



35^o
Bonito - MS

ANAIS do 35^o Congresso Brasileiro de Espeleologia
19 - 22 de julho de 2019 - ISSN 2178-2113 (online)



O artigo a seguir é parte integrando dos Anais do 35^o Congresso Brasileiro de Espeleologia disponível gratuitamente em www.cavernas.org.br.

Sugerimos a seguinte citação para este artigo:

RIBEIRO, T.G.R.; SANTOS, R.V.; STUMPF, C.F. Efeitos de sazonalidade no ciclo do carbono e oxigênio atmosféricos na Gruta do Tamboril, Unaí-MG: implicações para interpretações paleoclimáticas. In: ZAMPAULO, R. A. (org.) CONGRESSO BRASILEIRO DE ESPELEOLOGIA, 35, 2019. Bonito. *Anais...* Campinas: SBE, 2019. p.155-163. Disponível em: <http://www.cavernas.org.br/anais35cbe/35cbe_155-163.pdf>. Acesso em: *data do acesso*.

Esta é uma publicação da Sociedade Brasileira de Espeleologia.
Consulte outras obras disponíveis em www.cavernas.org.br

EFEITOS DE SAZONALIDADE NO CICLO DO CARBONO E OXIGÊNIO ATMOSFÉRICOS NA GRUTA DO TAMBORIL, UNAÍ-MG: IMPLICAÇÕES PARA INTERPRETAÇÕES PALEOCLIMÁTICAS

SEASONAL EFFECTS ON THE ATMOSPHERIC CARBON AND OXYGEN CYCLE IN THE TAMBORIL CAVE, UNAÍ-MG: IMPLICATIONS FOR PALEOCLIMATE INTERPRETATIONS

Tulio Gabriel Ramos RIBEIRO; Roberto Ventura SANTOS; Cintia Fernandes STUMPF

Universidade de Brasília.

Contatos: tuliogabrielrr@gmail.com.

Resumo

Processos relacionados ao epicarste e ao ambiente da caverna podem afetar significativamente a assinatura de *proxies* em espeleotemas, podendo gerar incertezas acerca de interpretações sobre paleoclima e hidrologia. Com o intuito de reduzir as incertezas de dados paleoclimáticos na região central do Brasil, esse estudo tem como objetivo a apresentação do resultado de monitoramento físico-químico e isotópico de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ do ar. Os resultados obtidos sugerem que variações sazonais de concentração de CO_2 sejam induzidos por difusão na estação chuvosa e advecção na estação seca. Difusão atua em resposta ao ciclo biológico da flora e chuva acima da cavidade enquanto que a advecção responde variações da pressão atmosférica.

Palavras-Chave: concentração de CO_2 ; difusão; advecção; ventilação de caverna; plantas.

Abstract

Processes related to the epikarst and cave environment can significantly affect the signature of proxies in speleothems, which may generate uncertainties about paleoclimate and hydrology. In order to reduce paleoclimatic data uncertainties in the central region of Brazil, this study aims to present the results of physical-chemical monitoring allied to $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ analysis of cave air. The results suggest that seasonal variations of CO_2 concentrations are induced by diffusion during the rainy season. During the dry season period, advection is the main process controlling $[\text{CO}_2]$. Diffusion acts in response to biological cycle of vegetation and rain above the cave, while changes in advection are influenced by variability in exterior atmospheric pressure.

Keywords: CO_2 concentration; diffusion; advection; cave ventilation; plants.

1. INTRODUÇÃO

Cavernas e epicarste são comumente ambientes confinados, contudo podem ser sensíveis ao ambiente exterior. Condições ambientais atmosféricas como temperatura, humidade e $[\text{CO}_2]$ podem influenciar como forçantes aos efeitos de variação de *proxies* geoquímicas em água de gotejamento e consequentemente de espeleotemas (TREBLE et al., 2015; WONG et al., 2011).

A formação de cavernas e espeleotemas estão diretamente relacionados a processos de dissolução e precipitação de minerais, principalmente carbonatos.

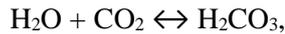
Na dissolução ocorre o processo em que uma molécula é dividida em seus componentes iônicos, normalmente em meio aquoso. Esse processo se inicia na superfície, com moléculas de H_2O (da chuva) se combinando com dióxido de carbono (CO_2) da atmosfera e do solo, produzindo

uma solução ácida saturada em CO_2 , formando o ácido carbônico (H_2CO_3).

Ao infiltrar em rochas carbonáticas, soluções com H_2CO_3 iniciam o processo de dissolução, saturando a solução cada vez mais em bicarbonato (HCO_3^-) e Ca^{2+} . Esse processo diminui a capacidade de dissolução conforme aumenta o pH da solução.

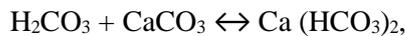
A água continua seu caminho principalmente por meio de fraturas das rochas. A interconectividade de diferentes fontes de soluções permite a interação entre fluidos quimicamente distintos, que mudam o equilíbrio da reação, fazendo com que a água restitua a capacidade de dissolução, podendo reativar reações de dissolução (FAIRCHILD; BAKER, 2012; FORD; WILLIAMS, 2013).

Sumarizando em forma de equações de equilíbrio, a água superficial assimila dióxido de carbono (CO_2) da atmosfera e solo para formar ácido carbônico (H_2CO_3):



que dissocia para ($\text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$).

Há dissolução de carbonato pelo ácido carbônico:



que dissocia para $(\text{HCO}_3^-)_2 + \text{Ca}^{2+}$

Dessa forma, a transformação do dióxido de carbono (CO_2) em ácido carbônico (H_2CO_3) tem a capacidade de dissolver carbonatos em íons, principalmente Ca^{2+} e Mg^{2+} . Já a precipitação de carbonatos como espeleotemas, ocorrem de acordo com a seguinte equação:



A (re) precipitação de carbonato de cálcio (CaCO_3) como espeleotema, libera molécula de água (H_2O) e dióxido de carbono (CO_2) simultaneamente.

Vários fatores podem influenciar a dissolução carbonática, dentre eles destacam-se a espessura do epicarste, composição da rocha, grau de fraturamento, solubilidade da rocha, ventilação, concentração de CO_2 , solo e a cobertura vegetal.

Com relação aos isótopos de carbono, o fracionamento mais significativo durante a precipitação de CaCO_3 ocorre devido a geração de CO_2 (g), depletado em ^{13}C , visto que esse isótopo preferencialmente compõe as fases sólida e líquida. Isso gera um aumento na assinatura $\delta^{13}\text{C}$ da solução com relação ao CO_2 (gas) liberado por degaseificação. Já o fracionamento entre HCO_3^- e CaCO_3 é muito menor e o efeito da temperatura é pequeno em relação as variações do $\delta^{13}\text{C}$ aquoso durante a precipitação (FAIRCHILD; BAKER, 2012).

Com o objetivo de auxiliar na compreensão dos processos que influenciam o ciclo do carbono e oxigênio na Gruta do Tamboril, esse trabalho expõe os resultados do monitoramento ambiental entre 2017 e 2018, da dissertação de mestrado intitulada “*Modelagem geológica e geoquímica da Gruta do Tamboril*” (em andamento), que propõe interpretações para os principais processos causadores da variabilidade na concentração de dióxido de carbono [CO_2] e assinaturas de isótopos de carbono ($\delta^{13}\text{C}_{\text{AR}}$) e oxigênio ($\delta^{18}\text{O}_{\text{AR}}$) do ar.

2. ÁREA DE ESTUDO

A Gruta do Tamboril (zona 23 K, 0288781m E, 8194350m S) se localiza a aproximadamente 10 km da cidade de Unai e 150 km de Brasília via BR-251. Essa região é

caracterizada por clima tropical com média anual de pluviosidade e temperatura de 1.275 mm e 23,5°C respectivamente. A sazonalidade é definida por duas estações principais, sendo a estação de chuva abrangendo os meses de outubro a abril e a estação seca abrangendo os meses de maio a setembro (INMET, 2019). O principal bioma é caracterizado por cerrado, contudo em áreas cársticas ocorre preferencialmente a fitofisionomia decídua de mata seca. Os solos são predominantemente latossolos e cambissolos, e em regiões cársticas espera-se ocorrência de associações de argissolos.

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

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

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

3. METODOLOGIA

3.1 Definição dos pontos monitorados

Foi determinado que a área de interesse de monitoramento seria em pontos localizados da entrada ao salão do lago. Foram selecionados 10 pontos de monitoramento, enumerados de 1 a 10 e posicionados de forma equidistante entre a entrada (1) e o salão do lago (10) (Figura 2A).

3.2 Temperatura, umidade relativa do ar e [CO₂]

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

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

3.3 Coleta e análise de ar da caverna

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

As análises isotópicas de O e C foram realizadas em espectrômetro de massa (IRMS = *Isotopic Ratio Mass Spectrometer*), *DELTA V Plus* do Laboratório de Isótopos Estáveis da Universidade de Brasília. Ambas as análises são condizentes somente com a assinatura da molécula de CO₂ (gás) presente no ar.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os dados apresentados a seguir estão em língua inglesa e a notação dos dados de série temporal em gráficos estão apresentados em notação mês/dia/ano (mm/dd/yyyy). Tanto os resultados e discussões são parte da dissertação de mestrado “Modelagem geológica e geoquímica da Gruta do Tamboril” que até o momento da submissão desse resumo, ainda não foi finalizada.

4.1 Monitoramento atmosférico da caverna

As influências atmosféricas no ambiente de uma caverna localizada no centro do Brasil já foi estudado por SONDAG et al., (2003). Os autores observaram que ciclos diurnos de mudanças de pressão atmosférica externa estavam influenciando a pressão e temperatura medidas no interior da caverna. Variações na pressão atmosférica já foram anteriormente discutidas como processo gerador de ventilação em cavernas (FAIRCHILD; BAKER, 2012; WONG; BANNER, 2010; WONG et al., 2011). Tais mudanças podem ser ocasionadas por variações na temperatura, umidade relativa, diferenças de altitude e por convergência e divergência de massas de ar.

Na Gruta do Tamboril as variações de temperatura e concentração de CO₂ por vezes estão em fase (Figura 1A). Essa covariação possui um comprimento de onda de cerca de 15 dias e possivelmente está relacionada a influências atmosféricas externas à caverna. Mudanças na pressão atmosférica externa podem influenciar a ventilação de ar para dentro da gruta. Ao se observar as variações em menor escala, se percebe ciclos diurnos com picos de [CO₂] próximos a 00:00 (meia-noite) e vales próximos a 12:00 (meio-dia) (Figura 1B). Essas variações indicam que além da variabilidade de escala interanual, também há outros fatores influenciando ciclos de menor escala temporal e amplitude de sinal.

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

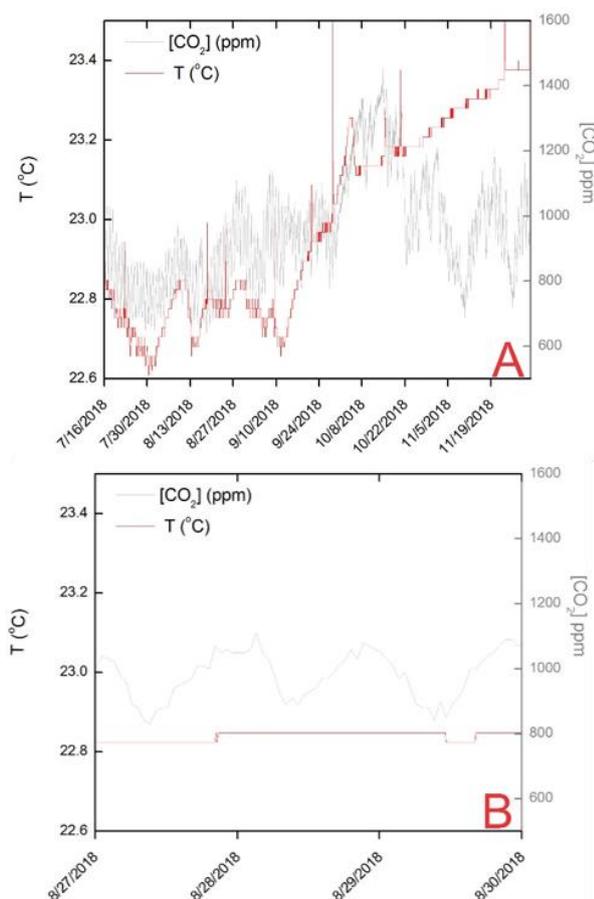


Figura 1: A) Covariação entre temperatura (T) e concentração de CO₂. No período monitorado, parte da variação de T encontra-se em fase com [CO₂]. O desacoplamento ocorre a partir outubro de 2018 com gradual aumento da T e diminuição da [CO₂]. B) Variação diurna na [CO₂] com picos próximos a 00:00 e vales a 12:00. Possível relação com variação de pressão ou respiração da vegetação acima do morro.

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

Curiosamente a variação na [CO₂] não se encontra em fase ou anti-fase com a pressão atmosférica, evapotranspiração potencial e precipitação. Os maiores valores de [CO₂] foram registrados próximos ao mês de abril de 2018 chegando a aproximadamente 3000 ppm. A distribuição dos menores valores, no entanto, perdura por mais tempo durante o ano. Os valores

mais baixos de [CO₂] (700 ppm) foram observados próximos aos meses de janeiro e agosto de 2018. A variação de [CO₂] apresenta similaridade com as variações na taxa de gotejamento dos pontos monitorados sugerindo que o aumento da vazão da água tenha relação com o processo de transferência de CO₂ para dentro da caverna.

4.2 Isótopos de O e C do ar da caverna

Entre janeiro de 2017 a dezembro de 2018 foram coletadas amostras de ar atmosférico nos 10 pontos de monitoramento no interior da caverna (Figura 2A). Entre abril de 2017 a março de 2018 também foram coletadas amostras próximas a uma fazenda nos arredores para representar as assinaturas sem influência da caverna ou áreas vegetadas. Esses dados são apresentados na tabela 1 e revelam a tendência de diminuição dos valores médios de $\delta^{13}C_{AR}$ entre a entrada e os pontos mais internos da caverna. A exceção situa-se no ponto 4, que apresenta valor médio de $\delta^{13}C_{AR}$ mais negativo que os três pontos que o seguem. Esse padrão sugere que possivelmente haja também variação influenciada por diferenças na profundidade relativa de cada ponto em específico.

Ao contrário dos isótopos de carbono, os valores de $\delta^{18}O$ do ar atmosférico aumentam rumo ao interior da caverna. Esse comportamento inverso fica mais claro quando comparamos os valores médios de $\delta^{13}C_{AR}$ e $\delta^{18}O_{AR}$ com as medidas [CO₂] ppm de fevereiro de 2018 (Figura 3). Nesse gráfico é possível perceber que a assinatura de C é inversamente proporcional à concentração de dióxido de carbono. De forma quase oposta, nota-se valores mais enriquecidos de $\delta^{18}O_{AR}$ para maiores [CO₂].

Mesmo apresentando padrão de um único conduto com uma única entrada, é possível que a morfologia interna da Gruta do Tamboril esteja influenciando a distribuição do CO₂. Como observado na Figura 2C, o ponto de monitoramento 4 situa-se numa elevação que possivelmente tem o efeito de barreira física, dificultando a circulação do ar proveniente da parte externa à caverna. Isso explicaria ainda a maior variabilidade sazonal de umidade relativa para os pontos 1-3, além dos valores mais elevados de $\delta^{13}C_{AR}$ e mais próximos da composição do ar atmosférico externo. Menores concentrações de CO₂ para esse intervalo de pontos também sugere maior influxo de ar externo.

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

profundidade de aproximadamente 54 metros. Os pontos 8, 9 e 10 têm valores de $\delta^{13}C_{AR}$ semelhantes ao ponto 4 (-17,5), mas estão a uma profundidade relativa a partir da entrada de -45 a -63 metros, caracterizando outro patamar de valores. A causa para esse comportamento dos valores isotópicos é atribuída a outra barreira física, nesse caso um afunilamento de conduto entre o ponto 6 e 8 que dificulta a circulação de ar (Figura 2C).

Observando a variação de $\delta^{18}O_{AR}$, os valores mais negativos são atribuídos a maior influência de ar externo (pontos 1-3), que passou por processos evaporativos mais significativos. Dos pontos 4-10

interpreta-se como um único patamar (Figura 3), pouco influenciado por processos evaporativos e mais homogeneizado pela alta umidade relativa.

Baseado nas observações anteriores é possível interpretar que haja uma estratificação físico-química do ar de acordo com diferentes zonas da Gruta do Tamboril. Essa estratificação aparentemente é controlada por diferença de densidade do ar, influenciada por temperatura e humidade.

Tabela 1: Valores médios, mínimos e máximos de $\delta^{13}C_{AR}$ e $\delta^{18}O_{AR}$ em relação aos pontos de coleta e profundidade a partir da entrada.

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

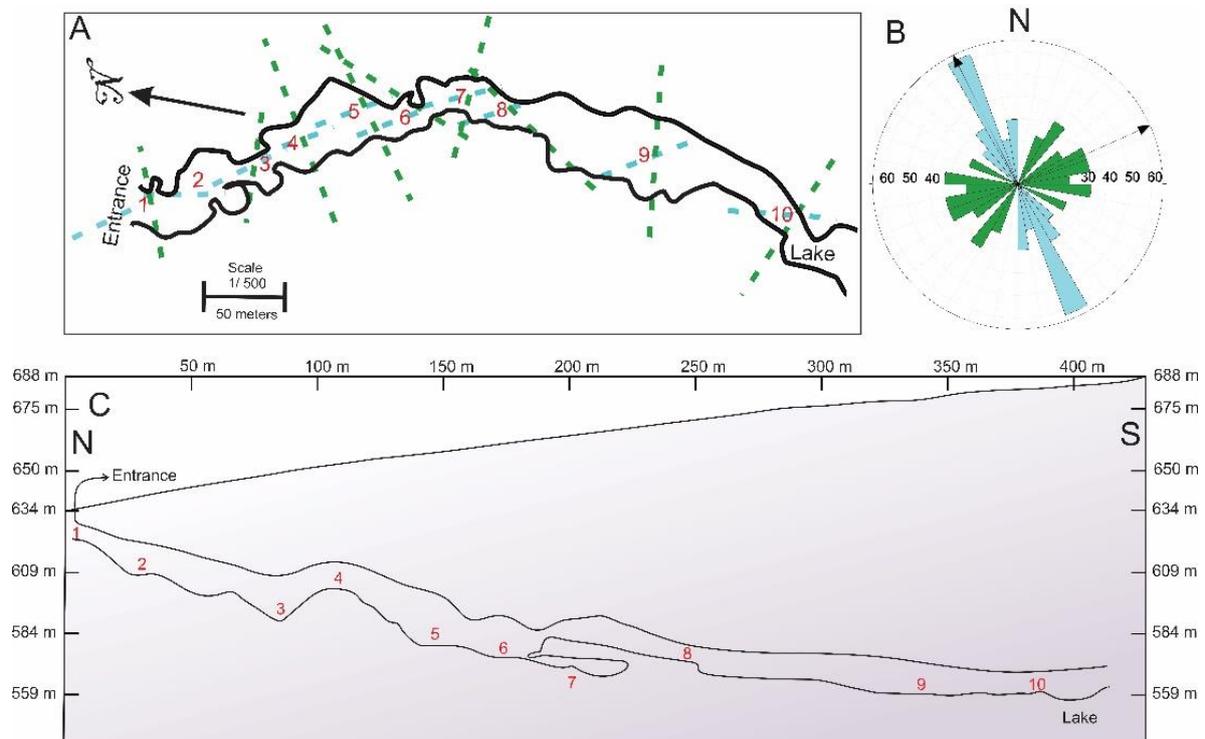


Figura 2: A) Mapa da Gruta do Tamboril com o posicionamento dos pontos de amostragem (1-10) e representação de fraturas (linhas verdes) e direção das camadas (linhas azuis). B) Distribuição em diagrama de roseta em porcentagem das direções das fraturas (verde) e acamamento (azul). C) Posicionamento do conduto da caverna até o lago dentro do morro. Números em vermelho indicam a posição dos pontos de coleta.

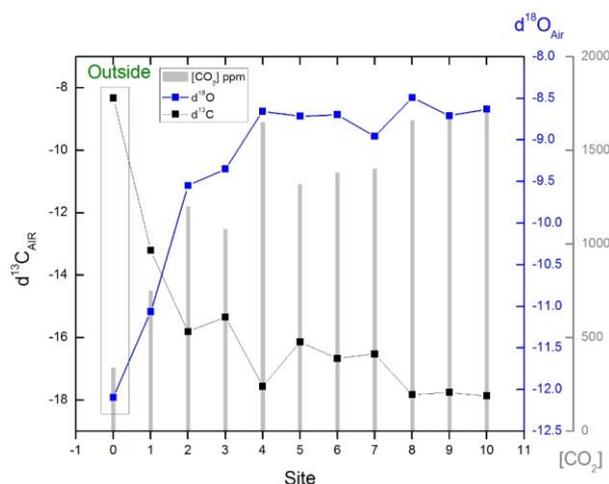


Figura 3: Distribuição dos valores médios de $\delta^{13}\text{C}_{\text{AR}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{AR}}$ de acordo com os pontos de coleta (linhas com quadrados pretos e azuis respectivamente). Notar a variação isotópica desses elementos em comparação com a $[\text{CO}_2]$ (barras cinza). Medidas referentes ao mês de fevereiro de 2018.

A zona que abrange a entrada (1) até o vale do ponto 3 é caracterizada por ar mais denso, temperaturas mais amenas (com maior variabilidade) e umidade relativa variável (menor que 100%). A partir do ponto 4 a caverna encontra-se em condição de ar menos denso, com temperatura em média de 1-2°C maior que a zona anterior e umidade relativa quase sempre em 100%. A transição entre essas zonas ocorre de forma abrupta (e perceptível sem equipamentos de medição). O plano de transição entre essas zonas é marcado pelo repentino desaparecimento de coralóides na zona com maiores $[\text{CO}_2]$, temperatura e umidade (Figura 4).

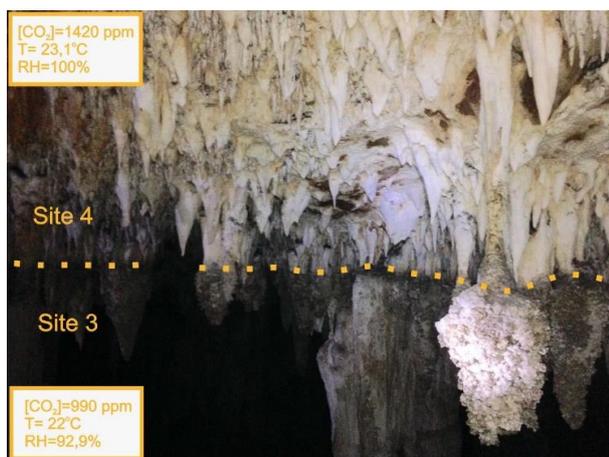


Figura 4: Linha de transição entre ponto 3 e 4.

Estratificação atmosférica possivelmente possibilita a precipitação de coralóides em condições de menor $p\text{CO}_2$ e menor umidade (*relative humidity* = *RH*) do ponto 3.

A condição de maior $p\text{CO}_2$ e umidade do ponto 4 possivelmente está não apenas restringindo a precipitação de espeleotemas como pode promover a dissolução do

mesmo. Nota-se também maior quantidade de estruturas indicativas de corrosão acima da linha de transição.

Valores das medidas referentes ao dia 7 de junho de 2018.

Somado a isso, nota-se a presença de cúpulas de dissolução em espeleotemas indicando que além da não precipitação de coralóides, provavelmente a dissolução esteja ocorrendo em resposta a maior $p\text{CO}_2$.

A distribuição temporal da assinatura $\delta^{13}\text{C}_{\text{AR}}$ de todos os pontos de coleta dentro da Gruta do Tamboril indica variação intra-anual/sazonal de acordo com a variação de $[\text{CO}_2]$ (Figura 5A e 6). Os valores mais enriquecidos em $\delta^{13}\text{C}_{\text{AR}}$ são coincidentes com períodos de menor concentração de CO_2 e menores taxas de gotejamento. Assim como os menores valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{AR}}$ são observados para períodos de maior $[\text{CO}_2]$ e maior vazão de gotejamentos. No caso do $\delta^{18}\text{O}_{\text{AR}}$ essa variação sazonal não é tão nítida pois possivelmente é mais sensível a processos evaporativos no epicarste e na caverna (Figura 5B).

O padrão sazonal de variação exibe valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{AR}}$ mais enriquecidos durante os períodos de menor taxa de gotejamento e valores mais depletados associados a períodos onde a vazão é superior. De forma oposta, as maiores concentrações de $[\text{CO}_2]$ são observadas nos períodos com maior taxa de gotejamento e valores mais negativos de $\delta^{13}\text{C}_{\text{AR}}$ (Figura 6).

Os efeitos de covariação de temperatura e $[\text{CO}_2]$ diurna podem estar relacionadas a processos de ventilação por variações na pressão atmosférica e associada à respiração vegetal. Contudo o mesmo não pode ser afirmado para a variação anual, por observarmos que os valores máximos de $[\text{CO}_2]$ próximo ao mês de abril de 2018, não estão em fase com o registro de maior pressão atmosférica, que ocorre em julho de 2018 (INMET 2019).

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

Espera-se que a fonte do C_{ORG} (mais depletado em ^{13}C) tenha origem de respiração pelas raízes de plantas e atividade microbiana, que é incrementada durante a estação chuvosa. WONG & BANNER (2010) afirmam que a respiração de

plantas pode ser um componente significativo na produção de CO₂ no epicarste e que a transferência pode ocorrer predominantemente por difusão em fraturas até a caverna. Esse processo seria o responsável pelo incremento da concentração de dióxido de carbono no interior da caverna ao mesmo tempo em que a assinatura δ¹³C do ar fica mais depletado em ¹³C (valores de δ¹³C_{AR} menores).

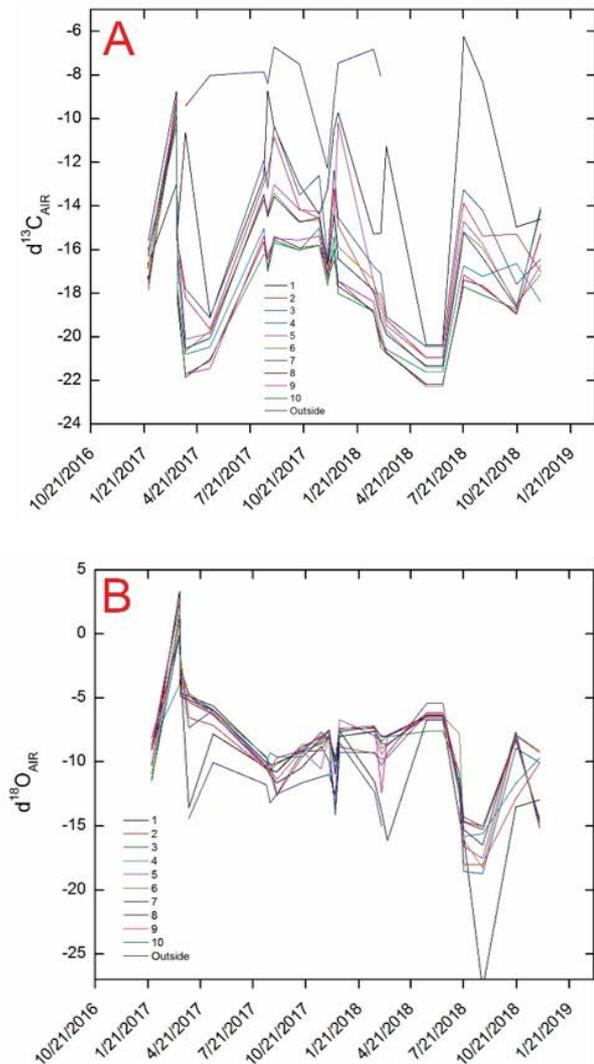


Figura 5: Séries temporais de δ¹³C_{AR} e δ¹⁸O_{AR} para todos pontos de coleta. A- Variação de δ¹³C_{AR} inversamente proporcional a [CO₂]. B- A variação de δ¹⁸O_{AR} por outro lado não apresenta um padrão claro de comportamento.

Com o aumento da pressão atmosférica e diminuição gradual da taxa de gotejamento, espera-se maior ventilação para o interior da caverna e menor transferência de C_{ORG} respectivamente. Ambos os processos podem ser observados através do aumento δ¹³C_{AR} (Figura 5A e 6), que nesse caso, estão em fase com a variação de pressão atmosférica.

Ainda durante os períodos de maior pressão e menor vazão, espera-se que o maior tempo de residência da água no epicarste, juntamente com a diminuição da pCO₂ na caverna, intensifique as interações água-rocha e propicie a precipitação prioritária de calcita/aragonita (PCP/PAP).

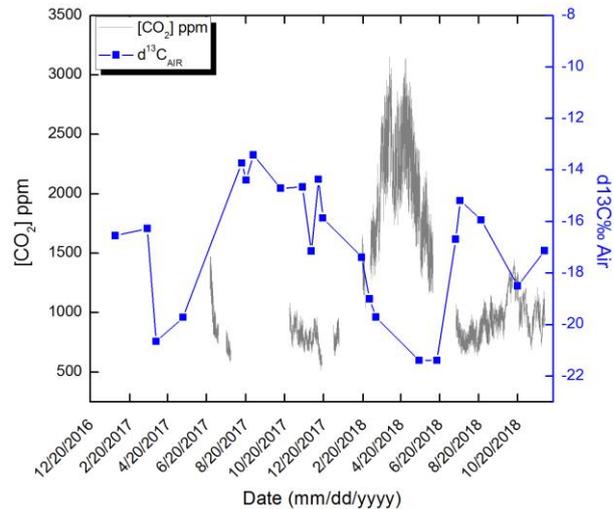


Figura 6: Covariação inversa da [CO₂] com δ¹³C_{AR} do ponto de coleta 6. Essa variação sazonal é induzida por variáveis taxas de difusão e advecção influenciados pelo ciclo biológico de plantas e atmosféricos respectivamente.

4.3 Dinâmica do fluxo de CO₂ na Gruta do Tamboril

O papel da sazonalidade na oscilação da concentração de CO₂ na atmosfera da Gruta do Tamboril é representado na figura 7. O aumento da [CO₂] e diminuição de δ¹³C_{AR} durante o período de maior vazão sugere que maiores taxas de transporte desse gás ocorram quando há maior atividade de plantas e/ou decomposição de matéria orgânica durante o período das chuvas. O efeito oposto, de diminuição da [CO₂] e aumento de δ¹³C_{ATM}, indica maior influência de ventilação de ar externo para dentro da caverna durante o período da seca.

Outros trabalhos (GARCIA-ANTON et al., 2014; SONDAG et al., 2003) relataram que processos atmosféricos como mudanças de densidade do ar, temperatura, umidade relativa do ar e pressão atmosférica influenciam as [CO₂] no interior de cavernas. No entanto, a não sincronia do aumento da [CO₂] com esses parâmetros indica que outros processos possam ter influência. No caso da Gruta do Tamboril a maior difusão de CO₂ orgânico ocorre em fase com o aumento da taxa de gotejamento, indicando que a saturação por água de poros no solo e fraturas no epicarste favoreçam a migração de CO₂ orgânico para dentro da caverna.

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

Além do equilíbrio físico entre as massas de ar, é provável que ocorra o equilíbrio isotópico entre a assinatura de CO₂ do ar do interior da caverna com o carbono dissolvido em água. Sendo assim, os valores de δ¹³C_{DIC} (fases de carbono inorgânico dissolvido) acompanham a sazonalidade atmosférica da caverna, que resultaria em variação isotópica de espeleotemas precipitados dessas águas. Somado a isso, o processo de advecção durante a estação seca tende a induzir precipitação carbonática (Figura 6), alterando a composição química de águas gotejantes.

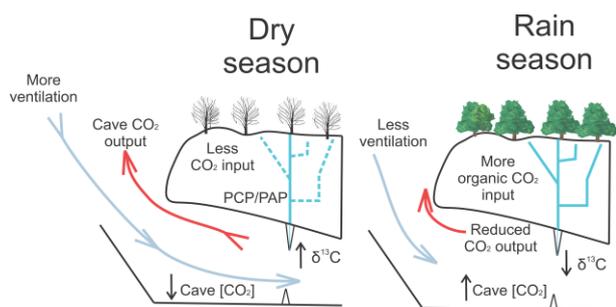


Figura 7: Modelo esquemático de fluxo de CO₂ na Gruta do Tamboril. Maior influxo de ar atmosférico diminui a concentração de CO₂ durante a estação seca. Na estação chuvosa a maior transferência de CO₂ do solo para o interior da caverna aumenta a concentração desse gás durante esse período. Durante o período seco é mais provável que precipitação prioritária de calcita e aragonita ocorra.

5. CONCLUSÕES

A covariação anti-fásica entre [CO₂] e δ¹³C do ar da caverna indica um efeito de sazonalidade na Gruta do Tamboril. Esse efeito é decorrente da difusão de CO₂ ORG do solo/epicarste para dentro da caverna durante a estação úmida. Nesse período se observam o aumento da [CO₂] e diminuição de δ¹³C_{AR}. Já durante a estação seca, há a intensificação da advecção por variabilidade da pressão atmosférica externa, reduzindo a [CO₂] e aumentando o δ¹³C do ar do sistema da caverna. Essa sazonalidade resulta na diminuição da pCO₂ no interior da caverna durante a seca, podendo favorecer a precipitação de CaCO₃ previamente ao gotejamento em águas no epicarste (PCP e PAP).

O δ¹³C pode ser usado como *proxy* de fonte de C em espeleotemas para estudos paleoclimáticos na Gruta do Tamboril, contudo o valor dessa assinatura deve representar equilíbrio final entre assinatura da água do solo, somada a dissolução de carbonato no epicarste/solo, possível PCP/PAP e degaseificação da água ao entrar na caverna. Todos esses processos ocorrem em resposta a variação sazonal de pressão atmosférica e dos ciclos biológicos principalmente de plantas.

6. AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pela bolsa de mestrado concedida e ao revisor anônimo pelas sugestões.

REFERÊNCIAS

- FAIRCHILD, I.J.; BAKER, A. **Speleothem Science. From Process to Past Environments**. John Wiley & Sons. 2012.
- FORD, D.; WILLIAMS, P.W. **Karst Hydrogeology and Geomorphology**. 2013. 432p. <https://doi.org/10.1002/9781118684986>.
- GARCIA-ANTON, E.; CUEZVA, S.; FERNANDEZ-CORTES, A.; BENAVENTE, D.; SANCHEZ-MORAL, S.; 2014. Main drivers of diffusive and advective processes of CO₂-gas exchange between a shallow vadose zone and the atmosphere. **Int. J. Greenh. Gas Control** 21, 113–129. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.12.006>.

- GREGEO - Grupo de Espeleologia da Geologia. **Mapa da Gruta do Tamboril**. Brasília, Instituto de Geologia, Universidade de Brasília, 1990. Não publicado.
- INMET – Instituto Nacional de Meteorologia. BDMEP – Banco de Dados Meteorológicos para Ensino e Pesquisa. **Dados de pressão atmosférica, pluviosidade e temperatura da estação de Paracatu - MG, de 2017 e 2018**. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=bdmep/bdmep>>. Acesso em: Março/2019.
- LIA, X.; LIU, W. Effect of preservation on the $\delta^{13}\text{C}$ value of dissolved inorganic carbon in different types of water samples. **Isotopes Environmental Health Studies**. 47, 379–389, 2011. <https://doi.org/10.1080/10256016.2011.598934>.
- SEE - Sociedade Excursionista Espeleológica. **Topografia e planta baixa da frente de lavra da Mineração Santo Inácio Ltda e da Gruta do Tamboril, Unaí-MG**. 1991.
- SILVA, C.M.T.; OLIVEIRA, A.H.; LOPES, M.V.C.O. Gruta Tamboril: Domínios Espeleogenéticos. In: RASTEIRO, M.A. (ed.). CONGRESSO BRASILEIRO DE ESPELEOLOGIA, 26, Brasília, DF. **Anais**.603–607. 2001. Disponível em: <http://cavernas.org.br/anais26cbe/26cbe_603-607.pdf>.
- SONDAG, F.; RUYMBEKE, van M.; SOUBIES, F.; SANTOS, R.V.; SOMERHAUSEN, A.; SEIDEL, A.; BOGGIANI, P. Monitoring present day climatic conditions in tropical caves using an Environmental Data Acquisition System (EDAS). **Journal of Hydrology**, v273, 103–118. 2003.
- TREBLE, P.C.; FAIRCHILD, I.J.; GRIFFITHS, A.; BAKER, A.; MEREDITH, K.T.; WOOD, A.; MCGUIRE, E. Impacts of cave air ventilation and in-cave prior calcite precipitation on Golgotha Cave dripwater chemistry, southwest Australia. **Quaternary Sciences Review**, v127, 61–72, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2015.06.001>.
- WONG, C.; BANNER, J.L. Response of cave air CO_2 and drip water to brush clearing in central Texas: Implications for recharge and soil CO_2 dynamics. **Journal of Geophysical Research**, v115, 1-13, 2010. <https://doi.org/10.1029/2010JG001301>.
- WONG, C.I.; BANNER, J.L.; MUSGROVE, M. Seasonal dripwater Mg/Ca and Sr/Ca variations driven by cave ventilation: Implications for and modeling of speleothem paleoclimate records. **Geochimica Cosmochimica Acta**, v75, 3514–3529, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.03.025>.