxides were found in all cave extension. On the floor and under the roof of the Inocente cave is possible to observe rounded forms indicating that water was an important factor to the cave development. This cave is located in Silver River watershed (Spoladore and Cottas, 2007). The floor is covered by sandstone sediments originated from sedimentary deposits. The entrance of Inocente cave is covered by sandy sediments, in the middle by large amount of iron and manganese deposits, and at the end there is a small hall whose predominance is iron oxides. Only iron oxides precipitation is apparently shown in the roof of these localities. Frierdich et al. (2011) found the same characteristic in Southwestern Illinois karst with the iron oxides and manganese deposits along the cave. According to Frierdich et al. (2012), there were two depositional environments in cave, one with Fe and Mn precipitations were due to anoxic groundwater that enters into the cave and the other one was due to direct deposition from the cave stream.

The predominance of goethite in Inocente cave was evidenced in A-D samples by XRD results (Figure 4) and also showed several degrees of crystallinity and particles sizes. The particles sizes are influenced by temperature of the precipitation, that inside the cave is about 20<sup>o</sup>C and the water is about 18°C. Schwertmann et al. (1985) showed that the goethite properties are affected by temperature of synthesis, which in the range from 4 to  $90^{\circ}$ C, the crystals size increases with the temperature. The evidence and predominance of goethite, in great part of Innocent cave, comes from its hydrogeochemistry process. The region where Inocente cave is located has sandstone and basalt rock outcrops. The sandstone is intercalated with claystones, siltstones, sandstones and pebble conglomerates other (concretions) of clays (Spoladore and Cottas, 2007).

Besides the temperature, the size of goethite particles also depends on the water pH. Hernandez et

#### ESPELEO-TEMA

al. (2011) studied goethite formation in laboratory, from pH 2.5 to 13.5. In the first stage, the authors associated with the formation of ferric hydroxide gel, under acid conditions; the second have spontaneous nucleation of goethite from gel, under alkaline conditions and the first sedimentable particles; and third the growth of goethite in alkaline conditions that have the acicular form. In the natural system, the formation of goethite is similar to laboratory conditions and are associated with the dissolution of quartz.

Quartz is an important mineral constituent in sandstone cave and can be seen in sample E (Figure 5). The quartz dissolution in water is a simple hydration process (Aubrecht et al., 2011). The formation of silicic acid increases the quartz solubility which raises the pH to 9.0. This basic environment favors goethite formation by Fe<sup>3+</sup> precipitation, which has its origin in basaltic soil formation in region. The pH was measured in some regions in the Inocente cave and ranged from 5.2 to 7.0. Because the low pH of Inocente cave, goethite nucleation occurred but the size of the particles is small. This can be observed by the SEM images, which showed spherical but no acicular particles (Figure 10). The pH associated with temperature of Inocente cave probably affect the particle growth that in this case is a slow process. The fragmentation and frayed appearance of the filaments and fibrils in iron oxides are due to aging of the material, possibly undergoing a recrystallization process (Chan et al., 2009; Frierdich et al., 2011). A variety of colors are observed to goethite materials, that have yellow to red hues, but the predominance is yellow color.



Figure 14: TG curves and DTG of A - D samples. The spots of collect are shown in the Figure 3.



SBE – Campinas, SP | *Espeleo-Tema*. v.26, n.1. 2015.

FTIR spectra of the A-D samples showed bands belonging to Fe-O group and in the C sample the band belong to P-O group was also observed (Figure 8). The FT-IR spectra also showed that crystallinity of goethites was low when compared to the same synthetic materials described by Carneiro et al. (2013). These results were also confirmed the XRD (Figure 4). Many caves are formed by direct deposition of materials that composes the water streams that flow into the caves, and this type of deposition is found in the caves around the world, the difference among the depositions are due to the time spent for the precipitation and the chemical environment in the caves (Frierdich, et al.2011).

For the A-D samples the larger weight losses occured in the temperature range from 75 to 289°C (Figure 14), these losses could be attributed to water onto the surface and into the structure of the samples. For the C sample the weight loss, in minor portion, also occurs in 548°C and 732 °C (Figure 14). The transformation phase of quartz initiate in 500°C and the total transformation occurs about 700°C. For A-D sample, the weight loss was about 12-15% (Figure 14).

The XRD of the F sample showed leucophosphite mineral (Figure 5), that are usually found in caves when organic material mainly due to bat excrements are present (Branco and Chaves, 2006). The phosphate is derived mainly from organic material that breaks down due to oxidation. Thus, leucophosphite forms through the reaction between H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> derived from leached guano and iron hydroxides. The leucophosphite mineral is associated with goethite since the iron can form a complex with phosphorus in inner sphere bond. Leucophosphite  $[K(Fe^{3+})_2(PO_4)_2(OH) \cdot 2H_2O]$  is a phosphate mineral that crystallize in the monoclinic system. According to Giurgiu and Tămas (2013), phosphate minerals can provide information about the environment in which they have been synthesized. It should be noted that leucophosphite is formed in acidic environment.

XRD and FT-IR spectroscopy confirmed the presence of Todorokite in the Innocent cave (Figures 6 and 7). Feng (1995), Cui et al. (2009) and White et al. (2009) showed that the bands at 440, 509, 577 and 773 cm<sup>-1</sup> could be atributed to Mn-O strentching. The band at 1624 cm<sup>-1</sup> could be atributed to OH due to hydration of water molecule (Feng, 1995). The occurrence of this mineral in nature is common and arises from their similar chemical properties and biological activity (Miller et al., 2012). Mn oxides can be found in cave as sedimentary fills, as wall, ceiling, and floor coatings/crusts (Palmer, 2007). SEM images showed that Todorokite has a good crystallinity (Figure 12). For this mineral, the weight loss in TG analysis is associated to water in mineral surface (Figure 13).

# **5. CONCLUSION**

This study has identified and described the minerals found in the Innocent cave. The minerals are found in all caves, however each region concentrates minerals that depend on different depositional environments and these factors have an effect on the structure and the composition of the samples. Fe oxy-hydroxides are found where groundwater enters the cave through the walls and through cracks in the ceiling with variable degree of crystallinity. In contrast, Mn oxides are deposited in mid cave with good crystallinity. In the Inocente cave it was also identified quartz, goethite, leucofosfite and todorokite.

# ACKNOWLEDGEMENTS

J.P.T.B. acknowledges the fellowship from Capes. This research was supported by grants from CNPq (no. 473076/2004) and Fundação Araucária (no. 2421). The authors are also grateful to Dr Célia G. T. de Jesus Andrade and Mr Osvaldo Capello from Laboratório de Microscopia e Microanálise for the MEV images and EDX analysis.

# REFERENCES

- AUBRECHT, R., LÁNCZOS, T., GREGOR, M., SCHLÖGL, J., ŠMÍDA, B., LIŠČÁK, P., BREWER-CARÍAS, CH., VLČEK, L. Sandstone caves on Venezuelan tepuis: Return to pseudokarst? **Geomorphology** 132, 351–365, 2011.
- BASKAR, S., BASKAR, R., LEE, N., KAUSHIK, A., THEOPHILUS, P.K. Precipitation of iron in microbial mats of the spring waters of Borra Caves, Vishakapatnam, India: some geomicrobiological aspects. **Environ. Geol.** 56, 237–243,2008.

- BRANCO, P.M., CHAVES, M.L.S.C. A Mineralogia e alguns de seus minerais raros ou de gênese exótica. **Terra e Didática**. 2, 75-85, 2006.
- BROWN JR., G.E., PARKS, G.A. Sorption of trace elements on mineral surfaces: modern perspectives from spectroscopic studies, and comments on sorption in the marine environment. **Int. Geol. Rev.** 43, 963–1073, 2001.
- CARNEIRO, C.E.A., SOUZA, C.M.D., ZAIA, C.T.B.V, DE SANTANA, H., PAESANO JR., A., DI MAURO E, DA COSTA, A.C.S., SOUZA JUNIOR, I.G., IVASHITA, F.F., ZAIA, D.A.M. Synthesis of goethite in solutions of artificial seawater and amino acids: a prebiotic chemistry study. **Int. J. Astrobiol**. 12, 149-160, 2013.
- CHAN, C.S., FAKRA, S.C., EDWARDS, D.C., EMERSON, D., BANFIELD, J.F. Iron oxyhydroxide mineralization on microbial extracellular polysaccharides. Geochim. Cosmochim. Acta 73, 3807– 3818, 2009.
- CORNELL RM, SCHWERTMANN U,. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.
- CUI, H., FENG, X., TAN, W., HE, J., HUA, R., LIU, F. Synthesis of todorokite-type manganese oxide from Cu-buserite by controlling the pH at atmospheric pressure. **Microp. Mesop. Mat**. 117, 41–47, 2009.
- FENG, Q. Metal ion Extraction/Insertion reactions with Todorokite-Type Manganese Oxide in aqueous phase. Chem Mater. 7, 1722-1727, 1995.
- FRIERDICH, A.J., HASENMUELLER, E.A., CATALANO, J.G. Composition and structure of nanocrystalline Fe and Mn oxide cave deposits: Implications for trace element mobility in karst systems. Chem. Geology 284, 82–96, 2011.
- FRIERDICH, A.J., CATALANO, J.G. Distribution and speciation of trace elements in iron and manganese oxide cave deposits. **Geochim. Cosmochim. Acta**. 91, 240–253, 2012.
- GÁZQUEZ, F., CALAFORRA, J.M., FORTI, P., RULL, F., MARTÍNEZ-FRÍAS, J. Gypsum-carbonate speleothems from Cueva de las Espadas (Naica mine, Mexico): mineralogy and palaeohydrogeological implications. **Int. J. Speleology** 41, 211–220, 2012a
- GÁZQUEZ, F. CALAFORRA, J. RULL, F., Boxwork and ferromanganese coatings in hypogenic caves: An example from Sima de la Higuera Cave (Murcia, SE Spain). Geomorphology 177–178, 158–166.,2012b.
- GÁZQUEZ, F., CALAFORRA, J.M., FORTI, P. Black Mn-Fe crusts as markers of abrupt palaeoenvironmental changes in El Soplao Cave (Cantabria, Spain). Int. J. Speleology 40, 163–169, 2011.
- GIURGIU, A., TĂMAȘ, T. Mineralogical data on bat guano deposits from three Romanian caves. Studia UBB Geologia 58, 13–18, 2013.
- HERNANDEZ, G. M., BECK, P., RENARD, F., QUIRICO, E., LANSON, B., CHIRIAC, R., FINDLING, N. Fast Precipitation of Acicular Goethite from Ferric Hydroxide Gel under Moderate Temperature (30 and 70 C), **Crystal Growth & Design**, 11, 2264–2272, 2011.
- KHASHIMA, N., On the Wad-minerals from the cavern environment. Int. J. Speleology 13, 67–72, 1983.

# ESPELEO-TEMA

- MANCEAU, A., MARCUS, M.A., TAMURA, N. Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In: Fenter, P.A., Rivers, M.L., Sturchio, N.C., Sutton, S.R. (Eds.), Applications of Synchrotron Radiation in Low- Temperature Geochemistry and Environmental Science. Washington D. C, Mineralogical Society of America and Geochemical Society, 341–428. 2002.
- MARTINS, S.B.M.P., Levantamento dos Recursos Naturais do Distrito Espeleológico Arenítico de Altinópolis-SP, Relatório Final, FAPESP, p. 121 protocolo 83/2552-3, São Paulo, 1985.
- MILLER, A.Z., DIONÍSIO, A., BRAGA, S.M.A., HERNÁNDEZ-MARINÉ, M., AFONSO, M.J., MURALHA, V.S.F., HERRERA, L.K., RAABE, J., FERNANDEZ-CORTES, A., CUEZVA, S., HERMOSIN, B., SANCHEZ-MORAL, S., CHAMINÉ, H., SAIZ-JIMENEZ, C. Biogenic Mn oxide minerals coating in a subsurface granite environment. Chem. Geol. 322–323, 181-191, 2012.
- MOORE, G.W.,. Origin of Black Deposits in Caves. Proceedings 8th International Congress of Speleology, Bowling Green I and II, pp. 642–644, 1981.
- NORTHUP, D.E., BARNS, S.M., YU, L.E., SPILDE, M.N., SCHELBLE, R.T., DANO, K.E., CROSSEY, L.J., CONNOLLY, C.A., BOSTON, J., DAHM, C.N. Diverse microbial communities inhabiting ferromanganese deposits in Lechuguilla and Spider Caves. **Environm. Microbiol**. 5, 1071–108, 2003.
- ONAC, B.P., PEDERSEN, R.B., TYSSELAND, M. Presence of rare-earth elements in black ferromanganese coating from Vântuliu cave (Romania). J. Cave Karst Studies 59, 128–131, 1997.
- PALMER, A.N., Cave Geology. Cave Books, Dayton. 454 pp., 2007.
- SCHWERTMANN, U., CAMBIER, P., MURAD, E., Properties of goethites of varying crystallinity. Clays Clay Min., 33, 5, 369-378, 1985.
- SPOLADORE, A. AND COTTAS, L. R., A Gruta do Inocente. Informativo SBE, 93, 24-27, 2007.
- WHITE, W.B., VITO, C., SCHEETZ, B.E. The mineralogy and trace element chemistry of black manganese oxide deposits from caves. J. Cave and Karst Studies 71, 136–143, 2009.

Fluxo editorial:
Recebido em: 21.05.2015
 Aprovado em: 26.08.2015



A revista *Espeleo-Tema* é uma publicação da Sociedade Brasileira de Espeleologia (SBE). Para submissão de artigos ou consulta aos já publicados visite:

www.cavernas.org.br/espeleo-tema.asp