

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**Caracterização de Tramas Cristalinas em Espeleotemas: Implicações para a
Reconstituição do Paleoclima**

Trabalho Final

TF-24/52

Aluno: Victor Kenji Faria Nunes
Orientador: Prof. Dr. Nicolás Misailidis Strikis

São Paulo
2024

**Caracterização de Tramas Cristalinas em Espeleotemas: Implicações para a
Reconstituição do Paleoclima**

Aluno: Victor Kenji Faria Nunes

Orientador: Prof. Dr. Nicolás Misailidis Strikis

Trabalho Final

TF-24/52

COMISSÃO JULGADORA

Prof^a. Dr^a. Adriana Alves

Prof^a. Dr^a. Alexandra Vieira Suhogusoff

Prof^a. Dr^a. Brenda Chung da Rocha

Prof. Dr. Caetano Juliani

Prof. Dr. Cauê Rodrigues Cioffi

Prof. Dr. Dailson José Bertassoli Junior

Prof. Dr. Daniel Souza dos Santos

Prof. Dr. Marcelo Monteiro da Rocha

Prof^a. Dr^a. Maria Irene Bartolomeu Raposo

Prof. Dr. Mauricio Parra Amezquita

Prof. Dr. Reginaldo Antonio Bertolo

Prof. Dr. Rogerio Guitarrari Azzone

Prof. Dr. Romulo Machado

Prof. Dr. Saulo Batista de Oliveira

AGRADECIMENTOS

Desde muito pequeno, a busca pelo conhecimento científico tem sido um dos meus maiores objetivos de vida. Coleciono rochas e sou apaixonado por dinossauros mesmo antes de saber escrever seus nomes. Portanto, é imensamente gratificante ter a oportunidade de aprender diariamente com os melhores professores de geociências do país na melhor universidade da América Latina.

Gostaria de começar agradecendo aos meus amigos Jorge "Biga", Fernando Manochio, Lucas Marx, Pedro Sakai, Camilla Nogueira, Davi Chaves, Danilo "Monts", Fred Bateli, Gabriel Hiroshi e Bruno Vidal por sempre me apoiarem e serem minha família do coração, o Omegazorde.

Agradeço a minha família por ter me ensinado importantes lições e ter dado suporte quando precisei, mas principalmente aos meus avós, Maria Massai e Maurício de Faria, que me criaram como seu filho e sempre me motivaram a seguir em frente.

Agradeço imensamente a minha parceira Ana Lívia que me inspira diariamente a ser uma pessoa melhor e sempre esteve ao meu lado desde o dia que nos conhecemos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Nicolás Misailidis Strikis, por sua disponibilidade, paciência e dedicação ao presente trabalho, admiro sua sabedoria como pessoa e inteligência como profissional acadêmico.

Por fim, a mim, que mesmo com todas as dificuldades enfrentadas fui capaz de superá-las, chegar aqui e me orgulhar da pessoa que me tornei.

RESUMO

Este trabalho procura analisar as variações climáticas e ambientais do Quaternário Superior, utilizando análises petrográficas e isotópicas de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e oxigênio ($\delta^{18}\text{O}$) de espeleotema carbonático. Formados pela deposição lenta de minerais carbonáticos, os espeleotemas são importantes arquivos naturais, fundamentais para estudos paleoclimáticos e paleoambientais. Os registros de isótopos de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e oxigênio ($\delta^{18}\text{O}$) fornecem informações sobre a atividade biológica do solo, mudanças na vegetação sobre a caverna e paleopluviosidade, enquanto a caracterização das tramas de calcita nas camadas microestratigráficas permite inferir as condições hidrológicas do período, bem como a composição atmosférica e taxa de precipitação de CO_2 , carbonatos e matéria orgânica. A caracterização das tramas cristalinas de calcita nos espeleotemas ainda é pouco explorada, entre outras razões, pela dificuldade em transformar as categorias morfológicas das tramas cristalinas em dados analíticos de séries temporais. Aqui mostramos a teoria, os métodos e os produtos da integração desses dados petrográficos com as análises isotópicas, bem como as possíveis interpretações dos resultados obtidos a partir do espeleotema LG23 da gruta da Lapa Grande. Pudemos observar que essa forma de interpretação dos dados é capaz de fornecer informações detalhadas sobre o ambiente cavernícola e as condições nos quais se encontra, detalhando os períodos de chuva e seca milenares, eventos de escala global, composição atmosférica relativa e vida microbiana do solo acima da caverna. A depender do caso, outras interpretações podem ser realizadas, baseadas nas tramas cristalinas do espeleotema a ser estudado e seus dados isotópicos de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e oxigênio ($\delta^{18}\text{O}$). Sendo assim, antecipa-se que o trabalho realizado sirva como exemplo e inspiração para futuros estudos paleoclimáticos baseados em espeleotemas carbonáticos, de modo a integrar a petrografia aos dados isotópicos mais comumente utilizados na área de espeleologia.

ABSTRACT

This study aims to analyze the climatic and environmental variations of the Upper Quaternary, using petrographic and isotopic analyses of carbon ($\delta^{13}\text{C}$) and oxygen ($\delta^{18}\text{O}$) in carbonate speleothems. Formed by the slow deposition of carbonate minerals, speleothems are important natural archives, essential for paleoclimatic and paleoenvironmental studies. The records of carbon ($\delta^{13}\text{C}$) and oxygen ($\delta^{18}\text{O}$) isotopes provide information about soil biological activity, vegetation changes above the cave, and paleopluviosity, while the characterization of calcite textures in the microstratigraphic layers allows us to infer the hydrological conditions of the period, as well as the atmospheric composition and CO_2 , carbonate, and organic matter precipitation rates. The characterization of crystal fabrics in speleothems is still underexplored, partly due to the difficulty of transforming the morphological categories of these crystal textures into analytical data for time series. This work presents the theory, methods, and outcomes of integrating petrographic data with isotopic analyses, as well as possible interpretations of the results obtained from the LG23 speleothem of the Lapa Grande cave. We observed that this approach is capable of providing detailed information about the cave environment and its conditions, including millennial periods of rain and drought, global-scale events, relative atmospheric composition, and soil microbial life above the cave. Depending on the case, other interpretations may be made, based on the crystal fabrics of the speleothem under study and its carbon ($\delta^{13}\text{C}$) and oxygen ($\delta^{18}\text{O}$) isotopic data. Therefore, it is anticipated that this work will serve as an example and inspiration for future paleoclimatic studies based on carbonate speleothems, integrating petrography with isotopic data commonly used in speleological research.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. METAS E OBJETIVOS.....	3
3. TRABALHOS PRÉVIOS.....	3
3.1 Espeleotemas: Arquivos paleoclimáticos.....	3
3.2 Tramas de calcita em espeleotemas.....	5
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	6
4.1 Petrografia.....	6
4.2 Perfil microestratigráfico.....	8
4.3 Gráficos.....	9
4.4 Tratamento das imagens.....	9
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	9
5.1 Tramas de calcita.....	9
5.2 Relação trama cristalina - variabilidade isotópica de oxigênio e carbono.....	11
5.3 Relação entre espessura das camadas com a variabilidade isotópica.....	13
6. CONCLUSÕES.....	19
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	20

1. INTRODUÇÃO

Compreender como os eventos climáticos do passado influenciaram o regime de monções é fundamental para estimar o impacto do aquecimento da atmosfera causado pela emissão de gases de efeito estufa sobre o clima e a hidrologia dos trópicos. A paleoclimatologia é a área de geociências que estuda as mudanças do clima da Terra no passado a partir de registros naturais como sedimentos fluviais, lacustres ou marinhos, anéis de crescimento de árvores e depósitos de gelo. Nesse contexto, os espeleotemas, depósitos minerais formados no interior de cavernas, estão entre os principais depósitos continentais empregados na reconstituição paleoclimática e paleoambiental de zonas tropicais para o período que abrange o Quaternário Superior (Cruz et al., 2005; Fairchild & Baker, 2012; Stríkis e Novello, 2014).

Por meio da lenta precipitação de minerais carbonáticos (e.g. calcita e aragonita) o registro químico deixado em depósitos minerais permite a determinação de fatores como a temperatura, variações relativas de chuva ou mesmo inferências quanto à vegetação sobre a caverna, além de índices relacionados a extremos de inundação e balanço hídrico (Fairchild & Baker, 2012; Novello et al., Azevedo et al., 2021). Atualmente, a vasta maioria das reconstituições paleoclimáticas realizadas em espeleotemas é baseada na análise isotópica de oxigênio em calcita ($\delta^{18}\text{O}$) (Fairchild et al., 2006; Lachniet et al., 2009). Nas regiões de médias latitudes e, sobretudo nos trópicos, as interpretações baseadas nos valores de $\delta^{18}\text{O}$ em espeleotemas são fortemente direcionadas às reconstituições da paleopluviosidade. Dentre as contribuições inéditas fornecidas pelo registro isotópico de espeleotemas, destacam-se o acoplamento do Sistema de Monção Sul Americano à insolação descrita pelo ciclo de precessão da Terra e o forte controle dos eventos oceânicos milenares do último glacial na variabilidade das chuvas (Cruz et al., 2005).

Registros de isótopos de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) por outro lado, podem fornecer informações sobre a atividade biológica do solo, importante para compreender como a vegetação e, de modo mais amplo, os biomas das zonas tropicais respondem à variabilidade do regime hidrológico (Novello et al., 2016; Azevedo et al., 2021). Entretanto, fatores como taxa de gotejamento e circulação de ar na caverna exercem forte influência sobre $\delta^{13}\text{C}$, dificultando a interpretação desse indicador geoquímico, frequentemente negligenciado nos registros publicados.

Ainda pouco explorada, a caracterização das tramas cristalinas dos minerais carbonáticos que constituem os espeleotemas pode fornecer contribuições significativas para a interpretação dos registros paleoclimáticos (Frisia et al., 2000; 2015; 2022). Via de regra, a trama cristalina de sais pouco solúveis, como o caso dos minerais calcita e aragonita, dominantes nos espeleotemas, tem relação direta com as condições de supersaturação das soluções de gotejamento (Frisia, 2000).

Conforme a supersaturação aumenta, o hábito dos cristais altera, variando de formatos prismáticos para esferulíticos a dendríticos (Frisia et al., 2000). A supersaturação, por sua vez, é controlada por variáveis que apresentam forte relação com parâmetros climáticos e ambientais da caverna. Dentre as variáveis que influenciam a supersaturação de calcita e aragonita destacam-se a concentração de cálcio das soluções, o gradiente de pressão parcial de CO₂ entre a solução e a atmosfera da caverna e a vazão do gotejamento. Nesse sentido, estudos desenvolvidos em espeleotemas de cavernas localizadas na Itália (Grotta di Cunturines, Abisso Lasteri Bassi, Grotta di Costalta, Caverna Staloti, Grotta d'Ernesto, Grotta della Lovara, Bus de la Spia, Grotta del Calgeron, e Bus del Diaol) e Irlanda (Caverna Crag) indicam relação direta entre o desenvolvimento de tramas cristalinas com o regime de gotejamento (Frisia et al., 2000; 2015).

Em comparação com os indicadores isotópicos tradicionalmente utilizados em espeleotemas, como o $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$, a documentação das tramas cristalinas de calcita oferece vantagens significativas em relação aos custos envolvidos. Contudo, a implementação dessa metodologia tem sido negligenciada nos estudos de espeleotemas, entre outros fatores, pela dificuldade em transformar as categorias morfológicas das tramas cristalinas em valores numéricos que possam ser aplicados à uma análise de séries temporais (Frisia et al., 2015).

Face o exposto, este trabalho explora o potencial de aplicação da metodologia de categorização de tramas cristalinas segundo a classificação de Frisia et al. (2000 e 2015) para a reconstituição paleoclimática utilizando espeleotemas de áreas tropicais. Para este estudo foi selecionada a stalagmite LG23 (Andrade, 2024) da caverna Lapa Grande. O espeleotema em questão abrange o intervalo de tempo entre 37.6 e 60.3 Ka AP (mil anos antes do presente). O recorte temporal selecionado para o estudo é chave, pois abarca uma sucessão de eventos climáticos abruptos como eventos frios Greenland Stadials (GS) e Greenland Interstadials (GI). Ao todo, somente nesse intervalo, são registrados 8 eventos GS (GS-9 a GS-17) e eventos GI (GI-9 a GI-17), além do evento HS5, ocorrido durante o GS-13 (entre 48.3 e 46.8 Ka BP) de acordo com a estratigrafia isotópica dos testemunhos de gelo da Groenlândia por Rasmussen et al. (2014). Os resultados obtidos na classificação das tramas cristalinas são apresentados e discutidos em comparação com as séries isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$, com o intuito de relacionar a variação das condições de precipitação da calcita com indicadores isotópicos amplamente utilizados para reconstituição da variabilidade hidrológica.

2. METAS E OBJETIVOS

Com o objetivo de aprofundar o entendimento sobre os processos paleoclimáticos e paleoambientais registrados em espeleotemas, esta pesquisa explora o potencial das observações microestratigráficas para compreender a variabilidade hidrológica associada ao

regime de gotejamento. Para isso, são classificadas as texturas e tramas cristalinas de calcita segundo os padrões de Frisia (2015), desenvolvendo modelos interpretativos que relacionem dados isotópicos ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$) com variações de vazão de gotejamento e aporte de material detritico, possibilitando a reconstituição das condições paleoclimáticas e ambientais.

Baseado nessas medições, foram desenvolvidos gráficos e análises para correlacionar as concentrações dos isotópicos de carbono e oxigênio ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$) com as diferentes tramas de calcita observadas nas camadas do espeleotema. Por fim, todas as informações obtidas das análises microestratigráficas e isotópicas foram integradas para construir uma interpretação abrangente das condições paleoclimáticas e paleoambientais representadas pelo espeleotema estudado e demonstrar as vantagens e desvantagens da utilização deste método de análise.

3. TRABALHOS PRÉVIOS

3.1 Espeleotemas: Arquivos paleoclimáticos

Espeleotemas são considerados registros valiosos de paleoclima e paleoambiente por sua capacidade de armazenar informações relacionadas tanto à temperatura como variabilidade hidrológica em sua composição mineral (Fairchild & Baker, 2012). Estes registros são formados pela lenta e gradual deposição de minerais carbonáticos (calcita e aragonita) cuja composição química e isotópica é controlada tanto pela química das soluções de infiltração como pelas reações de reequilíbrio água-atmosfera durante o gotejamento (Lachniet, 2009). Fatores relacionados a recarga hidrológica no epicarste, variações isotópicas do ciclo hidrológico, atividade biológica do solo, interação água-rocha durante a infiltração, temperatura de precipitação de calcita ou aragonita, concentração de CO_2 da atmosfera da caverna e vazão de gotejamento são passíveis de gerar variações químicas e isotópicas em espeleotemas como stalactites e stalagmites (McDermott F. 2003).

Os registros climáticos e ambientais preservados em espeleotemas são formados pela lenta e gradual deposição de compostos químicos contidos na água que, ao entrar em contato com o espeleotema, precipitam e deixam rastros desses compostos em sua superfície. A composição isotópica desses depósitos, especialmente dos isótopos estáveis de oxigênio e carbono, permite inferir uma série de condições ambientais e climáticas durante a formação do espeleotema (Fairchild & Baker, 2012).

As variações nos isótopos de oxigênio ($\delta^{18}\text{O}$) são particularmente sensíveis às mudanças climáticas. Em regiões onde a precipitação é a principal fonte de água para os espeleotemas, o $\delta^{18}\text{O}$ da calcita precipitada pode fornecer informações sobre a quantidade de precipitação e a sua sazonalidade (Lachniet et al., 2009; McDermott, 2003). A relação

entre os isótopos de oxigênio presentes nos espeleotemas e o volume de chuva está associada aos efeitos isotópicos do ciclo hidrológico, que ocorrem durante as precipitações que se seguem ao longo das trajetórias das massas de ar (Lachniet, 2009). O efeito conhecido pelo termo em inglês “amount effect” é o principal fator relacionado à variabilidade isotópica das chuvas nas regiões tropicais. Esse efeito decorre diretamente do empobrecimento em isótopos pesados de oxigênio (^{18}O) do vapor residual durante a precipitação de chuva. Como resultado, o valor de $\delta^{18}\text{O}$ das precipitações torna-se menor à medida que mais umidade é extraída de uma massa de ar. As precipitações de chuva são as principais fontes de recarga hidrológica das soluções de infiltração e, portanto, da variabilidade isotópica dos gotejamentos. De modo geral, valores mais negativos de $\delta^{18}\text{O}$ dos carbonatos precipitados nos espeleotemas indicam períodos mais chuvosos.

Por outro lado, em locais onde a evaporação é significativa, o $\delta^{18}\text{O}$ pode refletir as condições de aridez, uma vez que a evaporação leva a enriquecimento isotópico pesados (^{18}O) da fase líquida pela remoção preferencial de isótopos leves (^{16}O) da fase vapor (McDermott, 2003).

Além dos isótopos de oxigênio, os isótopos de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) nos espeleotemas também fornecem valiosas informações sobre a vegetação e as condições ambientais. O $\delta^{13}\text{C}$ é influenciado pela mistura de fontes de carbono na água de infiltração, que pode incluir CO_2 do solo (originado da respiração das plantas e decomposição da matéria orgânica) e CO_2 atmosférico. As mudanças na composição da vegetação relacionadas à sucessão de vegetação C3 e C4, ou mesmo a variação da atividade biológica relacionada a taxa de respiração de raízes e microorganismos no solo, tem reflexos nos valores de $\delta^{13}\text{C}$, permitindo inferir sobre as mudanças no uso da terra e na cobertura vegetal (Fairchild & Baker, 2012). De modo geral, o $\delta^{13}\text{C}$ apresenta valores mais negativos em condições mais úmidas devido ao aumento da pCO_2 no horizonte de solo como resultado da atividade biológica no mesmo. Este aumento tem impacto na concentração de íons HCO_3^- das soluções de infiltração conforme podemos observar nas seguintes reações de equilíbrio:



O íon HCO_3^- pode ser obtido também na reação de dissolução do carbonato da rocha encaixante, conforme a reação:



Por sua vez, o íon HCO_3^- é chave para precipitação de CaCO_3 que ocorre segundo a seguinte reação:



Como podemos observar, o íon bicarbonato (HCO_3^-) é comum de duas fontes distintas: respiração celular do solo e dissolução de carbonato que compõe a rocha

encaixante. Assim, podemos concluir que, quanto maior for a atividade biológica do solo, maior será o efeito sobre a composição isotópica dos íons HCO_3^- das soluções de infiltração e, portanto, da $\delta^{13}\text{C}$ na calcita dos espeleotemas (Lachniet, 2009).

A lixiviação de materiais particulados do solo, entre eles argilominerais e compostos orgânicos, também desempenha um papel significativo tanto na composição como na precipitação de minerais nos espeleotemas. Argilominerais, colóides orgânicos e íons como Na^+ , Cl^- e SO_4^{2-} e fosfatos podem atuar como inibidores da precipitação de calcita, influenciando a taxa de deposição e a trama cristalina (Frisia et al., 2000; 2022) (Miller et al., 2022).

3.2 Tramas de calcita em espeleotemas

O estudo microestratigráfico de espeleotemas e o papel das tramas de calcita (calcite fabrics) na interpretação de condições paleoclimáticas e paleoambientais foram amplamente desenvolvidos por Silvia Frisia. Seus trabalhos incluem a categorização de diferentes tipos de tramas de calcita, que variam conforme a disposição e o tamanho dos cristais, permitindo inferir as condições de formação em diferentes configurações atmosféricas (Frisia et al. 2000; Frisia, 2015).

As definições das tramas de calcita oferecem uma visão detalhada da variabilidade climática e ambiental, que refletem em mudanças na vazão de gotejamento e na composição da solução, resultadas de variações atmosféricas em escala global e regional. A metodologia de Frisia é baseada em observações petrográficas de lâminas de espeleotemas e busca correlacionar a microestratigrafia dessas formações com dados isotópicos de carbono e oxigênio. Para isso, utilizam-se técnicas de microscopia e análises isotópicas, permitindo uma compreensão precisa das condições de formação dos espeleotemas (Frisia et al. 2000).

Frisia aborda o impacto da precipitação prévia de calcita (prior calcite precipitation - PCP) na variabilidade isotópica de espeleotemas, explorando como esse fenômeno contribui para a modificação da assinatura isotópica da calcita precipitada (Frisia et al. 2000). Em períodos de seca, o PCP ocorre nas rotas de infiltração antes de a solução atingir a superfície da stalagmite, promovendo um reequilíbrio químico com a atmosfera da caverna, que pode resultar em cristais com valores de $\delta^{13}\text{C}$ mais positivos, uma vez que o carbono mais leve é preferencialmente removido (Fairchild e Baker, 2012).

O tamanho dos cristais encontrados nas tramas de calcita possui relação direta com a vazão e precipitação mineral (Frisia et al., 2000). Em ambientes de baixa vazão, o tempo de contato prolongado do espeleotema com o ar da caverna intensifica a precipitação, resultando em valores elevados de $\delta^{13}\text{C}$ e, consequentemente, uma taxa de crescimento acelerada do espeleotema; já em períodos úmidos, o aumento da taxa de infiltração,

juntamente com a maior presença de CO₂ no solo sobre a caverna, tendem a reduzir o efeito de PCP, resultando em valores menores de $\delta^{13}\text{C}$ e, portanto, cristais reduzidos (Frisia et al. 2000; Frisia, 2015).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Petrografia

A etapa de estudos petrográficos teve como principal objetivo a descrição microscópica das lâminas petrográficas da amostra LG23 preparadas no Instituto de Geociências da USP para reconhecimento e caracterização das microestruturas e associações mineralógicas de cada camada microestratigráfica.

Inicialmente, as lâminas listadas de A à K foram levadas ao microscópio Axioplan 2, com a lente de aumento de 2.5x e capturadas digitalmente pelo Software LAS (Leica Application Suite) com a câmera Leica MC170HD no LABPETRO do Instituto de Geociências USP. No entanto, após a utilização da lupa binocular Carl Zeiss - Stemi SV.11 para a obtenção das imagens das mesmas amostras do espeleotema LG23, concluiu-se que este segundo aparelho permitia uma melhor visualização das camadas microestratigráficas para a vasta maioria dos casos. Sendo assim, as descrições de tramas de calcita das amostras de A à K do espeleotema LG23 feitas no presente trabalho foram realizadas à partir das imagens obtidas por meio da lupa binocular Carl Zeiss - Stemi SV.11 e capturadas digitalmente pelo Software LAS com a câmera Leica MC170HD no LABPETRO do Instituto de Geociências USP.

Tabela 1 - Guia para reconhecimento das tramas cristalinas da matriz calcítica de espeleotemas inspirado em Frisia (2015).

Tipo	Símbolo	Características	Ambiente de formação
Colunar	C	Consiste em cristais com o eixo c comumente em 90 a 60° em relação ao substrato, extinção uniforme, terminações comumente “chatas”, com relação comprimento/largura < 6:1;	Formação lenta com gotejamento constante; Slcc < 0.35; Mg/Ca < 0.3; pH até 8.4; Poucas impurezas.
Colunar Aberta	Co	Consiste em cristais com o eixo c comumente em 90 a 60° em relação ao substrato, extinção uniforme, alta porosidade intercristalina, com relação comprimento/largura < 6:1;	Formação com gotejamento > C; Slcc até 0.35; Mg/Ca << 0.3; pH entre 7.5 e 8;
Colunar Alongada	Ce	Consiste em cristais com o eixo c comumente em 90 a 60° em relação ao substrato, extinção uniforme, pode possuir crescimentos laterais em camadas com muitas impurezas, com relação comprimento/largura > 6:1;	Formação com gotejamento constante; Slcc 0.1 a 0.4; Mg/Ca > 0.3;
Colunar Micro-cristalina	Cm	Policristais com limites intercristalinos irregulares; extinção uniforme com “remendos” causados por cortes transversais de outros cristais; alta microporosidade intercristalina; típico de espeleotemas laminados; relação comprimento/largura < 6:1;	Formação com gotejamento variável (estações); Slcc até 0.35; Mg/Ca < 0.3; Precipitação pode carregar partículas coloidais;
Dendrítico	D	Composto de policristais ramificados que se sobrepõem formando um ângulo de 90° entre si e 45° em relação ao substrato. Essa aparência em V característica é o que o separa de Co. Alta porosidade intercristalina.	Formação com gotejamento rápido e variável; Slcc até 0.4; Mg/Ca < 0.3; Precipitação bio-influenciada;
Micrítico	M	Tecido constituído por cristais cuja dimensão máxima é 2 µm. Textura similar a de estromatólitos. Aparência escura devido ao tamanho dos cristais.	Formação com gotejamento lento; Precipitação altamente bio-influenciada;
Microsparítico	Ms	Cristais de tamanho entre 2 µm e 30 µm; comumente associado com a micrítica; substituição trama-destrutiva; relação comprimento/largura ~ 1:1	Diagênese. Neomorfismo agravante (micrítico para microesparítico)
Mosaico de Calcita	Mc	Cristais de tamanho > 30 µm; trama-destrutiva; relação comprimento/largura ~ 1:1	Diagênese.

4.2 Perfil microestratigráfico

Após a obtenção das imagens das lâminas petrográficas, iniciou-se a fase de descrição das tramas de calcita presentes nas amostras, seguindo as definições das tramas cristalinas (*calcite fabrics*) definidas por Frisia (2015), adequando as micro camadas nas categorias: colunar compacta (C), colunar aberta (Co), colunar alongada (Ce) ou micrítica (M). Para facilitar o reconhecimento das tramas cristalinas foi elaborado uma tabela de identificação que reúne as principais características descritivas das tramas (Tabela 1).

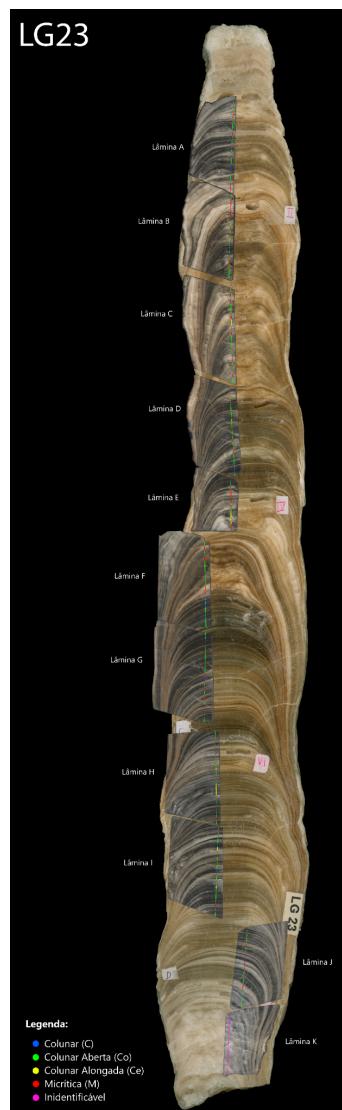


Figura 1: Composição ilustrando corte transversal feito na estalagmita LG23 com sobreposição das lâminas de A à K em suas respectivas posições de origem (versão mais detalhada no Apêndice 1) O traçado vertical colorido representa o caminho por onde foi realizada a ablação a laser e as tramas de calcita observadas nesse percurso.

4.3 Gráficos

O tratamento dos dados e a elaboração de gráficos comparativos entre as séries de isótopos de oxigênio ($\delta^{18}\text{O}$) e carbono ($\delta^{13}\text{C}$) foram feitos utilizando o Software Origin a partir dos dados da microestratigrafia da amostra LG23 obtidos no âmbito deste projeto e de resultados de isótopos de oxigênio e carbono obtidos em projetos anteriores desenvolvidos pelo grupo de pesquisa de Andrade (2024).

4.4 Tratamento das imagens

O imageamento das lâminas foi realizado no LABPETRO, escaneado digitalmente pelo software LAS (Leica Application Suite) e capturado com a câmera Leica MC170HD no LABPETRO do Instituto de Geociências USP. Depois de obtidas, as imagens foram tratadas e interpretadas pelo software Krita de edição de imagens.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Tramas de calcita

Na figura 2, estão representados dois exemplares das tramas de calcita presentes na stalagmite LG23. A porção da esquerda, retirada da lâmina G, contém uma micro camada de calcita colunar aberta (Co), seguida por uma colunar (C) e então uma micrítica (M), de cima para baixo. Já a da direita, retirada da lâmina H, uma única camada de calcita alongada (Ce) é representada.

Visualmente, alguns aspectos são facilmente identificáveis, especialmente nos exemplares em questão:

- **Co:** cristais pequenos de proporção $<6:1$, caracterizado pelas pequenas “manchas” escuras;
- **C:** cristais pequenos de proporção $<6:1$, camada “limpa” e translúcida;
- **M:** cristais muito pequenos $<2 \mu\text{m}$, camadas escuras relativamente homogêneas;
- **Ce:** cristais finos e longos de proporção $>6:1$, caracterizado por sua aparência tracejada gerado pelo desenvolvimento de cristais paralelos, com comprimento superior a 1 mm.

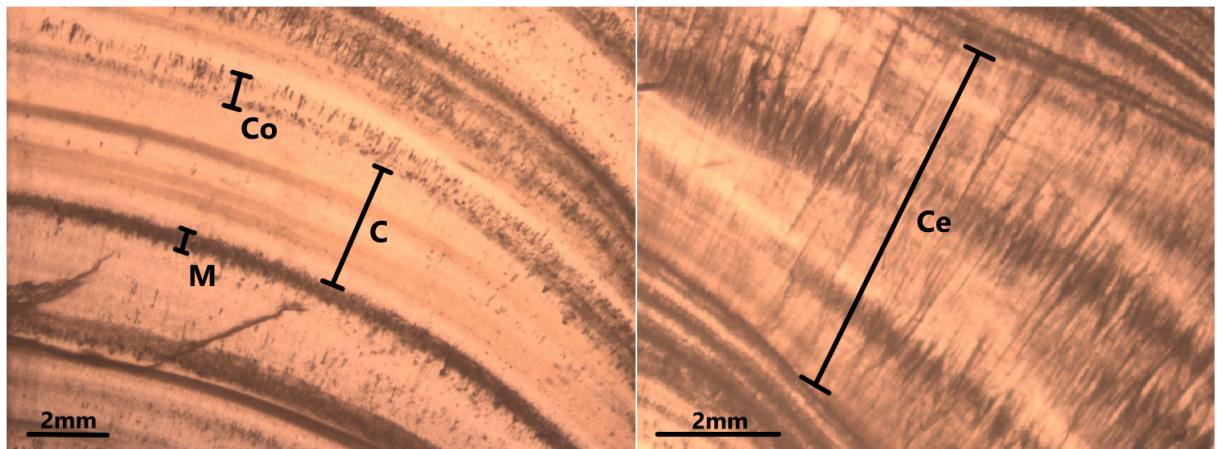


Figura 2: Composição ilustrando as lâminas G e H, respectivamente.

A representação gráfica da variação das tramas cristalinas ao longo do eixo de deposição é apresentada na Figura 3. A sucessão de tramas cristalinas da stalagmite LG23 apresenta com espessura média ao redor de 1 mm variando entre 0,1 a 11 mm. As tramas mais frequentes no espeleotema são de calcita colunar aberta (Co) com 123 ocorrências, seguida por micrita (M) com 119 ocorrências e calcita colunar (C) com 48 ocorrências. A trama de menor frequência no espeleotema é de calcita colunar alongada (Ce) limitando-se a apenas 9 ocorrências.

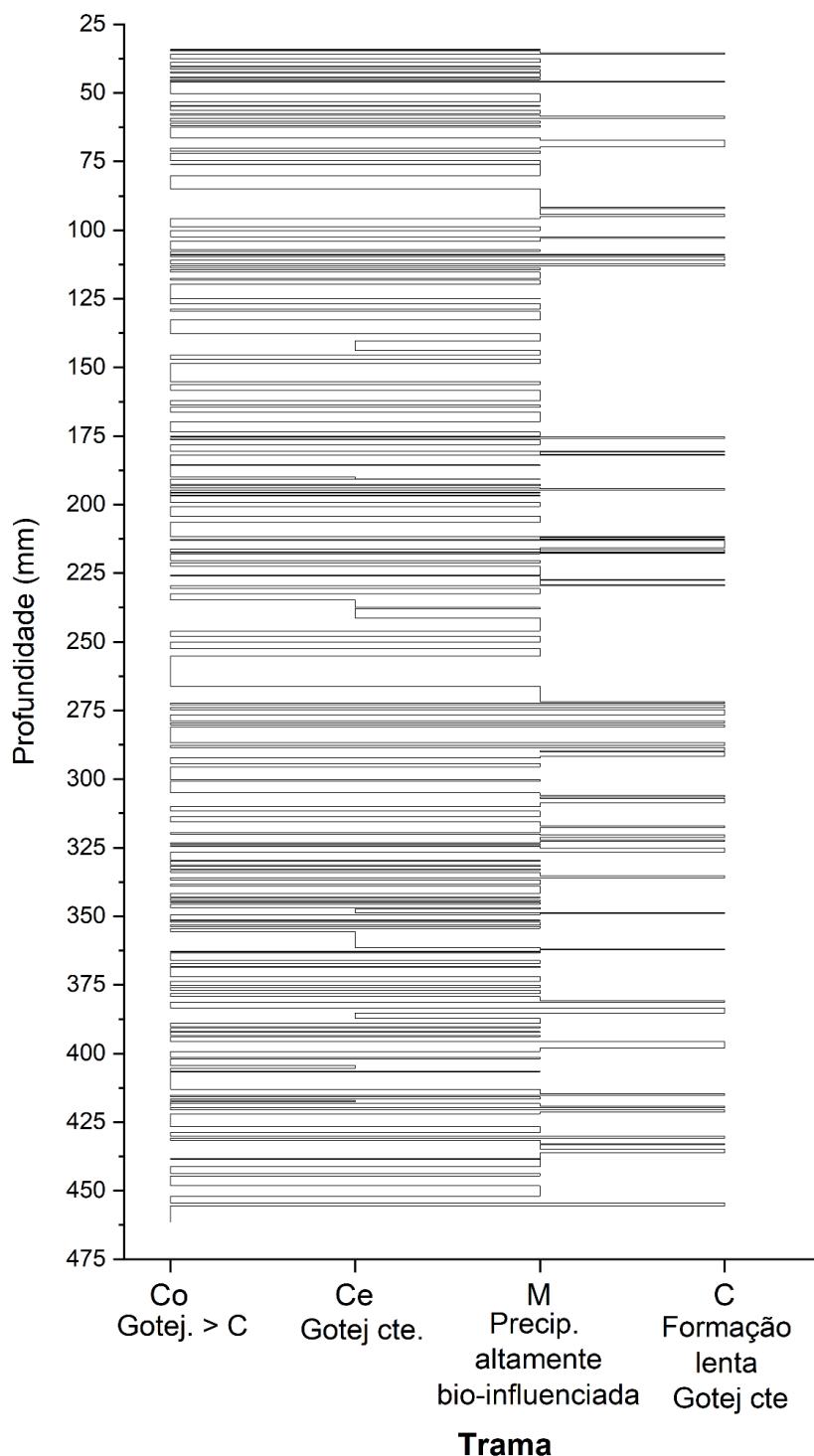


Figura 3: Registro microestratigráfico (em preto) das tramas de calcita presentes no espeleotema LG23 da Gruta da Lapa Grande

5.2 Relação trama cristalina - variabilidade isotópica de oxigênio e carbono

A princípio, observa-se no panorama geral do gráfico que a variabilidade das mudanças da trama cristalina são compatíveis com a variabilidade registrada nos dados de $\delta^{18}\text{O}$, na escala multidecadal a secular. Durante o HS5 (Heinrich Stadial 5), entre 48.5 e 47

kyr BP, observa-se maior deposição de calcita colunar aberta (Co) relacionada à um regime de gotejamento maior, evidenciado pelos valores mais negativos de $\delta^{18}\text{O}$. Por outro lado, a trama de calcita colunar (C), associada a formação lenta e gotejamento constante é mais recorrente nos períodos com excursões isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ mais enriquecidas em períodos secos. Pode-se observar também que a formação de níveis com micrita e tramas de calcita colunar (C) são mais frequentes nos períodos secos, relacionadas às fases com valores de $\delta^{18}\text{O}$ menos negativos.

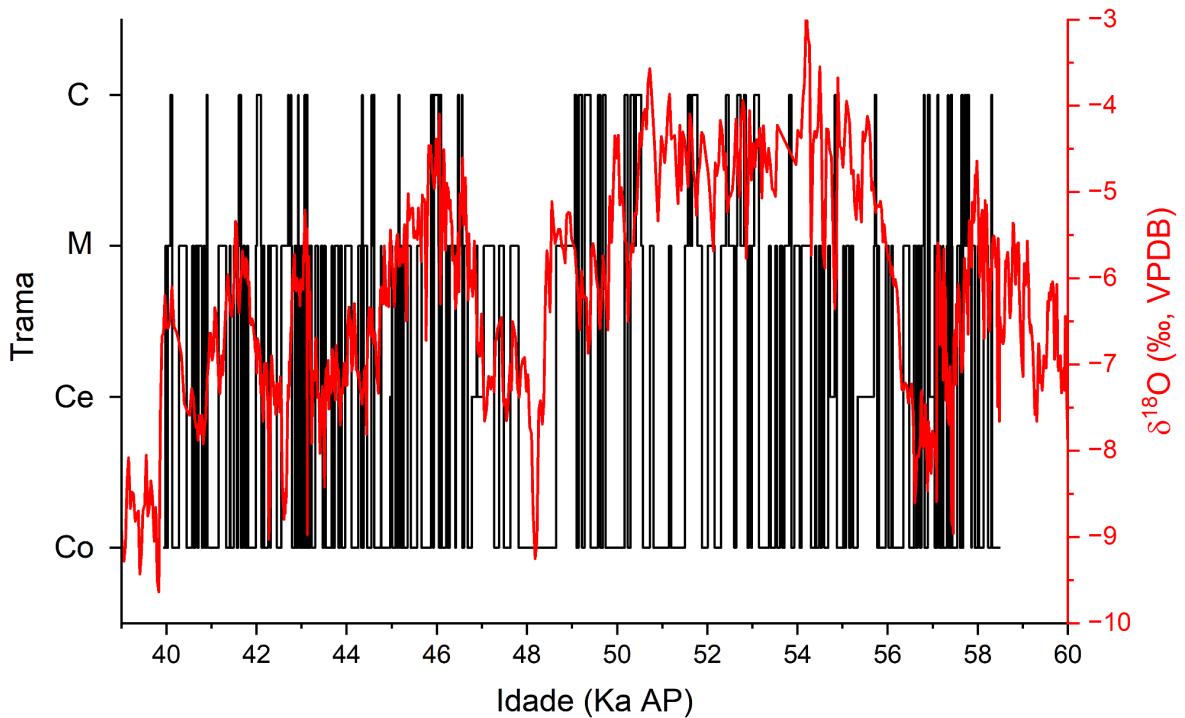


Figura 4: Registro microestratigráfico (em preto) das tramas de calcita presentes no espeleotema LG23 da Gruta da Lapa Grande em comparação com a concentração de isótopos de oxigênio $\delta^{18}\text{O}$ (em vermelho) em função da idade do espeleotema em milhares de anos.

Os resultados obtidos na análise petrográfica indicam que a trama micrítica (M) é mais frequente durante as fases de secas ($\delta^{18}\text{O}$ mais elevado), formando lâminas submilimétricas que se intercalam com níveis de calcita colunar (C) (Figura 4). A fim de compreender como a deposição de calcita micrítica se relaciona à variabilidade hidrológica foi realizada uma comparação entre a frequência de ocorrências de lâminas micríticas em intervalos de ~ 500 anos com a série isotópica de $\delta^{18}\text{O}$. Conforme comparação apresentada no segundo gráfico (Figura 5), a recorrência de deposição de calcita micrítica acompanha a variabilidade isotópica de mais baixa frequência, possivelmente associada à força precessional de insolação. Conforme registrado para a stalagmite LG23 a ocorrência de lâminas micríticas ocorre em fases com aumento das chuvas locais (valores de $\delta^{18}\text{O}$ mais

negativos). Nesse sentido, interpreta-se a formação da lâminas micríticas relacionadas com o aumento de recarga autigênica do carste, i.e., da infiltração de água de chuva e deposição de detritos. Essa relação, contudo, não é observada durante o HS5 (48.3 a 47 ka BP), evento mais expressivo no registro isotópico de stalagmite LG23. A baixa frequência de níveis de micrita na seção pode ter relação com a espessura das camadas, que, nesse período, apresentam 2 mm em média e, portanto, registram menos ocorrências de variação de trama. Ainda sim, durante o HS5 a trama micrítica é a mais recorrente em comparação com as demais.

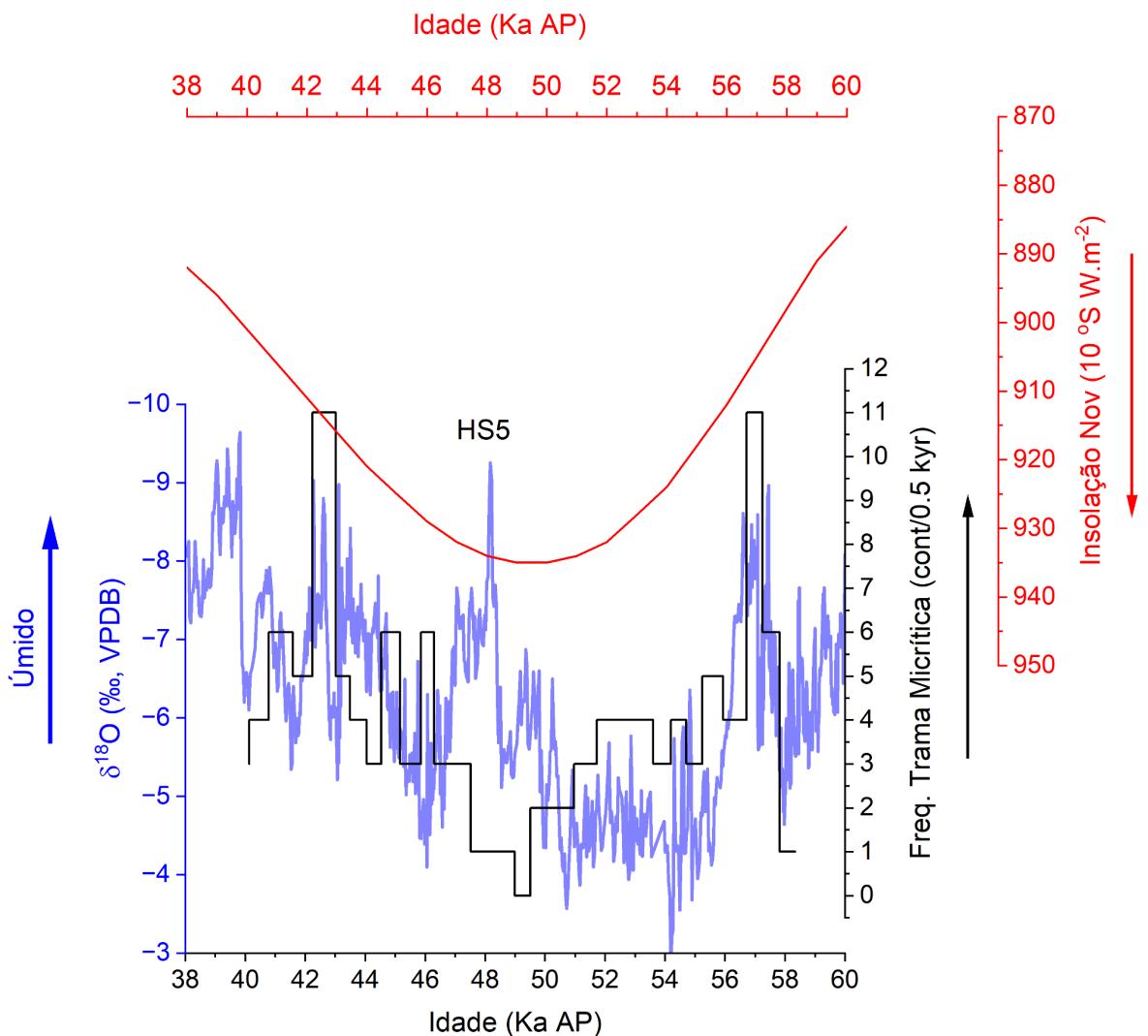


Figura 5: Comparação da umidade baseada na série isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ (em azul) em comparação com a frequência da trama micrítica no espeleotema LG23 (em preto) em função da idade em milhares de anos. A curva em vermelho representa a insolação calculada para novembro na latitude 10° S.

5.3 Relação entre espessura das camadas com a variabilidade isotópica

A partir do reconhecimento das tramas cristalinas foi possível calcular a espessura das lâminas de deposição calcítica da stalagmite LG23. A espessura da lamination calcítica

é controlada, entre outros fatores, pelo regime de gotejamento que, por sua vez, tem relação direta com a variabilidade da recarga autigênica. Essa relação pode ser observada na Figura 6, a partir da comparação entre a variação de espessura da laminação da estalagmite com o registro isotópico de $\delta^{18}\text{O}$. De modo geral, valores mais negativos de $\delta^{18}\text{O}$ são relacionados a períodos mais úmidos com aumento da atividade convectiva relacionada ao Sistema de Monção Sul Americana (Cruz et al., 2005; Stríkis & Novello, 2014). Como é possível observar no terceiro gráfico, períodos mais úmidos, como evidenciado entre 49 e 47 Ka AP, durante o evento climático extremos conhecido como Heinrich Stadial 5 (HS), são marcados pela deposição de camadas mais espessas de calcita (importante notar que o eixo da espessura das camadas foi invertido para fins interpretativos) que, por sua vez está relacionada à trama de calcita colunar aberta (Co) conforme é observado no primeiro gráfico. O predomínio da Co durante o evento úmido extremo HS5 é coerente com a interpretação de Frisia (2015) que atribui a formação dessa trama a regimes de gotejamento de maior frequência em comparação com a calcita colunar (C).

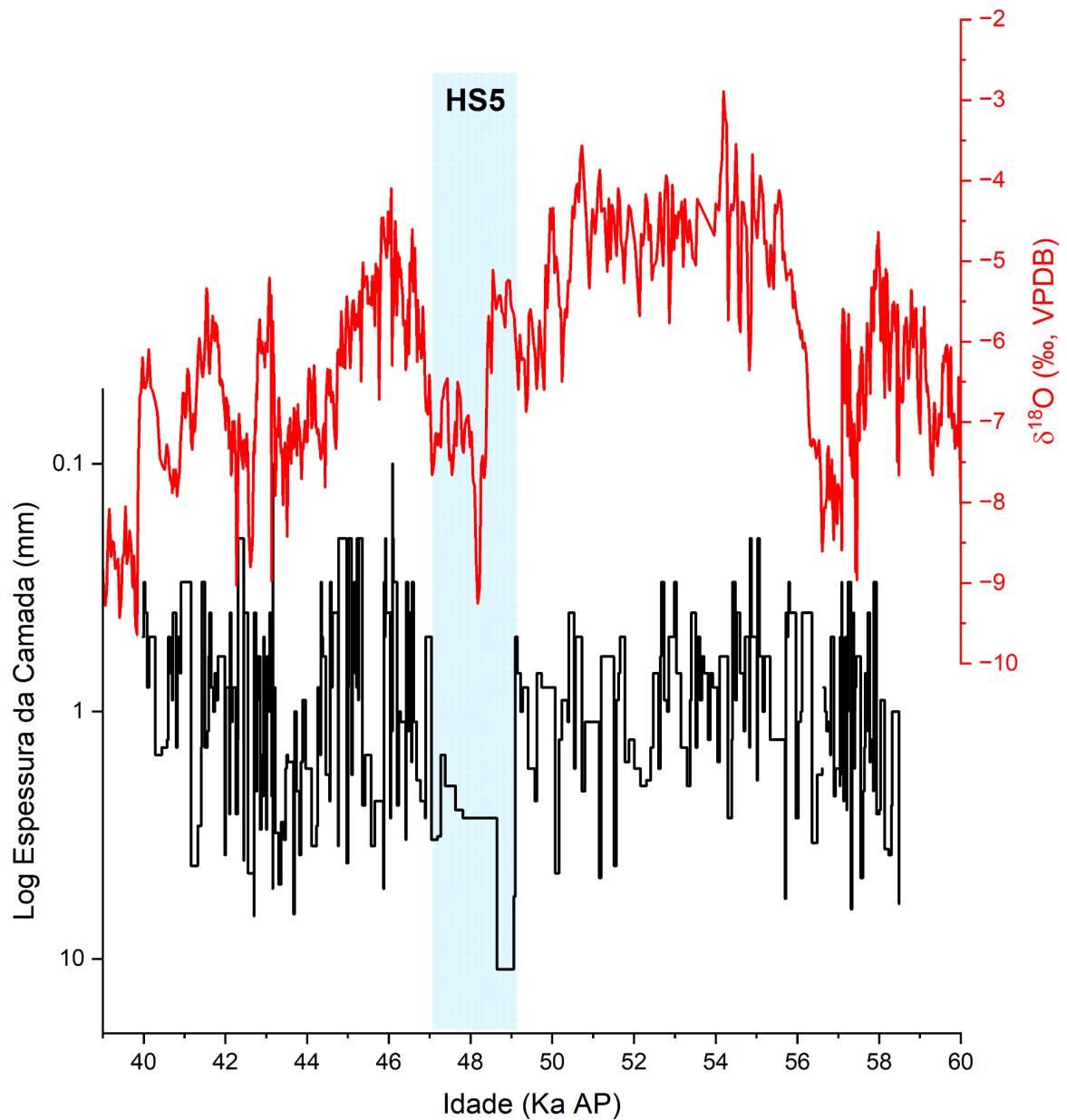


Figura 6: Comparação da espessura das camadas microestratigráficas (em preto) com a série isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ (em vermelho). O eixo representando a espessura das camadas foi invertido para fins interpretativos.

As variações na espessura da laminação calcítica da estalagmite são consistentes com as flutuações dos isótopos de carbono ($\delta^{13}\text{C}$). Valores mais negativos de $\delta^{13}\text{C}$ estão associados a períodos de maior atividade biológica dos solos, a qual depende de fatores climáticos, como a quantidade de chuva e a temperatura. Assim, como demonstrado na Figura 7, excursões mais negativas do $\delta^{13}\text{C}$, como as observadas durante o HS5, bem como as variações de baixa frequência registradas entre 56 e 50 ka BP, estão alinhadas com as variações na espessura da laminação calcítica. É importante ressaltar que o eixo representando a espessura das camadas foi invertido para fins interpretativos.

Outros fatores que podem influenciar na variabilidade dos isótopos de carbono, levando a valores mais negativos, incluem o fenômeno PCP (prior calcite precipitation) ou precipitação prévia de calcita. Esse processo ocorre antes da solução atingir a stalagmite e precipitar o carbonato (Fairchild e Baker, 2012). Em períodos secos, por exemplo, o carbonato de cálcio pode precipitar nas rotas de fluxo antes de chegar à superfície da stalagmite, tanto nas rotas de percolação do epicarste, onde a água infiltra na rocha, quanto nas zonas de gotejamento (Lachniet, 2009). O rebaixamento do nível freático nesses períodos cria bolsões de ar nas rotas de infiltração, promovendo um reequilíbrio químico com a atmosfera, o que faz a solução precipitar o carbonato de cálcio e utilizar o carbono do íon bicarbonato, deixando os isótopos de carbono remanescentes mais positivos (McDermott, 2003).

Além disso, se a vazão do gotejamento estiver lenta, há mais tempo para a solução se reequilibrar com a atmosfera da caverna, elevando os isótopos de carbono na stalagmite (Frisia, 2015). Em contrapartida, em períodos mais úmidos, a maior quantidade de CO₂ do solo, junto com o aumento de vazão e menos PCP, tende a deixar os isótopos de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) mais negativos (Cruz et al., 2005; Novello et al., 2019).

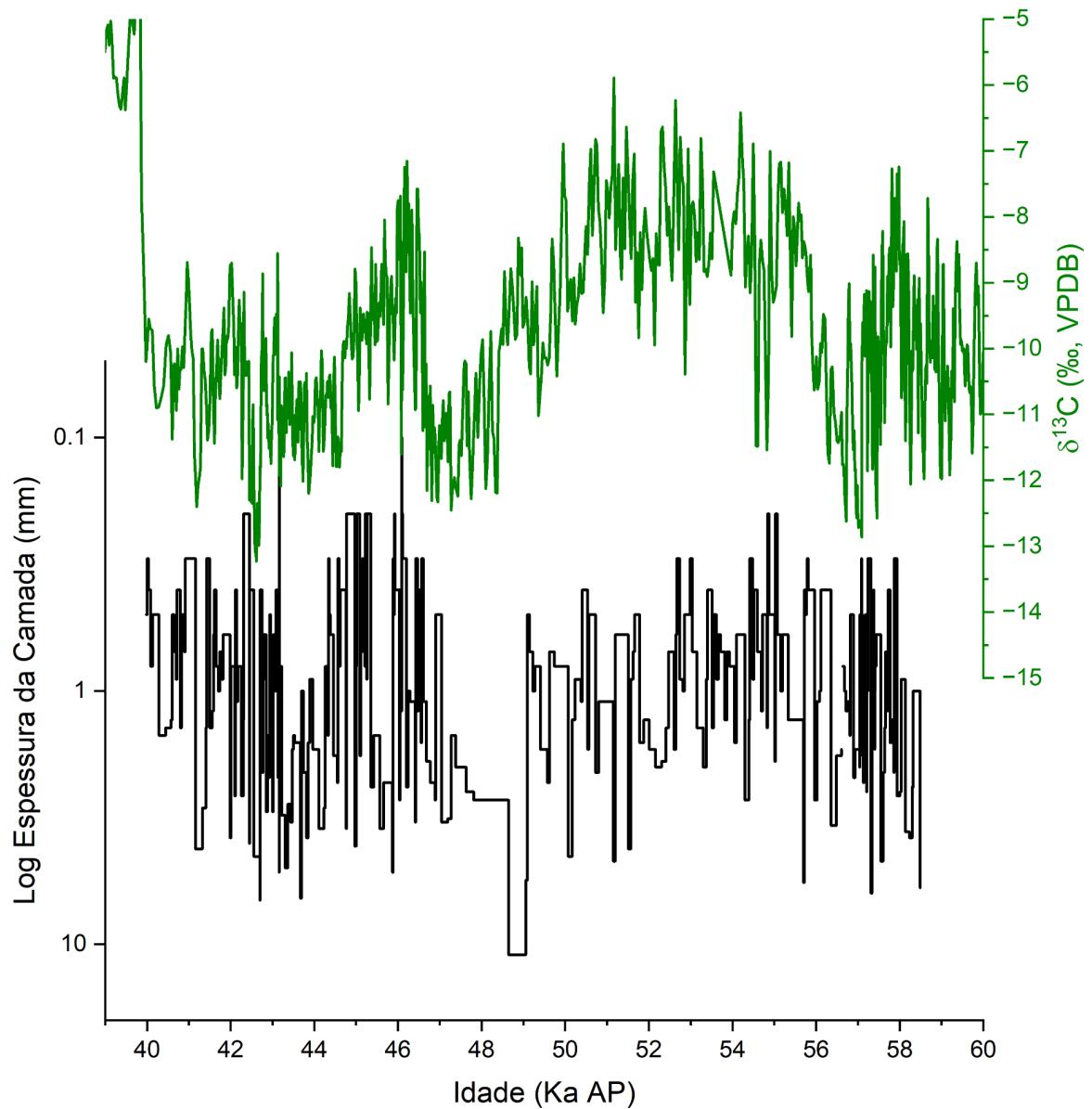


Figura 7: Comparação da espessura das camadas microestratigráficas (em preto) com a série isotópica de $\delta^{13}\text{C}$ (em verde).

A partir do cálculo da espessura das camadas foi possível gerar uma segunda alternativa para representação das tramas cristalinas. Como apresentado na Figura 5, em uma primeira abordagem, este trabalho buscou representar as variações da trama cristalina a partir de um índice de frequência, compartimentando as ocorrências em intervalos de 500 anos. Contudo esse índice pode sofrer influência das taxas de deposição de modo que um pequeno número de ocorrências de uma trama específica dentro de um intervalo não implica, necessariamente, que a trama em questão seja pouco representativa nesse intervalo, visto que a relação entre a espessura e a taxa de deposição pode mascarar a sua

representatividade. Por exemplo, em períodos onde a taxa de deposição é lenta, uma camada espessa pode somar pouco nesse intervalo. Como alternativa para essa questão, foi construído um segundo índice, a partir da soma das espessuras das camadas de cada trama cristalina nos intervalos estabelecidos de 500 anos. O índice de espessura de tramas é dado pela soma dos níveis de uma trama específica em milímetros. O resultado é apresentado na Figura 8.

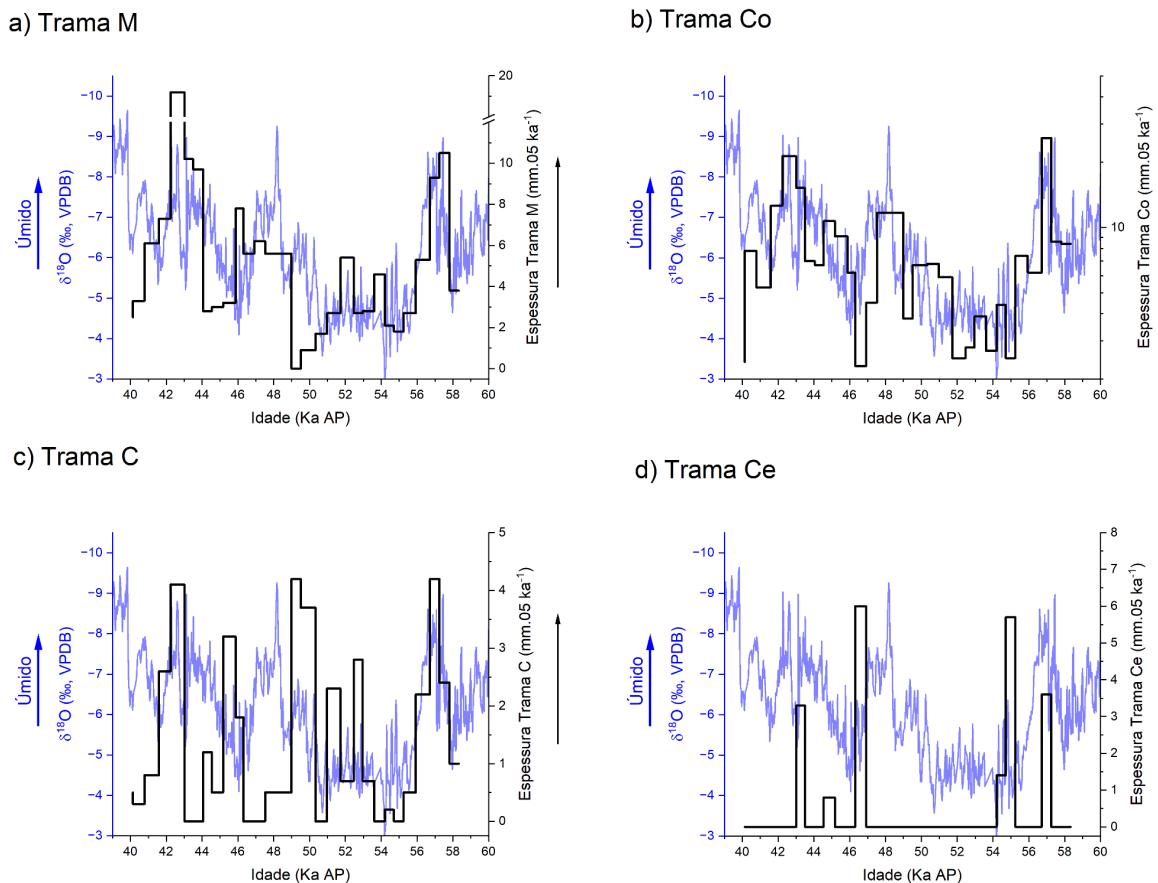


Figura 8 - Comparação da série isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ da estalagmite LG23 (vermelha) com as séries de variação de espessura das tramas em intervalos de 500 anos: a) trama de micrita (M); b) trama de calcita coluna aberta (Co); c) trama de calcita colunar (C); d) trama de calcita colunar alongada (Ce). Notar inversão do eixo do $\delta^{18}\text{O}$.

O índice de variação das espessuras das tramas cristalinas (mm) apresenta variações coerentes com a variabilidade isotópica para as tramas de micrita (M) e calcita colunar aberta (Co). Como é possível observar as Figuras 8a e 8b, as variações de espessuras dessas tramas reproduzem a variabilidade milenar registrada nos dados de $\delta^{18}\text{O}$ da estalagmite LG23. Períodos mais úmidos, relacionados a valores negativos de $\delta^{18}\text{O}$ são acompanhados pela redução das espessuras de camadas com tramas de micrita e calcita colunar alongada, associadas a maior lixiviação de materiais detriticos do solo e vazão de gotejamento constantes (Frisia et al., 2015). Por outro lado, níveis de calcita colunar

alongada (Ce) ocorrem com maior frequência nos períodos mais secos conforme indicado pelos valores mais elevados de $\delta^{18}\text{O}$.

A relação observada entre o $\delta^{18}\text{O}$ e a trama de calcita colunar alongada sugere as vazões de gotejamento foram mais lentas durante a precipitação dessa trama cristalina. De acordo com Dickson et al. (1993), cristais alongados de calcita resultam do desenvolvimento de romboedros agudos. Esse hábito cristalino pode resultar da precipitação de soluções com elevada razão Mg/Ca, entre 0.8 a 2.8 (Gonzalez et al., 1992). De fato, o aumento das razões Mg/Ca das soluções de gotejamento tende a ocorrer durante períodos mais secos, com a diminuição da recarga de água meteórica no aquífero cárstico favorece a PCP das soluções de infiltração. Portanto, a maior ocorrência de calcita colunar alongada (Ce) durante as fases secas pode ter relação com o aumento das razões Mg/Ca das soluções de gotejamento por efeito da PCP que, por sua vez, pode ocorrer tanto durante a infiltração no epicarste como resultada da queda da vazão do gotejamento, favorecendo a precipitação de calcita para formação de stalactite.

6. CONCLUSÕES

Baseado nos métodos petrográficos de categorização de tramas cristalinas de calcita e nas análises isotópicas de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$, este trabalho apresenta interpretações e análises detalhadas de registros paleoambientais e paleoclimáticos presentes no espeleotema LG23 da gruta da Lapa Grande.

Uma conclusão importante deste trabalho é a correlação entre a espessura das camadas microestratigráficas de calcita com o regime de gotejamento e a variabilidade da recarga autigênica, que, em períodos mais úmidos marcados por valores mais negativos de $\delta^{18}\text{O}$, evidenciam camadas mais espessas e maior ocorrência de calcita colunar aberta (Co), como observado durante o HS5.

Da mesma forma, revelou-se que em períodos de umidade elevada a frequência de tramas micríticas aumenta significativamente. Isso ocorre devido à alta atividade biológica presente no solo sobre a caverna nesses períodos. Em contrapartida, em períodos secos, o fenômeno de precipitação prévia de calcita (PCP) eleva os valores de $\delta^{13}\text{C}$, ao promover a precipitação de carbonato de cálcio antes que a água atinja a stalactite.

Ademais, optou-se por utilizar um índice de espessura das camadas em intervalos de 500 anos para melhor representar as tramas cristalinas graficamente, o que mostrou-se coerente com os dados isotópicos, especialmente no caso da calcita colunar aberta (Co) e micrita (M). Igualmente, o índice mostra que em períodos secos a calcita colunar alongada (Ce) ocorre com maior frequência, sugerindo baixa vazão de gotejamento e, consequentemente, favorecimento de PCP.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Andrade, J.M.S., 2024, Variabilidade climática milenar do Sistema de Monção Sul Americana durante o MIS 3 e MIS 4 em espeleotemas do centro-leste do Brasil [Dissertação de Mestrado]: Niterói, Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, 56 p.
- Azevedo, V., et al., 2024, Paleovegetation seesaw in Brazil since the Late Pleistocene: A multiproxy study of two biomes: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 563, 116880.
- Blyth, A. J., Baker, A., Collins, M. J. (2008). Molecular organic matter in speleothems and its potential as an environmental proxy. *Quaternary Science Reviews*, 27(9–10), 905–921. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2008.02.002>
- Cruz, F.W., Burns, S.J., Karmann, I., Sharp, W.D., Vuille, M., Cardoso, A.O., Ferrari, J.A., Silva Dias, P.L., Viana, O. Jr., 2005, Insolation-driven changes in atmospheric circulation over the past 116 kyr in subtropical Brazil: *Nature*, v. 434, p. 63–66.
- Dickson, J.A.D. 1992. Crystal growth diagrams as an aid to interpreting the fabrics of calcite aggregates. *Journal of Sedimentary Petrology*. v. 63, p. 1-17.
- Fairchild, I.J., Baker, A., 2012, *Speleothem Science: From Process to Past Environments*: Oxford, John Wiley & Sons, Ltd., 432 p.
- Frisia, S., 2015, Microstratigraphic logging of calcite fabrics in speleothems as tool for palaeoclimate studies: *International Journal of Speleology*, v. 44, no. 1, p. 1–16, Tampa FL, doi:10.5038/1827-806X.44.1.1.
- Frisia, S., Borsato, A., Fairchild, I.J., McDermott, F., 2000, Calcite fabrics, growth mechanisms, and environments of formation in speleothems from the Italian Alps and southwestern Ireland: *Journal of Sedimentary Research*, v. 70, no. 5, p. 1183–1196.
- Gonzalez L.A., Carpenter S.J. & Lohmann K.C., 1992 - Inorganic calcite morphology: roles of fluid chemistry and fluid flow. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 62, p 382-399.
- Lachniet, M., 2009, Climatic and environmental controls on speleothem oxygen-isotope values: *Quaternary Science Reviews*, v. 28, p. 412–432.
- McDermott, F., 2003, Palaeo-climate reconstruction from stable isotope variations in speleothems: A review: *Quaternary Science Reviews*, v. 23, p. 901–918, doi:10.1016/j.quascirev.2003.06.021.
- Miller, A.Z., et al., 2022, Organic geochemistry and mineralogy suggest anthropogenic impact in speleothem chemistry from volcanic show caves of the Galapagos: *iScience*, v. 25, 104556.
- Novello, V.F., et al., 2019, Vegetation and environmental changes in tropical South America from the last glacial to the Holocene documented by multiple cave sediment proxies: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 524, 115717.
- Strikis, N.M., Novello, V.F., 2014, Evolução Hidrológica do Brasil durante o Pleistoceno

Superior e Holocene, in Carvalho, I.S., Garcia, M.J., Lana, C.C., Strohschoen Jr., O., eds., Paleontologia: Cenários de Vida - Paleoclimas, v. 5, Rio de Janeiro, Interciênciac, p. 343–351.

Xue, G., Cai, Y., Cheng P., Ma L., Cheng X., Huang S., Lu Y., 2024, The Measurement Reliability of $\delta^{13}\text{C}$ of Dissolved Organic Carbon: A Validation for Speleothem Samples: Minerals 2024, 14, 454. <https://doi.org/10.3390/min14050454>.

APÊNDICE 1

LG23

