UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

VARIAÇÕES PALEOAMBIENTAIS E PALEOCLIMÁTICAS DURANTE O
HOLOCENO NO RIO GRANDE DO NORTE A PARTIR DO ESTUDO DE
REGISTROS GEOQUÍMICOS DE SEDIMENTOS DE LAGOS E CAVERNAS

Giselle Utida

Orientador: Prof. Dr. Francisco William da Cruz Júnior

Tese de doutoramento
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOQUÍMICA E GEOTECTÔNICA

SÃO PAULO
2016

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

VARIAÇÕES PALEOAMBIENTAIS E PALEOCLIMÁTICAS DURANTE O
HOLOCENO NO RIO GRANDE DO NORTE A PARTIR DO ESTUDO DE
REGISTROS GEOQUÍMICOS DE SEDIMENTOS DE LAGOS E CAVERNAS

Giselle Utida

Orientador: Prof. Dr. Francisco William da Cruz Júnior

Tese de doutoramento

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOQUÍMICA E GEOTECTÔNICA

Tese de Doutoramento apresentada ao
Programa de pós-graduação em Geoquímica
e Geotectônica, do Instituto de Geociências
da Universidade de São Paulo, como parte
dos requisitos para avaliação do curso de
Doutorado.

SÃO PAULO

2016

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha catalográfica preparada pelo Serviço de Biblioteca e Documentação
do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo

Utida, Giselle

Variações paleoambientais e paleoclimáticas durante o Holoceno no Rio Grande do Norte a partir do estudo de registros geoquímicos de sedimentos de lagos e cavernas / Giselle Utida. - São Paulo, 2016.

182 p. + anexos

Tese (Doutorado) : IGc/USP

Orient.: Cruz Júnior, Francisco William da

1. Paleoclimatologia 2. Paleohidrologia 3. Isótopos estáveis 4. Cavernas 5. Lagoas I. Título

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Francisco William da Cruz por sua orientação, incentivo e dedicação a minha pesquisa. As longas discussões científicas que tivemos e aos momentos de descontração como amigos.

A Dr. Ioanna Bouloubassi, pesquisadora do LOCEAN-UPMC (Laboratoire d'Océanographie et du Climat, Expérimentations et Approches Numériques), da Universidade Pierre et Marie Curie em Paris, e ao Dr. Enno Sheffuß, pesquisador do MARUM (Center for Marine Environmental Sciences), da Universidade de Bremen, Alemanha, pelo apoio e oportunidade da realização do estágio de doutorado sanduíche.

Ao Professor Dr. Abdelfettah Sifeddine do IRD (Institut de Reserche pour le Développement) – UFF (Universidade Federal Fluminense) por todo apoio científico e financeiro.

Ao pesquisador Dr. Johan Etourneau do CNRS-França (Centre National de la Recherche Scientifique) pela imensa disponibilidade em me ajudar desde o início das pesquisas com guano, até as discussões dos manuscritos.

Ao Professor Dr. Luiz Carlos Ruiz Pessenda pelas discussões científicas, disponibilização do laboratório C14 do CENA, ESALQ-USP (Centro de Energia Nuclear da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, da Universidade de São Paulo) e por todo apoio oferecido.

A Professora Dra. Márcia Caruso Bicego pela disponibilização do Laboratório de Química Inorgânica do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo.

A Professora Dra. Sônia Maria Barros de Oliveira pelo imenso apoio a pesquisa, discussões e aos trabalhos de laboratório.

Ao professor Dr. André Sawakuchi e Dr. Hong Wang pelo auxílio nos trabalhos de campo e de laboratório.

Ao Dr. Carlos Guedes pela disponibilização do laboratório de datação OSL da Universidade Federal de São Paulo.

Ao Professor Dr. Paulo Eduardo de Oliveira pelas orientações para as análises micropaleontológicas.

Ao Professor Dr. Setembrino Petri pelo incentivo científico e apoio moral.

Ao pesquisador do ICMBio/CECAV-RN (Centro Nacional de Pesquisa e Conservação de Cavernas) Diego de Medeiros Bento pelo auxílio com as pesquisas sobre as cavernas do Rio Grande do Norte.

Aos funcionários e técnicos dos laboratórios LOCEAN-UPMC, em especial a Vincent Klein e Fanny Kaczmar.

Aos funcionários e técnicos dos laboratórios do MARUM da Universidade de Bremen, do IRD de Bondy-França, de Geociências da Universidade de Guarulhos, C14 do CENA-ESAQL-USP, do Instituto de Química da Universidade Federal Fluminense, e também aos funcionários e técnicos dos laboratórios de Isótopos estáveis, Sedimentologia e de Paleobiologia, todos do IGc-USP.

Ao Programa de Pós-graduação em Geoquímica e Geotectônica do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo e a CAPES pelas bolsas de doutorado no país e de doutorado sanduíche.

Aos meus pais, pelo amor, incentivo e apoio incondicional.

A toda minha família pelo apoio, carinho e compreensão da minha ausência.

Ao Cristiano Roberto B. da Silva pelo apoio, carinho, companhia e incentivo.

Aos amigos que inesquecivelmente fiz na França Gabriel Souza Martins, Luciana Prado, Alessandra Pajolla, Mangalaa Rajasekaran, Ana Cláudia Soares, Wanderley Vitorino, Caroline Mendonça, Lizânia Spinassé, Guilherme Dias de Melo, Cynara Kern, Raphael de Aquino Gomes, Gabriela Mitidieri e Bassem Jalali.

Aos amigos que fiz na Alemanha Mariucha da Silva, Grasiane Luz Mathias, Rodrigo Costa, Ivo Vieira e Igor Martins.

Aos amigos da pós-graduação Eline Souza, Flavio Lorente, Mariah Fred Correia, Fabiola Fabrício Braz e em especial ao Nicolás Misailidis Stríkis e André Zular pela imensa contribuição nos trabalhos.

A todos os meus amigos, companheiros de trabalhos e irmãos na amizade que fizeram parte da minha formação e que vão continuar presentes em minha vida.

Àqueles que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - a) Registro de $\delta^{18}\text{O}$ dos espeleotemas do Rio Grande do Norte e correlação com a insolação de verão e dados de Ti/Ca da Bacia de Cariaco (Haug et al., 2001) nos últimos 26.000 anos. Extraído de Cruz et al. (2009). b) Registro de $\delta^{18}\text{O}$ dos espeleotemas da Bahia e correlação com a insolação de verão e dados de Ti/Ca da Bacia de Cariaco (Haug et al., 2001) nos últimos 2.000 anos. Extraído de Novello et al. (2012). c) Registros paleolimnológicos da Lagoa do Boqueirão, Rio Grande do Norte. Extraído de Viana et al. (2012).....	23
Figura 2 – Esquema de uma diatomácea naviculóide. Estruturas utilizadas na descrição e identificação das espécies. Baseado em Round; Crawford; Mann (1990).....	28
Figura 3 - Esquema de um sistema lacustre e as moléculas que podem ser encontradas preservadas nos sedimentos e seus respectivos produtores. (I) C ₂₉ n-alkano. (II) ácido vanílico. (III) levoglucosano. (IV) C _{37:2} metil alquenona. (V) 1-(Ohexose) - 3,25-hexacosanediol. (VI) crenarcaeol (isoprenóide glicerol dialquil glicerol tetraether - GDGT). (VII) dinosterol. (VIII) loliolide. (IX) isorenieratene. (X) GDGT ramificado Iib. (XI) adenosilhofano. Extraído de Castañeda; Shouten (2011).....	31
Figura 4 - Ciclo de Calvin. Os números em destaque se referem a quantidade de moléculas. Para cada seta há uma enzima específica que cataliza o processo. Adaptado de Raven; Evert; Eichhorn (2001).....	34
Figura 5 – Anatomia foliar das plantas C ₃ (trigo, <i>Triticum aestivum</i>) e C ₄ (milho, <i>Zea mays</i>) em seção transversal. Adaptado de Raven; Evert; Eichhorn (2001).....	35
Figura 6 – Fixação do carbono pela Via C ₄ ou de Hatch-Slack. O oxalacetato é reduzido a malato ou aspartato, dependendo da espécie da planta. Adaptado de Raven; Evert; Eichhorn (2001).	36
Figura 7 - Histograma de distribuição de $\delta^{13}\text{C}$ de plantas C ₄ e C ₃ . Extraído de O’Leary (1988).....	36
Figura 8 – Razão de isótopos de carbono em alguns componentes do ambiente lacustre. ΣOIC - somatória de carbono orgânico e inorgânico. Baseado em Boutton (1991) e Leng et al. (2006).....	37
Figura 9 – Análise dos dados das estações pluviométricas de Ceará Mirim e Fortaleza. a) Relação entre os isótopos de oxigênio e deuterium. Reta negra indica a Curva Global de Água Meteorica (GMWL). b) Relação entre os valores isotópicos do oxigênio obtidos da precipitação e a taxa de precipitação mensal. (dados obtidos do GNIP - IAEA).....	39
Figura 10 – Distribuição média recente das chuvas no Brasil durante os meses de dezembro, janeiro e fevereiro (DJF), março, abril e maio (MAM), junho, julho e agosto (JJA), e setembro, outubro e novembro (SON). Localizações: 1- Lagoa do Boqueirão e estação pluviométrica de Ceará Mirim. 2 – Caverna do Urubu e Caverna do Trapiá. F – Estação pluviométrica de Fortaleza.....	42

Figura 11 – Médias das precipitações para os trimestres nas estações pluviométricas de Ceará Mirim-RN e Fortaleza-CE e médias dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ das chuvas para o período de 1961 a 1983 e 1965 a 1985, respectivamente. Estudo de monitoramento realizado pela GNIP - IAEA.....	43
Figura 12 – a) Perfil 14 da Lagoa Boqueirão, o que melhor representa a lagoa, e interpretação da análise sísmica. Área hachurada representa erosão. b) Batimetria da Lagoa do Boqueirão e localização da análise sísmica do perfil 14 e do perfil onde o testemunhos obtidos para esta pesquisas foram coletados. Modificado de Gomes (2007), Zocatelli (2009) e Lima da Costa (2010)..	45
Figura 13 – Composição de fotos aéreas da região da Lagoa do Boqueirão-RN. Datun 89UTM. Contornos dos avanços de dunas em preto, e contornos da drenagem fluvial e da Lagoa do Boqueirão em azul.....	46
Figura 14 – Mapa de localização da Lagoa do Boqueirão, Município de Touros (RN). Mapa geológico baseado em Mascarenhas et al. (2005) e Angelim et al. (2006). Fonte da imagem: Google (2010).....	48
Figura 15 – a) Arredores da entrada da Caverna do Urubu. b) entrada da Caverna do Urubu...	49
Figura 16 – Localização regional e local das cavernas do Urubu, do Trapiá e Rainha. Extraído de Bento et al. (2011).....	50
Figura 17 – Caverna do Trapiá. a) Dimensões da caverna. b) Mapa da Caverna do Urubu, Felipe Guerra-RN. Adaptado de Bento et al. (2011). c) Depósito sedimentar localizado no corte A do item b (1) e sobre ele depósito de guano (2). d) Salão indicado pelo corte H na do item b, o depósito de guano esta a direita. e) Localização do perfil B*1 no depósito. f) Localização do perfil B*4 no depósito.....	51
Figura 18 – Transecto H1-H2 da Figura 17. Posição relativa e profundidade dos perfis de guano da Caverna do Urubu. Perfis B*1 e B*4 foram reamostrados e estão indicados pelo pontilhado. B5 é o perfil mais próximo a entrada da galeria.....	54
Figura 19 – Espeleotema TRA7, coletado na Caverna do Trapiá com as indicações das coletas de amostras para datação.....	55
Figura 20 – Resultados obtidos para o testemunho Boq 07/02. Da esquerda para direita: modelo de idades, somatória da fração areia representada em porcentagem, ocorrência de espículas de esponjas, ocorrência de diatomáceas, razão carbono e nitrogênio, resultados dos isótopos de carbono em matéria orgânica total.....	68
Figura 21 – Comparação dos dados de $\delta^{18}\text{O}$ dos espeleotemas do Rio Grande do Norte (Cruz et al., 2009) com os dados obtidos para a Lagoa do Boqueirão e os agrupamentos das idades do avanço de dunas no Holoceno médio. Idades obtidas pelo método OSL.....	69
Figura 22 – a) Perfil sísmico da Lagoa Boqueirão que melhor representa a lagoa, e interpretação da análise sísmica. Área hachurada representa erosão. Modificado de Gomes (2007), Zocatelli (2009) e Lima da Costa (2010).....	70
Figura 23 - Cromatograma obtido em GCMS com (A) identificação dos hopanos e moléculas da fração ácidos n-alcanos e (B) identificação das moléculas de ácidos n-alcanóicos, ambos do testemunho Boq 09/01 da Lagoa do Boqueirão.....	73

Figura 24 – Resultados de δD e $\delta^{13}C$ para C16 a C22.....	75
Figura 25 – Resultados de δD e $\delta^{13}C$ para C24, C28 e C30.....	76
Figura 26 – Imagem do espeleotema TRA7 indicando a posição das amostras e os resultados obtidos e o modelo de idades produzido a partir desses dados.....	80
Figura 27 – Comparação entre a) registro de $\delta^{18}OTRA7$ do espeleotema TRA7 da Caverna do Trapiá, Nordeste do Brasil (este estudo), símbolos vermelhos mostram idades U/Th BP do espeleotema TRA7 (este estudo); b) registro de $\delta DC28$ dos ácidos n-alcanóicos dos sedimentos da Lagoa do Boqueirão, Nordeste do Brasil (este estudo), símbolos azuis mostram as idades ^{14}C dos sedimentos da Lagoa do Boqueirão obtidos por Viana et al. (2014); c) reconstrução da temperatura de superfície do oceano do Atlantico Norte da região da OMA (AMO) (Mann et al., 2009). d) registro de Ti da Bacia de Cariaco - Venezuela (Haug et al., 2001); e) registro de $\delta^{18}O$ do espeleotema DV2 da região de Iraquara (sNEB) (Novello et al., 2012).....	81
Figure 28 – Comparação entre a) registro de $\delta^{18}OTRA7$ do espeleotema TRA7 da Caverna do Trapiá, Nordeste do Brasil (este estudo), símbolos vermelhos mostram idades U/Th BP do espeleotema TRA7 (este estudo); b) registro de $\delta DC28$ dos ácidos n-alcanóicos dos sedimentos da Lagoa do Boqueirão, Nordeste do Brasil (este estudo), símbolos azuis mostram as idades ^{14}C dos sedimentos da Lagoa do Boqueirão obtidos por Viana et al. (2014); c) registro de $\delta^{18}O$ da Caverna Palestina (Apaéstegui et al., 2014); d) registro de $\delta^{18}O$ do Lago Pumacocha (Bird et al., 2011); e) registro da intensidade de Si do Lago Bosumtwi - África (Shanahan et al., 2009).....	82
Figura 29 - Comparação entre a) registro de $\delta^{18}OTRA7$ do espeleotema TRA7 da Caverna do Trapiá, Nordeste do Brasil (este estudo); b) registro de $\delta DC28$ dos ácidos n-alcanóicos dos sedimentos da Lagoa do Boqueirão, Nordeste do Brasil (este estudo); c) reconstrução da paleoprofundidade da Lagoa do Boqueirão (Viana et al., 2014).....	83
Figura 30 – a) Localização do Nordeste do Brasil. Pontos vermelhos indicam a localização das cavernas estudadas em Felipe Guerra, Caverna Furna Nova e Serra de Maranguape no estado do Ceará. b) Entrada da Caverna do Urubu. c) Imagem aérea indicando as Cavernas do Urubu, do Trapiá e Rainha no município de Felipe Guerra.....	85
Figura 31 – a) gráfico de $\delta^{18}O$ dos espeleotemas do Rio Grande do Norte (Cruz et al., 2009); b) insolação de fevereiro (Cruz et al., 2009). c) índice polínico para a Serra de Maranguape (Montade et al., 2014). d) gráfico de $\delta^{13}C$ dos espeleotemas das Cavernas Rainha (RN1, RN4), Furna Nova (FN1) e do Trapiá (TRA7). e) idades dos depósitos da Caverna do Trapiá, guano, carvão e sedimentos terrígenos.....	87
Figura 32 – Caverna do Urubu. a) Mapa. b) Preenchimento sedimentar, sendo (1) guano e (2) sedimentos terrígenos. Acúmulo de guano c) perfil B*1 e d) B*4.....	88
Figura 33 – a) Perfis B*1 e B*4 do acúmulo de guano e espeleotema TRA7, todos com as indicações das idades obtidas. b) posição relativa dos perfis de guano e modelos de idades.....	90
Figura 34 – Comparação dos dados de isótopos de oxigênio obtidos no espeleotema TRA7 da Caverna do Trapiá com as idades do acúmulo de guano da Caverna do Urubu.....	91

Figura 35 – Resultados das análises geoquímicas em guano total para os perfis a) B1, b) B2, c) B3 e d) B5. COT: carbono orgânico total, NT: nitrogênio total.....	92
Figura 36 – Cromatogramas indicando as moléculas identificadas (a) ácidos n-alcanos e (b) ácidos n-alcanóicos.....	94
Figura 37 – Quantificações obtidas para o perfil B*1 do guano.....	95
Figura 38 – Resultados isotópicos para as moléculas de 16 e 24 carbonos do perfil de guano B*1.....	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros ecológicos adotados para diatomáceas.....	29
Tabela 2 – Classes de uso do solo da bacia do Boqueirão. Adaptado de SERHID (1998)....	47
Tabela 3 – Espécies vegetais dominantes amostradas nas margens da Lagoa do Boqueirão. Adaptado de Zocatelli (2009). Origem, hábito e forma de vida de acordo com o Programa REFLORA (2013).....	48
Tabela 4 – Amostras do perfil Boq 07/02 da Lagoa do Boqueirão selecionadas para datação.	56
Tabela 5 – Amostras de guano selecionadas para datação. Intervalos correspondem a profundidades dos perfis.....	57
Tabela 6 – Amostras do espeleotema TRA7, Caverna do Trapiá, submetidos ao estudo cronológico.....	57
Tabela 7 – Concentrações e códigos dos padrões internos.....	60
Tabela 8 - Idades ^{14}C convencionais e calibradas para o testemunho Boq 07/02. Todas as análises foram feitas em matéria orgânica total.....	67
Tabela 9 – Idades do testemunho Boq 09/02 obtidas e calibradas por Viana et al. (2014). Modificada de Viana et al. (2014).....	71
Tabela 10 – Dados cronológicos obtidos para as amostras do espeleotema TRA 7. $*d^{234}\text{U} = ([^{234}\text{U}/^{238}\text{U}]_{\text{atividade}} - 1) \times 1000$. $** d^{234}\text{U}_{\text{inicial}}$ foi calculado com base em idade ^{230}Th (T), i.e., $d^{234}\text{U}_{\text{inicial}} = d^{234}\text{U}_{\text{medido}} \times e^{(\lambda^{234}\text{U} - \lambda^{230}\text{Th}) \times T}$	79
Tabela 11 – Taxa de precipitação do espeleotema TRA7 e resolução das amostras utilizadas para análises de isótopos estáveis.....	80
Tabela 12 – Idades obtidas para os sedimentos terrígenos e de guano da Caverna do Urubu.....	86
Tabela 13 – Amostras utilizadas para calibração dos dados isotópicos do guano.....	96

LISTA DE ANEXOS

ANEXO 1.....	111
Protocolos de extração de lipídeos:	
1.1. Protocolo de extração de biomarcadores das amostras de sedimentos lacustres;	
1.2. Protocolo de extração de biomarcadores das amostras de guano.	
ANEXO 2	117
Manuscrito preliminar: A fluvio-eolian interplay approach in the analysis of coastal evolution and the formation of the Boqueirão Lake in NE Brazil in the Late Quaternary	
ANEXO 3.....	145
Manuscrito preliminar: ITCZ signal record in Northeast Brazil during the last 2,300 years	
ANEXO 4.....	165
Manuscrito preliminar: Urubu Cave deposits, Northeast Brazil: its environmental and ecological significance	

LISTA DE ABREVIATURAS

AD	<i>Anno Domini</i>
AHP	Período Úmido Africano – African Humid Period
OMA	Oscilação Multidecadal do Atlântico
BC	Antes de Cristo – before Christ
BP	antes do presente – before presente
COT	carbono orgânico total
CID	Carbono inorgânico dissolvido
DJF	dezembro, janeiro e fevereiro
ENSO	El Niño/Oscilação Sul
ZCIT	Zona De Convergência Intertropical
JJA	junho, julho e agosto
LIA	Pequena Idade do Gelo – Little Ice Age
MAM	março, abril e maio
MCA	Anomalia Climática Medieval – Medieval Climate Anomaly
NT	Nitrogênio total
NEB	Nordeste do Brasil
nNEB	Parte norte do Nordeste do Brasil
sNEB	Parte sul do Nordeste do Brasil
RN	Rio Grande do Norte
ZCAS	Zona de Convergência do Atlântico sul
SMAS	Sistema de Monção da América do Sul
TSM	Temperatura da Superfície do Mar

RESUMO

A porção norte da região Nordeste do Brasil é uma das áreas mais interessantes para estudo dos mecanismos e processos relacionados à variação de pluviosidade dos trópicos, pois a maior parte da precipitação anual está associada à migração meridional da Zona de Convergência Intertropical do Atlântico (ZCIT). O clima no Nordeste sofreu alterações durante o Holoceno, no entanto, as interpretações paleoclimáticas são ainda muito controversas devido a pequena quantidade de estudos. De forma a contribuir para a discussão sobre mudanças paleoclimáticas e paleoambientais do Nordeste brasileiro, este estudo realizou análises geoquímicas, micropaleontológicas, biogeoquímica e de isótopos de deuterium e carbono em sedimentos lacustres e guano, e análises de isótopos de oxigênio e carbono em espeleotemas do Holoceno Médio e Tardio.

Os estudos da Lagoa do Boqueirão sugeriram que sua formação ocorreu devido a dinâmica fluvio-eólica, que resultou em barramentos dos canais fluviais durante o período úmido do Holoceno. A transição entre o sistema fluvial e lacustre, que marca o barramento, foi definido em torno de 4.500 anos BP pela substituição de espículas de esponjas, tipicamente fluviais, pelas diatomáceas lacustres, predominantemente *Mastogloia smithii* var. *lacustres*.

Foi demonstrado que a formação e as flutuações da profundidade da Lagoa do Boqueirão não estavam associadas a precipitação regional. As variações paleoclimáticas da Lagoa do Boqueirão e da Caverna do Trapiá puderam ser acessadas através dos dados de δD em ácidos n-alcanóicos de 28 carbonos, produzidos por vegetação terrestre e macrófitas aquáticas, e dados de $\delta^{18}O$ dos espeleotemas. Valores mais positivos (negativos) desses isótopos indicaram que durante o MCA (LIA) a região apresentava condições de seca (umidade), devido ao posicionamento mais ao Norte (Sul) da ZCIT, que migrou em direção ao Hemisfério mais aquecido de acordo com a correlação observada com a Oscilação Multidecadal do Atlântico (OMA). A porção norte do NEB apresentou paleoclima diferente em relação ao da porção sul do NEB durante o LIA, que estava seco devido ao deslocamento da Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS) mais para sul, assim como a ZCIT, que não afetou a porção sul do NEB.

Mudanças paleoambientais foram também definidas com base na idade de sequências sedimentares clásticas datadas por LOI e pelos depósitos de guano em condutos de cavernas em Felipe Guerra-RN. A deposição de sedimentos terrígenos na caverna

Urubu entre 7 to 4 ky B.P. cave foi cronologicamente associada a clima mais úmido, o que é apoiado pelo baixos valores de $\delta^{18}\text{O}$ values de espeleotemas. Esse período também foi marcado pelo aumento da contribuição de de carbono orgânico do solo como indicado por valores mais baixos de $\delta^{13}\text{C}$ dos mesmos espeleotemas. Uma transição abrupta para clima mais seco pode está associada ao final da sedimentação clástica na caverna por volta de 4.2 ky devido a interrupção do fluxo do rio subterrâneo e completa erosão do solo ao redor da caverna. A erosão do solo é ressaltada por altos valores de $\delta^{13}\text{C}$ dos espeleotemas próximos aos da rocha encaixante ($\sim 0\text{‰}$). Estes resultados demonstraram uma relação entre preenchimento sedimentar da caverna Urubu com a formação e erosão de solo na sua volta.

Esse aumento de aridez, particularmente nos últimos três mil anos na região, foi também importante para preservação de depósitos de guano sobre os sedimentos clásticos, visto que esse material é bastante solúvel. As idades das camadas de guano foram utilizadas para definir períodos de alta ocupação das cavernas por morcegos entre 1730 and 677 cal. anos A.P. e 200 cal anos A.P. até o recente. Durante o evento MCA houve redução na acumulação de guano que levou a um hiato deposicional por conta que o clima seco desfavoreceu a sobrevivência dos morcegos na região. A acumulação de guano voltou a ocorrer a 200 anos atrás, provavelmente porque a população de morcegos foi reestabelecida, devido a clima mais úmido.

Palavra-chave: Holoceno, ZCIT, geoquímica orgânica, paleoclima, paleoambiente, isótopos estáveis, espeleotemas

ABSTRACT

Paleoenvironmental and paleoclimatic variations during the Holocene at Rio Grande do Norte inferred from studies about sediment geochemistry of lakes and caves

The northern sector of Nordeste of Brazil (NEB) is one of the most interesting regions to study mechanisms and processes related to fluctuations tropical rainfall, as the majority of annual precipitation is associated to the meridional migration of Intertropical Convergence Zone (ITCZ). Climate in NEB changed during the Holocene, although paleoclimatic interpretations are still controversial due to small number of studies. This study contribute to the discussion about paleoclimatic and paleoenvironmental changes of NEB by using geochemistry, micropaleontological, biogeochemistry and deuterium and carbon isotope analyses in lacustrine sediments and bat guano, and also speleothem isotope records from middle to late Holocene.

Studies from Boqueirão Lake suggested that its formation occurred due to the fluvio-eolian dynamic, which resulted in blockage of fluvial channels during the holocenic humid period. Transition between fluvial and lacustrine system recorded the barrage formation and was defined around 4,500 years BP and suggested by the substitution of fluvial sponge spicules to lacustrine diatoms, mainly *Mastogloia smithii* var. *lacustres*, preserved in sediments. These data demonstrated that depth fluctuations of Boqueirão Lake were not associated to local precipitation accumulation.

Paleoclimatic changes were reconstructed from Boqueirão Lake and Trapiá Cave based on δD of n-alkanoic acids of 28 carbons, which are produced by terrestrial vegetation and macrophytes, and from $\delta^{18}O$ of speleothems. More positive (negative) isotope ratios indicate persistent dry (wet) climatic conditions during the MCA (LIA) there, due to a north (south) displacement of ITCZ. This climate system migrated toward the warmest ocean according to the correlation with Atlantic Multidecal Oscillation (AMO). The northern portion of the NEB (nNEB) presented different paleoclimate conditions when compared to the southern NEB portion (sNEB) during the LIA. LIA in sNEB was dry due to the displacement of the South Atlantic Convergence Zone (SACZ) to a southernmost position.

Paleoenvironmental changes were attested by determining the age of clastic sequences filling cave conduits dated by OSL method and also by radiocarbon in bat

guano. The deposition of terrigenous sediments in Urubu cave from 7 to 4 ky B.P. cave was chronologically associated with more humid climate indicated by low $\delta^{18}\text{O}$ values in speleothems. In addition, this period was marked by increased contribution of organic carbon from soil indicated by negative values of $\delta^{13}\text{C}$ of the same speleothems. An abrupt transition to dry climate was indicated by the end of clastic sedimentation at about 4.2 ky because interruption of underground river flow and complete erosion of soil surrounding the cave as indicated by abrupt enrichment of $\delta^{13}\text{C}$ values of speleothems, reaching values similar to the carbonate bedrock ($\sim 0\text{‰}$). These data demonstrated the relationship between the sedimentary filling of the Urubu Cave and the formation and soil erosion in the region. These predominant dry conditions during last three millenniums in the region were also important for preservation of bat Guano deposits above terrigenous sediments. The chronological data of guano was also used to indicate two periods of high accumulation associated with intense occupation of caves by bat colonies between 1,730 and 677 years cal BP and 200 cal years BP until recently. During the MCA occurred a reduction in guano accumulation until a complete hiatus, because dry conditions did not favor bats survival. Guano deposit accumulated again only 200 years ago, when the population of bats restored with stabilization of relatively humid conditions.

Key-words: Holocene, ITCZ, geochemistry, deuterium, lakes, speleothems

SUMÁRIO

1. Introdução.....	17
1.1. Objetivos da pesquisa.....	20
2. O clima do Nordeste do Brasil durante o Holoceno.....	21
3. O uso de isótopos estáveis e bioindicadores na paleoclimatologia.....	25
3.1. Bioindicadores.....	27
3.1.1. Diatomáceas.....	27
3.1.2. Espículas de esponjas.....	30
3.2. Biomarcadores.....	30
3.3. Isótopos estáveis.....	32
3.3.1. Isótopos de carbono.....	32
3.3.2. Isótopos da água.....	38
4. Área de estudo.....	42
4.1. Clima.....	42
4.2. Lagoa do Boqueirão - RN.....	44
4.3. Cavernas de Felipe Guerra - RN.....	49
5. Materiais e métodos.....	53
5.1. Lagoa do Boqueirão - RN - Testemunhos Boq 07/02 e Boq 09/01.....	53
5.2. Cavernas de Felipe Guerra - RN.....	53
5.3. Análises cronológicas.....	56
5.3.1. Matéria orgânica.....	56
5.3.2. Espeleotemas.....	57
5.3.3. Fração areia.....	58

5.4. Análises granulométricas.....	58
5.5. Análises geoquímicas em matéria orgânica total.....	58
5.6. Biogeoquímica e isótopos estáveis em compostos específicos.....	60
5.7. Análises micropaleontológicas.....	62
6. Reconstituição paleoambiental da região costeira de Touros - Rio Grande do Norte	65
7. Variações paleoclimáticas do Rio Grande do Norte nos últimos 2.300 anos.....	71
8. Reconstituição paleoambiental a partir dos registros holocênicos das cavernas de Felipe Guerra – Rio Grande do Norte.....	84
9. Conclusões.....	97
10. Referências bibliográficas.....	99
11. Anexos.....	111

1. INTRODUÇÃO

O Nordeste do Brasil (NEB) possui condições climáticas atuais áridas a semi-áridas, e a intensificação dessas condições tem afetado diretamente o desenvolvimento econômico e social da região (Marengo et al., 2011). Nesse sentido, entender melhor os ciclos naturais de variabilidade climática é fundamental para compreender e dimensionar o impacto das ações antrópicas no clima em escala global bem como o desenvolvimento de ações socioeconômicas a fim de mitigar os efeitos das mudanças climáticas..

As precipitações na porção norte do NEB são predominantemente controladas pela sazonalidade da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT), que migra na região equatorial entre os Hemisférios como resultado de um balanço energético que movimenta a ZCIT para a área oceânica mais quente (Schneider; Bishoff; Haug, 2014).

Durante o inverno no Hemisfério Norte, a Temperatura da Superfície do Mar (TSM) diminui na porção norte em relação a porção sul do Oceano Atlântico, e a ZCIT se desloca na direção sul, transportando umidade para dentro da América do Sul. A máxima migração sul da ZCIT ocorre entre os meses de março a maio, correspondendo ao outono no Hemisfério Sul, deslocando-se até aproximadamente 5° de latitude, abrangendo a porção norte do NEB. Inversamente, durante o verão no Hemisfério Norte, a ZCIT está em seu deslocamento máximo a norte, resultando no período mais seco no NEB.

Reconstituições paleoclimáticas baseadas em séries isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ em espeleotemas têm sido frequentemente empregadas para reconstituir a paleoprecipitação do Sistema de Monção da América do Sul (SMAS) (Wang et al., 2004; Cruz et al., 2005, 2006; Van-Breukelen et al., 2008; Cruz et al., 2009; Bird et al., 2011; Stríkis et al., 2011; Kanner et al., 2012; Novello et al., 2012; Mosbleach et al., 2012; Cheng et al., 2013; Apaéstegui et al., 2014). Na escala de tempo orbital os registros paleoclimáticos frequentemente apontam para um importante componente da forçante de insolação no controle da intensidade do SMAS, com notável intensificação do sistema de monções coerente com o aumento da insolação de verão austral e vice-versa. A forçante de insolação relaciona-se com a variação da insolação de verão decorrente das variações orbitais. As variações da insolação de verão ocorrem como fruto dos ciclos orbitais de Milankovitch. Nos trópicos, o ciclo com maior impacto sob o regime hidrológico é o ciclo de precessão, cuja frequência média corresponde a 23 mil anos aproximadamente (Ruddiman, 2008).

Ao modular a insolação de verão, o ciclo de precessão controla o gradiente de temperatura entre o oceano e o continente, afetando a convergência de umidade dos oceanos para o interior dos continentes e, por conseguinte a intensidade da circulação monçônica. Na América do Sul, o aumento da insolação de verão na escala do ciclo de precessão é acompanhado por fortalecimento da atividade convectiva da SMAS como demonstrado em reconstituições paleoclimáticas no sul e sudeste do Brasil (Cruz et al., 2005, 2006) e no oeste da bacia amazônica e nos altiplanos andinos (Kanner et al., 2012; Mosbleah et al., 2012; Cheng et al., 2013). O aumento da insolação de verão austral é acompanhado pela redução da insolação de verão boreal. Esse padrão antifásico do balanço radiativo estabelecido nas relações inter-hemisférica é observado na comparação entre os registros de espeleotemas associados à atividade do SMAS com os registros da sudeste da China, associadas às monções asiáticas (Wang et al., 2001, 2004, 2006; Cheng et al., 2012). Contudo, variações antifásicas podem ainda ser observados em um mesmo continente em registros associados a um mesmo sistema climático. Esse caso foi primeiramente observado por Cruz et al. (2009) ao comparar as reconstituições dos últimos 30 mil anos baseadas em espeleotemas do NEB (região do estado do Rio Grande do Norte) com os registros do sul e sudeste do Brasil (Cruz et al., 2009). As relações antifásicas estabelecidas entre o nordeste do Brasil com o transporte de umidade através da Zona de Convergência do Atlântico Sul e, mais tarde com a própria atividade convectiva no oeste da bacia amazônica (Cheng et al., 2013) deve-se a mudanças na circulação zonal. A circulação zonal compreende grandes células de convecção, também referida como célula de Walker. No caso do SMAS, o amadurecimento do sistema de monções durante o verão austral leva ao desenvolvimento de uma circulação de altos níveis de caráter zonal ligando uma zona de alta pressão em altos níveis na Bolívia (conhecida como Alta da Bolívia) a uma zona de baixa pressão em altos níveis no nordeste do Brasil, conhecida como baixa do nordeste (Vera et al., 2006; Marengo et al., 2012).

No contexto das oscilações de escala orbital, os poucos registros paleoclimáticos sobre o NEB indicam que ele foi relativamente mais úmido em torno de 5.000 anos atrás e tem experimentado condições de secas mais intensas desde então, com exceção para o período do Little Ice Age (LIA), em torno dos séculos XVI e XVIII (por exemplo, Sifeddine et al., 2003; Cruz et al., 2009; Novello et al., 2012). A maior parte desses estudos é limitada pela baixa disponibilidade e qualidade de arquivos paleoclimáticos, resultado da condição árida a semi-árida, que também impossibilita estudos de alta resolução.

Com a finalidade de avançar nos estudos sobre as variações climáticas do NEB, em especial da sua porção norte, foram escolhidas as áreas da Lagoa do Boqueirão (sedimentos) e das Cavernas do Urubu (guano) e do Trapiá (espeleotemas), que estão próximas ao atual limite sul da ZCIT. As variações na migração da ZCIT e sua intensidade podem ter sido registradas nesses arquivos, que atuam como marcadores locais da ZCIT.

Em face da raridade de arquivos paleoclimáticos no NEB, o uso de sedimentos lacustres, espeleotemas e guano, formados em localidades distintas tem como objetivo reconstituir um quadro paleoclimático e paleoambiental mais sólido durante o Holoceno no NEB.

O uso de dados paleoclimáticos independentes, baseados em $\delta^{18}\text{O}$ de espeleotemas, δD de matéria orgânica e bioindicadores associados, relacionados a reconstituição da paleoprecipitação e do paleoambiente, permitem uma correlação mais consistente das mudanças ocorridas na região, eliminando o tendenciamento dos resultados que podem ocorrer quando é estudado um único tipo arquivo.

A partir dos resultados obtidos nesta pesquisa espera-se contribuir no avanço do conhecimento dos paleoambientes e da paleoclimatologia do NEB com novos dados relacionados à precipitação e a influencia da migração da ZCIT.

1.1. Objetivos da pesquisa

De forma a contribuir na discussão sobre as mudanças ambientais e climáticas ocorridas durante o Holoceno, a presente pesquisa tem como objetivo principal estudar as variações paleoclimáticas em alta resolução temporal do Holoceno da porção norte do Nordeste do Brasil, a partir da reconstituição das condições da Lagoa do Boqueirão, Touros-RN, estudo isotópico de espeleotema da Caverna do Trapiá, Felipe Guerra-RN, e no mesmo município análise dos depósitos que preenchem a Caverna do Urubu, em especial o guano de morcego, como novo arquivo paleoclimático.

A partir de testemunhos lacustres a pesquisa tem os seguintes objetivos específicos:

- Aplicar análise micropaleontológica para avaliar alterações paleolimnológicas, e sua possível associação com variações paleoecológicas e de profundidade do lago;
- Obter, em alta resolução temporal, dados geoquímicos de isótopos de carbono ($\delta^{13}\text{C}$), concentrações de carbono e nitrogênio, e as relações C/N em matéria orgânica total; Obter, em alta resolução, isótopos de deutério e carbono em compostos específicos (ácidos n-alcanóicos);
- Discutir como os indicadores geoquímicos e micropaleontológicos respondem a mudanças no paleoambiente ao redor do lago;

As análises de isótopos de oxigênio e cronológicas do espeleotema da Caverna do Trapiá constituem base para as comparações do ponto de vista paleohidrológico, já que é um tipo de estudo melhor estabelecido quanto as suas interpretações.

O estudo do guano de morcego visa obter os mesmos tipos de dados micropaleontológicos e geoquímicos, para comparar com os dados lacustres obtidos, e avaliar o potencial do guano da Caverna do Urubu nas interpretações paleoambientais.

Esses dados possibilitam discutir as variações paleohidrológicas associadas às mudanças de pluviosidade sob influência da ZCIT no contexto regional e continental a partir da comparação dos dados obtidos com demais registros paleoclimáticos da região nordeste e do continente sul-americano.

2. O CLIMA DO NORDESTE DO BRASIL DURANTE O HOLOCENO

O Holoceno foi proposto por Walker et al. (2008) e formalizado por Walker et al. (2009), com início em 11.700 anos b2k (antes do ano 2000 AD) permanecendo até os dias atuais. Essa idade foi baseada em parâmetros químicos e físicos descritos para o NGRIP2, da sigla em inglês para *NorthGreenland Ice Core*, indicadores de aquecimento no final do Evento Younger Dryas/Greenland Stadial 1.

Os principais eventos climáticos ocorridos no Holoceno são os 8 Eventos Bond (Bond et al., 1997; Bond et al., 2001), Período de Umidade Africano (AHP), registrado entre 14.500 e 5.500 anos BP, a Anomalia Climática Medieval (MCA) entre ~900 e 1.100 AD (Mann, 2002a), e a Pequena Idade do Gelo (LIA) entre ~1.100 e 1.420 anos AD (Mann, 2002b). No NEB os principais eventos registrados, e que são de interesse nesta pesquisa, são as mudanças ambientais ocorridas em torno de 5,000 anos atrás, o MCA e o LIA.

Durante o Holoceno médio os registros paleoclimáticos produzidos para o nordeste setentrional apresentam interpretações discordantes. Ao passo que reconstituições da atividade do SMAS baseado em análises de $\delta^{18}\text{O}$ de espeleotemas apontam para condições úmidas próximas de 6.000 anos AP (Cruz et al., 2009), coerente com a curva de insolação, dados palinológicos apresentados por Oliveira et al. (1999) Pessenda et al. (2010) apontam para o estabelecimento de condições predominantemente secas. Eventos de seca também são registrados no continente africano durante o Holoceno médio, relacionados ao pico de insolação em torno de 5.000 anos, marcando o término abrupto do Período de Aquecimento Africano (AHP) (por exemplo, deMenocal et al., 2000; Liu et al., 2007; Tierney et al., 2011).

Nos últimos milênios, o MCA é utilizado para designar um período de verões intensos e grandes secas registrado em diversas regiões do Hemisfério Norte, principalmente na Europa e América do Norte, com máximo em torno de 1.000 e 1.200 anos AD (por exemplo, Mann, 2002a; Bradley; Hughes; Diaz, 2003; Kleppe et al., 2011). O aquecimento diferencial entre os oceanos Atlântico Norte e Sul, em termos de temperatura da superfície do mar (TSM), são responsáveis pelo deslocamento da ZCIT para a região mais quente, e, resposta ao balanço de energia atmosférico (Schneider; Bishoff; Haug, 2014). Sendo assim, espera-se que durante o MCA no NEB as condições sejam de seca.

De acordo com dados de isótopos de oxigênio obtidos em espeleotemas da porção sul do NEB, o MCA é caracterizado como um período seco, (Novello et al., 2012), associado as variações de intensidade da SMAS, também influenciada pelas variações de temperatura dos oceanos, principalmente pela Oscilação Multidecal do Atlântico (OMA). Entretanto, dados paleolimnológicos indicam um período mais úmido na região norte do NEB, demonstrado pelo aumento do nível da Lagoa do Boqueirão (Figura 1) (Zocatelli et al., 2012; Viana et al., 2014). Essa porção está associada às variações da ZCIT, não concordando com as condições verificadas por Novello et al. (2012).

Outros registros no Hemisfério Sul sugerem que durante o MCA as condições foram de seca na Patagônia (Stine, 1994) devido a redução de intensidade da SASM, com deslocamento da ZCIT para Norte nos Andes (Bird et al., 2011; Apaestégui et al., 2014), o que concordaria com a seca na porção sul do NEB. Adicionalmente, na Bacia de Cariaco foram registradas condições úmidas (Haug et al., 2003), concordando com o deslocamento da ZCIT para Norte, o que resultaria em condições contrárias aquelas registradas por Zocatelli et al. (2012) e Viana et al. (2014) na Lagoa do Boqueirão, norte do NEB.

O evento mais recente, o LIA, corresponde ao último período de expansão rápida de geleiras, com resfriamento das águas do Atlântico Norte, em intervalo em torno de 1.500 e 1.850 anos AD (por exemplo, Luckman, 2000; Mann, 2002b; Clague et al., 2009; Wanner et al., 2015). Inversamente as condições ocorridas durante o MCA, a redução da SST no Atlântico Norte resultaria em deslocamento da ITCZ para a área relativamente mais quente, o Atlântico Sul durante o LIA (Schneider; Bischoff; Haug, 2014).

Durante o LIA no NEB os registros indicam fase seca, devido aos valores mais enriquecidos de $\delta^{18}\text{O}$ em espeleotemas (Novello et al., 2012) e reduzido volume de água na Lagoa do Boqueirão (Figura 1) (Lima da Costa, 2010; Zocatelli et al., 2012; Viana et al., 2014), descordando do sistema proposto de deslocamento da ZCIT.

No restante da América do Sul também ocorrem eventos de seca, como observados por Fritz et al. (2006), Ekdahl et al. (2008), Prado et al. (2012), relacionados com o mínimo de insolação.

Figura 1 - a) Registro de $\delta^{18}\text{O}$ dos espeleotemas do Rio Grande do Norte e correlação com a insolação de verão e dados de Ti/Ca da Bacia de Cariaco (Haug et al., 2001) nos últimos 26.000 anos. Extraído de Cruz et al. (2009). b) Registro de $\delta^{18}\text{O}$ dos espeleotemas da Bahia e correlação com a insolação de verão e dados de Ti/Ca da Bacia de Cariaco (Haug et al., 2001) nos últimos 2.000 anos. Extraído de Novello et al. (2012). c) Registros paleolimnológicos da Lagoa do Boqueirão, Rio Grande do Norte. Extraído de Viana et al. (2012).

Outros dados na América do Sul demonstram que durante o LIA houve migração da ZCIT mais para sul, decorrente da diminuição da TSM do Atlântico Norte. Como resultado foram registrados fases de intensificação do SMSA com aumento da precipitação no nordeste do Peru (Reuter et al., 2009; Bird et al., 2001; Vuille et al., 2011; Apaéstegui et al., 2014). O deslocamento da ZCIT para sul também pode intensificar os ventos de nordeste, aumentando a ressurgência no litoral do Rio de Janeiro, conforme sugerido por Souto et al. (2011).

Tais comportamentos climáticos do NEB poderiam ser explicados pelo aumento da baixa pressão sobre o NEB, decorrente do aumento da atividade convectiva no oeste da bacia Amazônica, resultando em um comportamento antifásico dentro do continente. A característica antifásica intracontinental confere aos eventos úmidos no NEB do Brasil correlação com as fases de mínimo de insolação de verão (Figura 1), que atua possivelmente como forçante dos sistemas climáticos (Cruz et al., 2009; Novello et al., 2012).

A posição da ZCIT mais para sul é também indicada pela ocorrência de seca na Bacia de Cariaco (Haug et al., 2003), localizada a Norte da posição da ITCZ durante o verão, não recebendo umidade durante o LIA (Reuter et al., 2009; Bird et al., 2011; Vuille et al., 2012), estando assim em fase com o NEB brasileiro (Figura 1a) (Cruz et al., 2009; Novello et al., 2012).

A escassez de dados paleoclimáticos sobre o NEB, a atuação de mais de um sistema climático (ZCIT e SMAS) e dados com interpretações opostas não permitem uma caracterização mais apurada do clima no NEB durante o Holoceno. Desse modo, são necessários mais dados de alta resolução para caracterizar as mudanças climáticas ocorridas nessa região a fim de contribuir com o conhecimento da evolução do paleoclima e dos modelos climáticos do NEB.

3. O USO DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS E BIOINDICADORES NOS ESTUDOS PALEOCLIMATOLÓGICOS

O estudo paleoambiental realizado com registros sedimentares é uma das formas utilizadas para se conhecer o clima do passado mais remoto, além dos registros instrumentais. Essas informações são importantes para as pesquisas de modelagem do clima, pois é a única forma de se testar o desempenho de modelos utilizados para prever possíveis mudanças do clima no futuro (Cronin, 1999; Bradley, 1999; Birks, 2008; Bradley, 2008).

A variação do clima durante o Holoceno, que abrange aproximadamente os últimos 11.700 anos, é estudada com maior atenção nessas pesquisas por apresentar sistema climático mais próximo ao atual. O clima variou ao longo dos últimos milênios e métodos científicos refinados, principalmente as técnicas de datação, podem ser utilizados nessa investigação (Brenner et al., 2002; Zalasiewicz et al., 2008; Birks, 2008; Zalasiewicz et al., 2011).

Entre os registros são utilizados testemunhos lacustres, marinhos, de solo e de gelo, estalagmites, entre outros (Bradley, 1999; Smol, 2010). Mais recentemente tem sido avaliado o uso de guano (acúmulo de fezes) de morcego e aves (Wurster et al., 2010).

O estudo dos testemunhos lacustres pela paleolimnologia fornece evidências sobre as mudanças ocorridas localmente, que podem refletir variações hidrológicas regionais. Para registrar essas variações e interpretá-las mais precisamente são utilizadas análises com abordagem *multi-proxie*, ou multi-indicadores, relacionando índices biológicos, químicos e físicos, como razões geoquímicas, isótopos estáveis, diatomáceas, esponjas, ostracodes, pólenes, granulometria, etc (por exemplo, Stoermer; Smol, 1999; Battarbee et al., 2001; Frost, 2001; Last, 2001; Meyers; Teranes, 2001; Talbot, 2001; Birks, 2008; Smol, 2008; Smol, 2010).

Os indicadores geoquímicos tradicionalmente utilizados em sedimentos lacustres envolve a razão C/N (carbono/nitrogênio) e análises de isótopos de C ($\delta^{13}\text{C}$) e N ($\delta^{15}\text{N}$). A relação estabelecida entre a assinatura isotópica de carbono $\delta^{13}\text{C}$ e a razão C/N fornece informações importantes acerca origem da matéria orgânica nos lagos e da vegetação terrestre através da associação entre plantas C3 ou C4, ou plâncton/algas (Meyers; Lallier-Vergès, 1999; Meyers, 2003). Por sua vez, a variação de tais parâmetros está atrelada às condições paleoclimáticas e paleoambientais vigentes no momento da deposição do

sedimento no lago a razão C/N apresenta baixos valores (4 a 10) quando há contribuição de matéria orgânica rica em proteínas (N) e pobre em celulose (C), como ocorre com as algas (Talbot; Johannessen, 1992; Meyers, 2003). Valores mais altos (>12) ocorrem em plantas terrestres, ricas em celulose e lignina (C) e pobres em proteínas (N) (Talbot; Johannessen, 1992; Meyers, 2003; Leng et al., 2006).

A relação entre $\delta^{13}\text{C}$ e a razão C/N permite distinguir plantas C3, C4 e algas, de acordo com a sua contribuição na matéria orgânica. Enquanto as plantas C3 e algas apresentam variação de $\delta^{13}\text{C}$ de -22 a -34‰, as C4 apresentam -10 a -20‰ (Meyers, 1994; Meyers, 2003).

O uso de $\delta^{15}\text{N}$ na matéria orgânica sedimentar permite interpretações sobre a origem do nitrogênio fixado, se do ar, com valores próximos a zero, ou se dissolvido na água, com valores mais altos, referindo-se a produtividade do lago (Hodell; Schelske, 1998; Brenner et al., 1999; Teranes; Bernasconi, 2000; Meyers, 2003).

Outro método tradicional, a análise da associação de diatomáceas é uma ferramenta muito utilizada em estudos paleolimnológicos. Essas algas possuem ciclo de vida curto, respondendo rapidamente às mudanças ambientais, atuando como ótimos indicadores de mudanças de habitat (por exemplo, Stroemer; Smol, 1999; Battarbee et al., 2001; Fritz et al., 2004; Fritz et al., 2006; Ekdahl et al., 2008). A vantagem da sua utilização nesses estudos é que são organismos cosmopolitas, taxonomicamente e ecologicamente bem estudados, persistentes ao longo do tempo geológico e que possuem preferências por determinados habitats, de acordo com a espécie (Round; Crawford; Mann, 1990; Stewart; Rothwell, 1993; Raven; Waite, 2004).

Diversos estudos na América do Sul apontam o grande potencial e eficiência no uso das diatomáceas como indicadoras paleoambientais (por exemplo, Baker et al., 2001; Aboott et al., 2003; Tapia et al., 2003; Fritz et al., 2004; Fritz et al., 2006; Fritz et al., 2007; Ekdahl et al., 2008; Baker et al., 2009a).

Métodos mais modernos oferecem interpretações mais precisas, principalmente em relação à interpretação paleohidrológica. O estudo do isótopo de deutério (δD) em compostos específicos têm se mostrado muito eficiente nas reconstituições paleohidrológicas de um ambiente, seja ele, continental ou marinho (Jacob et al., 2007; Nelson et al., 2013; Schefuß et al., 2015). Eles fornecem provas sobre a origem da molécula estudada, o sinal isotópico do hidrogênio da água utilizada para a produção do composto e o sinal isotópico do carbono resultante do sistema fisiológico que produziu a

molécula (Sachse et al., 2012). Na América do Sul os únicos dados de δD foram produzidos por Jacob et al. (2007) no Lago Caçó, Nordeste do Brasil, para os últimos 20.000 anos e indicam condições mais úmidas a partir de ~17.000 anos atrás, mas não possuem resolução adequada para o estudo do Holoceno Médio e Tardio.

Modificações paleoambientais também podem ser registradas no acúmulo de guano de morcego, pois a alteração da vegetação afeta a disponibilidade do tipo de alimento e as características do depósito formado (DeNiro; Epstein, 1978; Hobson; Clark, 1992; Fenolio et al., 2006; Bird et al., 2007; Ayliffe, 2010).

O uso de guano de morcego como fonte de informação paleoclimática tem sido pouco explorado, apesar disso, alguns estudos mostram grande potencial paleoclimático e ecológico baseados em análises de pólen, isótopos estáveis, mineralogia, microorganismos, etc (Mizutani; Wada, 1988; Mizutani; McFarlane; Kabaya, 1992; Hobson; Clark, 1992; Fenolio et al., 2006; Forbes et al., 2007; York; Billings, 2009; Ayliffe, 2010; Wuster et al., 2010).

Lançar mão de uma abordagem *multi-proxie*, envolvendo diferentes tipos de arquivos paleoclimáticos, contribui para uma interpretação paleoambiental mais precisa, pois integra diferentes informações relativas à evolução de aspectos variados do meio físico e biótico.

3.1 Bioindicadores

3.1.1. Diatomáceas

Diatomáceas são algas unicelulares, solitárias ou coloniais, microscópicas, com predomínio de pigmentos marrons. Ocorrem em condições ambientais muito diversas, dos trópicos aos pólos, em águas doces, salobras e marinhas e em ambientes úmidos, abrangendo assim, um amplo universo de microambiente, envolvendo desde o solo e casca de árvores ou aderidas a alguns animais (Round; Crawford; Mann, 1990; Stoermer; Smol, 1999; Raven; Evert; Eichhorn, 2001; Seckbach; Oren, 2007; Sterrenburg et al., 2007).

Segundo Round, Crawford e Mann (1990), as diatomáceas são classificadas na Divisão Bacillariophyta, nas Classes Coscinodiscophyceae (cêntricas), Fragilariophyceae (sem rafe) e Bacillariophyceae (com rafe), com 254 gêneros.

Van-den-Hoek, Mann e Jahns (1995) estimam que existam aproximadamente 100.000 espécies de diatomáceas no mundo. Os primeiros registros datam do Cretáceo Inferior, mas o fóssil *Pyxidicula* é uma possível diatomácea do Jurássico (Round; Crawford; Mann, 1990; Stewart; Rothwell, 1993).

Raven e Waite (2004), baseados em estudos filogenéticos moleculares, sugerem que elas apareceram há cerca de 250 milhões de anos, cerca de 130 milhões de anos antes do primeiro registro fóssil. Muitos desses organismos permaneceram morfologicamente idênticos ao longo do tempo geológico, demonstrando sua estabilidade biológica (Round; Crawford; Mann, 1990; Stewart; Rothwell, 1993; Raven; Evert; Eichhorn, 2001).

A preservação no registro geológico se dá graças ao seu resistente revestimento composto por um polímero de sílica ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), chamado de frústula, formada por duas valvas, a epivalva e a hipovalva, que se encaixam pela porção central de cada uma delas, o cíngulo (Figura 2) (Stewart; Rothwell, 1993; Round; Crawford; Mann, 1990; Raven; Evert; Eichhorn, 2001; Raven; Waite, 2004).

Figura 2 – Esquema de uma diatomácea naviculóide. Estruturas utilizadas na descrição e identificação das espécies. Baseado em Round, Crawford e Mann (1990).

As preferências ecológicas das diatomáceas encontradas no registro fóssil são inferidas a partir das correlações com espécies atuais com base nos parâmetros definidos segundo os conceitos de Lowe (1974), Gasse et al. (1987), Stevenson (1990) e Moro e Fürstenberger (1997). Eles são parâmetros ecológicos utilizados para classificar as

preferências de ambientes das diatomáceas, como pH, habitat, salinidade, correntes de água, nutrientes e temperatura (Tabela 1). O uso de diatomáceas nos estudos paleolimnológicos é vantajoso, pois essas algas possuem ciclo de vida curto, respondendo rapidamente às mudanças ambientais, favorecendo assim, os estudos de alta resolução (por exemplo, Stoermer; Smol, 1999; Battarbee et al., 2001; Fritz et al., 2004; Fritz et al., 2006; Ekdahl et al., 2008; Hausmann, et al., 2011; entre outros).

Tabela 1 – Parâmetros ecológicos adotados para diatomáceas.

Parâmetros ecológicos para diatomáceas	
Denominação	pH da água (Lowe, 1974)
<i>Acidobiônica</i>	pH < 7, desenvolvimento ótimo em pH < 5,5
<i>Acidófila</i>	pH ≈ 7, desenvolvimento ótimo em pH < 7
<i>Circumneutro</i>	desenvolvimento ótimo em pH ≈ 7
<i>Indiferente</i>	ocorre em ampla faixa de pH
<i>Alcaliófila</i>	pH ≈ 7, desenvolvimento ótimo em pH > 7
<i>Alcalibiontica</i>	ocorre apenas em pH > 7
Denominação	Habitat (Lowe, 1974; Stevenson, 1990; Moro; Fürstenberger, 1997)
<i>Marinha</i>	mares e oceanos
<i>Litorânea</i>	margens de lagos pouco profundos, normalmente associada ao perifiton
<i>Perifítica</i>	fixa ao substrato submerso em água (bentônica)
<i>Aerófila</i>	fixa a substrato emerso
<i>Plancônica</i>	vive em suspensão na coluna de água
<i>Ticoplânctônica</i>	perifítica, ocasionalmente planctônica
Denominação	Salinidade da água (Lowe, 1974; Gasse et al., 1987; Moro; Fürstenberger, 1997)
<i>Halófoba</i>	não tolerante ao sal
<i>Oligohalóbia</i>	de água doce com teores de sal inferiores a 5g.l ⁻¹
<i>Halófila</i>	de água doce com leve conteúdo salino
<i>Indiferente</i>	tolerante a pequenas quantidades de sal, desenvolvimento ótimo em água doce
<i>Pouco salobra</i>	de água levemente salobra
<i>Salobra</i>	de água salobra, mas em concentrações não determinadas
<i>Mesohalóbia</i>	de água salobra, com teores de sal entre 0,5 e 30 g.l ⁻¹
<i>Polihalóbia</i>	de água com concentrações salinas acima de 40 g.l ⁻¹
<i>Eurialina</i>	ocorre em concentrações salinas variáveis
Denominação	Correntes de água (Lowe, 1974; Moro; Fürstenberger, 1997)
<i>Limnobiônica</i>	vive em águas paradas
<i>Limnófila</i>	vive em águas paradas, mas pode viver em águas correntes
<i>Indiferente</i>	vive em águas paradas e correntes
<i>Reófila</i>	vive em águas correntes, mas pode viver em águas paradas
<i>Reobiônica</i>	vive apenas em águas correntes
Denominação	Nutrientes da água (Lowe, 1974; Moro; Fürstenberger, 1997)
<i>Oligotrófica</i>	de águas com baixa concentração de nutrientes e pouco conteúdo mineral
<i>Mesotrófica</i>	de águas com moderada concentração de nutrientes
<i>Eutrófica</i>	de águas com alta concentração de nutrientes e muito conteúdo mineral
<i>Distrófica</i>	de águas ricas em substâncias húmicas
<i>Euritrófica</i>	suporta grandes variações na concentração de nutrientes e minerais

3.1.2. Espículas de esponjas

Esponjas são animais invertebrados que vivem em águas correntes e necessitam de um substrato duro para se fixar e, em lagos, limitam-se as áreas mais rasas, pois em águas profundas o oxigênio dissolvido é um fator limitante para sua sobrevivência (Frost; Reiswig; Ricciardi, 2001; Frost, 2001).

Seu corpo é composto por tecidos moles e estruturas rígidas denominadas de espículas, responsáveis por sua sustentação. Essas espículas podem ter morfologia e composição variadas, sendo úteis na identificação de espécies (Ruppert; Fox; Barnes, 2005). As esponjas podem ser de três Classes Demospongiae, Hexatinellida, ambas com espículas silicosas, e Calcarea com espículas de calcita, (Ruppert; Fox; Barnes, 2005). No Brasil trabalhos de taxonomia de esponjas de água doce têm sido intensificados (Batista; Volkmer-Ribeiro, 2002, Volkmer-Ribeiro; Rosa-Barbosa; Machado, 2005, Volkmer-Ribeiro; Batista, 2007, Volkmer-Ribeiro; Machado, 2007; Volkmer-Ribeiro; Tavares; Oliveira, 2009), assim como o uso das espículas como bioindicadoras na reconstituição de paleoambientes (Batista et al., 2003; Parolin; Volkmer-Ribeiro; Stevaux, 2007; Almeida et al., 2009; Machado; Volkmer-Ribeiro; Iannuzzi, 2012).

Frost (2001) considera que as espículas de esponjas podem ser potenciais indicadoras ambientais, mas ainda dependem de pesquisas básicas em taxonomia e ecologia.

3.2 Biomarcadores

Biomarcadores são moléculas contendo carbono, nitrogênio e oxigênio preservados no registro geológico (Fernández; Junior; Pinho, 2009). As moléculas mais comuns são os lipídeos, produzidos por todos os organismos vivos, principalmente como componentes de membranas biológicas, moléculas de armazenamento de energia e componentes estruturais da cera da cutícula foliar. Em comparação com outras moléculas orgânicas são resistentes aos processos de degradação biótica e abiótica, sendo assim, bem preservadas no registro geológico (Meyers; Ishiwatari, 1993).

Em sedimentos lacustres, o *input* de material orgânico provém de fontes terrestres e aquáticas. As moléculas ali preservadas podem ser identificadas quanto a sua origem, pois

diversos organismos produzem moléculas diferentes, atuando como marcadores precisos (Figura 3) (Castañeda; Shouten, 2011).

Figura 3 - Esquema de um sistema lacustre e as moléculas que podem ser encontradas preservadas nos sedimentos e seus respectivos produtores. (I) C29 n-alkano. (II) ácido vanílico. (III) levoglucosano. (IV) C37:2 metil alquenona. (V) 1-(Ohexose) - 3,25-hexacosanediol. (VI) crenarcaeol (isoprenóide glicerol dialquil glicerol tetraether - GDGT). (VII) dinosterol. (VIII) loliolide. (IX) isorenieratene. (X) GDGT ramificado Iib. (XI) adenosilhofano. Extraído de Castañeda; Shouten (2011).

As moléculas mais utilizadas pertencem a três grupos, n-alcanos, ácidos n-alcanóicos e álcoois. Nesta pesquisa as moléculas de interesse são as de ácidos n-alcanóicos. Os ácidos n-alcanóicos, ou ácidos graxos, são produzidos por todos os organismos vivos para armazenar energia. Apesar disso, em sistemas lacustres cadeias curtas de ácidos n-alcanóicos, com 14 a 18 carbonos, são produzidas por algas planctônicas, e de 20 a 24 carbonos produzidas por macrófitas submersas e podem indicar

uma maior contribuição de matéria orgânica autóctone (Schneider et al., 1970; Ficken et al., 2000).

Em contraste às algas, plantas superiores terrestres produzem moléculas de ácidos graxos entre 24 e 30 carbonos, na maior parte constituintes das ceras presentes nas cutículas foliares. Elas são extremamente resistentes, insolúveis, quimicamente inertes e resistentes à biodegradação, tornando-as extremamente úteis como biomarcadores (Eglinton; Eglinton, 2008).

Macrófitas aquáticas também são importantes na contribuição de moléculas de cadeias longas. As macrófitas produzem moléculas similares às plantas terrestres superiores, pois possuem como característica folhas aéreas que necessitam de cutícula e cera protetora. Elas produzem ácidos n-alcanóicos entre 22 e 32 carbonos (Ficken et al., 2000).

3.3 Isótopos estáveis

3.3.1. Isótopos de carbono

As análises de isótopos de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) são úteis, principalmente, na interpretação relativa à fonte da matéria orgânica, discriminando entre plantas C3, C4 ou CAM, que viviam no entorno e foram transportadas para o lago, ou resultado da atividade do fitoplâncton (Talbot, 2001).

Plantas C3 compreendem grande parte da vegetação, enquanto as C4 são angiospermas, na maior parte gramíneas, e uma porção menor é representada pelas CAM, geralmente plantas suculentas típicas de climas áridos. Já, o fitoplâncton engloba todos os organismos autotróficos, como algas verdes, diatomáceas, criptofíceas, algas vermelhas, etc., ou seja, todos aqueles organismos microscópicos, que vivem em suspensão na água, capazes de fixar CO_2 e convertê-lo em uma molécula orgânica, de forma semelhante às plantas C3 (Raven; Evert; Eichhorn, 2001; Marshall; Brooks; Lajtha, 2007; Nobel, 2009).

A diferenciação dos dados produzidos por plantas C3 e C4 é baseada no fracionamento isotópico que envolve a fonte do carbono utilizada e de que forma o organismo realiza a sua assimilação, metabolismo e biossíntese (Farquhar; Ehleringer; Kubich, 1989; Hayes, 1993; Leng et al., 2006).

Novas tecnologias têm possibilitado a separação de diferentes compostos dos sedimentos, permitindo as análises de isótopos em grupos de moléculas isoladas,

determinando sua origem, C3, C4 ou fitoplâncton, tornando as interpretações mais precisas (Leng, 2005).

Por convenção os dados são apresentados em $\delta^{13}\text{C}$ ‰, em relação ao padrão PDB (*Belemnite* da Formação Pee Dee) (Leng, 2005).

Plantas C3 e C4 possuem vias parcialmente distintas de captação e fixação do carbono, ambas utilizam o Ciclo de Calvin, porém em momentos e forma de fixação do CO_2 diferentes, resultando no fracionamento químico dos isótopos.

Nos vegetais C3 a fixação do carbono ocorre diretamente através do Ciclo de Calvin (Figura 4). O CO_2 é retirado do ar através da abertura dos estômatos (Figura 5), onde ocorre fracionamento isotópico devido a difusão do CO_2 , sendo combinado com a ribulose 1,5-bifosfato no estroma dos cloroplastos, resultando na Rubisco, que é imediatamente hidrolisada em 2 moléculas de 3-fosfoglicerato, onde apenas um carbono é fixado, sendo necessária a produção de três dessas moléculas para que ocorra o próximo estágio. A molécula gerada é submetida a um segundo estágio com dupla reação, onde o 3-fosfoglicerato é reduzido a gliceraldeído 3-fosfato, a forma fosforilada da triose ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) (Hayes, 1993; Raven; Evert; Eichhorn, 2001; Marshall; Brooks; Lajtha, 2007).

Para que ocorra a fixação de 3 carbonos em uma molécula de triose, que então será utilizada para a síntese de açúcares, aminoácidos ou ácidos graxos, é necessário que o Ciclo de Calvin complete 3 ciclos completos, onde são regeneradas as moléculas de carbono das enzimas pertencentes ao ciclo (Hayes, 1993; Nobel, 2009). Daí o nome C3 para esses vegetais.

Já os vegetais C4 utilizam a chamada via de Hatch-Slack ou via C4 (Figura 6), onde o CO_2 , também por difusão através dos estômatos (Figura 5), é encontrado nos espaços intracelulares do mesófilo. O CO_2 é fixado na forma hidratada (HCO_3^-) ao fosfoenolpiruvato no citosol do mesófilo, formando o oxaloacetato, que é então convertido a malato ou aspartato, dependendo da espécie da planta, e transportado para as células da bainha do feixe, onde o CO_2 é liberado para entrar no Ciclo de Calvin (Figura 4). Esse processo é possível graças a anatomia do mesófilo diferenciada nessas plantas (Figura 5), produzindo uma molécula de 4 carbonos (Hayes, 1993; Marshall; Brooks; Lajtha, 2007).

As plantas com metabolismo ácido das crassuláceas, ou plantas CAM, recebem esse nome devido ao fato da primeira descrição ter sido feita em indivíduos da família Crassulaceae, tipicamente vegetais suculentos e de ambientes áridos. Seu metabolismo assemelha-se ao C4, porém com uma separação temporal (Farquhar; Ehleiringer; Hubich,

1989; Raven; Evert; Eichhorn, 2001). O CO_2 é fixado da mesma forma como descrito para as plantas C_4 (Figura 6), porém esse processo é realizado durante a noite, quando os estômatos se abrem para evitar a perda de água durante o dia. Forma-se então o malato (Figura 6), que é estocado no vacúolo das células na forma de ácido málico. Durante o dia o ácido málico é transferido e descarboxilado, então o CO_2 é transferido para o Ciclo de Calvin (Figura 4). No final da tarde, estas plantas também podem abrir seus estômatos e fixar CO_2 como as plantas C_3 (O'Leary; Osmond, 1980; O'Leary, 1988; Marshall; Brooks; Lajtha, 2007).

Figura 4 - Ciclo de Calvin. Os números em destaque se referem a quantidade de moléculas. Para cada seta há uma enzima específica que cataliza o processo. Adaptado de Raven, Evert e Eichhorn (2001).

Figura 5 – Anatomia foliar das plantas C3 (trigo, *Triticum aestivum*) e C4 (milho, *Zea mays*) em seção transversal. Adaptado de Raven, Evert e Eichhorn (2001).

O fracionamento isotópico ocorre em três pontos principais dos processos descritos acima e podem distinguir, de acordo com os resultados isotópicos, os três tipos de plantas. Nas plantas C3 o fracionamento ocorre quando a Rubisco catalisa a reação entre o CO₂ e a ribulose 1,5-bifosfato, conferindo valores de $\delta^{13}\text{C}$ em média de -27‰ (Figura 4, 7, 8) (O’Leary, 1988; Marshall; Brooks; Lajtha, 2007).

Nas plantas C4, além de ocorrer no mesmo ponto que nas C3, também ocorre quando o fosfoenolpiruvato carboxilase catalisa a reação entre o CO₂ e o fosfoenolpiruvato, com valores de $\delta^{13}\text{C}$ em torno de -14‰ (Figura 6, 7 e 8) (O’Leary, 1988; Farquhar; Ehleringer; Hubick, 1989; Marshall; Brooks; Lajtha, 2007). Apesar da fração isotópica da catálise do Ciclo de Calvin ser alta, ela é minimizada nas plantas C4, pois esse processo é precedido pela carboxilização do fosfoenolpiruvato carboxilase, que é um passo irreversível (O’Leary, 1988).

O fracionamento nos vegetais C4 não ocorre apenas durante a fixação do carbono, também ocorre nos processos de hidratação espontânea e catalisada do CO₂, de difusão no ar, na água e nos estômatos e a anatomia celular diferenciada (Farquhar, 1983; Farquhar; Ehleringer; Hubick, 1989; Marshall; Brooks; Lajtha, 2007).

Já as plantas CAM absorvem CO₂ apenas durante a noite e possuem valores de $\delta^{13}\text{C}$ em torno de -11‰ e, em geral, variam de -10 a -20 ‰, portanto, podem ser distinguidas

apenas das plantas C3, porém não das C4. Esses valores são reflexos da proporção entre os metabolismos que as plantas CAM utilizam (Farquhar; Ehleringer; Hubick, 1989; Marshall; Brooks; Lajtha, 2007).

Figura 6 – Fixação do carbono pela Via C4 ou de Hatch-Slack. O oxalacetato é reduzido a malato ou aspartato, dependendo da espécie da planta. Adaptado de Raven, Evert e Eichhorn (2001).

Figura 7 - Histograma de distribuição de $\delta^{13}\text{C}$ de plantas C4 e C3. Extraído de O'Leary (1988).

Figura 8 – Razão de isótopos de carbono em alguns componentes do ambiente lacustre. ΣOIC - somatória de carbono orgânico e inorgânico. Baseado em Boutton (1991) e Leng et al. (2006).

A redução da disponibilidade de água afeta a eficiência fisiológica dos vegetais, devido a menor abertura dos estômatos para absorção e fixação de CO_2 , produzindo valores mais enriquecidos de $\delta^{13}\text{C}$ (Sharifi; Rundel, 1993; Wright; Rao; Farquhar, 1994; Ehleringer et al., 1998; Ferrio; Voltas; Araus, 2003). Isso significa dizer que durante os períodos de redução da umidade a vegetação passa a produzir sinal de $\delta^{13}\text{C}$ mais enriquecido.

Existem outros fatores que podem ser considerados durante o fracionamento isotópico do carbono, como a pressão parcial de CO_2 , o tipo de ambiente, qual parte do vegetal é estudada, fonte de CO_2 , luminosidade, espécie, etc (Mattos; Reinert; Moraes, 1997; Ebdon; Kopp, 2004; Marshall; Brooks; Lajtha, 2007). Por isso, é necessário um número maior de estudos para avaliar o efeito desses fatores no fracionamento.

No caso do fitoplâncton, ocorre captura do CO_2 dissolvido na água de forma passiva, e a fixação se dá da mesma forma que nas plantas C3, através do Ciclo de Calvin (Vothknecht; Soll, 2006), isto é, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ são semelhantes aos das plantas C3 (Meyers; Teranes, 2001). O fitoplâncton utiliza, preferencialmente, ^{12}C , produzindo matéria orgânica com valores de $\delta^{13}\text{C}$ cerca de -20‰ mais leves que aqueles do carbono inorgânico dissolvido (CID) na água, e quando morrem levam esse carbono para o fundo (Meyers; Teranes, 2001; Leng et al., 2006).

Em algumas situações com baixa concentração de CO_2 dissolvido na água, como em momentos de elevada produtividade com consumo elevado de CO_2 , alta concentração

de HCO_3^- , ou temperaturas elevadas, o fitoplâncton pode utilizar o HCO_3^- como fonte de carbono elevando os valores de $\delta^{13}\text{C}$, tornando-os semelhantes aos das plantas C4 (Figura 7 e 8). Outra situação que pode alterar os valores de $\delta^{13}\text{C}$ produzido pelo fitoplâncton é a entrada de CID no lago com valores mais elevados. Isto prova que são necessárias outras análises para as interpretações paleoambientais (Meyers; Teranes, 2001; Leng et al., 2006).

3.3.2. Isótopos da água

Os elementos presentes na água, oxigênio e hidrogênio, armazenam importantes informações sobre a origem e quantidade de chuva, quando analisamos os seus valores isotópicos.

Convencionalmente, a notação dos isótopos de oxigênio e hidrogênio da água é referida como $\delta^{18}\text{O}$ e δD em ‰ para a relação $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ e $^2\text{H}/^1\text{H}$, em comparação ao padrão internacional Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW). Para isótopos de oxigênio e carbono obtidos do CaCO_3 , o padrão utilizado é o Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB) (Sharp, 2007).

A relação entre os isótopos de hidrogênio e oxigênio da água foi descrita inicialmente pela equação $\delta^2\text{H} = 8\delta^{18}\text{O} + 10$ (Craig, 1961) e verificada com a relação entre as médias de precipitação obtidas nas estações da agência internacional de energia atômica - IAEA (da sigla em inglês para *International Atomic Energy Agency*) em diversas estações de estudo, entre elas as de Ceará Mirim e Fortaleza, norte do NEB (Figura 9).

O sinal isotópico do oxigênio e do hidrogênio das moléculas de água da chuva depende de uma série de fracionamentos isotópicos que ocorrem durante o ciclo hidrológico, como evaporação, tempo de residência, condições locais como neblina, condensação, advecção, etc (Dawson; Siegwolf, 2007).

Os diferentes processos de fracionamento isotópico que ocorrem com o oxigênio e o deutério na atmosfera originam diferentes efeitos isotópicos como, por exemplo, o efeito de fonte de vapor, efeito temperatura, efeito continentalidade, efeito altitude e efeito quantidade, este último comumente referido na literatura internacional pelo termo em inglês *amount effect*. Todos esses efeitos são resultantes da atuação de processos específicos que se processam durante a precipitação de chuva e o transporte de umidade.

Figura 9 – Análise dos dados das estações pluviométricas de Ceará Mirim e Fortaleza. a) Relação entre os isótopos de oxigênio e deutério. Reta negra indica a Curva Global de Água Meteórica (GMWL). b) Relação entre os valores isotópicos do oxigênio obtidos da precipitação e a taxa de precipitação mensal. (dados obtidos do GNIP - IAEA).

Na porção norte do NEB o efeito isotópico predominante sobre o fracionamento da água da chuva é o *amount effect* (Vuille et al., 2003; Cruz et al., 2009), não sofrendo forte atuação dos demais processos de fracionamento devido, principalmente, a sua localização próxima a fonte de evaporação (oceano), por apresentar terrenos de baixas altitudes e estar na região equatorial com temperaturas relativamente constante. O *amount effect* confere menores valores de $\delta^{18}\text{O}$ da precipitação de acordo com o aumento da quantidade precipitada, essa relação de fracionamento é verificada na Curva Global de Água Meteórica e também nos dados do NEB, das estações de Ceará Mirim e Fortaleza (Figura 9) (dados GNIP-IAEA).

No solo a água dissolve o CO_2 , formando o ácido carbônico. A quantidade de CO_2 dissolvido depende da concentração de gás carbônico gasoso no solo, i.e. da pressão parcial de CO_2 ($P_{\text{CO}_2(\text{g})}$). A solubilização do CO_2 leva a formação de ácido carbônico (H_2CO_3) que, em seguida, pode dissociar-se nas espécies químicas conhecidas como íon bicarbonato (HCO_3^-) e íon carbonato (CO_3^{2-}), de acordo com a seguinte reação:

Essas diferentes espécies químicas constituem o carbono inorgânico dissolvido, comumente referido pela sigla DIC, do inglês para *Dissolved Inorganic Carbon*. A concentração e a ocorrência das diferentes espécies químicas do DIC nas soluções de

infiltração depende da concentração de CO₂ do solo e do pH da solução (Fairchild; Baker, 2012).

A protonação da solução conferida pela formação de ácido carbônico fornece à solução a acidez necessária para dissolver o carbonato de cálcio. Assim, ao atravessar o perfil de solo e entrar em contato com a rocha carbonática, a solução de infiltração dissolve o CaCO₃ de acordo com a seguinte reação:

A solução de infiltração dissolve então o CaCO₃ até atingir a saturação. Quando a solução finalmente atinge o ambiente da caverna, por exemplo, ao emergir na ponta de uma estalactite, elevado gradiente de pressão parcial de CO₂ estabelecido entre a solução de infiltração e a atmosfera da caverna leva a precipitação de calcita:

Assim, temos que a precipitação do carbonato na forma de calcita e/ou aragonita ocorre principalmente devido a degaseificação da solução quando em contato com uma atmosfera com P_{CO2} menor que a da solução (Dreybodt, 2008).

Logo, temos que o sinal de δ¹⁸O registrado nos espeleotemas é o resultado das interações sofridas pelo oxigênio dentro do ciclo hidrológico, desde a evaporação da água dos oceanos até a infiltração na rocha carbonática e precipitação da calcita (Feng et al., 2012).

Para que os dados isotópicos representem as variações do δ¹⁸O da água de precipitação, nos estudos paleoambientais das cavernas de Felipe Guerra, considera-se que houve equilíbrio isotópico dentro de um sistema fechado, desde a dissolução da rocha carbonática até a precipitação da calcita na caverna.

A água presente no solo também é utilizada pelas plantas e levada diretamente para as folhas com fracionamento isotópico pouco significativo das moléculas de H₂O. O processo de fracionamento do hidrogênio da água intercelular nos vegetais terrestres se dá principalmente durante a regulação hídrica da planta, através da abertura e fechamento dos estômatos. Ela está associada ao tipo de metabolismo adotado pela planta, C3, C4 ou CAM, descritos anteriormente, já que estes estão diretamente ligados a evapotranspiração (Griffiths, 2004).

A água absorvida pelas plantas é utilizada na biossíntese dos lipídeos, e o seus valores de isótopos de deutério dependem de três fatores principais: a composição isotópica da molécula precursora, fracionamento e troca de moléculas durante a biossíntese

e hidrogenação durante a biossíntese, resultando em diversos valores de δD (Sessions et al., 1999; Chikaraishi; Naraoka; Poulson, 2004; Zhou et al., 2011). Os valores de δD têm sido utilizados com sucesso na paleohidrologia e têm demonstrado bom relacionamento com outros *proxies* relacionados à precipitação, sugerindo que apesar dos diversos processos de fracionamento, o sinal dos isótopos de deutério mantém relação com o sinal isotópico da chuva (por ex. Schefuß et al., 2011; Kuechler et al., 2013).

4. ÁREA DE ESTUDO

4.1. Clima

Os locais de estudo desta pesquisa localizam-se no Rio Grande do Norte. No município de Touros foi estudada a Lagoa do Boqueirão e, no município de Felipe Guerra a Caverna do Trapiá e do Urubu (Figura 10). Nessa região há um ecótono entre Mata Atlântica, na costa sudeste, e Caatinga, na costa norte e interior, condicionada pela presença da ZCIT. Sobre essa região encontra-se a máxima migração sul da ZCIT, principal responsável pela umidade na região.

Essa divisão do Rio Grande do Norte está classificada em dois setores, N-S, da Paraíba a Touros (RN) com clima tropical seco semi-árido (Köppen tipo Bs), com média de precipitação de 600mm/ano, e E-W, de Touros (RN) ao Ceará com clima tropical úmido (Köppen tipo Af), com média de precipitação de 1.660 mm/ano (Vital, 2009).

Figura 10 – Distribuição média recente das chuvas no Brasil durante os meses de dezembro, janeiro e fevereiro (DJF), março, abril e maio (MAM), junho, julho e agosto (JJA), e setembro, outubro e novembro (SON). Localizações: 1- Lagoa do Boqueirão e estação pluviométrica de Ceará Mirim. 2 – Caverna do Urubu e Caverna do Trapiá. F – Estação pluviométrica de Fortaleza.

Esta divisão natural que proporciona o desenvolvimento do ecótono na região se dá devido à influência de ventos de NE na costa norte e de E-SE na costa leste, intensamente controlados pelos movimentos de migração da ZCIT (Vital, 2009).

Tem-se como referência a estação pluviométrica de Ceará Mirim para comparação com a Lagoa do Boqueirão, e de Fortaleza para comparação com as Cavernas (Figura 11), devido à similaridade dos padrões climáticos que ocorrem entre essas áreas.

A precipitação máxima nos pontos de estudos ocorre entre os meses de março e maio devido à presença da ZCIT, posicionada mais ao sul (4°S). Já a precipitação observada para os meses de junho e julho no norte do NE está relacionada com a máxima convergência dos ventos aliseos de sudeste com as brisas terrestres, devido ao retorno da ZCIT para posição mais ao norte (Figura 10) (Kayano; Andreoli, 2009). Os demais meses representam uma porcentagem mínima da contribuição de chuvas anuais.

Figura 11 – Médias das precipitações para os trimestres nas estações pluviométricas de Ceará Mirim-RN e Fortaleza-CE e médias dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ das chuvas para o período de 1961 a 1983 e 1965 a 1985, respectivamente. Estudo de monitoramento realizado pela GNIP - IAEA.

O papel do *amount effect* sobre as precipitações de chuva próximo à área de estudo é evidenciado no gráfico da Figura 11, que compara a composição isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ dos acumulados trimestrais medidos pela AIEA com os respectivos volumes de precipitação. Como é possível observar no gráfico da Figura 11, os valores de $\delta^{18}\text{O}$ apresentam variação inversa com o volume de chuva, exibindo valores mais negativos durante os meses mais chuvosos, entre março a maio, quando a ZCIT esta mais a sul do equador. De modo concordante, os valores mais positivos de $\delta^{18}\text{O}$ são registrados nos meses mais secos, entre setembro e novembro, período em que a ZCIT esta mais a norte do equador. Desse modo, considerando que possam ter ocorrido modificações no posicionamento da ZCIT, essas afetariam os índices de precipitação, sua origem e consequentemente seu sinal isotópico

nas regiões localizadas em torno de 5°S, que abrange a Lagoa do Boqueirão (Figura 10) e as Cavernas do Trapiá e do Urubu. Assim, essas áreas são consideradas estratégicas para o estudo de variações climáticas relacionadas à umidade na porção norte do continente.

4.2. Lagoa do Boqueirão – RN

A Lagoa do Boqueirão está inserida na Bacia Potiguar, município de Touros-RN, localizada no extremo leste da Margem Equatorial brasileira, na área da Bacia Boqueirão de cerca de 250 km². A lagoa apresenta direção NE-SW, com cerca de 6 km de extensão, largura média de 200 m e profundidade máxima em torno de 10 m (Figura 12) (SERHID, 1998).

A Lagoa atualmente possui sedimentos ácidos, com pH em torno de 4, obtido pela diluição de 1:1 de sedimento seco e água destilada, referindo-se à influência da matéria orgânica nos sedimentos (Zocatelli, 2010).

As análises geofísicas pelo método de sísmica permitem caracterizar a lagoa em 3 porções de acordo com a profundidade; a primeira a jusante com profundidades máximas de 10 m; a porção central com até 8 m, ambas com pequena extensão de área rasa próximas as margens; e a porção a montante com até 5 m de profundidade e áreas mais rasas e extensas próximas as margens em relação à demais porções (Figura 12). Ocorre a diminuição da profundidade e a redução da largura da lagoa de jusante a montante.

Há presença de dois paleocanais identificados ao longo da lagoa nas áreas mais profundas (> 6 m) (Figura 12). Os paleocanais são melhor preservados a montante, onde foram coletados os testemunhos desse estudo. A base do paleocanal localizado a direita está a 4 m da interface água-sedimento, enquanto a do paleocanal a esquerda está a 2 m, representando período em que o nível de base do lençol freático era mais baixo que o atual, havendo escoamentos canalizados, atualmente submersos (Lima da Costa, 2010).

Na margem oeste, ocorre uma faixa de terraço erosivo formada durante a deposição dos sedimentos do paleocanal. Sobre esse paleocanal estão depositados sedimentos lacustres marginais com menos de 1m de espessura, representando a instabilidade do nível do lago, não evidenciados na margem leste devido a presença de gases. Por fim, há uma camada sedimentar lacustre de cerca de 1m de espessura, que também contém os sedimentos atuais (Lima da Costa, 2010).

Figura 12 – a) Perfil 14 da Lagoa Boqueirão, o que melhor representa a lagoa, e interpretação da análise sísmica. Área hachurada representa erosão. b) Batimetria da Lagoa do Boqueirão e localização da análise sísmica do perfil 14 e do perfil onde os testemunhos obtidos para esta pesquisa foram coletados. Modificado de Gomes (2007), Zocatelli (2009) e Lima da Costa (2010).

As maiores profundidades a jusante da lagoa, tanto no centro quanto nas margens, são evidências do avanço de duna que barraram os canais existentes (Figura 12), inundando a área ao redor e, posteriormente, as regiões a montante visto a diminuição de profundidade nessa direção. A presença de terraço de erosão na margem esquerda (Figura 12a) também sugere que houve aumento do nível de água desse canal.

O avanço das dunas pode ser facilmente observado nas imagens aéreas (Figura 13), demarcando o limite das dunas e o barramento dos canais. Possivelmente a idade da

ocupação do sistema lacustre é mais jovem conforme diminui a profundidade de jusante a montante. A relação entre dunas e lagos é comum (*e.g.* Langford, 1989; Fukuhara; Kawakami; Shimogaito, 2003; Timmons et al., 2007), inclusive no Nordeste do Brasil, por exemplo, na região dos Lençóis Maranhenses (Hilbert; Guedes; Gianninni, 2015; Santos; Santos, 2015).

Figura 13 – Composição de fotos aéreas da região da Lagoa do Boqueirão-RN. Datun 89UTM. Contornos dos avanços de dunas em preto, e contornos da drenagem fluvial e da Lagoa do Boqueirão em azul.

Nos primeiros 20 cm, que correspondem aos últimos 10 anos, a taxa de sedimentação é alta, correspondendo ao período de influência de plantações de grama ao redor da lagoa (Zocatelli et al., 2010).

Os testemunhos já estudados foram coletados nas porções onde se encontram os paleocanaís, de acordo com os perfis sísmicos, ocorrem os depósitos mais completos e melhor preservados (Zocatelli, 2009; Lima da Costa, 2010; Viana, 2012; Zocatelli et al. 2012). Alguns estudos indicam que os sedimentos mais próximos às margens registram com maior precisão a variação do nível da água (Laird; Cumming, 2008, 2009; Wolin; Stone, 2010).

A vegetação original na região da Lagoa do Boqueirão era dominada por campo cerrado e caatinga, havendo mistura dessas vegetações, dado o fato de a região estar em zona de transição, ou ecótono. A vegetação atual ao redor da lagoa é dominada por plantações, cerca de 40% da área, principalmente de gramíneas (grandes círculos observados nas imagens, Figura 13), culturas de frutas e legumes, e áreas de culturas de subsistência. Atualmente a vegetação de campo cerrado se restringe a aproximadamente 33% da área, seguida por 13% de restinga arbórea (Tabela 2) (SERHID, 1998).

Tabela 02 – Classes de uso do solo da bacia do Boqueirão. Adaptado de SERHID (1998).

Classes de uso do solo	Área	
	km ²	%
Agricultura	99,1	39,6
Campo cerrado	82,3	32,9
Caatinga arbórea	32,0	12,7
Vegetação antropizada	18,7	7,5
Restinga arbórea	13,9	5,5
Lagoas/açudes	2,8	1,1
Dunas/Áreas	1,7	0,7
Total	250,5	100

A vegetação dominante nas margens da Lagoa do Boqueirão é composta por 6 espécies, entre elas 3 espécies de hábito aquático e/ou terrícola, tipicamente de áreas alagadas ou temporariamente alagadas, e 1 espécie aquática (Tabela 3).

Afloram a Noroeste da Lagoa do Boqueirão, sobrepostos a arenitos da Formação Açú, do Cretáceo, sedimentos cársticos da Formação Jandaíra, constituídos por calcários bioclásticos, calcarenitos e calcários dolomíticos (Figura 14) (Mascarenhas et al. 2005; Angelim et al., 2006). Ainda a Noroeste, encontra-se o Grupo Barreiras, sobrepondo-se às formações mais antigas. São arenitos conglomeráticos com intercalações de siltitos e

argilitos, do Mioceno ao Pleistoceno Inferior (Mascarenhas et al. 2005; Angelim et al., 2006; Neto et al., 2007).

Tabela 3 – Espécies vegetais dominantes amostradas nas margens da Lagoa do Boqueirão. Adaptado de Zocatelli (2009). Origem, hábito e forma de vida de acordo com o Programa REFLORA (2013).

Vegetação amostrada				
Nome popular	Nome científico	Origem	Hábito	Forma de vida
Guagirú	<i>Chrysobalanus icaco</i>	Exótica	Terrestre	Arbusto/arbórea
Araçá	<i>Psidium guineense</i>	Nativa	Terrestre	Arbusto/Arbórea
Manimbú	<i>Cyperus esculentus</i>	Nativa	Aquática/Terrícola	Herbácea
Taboa	<i>Typha domingensis</i>	Nativa	Aquática/Terrícola	Herbácea
Ninfêa	<i>Nymphaea sp.</i>	Nativa	Aquática	Macrófita
Graminea	<i>Zoyzia japonica</i>	Exótica	Aquática/Terrícola	Herbácea

Figura 14 – Mapa de localização da Lagoa do Boqueirão, Município de Touros (RN). Mapa geológico baseado em Mascarenhas et al. (2005) e Angelim et al. (2006). Fonte da imagem: Google (2010).

Sob a Lagoa do Boqueirão estão, na maior parte, sedimentos colúvio-eluviais areno-argilosos, arenosos e conglomeráticos inconsolidados, de acordo com o mapa geológico na Figura 12 (Angelim et al., 2006). Outros depósitos quaternários são encontrados ao sul da lagoa recobrimdo o Grupo Barreiras. São ocorrências de conglomerados com seixos de quartzo, sílex e fragmentos líticos de matriz areno-argilosa avermelhada (Figura 14) (Angelim et al., 2006; Zocatelli, 2009). À nordeste da área ocorrem areias quaternárias bem selecionadas, amareladas, inconsolidadas ou parcialmente consolidadas, que constituem as dunas inativas e os depósitos litorâneos (Figura 14) (Angelim et al., 2006; Zocatelli, 2009).

4.3. Cavernas de Felipe Guerra-RN

O carste regional de Felipe Guerra, Rio Grande do Norte desenvolveu-se nos carbonatos do Cretáceo do Grupo Apodi, Formação Jandaíra. Eles são descritos como calcarenitos e calciluditos (Angelim et al., 2006). A maior parte das entradas das cavernas em Felipe Guerra está localizada nos chamados lajedos (Figura 15), caracterizados por estarem nas áreas mais elevadas do terreno e notável exposição do epicarste. As cavernas estudadas localizam-se no município de Felipe Guerra-RN (Figura 16 e 17). As cavernas do Urubu, do Trapiá e Rainha estão muito próximas e por isso estão sob mesmas condições climáticas externas.

Figura 15 – a) Arredores da entrada da Caverna do Urubu. b) entrada da Caverna do Urubu.

De acordo com o Cadastro Nacional de Cavernas do Brasil (CNC), a Caverna do Trapiá está registrada com o código RN_117, a maior do estado com 2330 metros de

extensão (Cruz et al., 2010), e a Caverna do Urubu, registrada com o código RN_48, possui 250 m de extensão e 12 m de desnível (Bento, 2011).

A Caverna do Urubu possui dois níveis de salões e condutos sobrepostos. A maior parte deles é preenchida por depósitos terrígenos. No primeiro salão da Caverna do Urubu (Figura 17b) há um grande depósito terrígeno de cerca de 1,8 m de espessura, recoberto por guano de morcego.

Além desse depósito menos espesso de guano, na Caverna do Urubu existe ainda um outro grande depósito de guano, encontrado no último salão, indicado no transecto H1-H2 da Figura 17b. Possui uma ótima preservação, visto a ausência de infiltração de água na caverna e de influência humana, sendo observados pouquíssimos espeleotemas em formação.

Figura 16 – Localização regional e local das cavernas do Urubu, do Trapiá e Rainha. Extraído de Bento et al. (2011).

Figura 17 – Caverna do Trapiá. a) Dimensões da caverna. b) Mapa da Caverna do Urubu, Felipe Guerra-RN. Adaptado de Bento et al. (2011). c) Depósito sedimentar localizado no corte A do item b (1) e sobre ele depósito de guano (2). d) Salão indicado pelo corte H na do item b, o depósito de guano esta a direita. e) Localização do perfil B*1 no depósito. f) Localização do perfil B*4 no depósito.

Nas cavernas do Rio Grande do Norte foram observadas as seguintes espécies de morcegos: *Desmodus rotundus*, *Diphylla ecaudata*, *Lonchorhina aurita*, *Artibeus planirostris*, *Artibeus* sp., *Trachops* sp., *Natalus stramineus* e *Peropteryx macrotis* (Ferreira et al., 2010), e ainda um centena de invertebrados (Bento, 2011). Na Caverna do Urubu a população de morcegos das cavernas é enorme, no entanto, não existem trabalhos taxonômicos e populacionais em desenvolvimento na caverna.

Segundo revisão de Tavares; Gregorim (2008) as espécies de morcego *Natalus s. natalensis* *Nyctinomops aurispinosus* também ocorrem no Estado do Rio Grande do Norte. Estas espécies são insetívoras e habitantes de cavernas, sugerindo que sejam os possíveis produtores do guano (Taddei; Uieda, 2001; da Silva; Carvalho; Motta, 2009; Passos et al., 2003, 2012; Oliveira et al., 2012).

Peropteryx macrotis e *Nyctinomops aurispinosus* são encontradas na Mesoamérica desde aproximadamente 40.000 anos atrás (Arroyo-Cabrales; Polaco, 2008) e talvez tenha habitado a Caverna do Urubu em algum momento do passado. Muitas outras espécies devem ocorrer na região e poderiam estar relacionadas ao guano estudado, no entanto, as pesquisas sobre morcegos no Estado do Rio Grande do Norte são pouco exploradas e não oferecem diversidade de publicações a respeito.

A Caverna do Trapiá é de difícil acesso, feito por meio de rapel em um dolina. Nessa caverna o objeto de estudo foram espeleotemas, alguns deles em processo de precipitação. Estalagmites ativas são raramente encontrados no NEB, devido as baixas taxas de precipitação e a sazonalidade marcante. Dentre os espeleotemas coletados para estudo alguns poucos exemplares apresentam idades holocênicas.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Lagoa do Boqueirão – RN - Testemunhos Boq 07/02 e Boq 09/01

Em junho de 2007, os testemunhos da Lagoa do Boqueirão foram coletados por testemunhador do tipo Vibracore (Martin; Flexor; Suguio, 1995) e denominados de Boq 07/01 à Boq 07/04. Eles foram coletados no transecto selecionado após a análise sísmica de outros 39 pontos (Figura 12). Estes testemunhos foram obtidos para a tese de Zocatelli (2009), que analisou marcadores orgânicos nos sedimentos.

O testemunho estudado é o Boq 07/02, depositado na Universidade Federal Fluminense (UFF) - RJ, no Departamento de Geoquímica. Ele possui 2,80 m e apresenta cerca de 7.000 anos na porção mais antiga, segundo idades obtidas em outros estudos (Sifeddine et al., 2005; Gomes, 2007; Zocatelli, 2009).

O testemunho foi descrito de acordo com a cor aparente, com base na Munsell *Soil Color Charts* (1975) e com sua granulometria de modo qualitativo, estimada pelo tato. Uma metade intacta foi devidamente embalada, identificada e armazenada em container refrigerado a 4°C na UFF. A outra foi utilizada para a coleta das alíquotas e os sedimentos restantes armazenados em embalagens plásticas em porções correspondentes a 1 cm de espessura do testemunho cortadas a cada cm, entre 5 a 160 cm, e a cada 5 cm, de 160 a 280 cm.

Também foi estudado o testemunho curto Boq 09/01 obtido através de testemunhagem com tubo de PVC durante mergulho. Possui 90 cm de comprimento e foi coletado e estudado por Viana et al. (2014). As subamostras foram coletadas a cada 0,5 cm e armazenadas em embalagens plásticas. Neste trabalho essas amostras foram utilizadas apenas para estudo biogeoquímico, sendo quantificação, identificação e análise isotópica das moléculas de ácidos alcanóicos.

5.2. Cavernas de Felipe Guerra – RN

Na Caverna do Urubu foram coletadas amostras no depósito sedimentar nas seguintes profundidades 53, 70, 90 e 185 cm (Figura 17d). As amostras de guano de morcego foram coletadas no transecto H1-H2 da Caverna do Urubu (Figura 17d) em perfis dispostos conforme mostra a Figura 18. Foram obtidos 4 perfis denominados B1, B2, B3 e

B5, amostrados a cada 2 cm com auxílio de espátulas de inox. Para evitar o desmoronamento do guano foram feitas trincheiras para abertura e coleta do material.

Figura 18 – Transecto H1-H2 da Figura 17. Posição relativa e profundidade dos perfis de guano da Caverna do Urubu. Perfis B*1 e B*4 foram reamostrados e estão indicados pelo pontilhado. B5 é o perfil mais próximo a entrada da galeria.

Novas coletas dos perfis B*1 e B*4 foram feitas, seguindo-se os mesmos padrões descritos, com o objetivo de atingir a base clástica para se conhecer o início da acumulação. A descrição das amostras *in natura* foi feita por coloração aparente, para comparação entre as amostras, e por textura qualitativa. Testemunhos obtidos com canaletas tipo U também foram obtidos para análises de XRF e imagens de Raio-X.

Nas cavernas do NEB é rara a formação de espeleotemas, principalmente ainda em processo de precipitação. Na Caverna Trapiá foram coletados 3 espeleotemas, denominados TRA5, TRA8 e TRA7. Apenas TRA7, de cerca de 270 mm, foi utilizado (Figura 19).

Figura 19 – Espeleotema TRA7, coletado na Caverna Trapiá com as indicações das coletas de amostras para datação.

5.3. Análises cronológicas

5.3.1. Matéria orgânica

Foram selecionadas 20 amostras para as análises de ^{14}C do testemunho Boq 07/02, conforme Tabela 4, observando-se as porções com maior concentração de matéria orgânica (mais escuras) e de maior variabilidade. As análises foram realizadas nos laboratórios Laboratoire de Mesure du Carbone 14 (SacA) e AMS Arizona Laboratory (AA).

As amostras de guano foram enviadas ao Laboratório C-14 do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA), sob supervisão do Prof. Dr. Luiz Carlos Ruiz Pessenda, no campus Luiz de Queiroz da Universidade de São Paulo para datação. O tratamento pré-datação foi feito de acordo com o método descrito por Pessenda et al. (1996) and Pessenda et al. (2010).

O laboratório C14 utiliza uma linha de síntese para transformação de amostra total sólida em CO_2 , e posteriormente em benzeno, realizando a contagem de ^{14}C natural por cintilação líquida de baixo nível de radiação de fundo (Pessenda; Camargo, 1991).

As amostras que apresentaram massa de carbono insuficiente para a produção necessária de benzeno foram enviadas na forma de CO_2 para datação por AMS no Laboratório AMS do Center for Applied Isotopes Studies, da Universidade da Georgia.

Para análise de ^{14}C foram selecionadas as amostras de guano por profundidade, conforme a Tabela 5.

Tabela 4 – Amostras do perfil Boq 07/02 da Lagoa do Boqueirão selecionadas para datação.

Amostras do perfil Boq 07/02 selecionadas para datação	
10-11	110-111
13-14	120-121
15-16	130-131
20-21	148-149
23-24	154-155
30-31	200-201
40-41	230-231
45-46	255-256
80-81	280-281
90-91	

Para os perfis B*1 e B*4 foram selecionadas, respectivamente, 6 e 7 amostras para datação, preparadas no Illinois State Geological Survey, sob supervisão do Dr Hong Wang,

e enviadas para datação por AMS no Laboratório de Carbono 14 da Universidade da Califórnia – UCLA (Tabela 5).

Todos os dados de carbono 14 foram calibrados pelo CALIB 7.1 [<http://calib.qub.ac.uk/calib/>] de acordo com a curva SHcal13 (Hogg et al., 2013).

Tabela 5 – Amostras de guano selecionadas para datação. Intervalos correspondem a profundidades dos perfis.

Amostras de guano para datação				
	B1	B2	B3	B5
Laboratório - CENA	46-48	0-2	54-56	70-72
		96-98		
	B*1		B*4	
	12-14		12-14	
	24-26		38-30	
	36-38		44-46	
Laboratório - UCLA	62-64		58-60	
	82-84A		76-78	
	94-96		120-122	
			148-150	

5.3.2. Espeleotemas

Foram selecionadas as amostras do espeleotema TRA7 para datação, conforme a Tabela 6. Os espeleotemas foram datados pelo método U-Th no Laboratório de Isótopos de Minnesota, Universidade de Minnesota, através de espectrômetro de massa do tipo ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry), de acordo com os métodos analíticos descritos por Cheng et al. (2013). O modelo de idades foi construído por interpolação linear.

Tabela 6 – Amostras do espeleotema TRA7, Caverna Trapiá, submetidos ao estudo cronológico.

Amostras do espeleotema TRA7			
Amostra	Prof (mm)	Amostra	Prof (mm)
TRA7-3	3	TRA7-122	122
TRA7-16	16	TRA7-154	154
TRA7-20	20	TRA7-170	170
TRA7-52	52	TRA7-180	180
TRA7-85	85	TRA7-195	195
TRA7-110	110	TRA7-222	222
		TRA7-260	260

5.3.3. Fração areia

Idades obtidas pelo método LOE (Luminescência Opticamente estimulada) foram realizadas a partir da análise da fração areia de amostras devidamente coletadas sem a incidência de luz no ano de 2014.

As amostras B6-90 e B6-185 (nº do perfil-profundidade em cm) coletadas no depósito terrígeno da Caverna do Urubu foram analisadas no leitor Risø da Universidade Federal de São Paulo e seguiram os procedimentos de preparação e análises das amostras de acordo com Wintle (1997).

5.4. Análises granulométricas

As análises granulométricas apresentadas foram realizadas no Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo utilizando o granulômetro por difração de laser Malvern Mastersizer 2000 anexo a um Hydro 2000MU e acoplado a um dispositivo de ultrassom. Os resultados foram tabulados em intervalos de 1-phi e classificados de acordo com Wentworth (1922).

5.5. Análises geoquímicas em matéria orgânica total

As análises de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ e carbono orgânico total (TOC) e nitrogênio total (TN) foram realizadas no Laboratório de Química Inorgânica Marinha do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo. As composições isotópicas do carbono e nitrogênio foram representadas em notação δ ‰ em relação ao padrão internacional PDB e nitrogênio atmosférico, respectivamente, segundo a equação:

$$\delta X = \frac{(R_{amostra} - R_{padrão}) \times 100}{R_{padrão}}$$

Onde:

$$X = {}^{13}\text{C} \text{ ou } {}^{15}\text{N}$$

R = razões isotópicas do carbono (${}^{13}\text{C} / {}^{12}\text{C}$) e nitrogênio (${}^{15}\text{N} / {}^{14}\text{N}$)

As amostras foram secas a menos de 60°C em estufa e posteriormente desagregadas.

Para análise de $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$, em cerca de 0,5 g de amostra, foram removidos os carbonatos. As amostras foram submetidas a tratamento com HCl 1M durante 12h e após este período as amostras receberam algumas gotas HCl 37% para remover vestígios de carbonatos. Então, foram lavadas com H₂O MiliQ, centrifugadas algumas vezes até que o sobrenadante possuísse pH neutro, e secas em estufa a menos de 60°C. A partir desse procedimento também pode ser obtido o teor de carbonato a partir da equação:

$$TC = \frac{(ps_{amostraST} - ps_{amostraT}) \times 100}{ps_{amostraST}}$$

Onde:

TC = Teor de carbonato (%)

$ps_{amostraST}$ = peso seco da amostra sem tratamento com HCl (g)

$ps_{amostraT}$ = peso seco da amostra com tratamento com HCl (g)

Do material tratado para remoção de carbonatos foi analisado o $\delta^{13}\text{C}$ e a porcentagem de carbono orgânico total. O material apenas seco foi utilizado para análise do $\delta^{15}\text{N}$ e o nitrogênio total; para ambos foram utilizados cerca de 10 mg de amostra embalados em cápsulas de estanho. As cápsulas foram então analisadas em espectrômetro de massa ThermoFinnigan Delta-E. As concentrações de TOC e TN estão expressas em porcentagem em relação ao peso seco das amostras.

As análises de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ de TOC e TN das amostras de guano foram realizadas no Laboratório de Isótopos Estáveis do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA), no campus Luiz de Queiroz da Universidade de São Paulo em espectrômetro de massa (IRMS) ANCA SL 2020 (Europa Scientific, Crewe, UK).

A amostragem de CaCO₃ em pó para o espelotema TRA7 foi realizada a cada 0,4mm com auxílio do microamostrador Micromil, Electro Scientific Industries Japan, no Laboratório de Estudos Cársticos do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. Nessas amostras, os dados de isótopos de oxigênio foram obtidos no Laboratório de Isótopos Estáveis da mesma instituição, com o uso do equipamento Thermo Finnigan Delta Plus Advantage. Os dados $\delta^{18}\text{O}$ são referidos em notação delta no padrão Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB). Réplicas do padrão utilizado são obtidas com precisão de 0,06‰ e o erro de propagação admitido é de no máximo 0,25 ‰.

5.6. Biogeoquímica e isótopos estáveis em compostos específicos

Durante estágio sanduíche no Laboratório de Oceanografia e Clima, LOCEAN (Laboratoire d’Océanographie et du Climat Expérimentations et Approches Numérique), da Universidade Pierre et Marie Curie, Paris VI, França, sob supervisão da Dra Ioanna Bouloubassi, concedido pela CAPES através do Programa Ciência Sem Fronteiras, foram obtidos dados biogeoquímicos da Lagoa do Boqueirão e do guano da Caverna do Urubu. Entre eles a quantificação e identificação de lipídeos dos sedimentos analisados.

Para as amostras do perfil Boq 09/02 da Lagoa do Boqueirão, de 90 cm datado por Viana et al. (2014) do recente a ~2.500 anos atrás, e para o perfil de guano B*1, datado do recente a 1.800 anos atrás, foram analisadas as moléculas orgânicas da fração lipídica, que atuam como biomarcadores. Em especial foram purificados os ácidos n-alcanóicos e os n-alcanos, produzidos por diversos tipos de organismos.

Para cada tipo de sedimento foi adaptado um protocolo a partir do método padrão do laboratório (Anexo 1). A eles foram adicionados padrões internos para possibilitar a quantificação dos lipídeos (Tabela 7).

Tabela 7 – Concentrações e códigos dos padrões internos.

Padrões Internos		
Código	Padrão	Concentração mg/μl
GG1	5α cholestane	159.0
FK6	5β-cholanic acid	1050.4
GU1	5α cholestane	50.0
GU2	Androstanol	201.4
VK13	5β-cholanic acid	126.0
FK5	Androstanol	222.0
GU3	Androstanol	207.4
GU4	5β-cholanic acid	1030.0
VK12	5α cholestane	52.8
AL125	5α cholestane	53.6
GU5	Androstanol	206.2

Após a purificação dos lipídeos eles foram identificados por cromatografia gasosa e espectrometria de massa em equipamento Thermo Finningan Agilent GC-MS 6890A, e quantificados por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama em equipamento Thermo Finningan Agilent GC-FID 6890-N sob as seguintes condições:

LOCEAN GC FID

HP 6890N

Coluna 30m x 0.32mm x 0.25 μ m – HP 5MS VI

Flow He 2.5 ml/min

Tempo de programa:

Taxa	Valor	Tempo	Tempo total
	50	0	0
30°C/min	120	0	2.3
5°/min	320	50	92.33

Padrões externos compostos por 10 tipos de lipídeos do tipo ácidos n-alcanos foram analisados a cada 6 amostras para a quantificação real de cada amostra, necessária para as análises isotópicas.

As análises isotópicas de carbono e deutério desses compostos específicos purificados no laboratório LOCEAN foram realizadas durante o estágio sanduíche no MARUM, Center for Marine Environmental Sciences, na Universidade de Bremen, na Alemanha, sob supervisão do Dr Enno Schefuß.

As análises dos lipídeos para isótopos de hidrogênio são apresentadas em notação delta em relação ao padrão VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water). As análises foram realizadas em cromatógrafo gasoso, GC Ultra Triplus ThermoFinnigan MAT 253, sob as seguintes condições:

Condições do GC MARUM - deutério

Coluna 30m x 0.25mm x 1 μ m – HP 5MS

Tempo de Programa:

Taxa	Valor	Tempo	Tempo total
	120	0	0
25°C/min	200	0	3
3°/min	320	24	67.0

As análises dos lipídeos para isótopos de carbono são apresentadas em notação delta em relação ao padrão VPDB (Vienna Pee Dee Belemnites). As análises foram realizadas em cromatógrafo gasoso, GC Ultra Triplus ThermoFinnigan MAT 253, sob as seguintes condições:

Condições do GC MARUM - carbono

Coluna 30m x 0.25mm x 1 μ m – HP 5MS

Tempo de Programa:

Taxa	Valor	Tempo	Tempo total
	120	0	0
5°C/min	320	22.0	3.0
Off	Off		

As amostras lacustres e de guano foram submetidas a metilação com BF₃ durante a purificação dos lipídeos. Durante esse procedimento pode haver fracionamento isotópico do carbono e do deutério. Para corrigir esse possível fracionamento, uma amostra de ácido fitálico, com valores isotópicos conhecidos, foi metilada com BF₃ e analisada isotopicamente para obtenção dos valores após a metilação. Com esses dados foi possível fazer uma correção dos isótopos.

5.7. Análises micropaleontológicas

A análise de diatomáceas para o testemunho lacustre foi realizada no Laboratório de Geociências da Universidade de Guarulhos (SP) com o auxílio da equipe do Laboratório de Paleobotânica e Paleopalinologia Dr. Murilo Rodolfo de Lima e do Professor Paulo de Oliveira do IGc-USP. Esse método permite a separação de microfósseis silicosos, entre eles diatomáceas, espículas de esponjas e fitólitos.

De acordo com método descrito por Battarbee (1986), os sedimentos são oxidados com H₂O₂ 30-35%, tratados com 1ml de HCl 37% para remoção de carbonatos, e lavados até a neutralização do pH e o volume reduzido para 50ml. Este procedimento concentra as diatomáceas em volume de água conhecido, que será utilizado para o cálculo de abundância.

Para confecção das lâminas, cada lamínula de 24x32mm é recoberta com água deionizada e recebe 20 µl da amostra, sobre chapa quente em temperatura inferior a 90°C. Após a secagem das lamínulas, elas são seladas nas lâminas com Entellan.

As diatomáceas são observadas em microscópio óptico, fotografadas e a partir de bibliografia especializada as frústulas são identificadas taxonomicamente em níveis específicos e infraespecíficos, considerando a variação morfológica populacional. A nomenclatura atualizada foi conferida no catálogo dos nomes de diatomáceas da Academia de Ciências de Filadélfia [<http://research.calacademy.org/research/diatoms>].

Segundo Battarbee (1986), em método adaptado por Costa (2008), foi estipulado que cerca de 500 valvas de diatomáceas devem ser contadas para análises estatísticas e assim calculada a abundância absoluta e a frequência relativa dos *taxa* encontrados.

Abundância absoluta:

$$N = \frac{\left(nx \frac{Al}{Nc \times Ac} \right) \times \left(\frac{V}{v} \right)}{M}$$

Onde:

N = valvas $\text{cm}^3\text{MS}^{-1}$ (MS = massa seca de sedimento)

n = número total de valvas contadas

Al = área da lamínula (mm^2)

Nc = número de transectos contados - equivale ao diâmetro do campo de visão do microscópio multiplicado pela largura da lamínula (24mm)

Ac = área do campo (mm^2)

M = massa de sedimento ($\text{cm}^3\text{MS}^{-1}$)

V = volume da amostra (ml) - massa inicial de sedimento após processamento concentrada em 50 ml de água

v = volume da sub-amostra (ml) - alíquota retirada da amostra para preparo da lâmina – 20 μl ou 0,02 ml

A frequência relativa em porcentagem de cada taxon comparada ao total de indivíduos coletados:

$$Fri = \left(\frac{ni}{N} \right) \times 100$$

Onde:

Fri = frequência relativa

ni = número de indivíduos (valvas) de determinado taxon da amostra

N = número total de indivíduos (valvas) da amostra

Para a plotagem dos dados de diatomáceas foi utilizado o programa C2 utilizando-se os dados de frequência relativa (%) de espécies para cada amostra no perfil do testemunho.

As preferências ecológicas das diatomáceas seguem os parâmetros descritos por Lowe (1974), Gasse et al. (1987), Stevenson (1990) e Moro; Fürstenberger (1997).

Para as amostras de guano as análises de diatomáceas estão sendo realizadas segundo os mesmos procedimentos no Laboratório de Paleobiologia do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.

6. RECONSTITUIÇÃO PALEOAMBIENTAL DA REGIÃO COSTEIRA DE TOUROS - RIO GRANDE DO NORTE

Desde 2007 diversas pesquisas têm sido feitas sobre a reconstituição paleoambiental da região de Touros no Rio Grande do Norte a partir de estudos dos sedimentos preservados da Lagoa do Boqueirão. Esses estudos partiram da necessidade da produção de novos conhecimentos sobre a evolução dos paleoambientes da região árida/semi-árida do Nordeste do Brasil e como eles estão associados às variações climáticas dos últimos milênios.

Com a finalidade de reconstruir as variações temporais de profundidade da Lagoa do Boqueirão, Gomes (2007) e Gomes et al. (2014) desenvolveram funções de transferência baseados no tamanho das populações atuais das espécies de diatomáceas, partindo do pressuposto de que tais variações de profundidade da lagoa estariam associadas as taxas de precipitação. Essas funções de transferência foram testadas em um testemunho da Lagoa do Boqueirão resultando em diversas curvas de variação da lagoa, atestando a eficiência do método. Apesar disso, o testemunho utilizado não foi adequadamente datado, e não ofereceu naquele momento as reconstituições temporais da paleopluviosidade.

Estudos cronológicos dos sedimentos da Lagoa do Boqueirão foram apresentados por Zocatelli (2009); Zocatelli et al. (2012) e Lima da Costa (2010) e abrangeram os últimos 7.000 anos. Ambos os trabalhos tinham como objetivo principal reconstituir as condições paleolimnológicas da lagoa, baseados em geoquímica orgânica e inorgânica dos sedimentos. Zocatelli (2009) propôs o início da sedimentação lacustre da Lagoa do Boqueirão a partir de 7.000 anos atrás com progressivo aumento do nível da água até cerca de 4.400 anos atrás. A partir desse momento até 1.000 anos atrás, Zocatelli (2009) e Zocatelli et al. (2012) propuseram algumas flutuações do nível da lagoa interpretadas como resultado da precipitação causada pela migração sul da ITCZ, inclusive apresentando relação antifásica com a Bacia de Cariaco, conforme o sistema proposto por Cruz et al. (2009). Ao contrário, entre 1.000 e 500 anos atrás essa relação antifásica não se mostrou presente (Zocatelli, 2009; Lima da Costa, 2010; Zocatelli et al., 2012). Apesar da baixa resolução temporal dos dados, esses autores sugeriram que variações na dinâmica do El Niño Southern Oscillation (ENSO) poderiam ter provocado períodos de seca, tornando fásica a relação com a Bacia de Cariaco.

Mais tarde, Viana (2012) e Viana et al. (2014) apresentaram estudo de alta resolução cronológica para o testemunho Boq 09/01 da Lagoa do Boqueirão, tendo como parâmetro os estudos geoquímicos e as variações das populações de diatomáceas para reconstituição do nível da Lagoa do Boqueirão, utilizando as funções de transferência produzidas por Gomes (2007) e Gomes et al. (2014). Os dados apresentados pelos autores abrangeram os últimos 2.300 anos e os resultados geoquímicos apresentaram correlação com a reconstituição de profundidade da lagoa.

Baseado nesses dados, Viana et al. (2014) sugeriram que durante o MCA as condições ambientais foram mais úmidas na Lagoa do Boqueirão, marcadas principalmente pelas maiores paleopropriedades da lagoa, devido a migração sul da ZCIT durante a fase negativa da OMA, apesar de dados do Atlântico Norte demonstrarem um período de altas temperaturas no Hemisfério Norte (Mann et al., 2005; Sicre et al., 2008). Ao contrário, durante o LIA, de acordo os resultados obtidos por esses autores, houve baixa paleopropriedade da lagoa, interpretada como um período de seca provocado pela intensificação da Alta do Nordeste durante um período de forte SMAS.

Esses estudos preliminares foram baseados na premissa de que as variações de profundidade da Lagoa do Boqueirão, e consequentemente a qualidade das águas, ocorridas durante o Holoceno possuíam relação com a taxa de precipitação local, principalmente ocasionada pelas chuvas de ZCIT. No entanto, o relacionamento dos registros da Lagoa do Boqueirão com os eventos climáticos registrados em outras localidades da América do Sul e de temperatura do Hemisfério Norte não está claro.

Diante dessas inconsistências, a questão prima levantada foi se as paleoprecipitações estariam diretamente relacionadas com a evolução da Lagoa do Boqueirão. Assim, criou-se a hipótese da dinâmica dunar da região estar envolvida na formação e morfologia da lagoa. Esta hipótese partiu da observação da morfologia atual da Lagoa do Boqueirão e a presença de dunas ativas e inativas na costa do Rio Grande do Norte, que demarcam o limite a leste e a jusante da lagoa, possivelmente atuando como uma barragem, que controlaria a profundidade da lagoa.

A evolução de sistemas lacustres controlados pela movimentação de dunas já foi descrita e é comum em diversas regiões do mundo, por exemplo: Langford (1989), Fukuhara, Kawakami e Shimogaito (2003) e Timmons et al. (2007).

Para avaliar a influência de avanços dunares na formação da Lagoa do Boqueirão foi estabelecida uma parceria com o grupo de sedimentologia do Instituto de Geociências

da Universidade de São Paulo. O doutorando André Zular propôs em sua tese estudos sobre a evolução cronológica dos sistemas dunares do Nordeste, incluindo o estudo da área ao redor da Lagoa do Boqueirão. Esses estudos complementam a pesquisa sobre a dinâmica da evolução lacustre, através de dados cronológicos, geoquímicos e micropaleontológicos do testemunho Boq 07/02 da Lagoa do Boqueirão.

De acordo com os dados obtidos a partir do testemunho Boq 07/02 (Tabela 8), entre 8.000 e 7.000 anos atrás não havia a preservação de sedimentos lacustres e a concentração de matéria orgânica era baixa, conforme indicado pelos baixos valores de CN e altos de $\delta^{13}\text{C}$, que sugeriram maior contribuição de plantas C4 (Figura 20). Esse período pôde ser caracterizado pela alta atividade das dunas, conforme as idades obtidas (Figura 21), que ocorrem simultaneamente a um período de alta umidade, de acordo com a interpretação dos baixos valores de $\delta^{18}\text{O}$ dos espeleotemas do Rio Grande do Norte (Cruz et al., 2009).

Tabela 8 - Idades ^{14}C convencionais e calibradas para o testemunho Boq 07/02. Todas as análises foram feitas em matéria orgânica total.

Identificação do Laboratório	Profundidade (cm)	$\delta^{13}\text{C}$	Idades ^{14}C (anos BP)	Erro	Idades Boq 07/02		prob. 0,95 (2 σ)	Média
					Idades calibradas	Idades calibradas		
					min	máx		
AA93417	10-11	-25,7	1019	37	796	937	97,8	866,5
SacA35497	13-14	-26,64	960	30	760	918	100	839
SacA35498	15-16	-25,25	1845	30	1697	1825	87,3	1761
AA93424	20-21	-23,8	2325	36	2295	2356	57,1	2325,5
SacA35499	23-24	-23,3	2430	30	2340	2497	88,8	2418,5
AA93420	30-31	-26,9	3622	39	3811	3985	85,1	3898
AA93416	40-41	-27,6	3598	41	3708	3872	100	3790
AA93422	45-46	-27,3	4022	45	4285	4573	98,9	4429
AA93421	80-81	-25,4	3703	40	3862	4084	97,4	3973
AA93425	90-91	-26,9	4075	49	4407	4654	89,2	4530,5
AA93415	110-111	-23,8	3730	49	3871	4155	99,2	4013
AA93423	120-121	-23,1	3738	38	3905	4150	100	4027,5
AA93426	130-131	-23,7	3720	38	3890	4100	93,8	3995
AA93418	148-149	-22,1	3929	42	4217	4424	90,2	4320,5
SacA35500	154-155	-13,59	4025	30	4383	4530	94,2	4456,5
AA93419	230-231	-26,08	6262	63	6951	7267	100	7109
SacA35500	255-256	-19,79	5885	40	6527	6749	97,7	6638
SacA35502	280-281	-19,88	7520	70	8166	8414	100	8290

A partir de 7.000 anos o testemunho apresentou a preservação de fragmentos de espículas de esponjas, caracterizadas como tipicamente de águas correntes e bem oxigenadas (Frost et al., 2001; Frost, 2001), e sedimentos predominantemente arenosos provavelmente de origem eólica (Figura 20). Esses dados culminaram com as idades de incursão das dunas, que a partir de 7.000 anos, controlaram a morfologia dos canais fluviais, deslocando-os em direção a atual posição da Lagoa do Boqueirão durante o

período de maior umidade na região, conforme mostraram os dados de $\delta^{18}\text{O}$ dos espeleotemas do Rio Grande do Norte (Figura 21). A imagem de sísmica obtida (Figura 22) confirma a presença desses antigos paleocanais.

Figura 20 – Resultados obtidos para o testemunho Boq 07/02. Da esquerda para direita: modelo de idades, somatória da fração areia representada em porcentagem, ocorrência de espículas de esponjas, ocorrência de diatomáceas, razão carbono e nitrogênio, resultados dos isótopos de carbono em matéria orgânica total.

Esses canais persistiram até cerca de 4.300 anos atrás, quando o acúmulo de espículas de esponjas atingiu o seu máximo, e foi abruptamente substituído por diatomáceas da espécie *Mastogloia smithii* var. *lacustres*, tipicamente de ambientes marginais lacustres e de hábito epifítico (Torgan; Biancamano, 1991; Gaiser et al., 2010). Houve também a redução da contribuição de areias em um momento em que as dunas não mais estavam ativas. Esses dados marcaram o momento de completo barramento do sistema fluvial, tornando-o efetivamente um sistema lacustre.

Entre 4.300 e 3.900 anos atrás houve o predomínio das características paleolimnológicas, que sugeriram aumento da matéria orgânica preservada e progressivo aumento da contribuição de vegetação terrestre C3, possivelmente associadas a presença de macrófitas emersas e submersas que estão associadas a presença das diatomáceas (Gaiser et al., 2010). Os dados cronológicos (Tabela 8) sugeriram que esse período foi de altas taxas deposicionais e intenso acúmulo de matéria orgânica, o que desencadeou um *bloom* das diatomáceas.

Figura 21 – Comparação dos dados de $\delta^{18}\text{O}$ dos espeleotemas do Rio Grande do Norte (Cruz et al., 2009) com os dados obtidos para a Lagoa do Boqueirão e os agrupamentos das idades do avanço de dunas no Holoceno médio. Idades obtidas pelo método OSL.

A partir de 3.900 anos atrás as condições paleolimnológicas da Lagoa do Boqueirão se estabilizaram, caracterizando tipicamente condições lacustres por baixos valores de CN e $\delta^{13}\text{C}$ (Figura 20) e alta preservação de matéria orgânica. A quantidade de diatomáceas também reduz, mas se mantém relativamente estável até os dias atuais (Viana et al., 2014).

A partir da associação desses dados, produziu-se um manuscrito onde constam outros dados e discussões sobre a interação eólico-fluvial e a evolução da Lagoa do Boqueirão, que pode ser consultado no Anexo 2. Esse manuscrito encontra-se em estágio inicial de elaboração no momento de impressão dessa tese.

O estudo revelou que a hipótese da formação e controle morfológico do sistema lacustre pela dinâmica dunar é válida, e ainda pode ser estendida para o controle do deslocamento das drenagens da região visto que houve a formação de paleocanais previamente a formação da lagoa.

Este estudo descarta a inferência direta da precipitação sobre o controle da profundidade da lagoa. A pesquisa mostra que a profundidade da lagoa, na época de sua formação, estaria ligada ao barramento pelas dunas. A precipitação atuou como fator secundário, através de intemperismo, transporte e disponibilização de areias para o sistema eólico.

Portanto, os estudos de reconstituição paleolimnológica de lagoas com atividade eólica ativa ou inativa adjacentes devem ser interpretados com cautela quanto às inferências paleoclimáticas. Para estudos paleoclimáticos que utilizam sedimentos lacustres deve-se sempre levar em consideração a interação entre processos geológicos.

Figura 22 – a) Perfil sísmico da Lagoa Boqueirão que melhor representa a lagoa, e interpretação da análise sísmica. Área hachurada representa erosão. Modificado de Gomes (2007), Zocatelli (2009) e Lima da Costa (2010).

7. VARIAÇÕES PALEOCLIMÁTICAS DO RIO GRANDE DO NORTE NOS ÚLTIMOS 2.300 ANOS

Para os estudos paleoclimáticos as amostras ideais são aquelas que permitem a análise em alta resolução temporal, no entanto, como visto no capítulo anterior, a alta taxa deposicional para o período entre 4.500 e 3.900 anos do testemunho Boq 07/02 da Lagoa do Boqueirão apresentou inversões de idades (Tabela 9), inviabilizando o controle cronológico adequado para estudos de alta resolução. Em vista do exposto, optou-se por utilizar o testemunho Boq 09/02, de menor tamanho e abrangência temporal, porém com ótimo controle cronológico, conforme os dados obtidos e calibrados por Viana et al. (2014) (Tabela 9).

Tabela 9 – Idades do testemunho Boq 09/02 obtidas e calibradas por Viana et al. (2014). Modificada de Viana et al. (2014).

Idades do testemunho Boq 09/02 - Lagoa do Boqueirão					
Código do laboratório	Intervalo de prof (cm)	Idade ¹⁴ C convencional	Amplitude das idades cal (AD/BC)	Média das idades cal (AD/BC)	Média das idades cal (BP)
SacA19130a	10,0–10,5	recente			recente
AA90193c	14,0–14,5	301 ± 40	1611–1674 AD	1640 AD	310
AA93412c	15,0–15,5	397 ± 37	1456–1626 AD	1500 AD	450
SacA19131a	20,0–20,5	530 ± 30	1418–1443 AD	1430 AD	520
SacA19132a	30,0–30,5	760 ± 30	1269–1301 AD	1285 AD	665
SacA19133a	40,0–40,5	880 ± 30	1157–1267 AD	1215 AD	735
AA93411c	42,0–42,5	930 ± 37	1148–1210 AD	1175 AD	775
AA90194c	43,5–44,0	1098 ± 38	894–1042 AD	990 AD	960
AA93410c	45,0–45,5	1298 ± 38	680–881 AD	775 AD	1175
AA93409c	47,0–47,5	1440 ± 38	620–669 AD	650 AD	1300
SacA19134a	50,0–50,5	1540 ± 30	550–612 AD	590 AD	1360
SacA19135a	60,0–60,5	1715 ± 30	344–425 AD	405 AD	1545
SacA19136a	70,0–70,5	1870 ± 30	123–260 AD	230 AD	1720
SacA19137a	80,0–80,5	2110 ± 30	172BC– 23 AD	50 BC	1900
SacA19138a	89,5–90,0	2425 ± 30	542 BC–384 AD	400 BC	2350

Ainda a respeito das considerações feitas no capítulo anterior, vista a recomendação do uso de *proxies* diretamente relacionados à precipitação para os estudos paleoclimáticos, optou-se pelo estudo dos isótopos de deutério em lípídeos. Essas moléculas são resistentes aos processos diagenéticos, e podem ser produzidas por todos os organismos vivos que

utilizam água do ambiente (Eglinton; Eglinton, 2008; Sachse et al., 2012), portanto, os resultados de isótopos de deutério obtidos apresentam relação direta com a água.

Além disso, a localização da Lagoa do Boqueirão é favorável aos estudos relacionados à paleohidrologia pois as taxas de precipitação são predominantemente controladas pela migração da ZCIT (Marengo et al., 2012).

Para melhor controle sobre a origem das chuvas a associação com o estudo de isótopos de oxigênio produzidos a partir do espeleotema TRA7 da Caverna do Trapiá, localizada em Felipe Guerra, permitiu afirmar que a precipitação em ambos os locais são dominadas pela ZCIT .

Até o momento, apenas um trabalho foi realizado a respeito da paleoclimatologia do Nordeste do Brasil (NEB) sobre os últimos milênios. Novello et al. (2012) descreveu uma crescente intensificação das condições de aridez para a porção sul do NEB (sNEB) ($\sim 12^{\circ}\text{S}$) atribuída ao deslocamento da ZCIT para norte e ao enfraquecimento da ZCAS durante o MCA. Já durante o LIA, a redução da atividade convectiva sobre o sNEB teria relação com a intensificação da atividade da Alta do Nordeste, processo já levantado por Cruz et al. (2009) para explicar eventos de seca durante o Holoceno no NEB. Diferentemente da porção norte do NEB (nNEB), onde acham-se as áreas de estudo, o sNEB possui forte influencia da ZCAS. Dessa forma, a evolução paleoclimática não deve ter ocorrido de forma uniforme sobre o NEB.

Portanto, o objetivo desse estudo paleoclimático foi reconstituir a paleohidrologia do nNEB durante os últimos 2.300 anos utilizando *proxies* diretamente relacionados a precipitação em amostras lacustres e de espeleotemas com alta resolução temporal. A partir desse objetivo foi desenvolvido o presente estudo e o manuscrito anexo (Anexo 3).

O estudo da geoquímica orgânica dos sedimentos da Lagoa do Boqueirão só foi possível de ser produzido devido à oportunidade de se realizar o estágio sanduíche realizado em parceria com os LOCEAN, da Universidade Pierre e Marie Curie, Paris-França, e do MARUM, da Universidade de Bremen, Bremen – Alemanha, sob supervisão da Dra Ioanna Bouloubassi e do Dr Enno Schefuß, respectivamente.

Foram identificadas moléculas de ácidos n-alcanos e ácidos n-alkanóicos nas amostras do testemunho da Lagoa do Boqueirão, porém, a presença de hopanos, resultantes da degradação das moléculas de n-alcanos, impediam uma quantificação apenas das moléculas integras, assim como as análises isotópicas (Figura 23 A). Em razão disso,

optou-se pelo uso dos ácidos n-alcanóicos que apresentaram concentrações suficientes para as análises isotópicas (Figura 23).

Figura 23 - Cromatograma obtido em GCMS com (A) identificação dos hopanos e moléculas da fração ácidos n-alcanos e (B) identificação das moléculas de ácidos n-alcanóicos, ambos do testemunho Boq 09/01 da Lagoa do Boqueirão.

Os resultados de isótopos de deutério e carbono para as moléculas de ácidos n-alcanóicos apresentaram tendências similares para a maior parte das moléculas, com valores que variam entre -100 e -165 ‰ para δD e valores em torno de -18,5 ‰ para $\delta^{13}C$ (Figura 24 e 25). Apenas as moléculas de 16 carbonos (C16) apresentaram tendência

diferente (Figura 24), pois provavelmente foram produzidas por microorganismos que podem ter atuado durante o processo diagenético (Schneider et al., 1970).

Entre todos esses resultados foram escolhidos os valores de δD para moléculas de 28 carbonos (C28), por ser produzido por vegetação terrestre e macrófitas emergentes, sendo componentes da cera das folhas (Ficken et al., 2000; Eglinton; Eglinton, 2008), não representando o fitoplâncton lacustre, que produz predominantemente moléculas curtas (Schneider et al., 1970). Além disso, a média do número de moléculas (ACL – da sigla em inglês para *average carbono lenght*) entre as moléculas de cadeias médias e longas (C24 a C34) indicam preferência por moléculas de 28 carbonos e 0,3 de desvio padrão.

Os dados obtidos para o espeleotema TRA7 com bom controle cronológico abrangeram os últimos 2.300 anos atrás, apresentando resolução amostral média de 4 anos. A idade total do espeleotema é de cerca de 5.500 anos atrás, porém entre 2.300 e 5.500 anos o controle cronológico não é suficiente para os estudos paleoclimatológicos (Figura 26, Tabela 10). Nesse estudo apenas os primeiros 2.300 anos são de interesse, portanto, não havendo problemas com a resolução das idades mais antigas. Os valores isotópicos para o espeleotema TRA7 variam de -6 a -1‰ com erro máximo admitido de 0,2‰.

Quando comparados, os dados de δD e $\delta^{18}O$ apresentaram ótima relação (Figura 27 a e b), demonstrando que a Lagoa do Boqueirão e a Caverna do Trapiá estavam predominantemente sobre o mesmo regime de chuvas, coerente com o regime atual, sob influencia da ZCIT.

De acordo com o padrão de chuvas atuais (GNIP-IAEA) (Figura 9 e 11) os valores isotópicos mais negativos (positivos), tanto para deutério, quanto para oxigênio, indicaram que as maiores (menores) taxas de precipitação ocorreram em torno de 1.600 anos BP e ao período atribuído ao LIA (MCA) (Figura 27). O intervalo correspondente ao MCA é marcado por um hiato deposicional no espeleotema TRA7, sugerindo condições de seca extrema. Essa constatação é coerente com o que é registrado nos sedimentos da Lagoa do Boqueirão a partir dos valores positivos de δD , confirmando o evento mais seco dos últimos 2.300 anos.

Figura 24 – Resultados de δD e $\delta^{13}C$ para C16 a C22.

Figura 25 – Resultados de δD e $\delta^{13}C$ para C24, C28 e C30.

Esses eventos climáticos puderam ser atribuídos à migração norte-sul da ZCIT, que se desloca para o Hemisfério mais aquecido, de acordo com o balanço de energia atmosférico entre os Hemisférios (Schneider et al., 2014). Partindo dessa evidência atual da migração da ZCIT, a comparação das curvas isotópicas obtidas com a Oscilação Multidecadal do Atlântico (OMA) no Hemisfério Norte (Figura 27 c) mostraram que ocorria o aumento (diminuição) da temperatura da superfície do mar no Atlântico Norte (Sicre et al., 2008; Mann et al., 2009) e concomitantemente ao aumento das condições de seca (umidade) no nNEB, confirmando a relação entre as variações climáticas da região com a migração da ZCIT.

Com a finalidade de se obter um controle meridional da ZCIT, os dados de $\delta^{18}\text{O}$ da estalagmite TRA7 e de $\delta\text{D}_{\text{C28}}$ da Lagoa do Boqueirão foram comparados com a curva de porcentagem de Ti da Bacia de Cariaco (Haug et al., 2001), localizada já no Hemisfério Norte. Como esperado, os dados entre o nNEB e Cariaco se mostraram antifásicos (Figura 27 d). O MCA (LIA) apresentava condições úmidas (secas) em Cariaco, devido ao deslocamento da ZCIT para Norte (sul) a medida que o sinal da OMA aumenta. Por outro lado, no nNEB as condições eram de seca (umidade).

Esse mesmo controle pode ser feito no sentido leste-oeste através da comparação das curvas do nNEB com a curva do Lago Bosumtwi, na costa oeste africana (Shanahan et al., 2009) (Figura 28), mas neste caso em fase. As variações da ZCIT em ambos os continentes acompanham as variações da OMA, conforme o processo discutido anteriormente. No entanto, por questões particulares da climatologia e geomorfologia atual do continente africano, a ZCIT varia em latitudes diferentes daquelas observadas na América do Sul.

Tais variações meridionais da ZCIT explicaram as condições de seca no sNEB durante o MCA, assim como para o nNEB. Entretanto, condições opostas foram identificadas entre essas localidades durante o LIA (Figura 27) e não puderam ser atribuídas a migração da ZCIT.

Condições mais úmidas durante o LIA foram descritas para dados da região dos Andes (Bird et al., 2011; Vuille et al., 2012; Apaestégui et al., 2014) atribuídas à intensificação da SMAS, que concordou com os dados do nNEB para uma ZCIT deslocada para sul. Em face desses registros, Novello et al. (2012) sugeriram que intensificações na Alta do Nordeste seriam as responsáveis pela seca no sNEB durante fase de intensa SMAS e consequentemente da ZCAS.

Os estudos sobre a climatologia atual mostraram que o deslocamento para sul da ZCAS é acompanhado pelo deslocamento da Alta da Bolívia para oeste, deslocando também a Alta do Nordeste sobre o sNEB durante os meses de verão, resultando em seca nessa região (Chaves; Calvalcanti, 2001). Esses dados atuais corroboraram a localização da ZCIT a sul e a intensificação da SMAS, e explicaram a seca do sNEB durante períodos de maior precipitação na maior parte do continente sul americano.

Portanto, a paleohidrologia do NEB pode ser associada às variações climatológicas associadas às flutuações da OMA e consequente mudança do posicionamento médio da ZCIT. Assim, durante o LIA o nNEB estava predominantemente sob influencia da

migração da ITCZ enquanto o sNEB estava sob controle de mais de um sistema climático de variações sazonais.

Retomando a correlação com as conclusões do capítulo anterior, as variações de precipitação do nNEB, de acordo com as curvas isotópicas obtidas, mostraram íntima relação com a reconstituição da paleoprecipitação da Lagoa do Boqueirão (Figura 29). No entanto, os períodos de maior profundidade da lagoa estavam relacionados aos períodos mais secos dos dados isotópicos.

Essa correlação confirmou que as condições paleolimnológicas não foram diretamente resultantes da paleoprecipitação, ao contrário, expressaram correlação inversa. Segundo os resultados do manuscrito do Anexo 2, a atividade dunar era mais intensa durante os períodos mais úmidos. Assim, pode-se supor que o aumento da profundidade da lagoa em torno de 1.600 anos BP, descrito como a fase mais úmida dos últimos 2.300 anos, pode ser resultado da redução da vazão da lagoa, devido a dinâmica da movimentação das dunas que, da mesma forma como produziu a barragem responsável pela formação da lagoa, bloqueou parte da sua drenagem. Assim, notamos que os dados puramente paleolimnológicos não devem ser interpretados diretamente como resultado das variações de precipitação.

Tabela 10 – Dados cronológicos obtidos para as amostras do espeleotema TRA 7. * $d^{234}\text{U} = ([^{234}\text{U}/^{238}\text{U}]_{\text{atividade}} - 1) \times 1000$. ** $d^{234}\text{U}_{\text{inicial}}$ foi calculado com base em idade ^{230}Th (T), i.e., $d^{234}\text{U}_{\text{inicial}} = d^{234}\text{U}_{\text{medido}} \times e^{(\lambda^{230}\text{Th} - \lambda^{234}\text{U})T}$.

Estalagmite da caverna Trapia (TRA-7) – Município de Felipe Guerra – RN																		
Nº da amostra	²³⁸ U (ppb)		²³² Th (ppt)		²³⁰ Th / ²³² Th (atômicox10 ⁻⁶)		d ²³⁴ U* (medido)		²³⁰ Th / ²³⁸ U (atividade)		²³⁰ Th Age (yr) (ñ corrigido)		²³⁰ Th Age (yr) (corrigido)		d ²³⁴ U _{Initial} ** (corrigido)		²³⁰ Th Age (yr BP) (corrigido)	
TRA 7-3	2762	±12,0	1355	±28	27	±1,0	-98,0	±6,7	0,0008	±0,0000	98	±2	82	±11	-98	±7	17	±11
TRA7-16	1312	±2,3	734	±15	26	±1,23	-140,4	±1,9	0,0009	±0,0000	114	±5	95	±14	-140	±2	30	±14
TRA7-20	1410	±3,3	838	±17	37	±2,6	-146,1	±1,5	0,0013	±0,0001	171	±11	150	±18	-146	±1	85	±18
TRA7-52	1848	±4,0	301	±6	207	±5,09	-141,7	±2,0	0,0020	±0,0000	260	±4	255	±5	-142	±2	190	±5
TRA7-85	1360	±2,7	248	±5	314	±7,36	-146,3	±2,1	0,0035	±0,0000	444	±5	438	±7	-146	±2	373	±7
TRA7-110	930	±1,5	364	±7	210	±5,0	-142,7	±2,0	0,0050	±0,0001	638	±9	624	±13	-143	±2	559	±13
TRA-7-122	1531	±4,0	2484	±50	96	±2,0	-132,8	±2,0	0,0095	±0,0001	1198	±13	1143	±41	-133	±2	1078	±41
TRA-7-154	1216	±3,0	814	±16	295	±6,0	-150,4	±1,9	0,0120	±0,0001	1547	±14	1524	±22	-151	±2	1459	±22
TRA7-170	1126	±1,7	256	±5	970	±22,0	-169,0	±1,9	0,0134	±0,0001	1772	±16	1764	±17	-170	±2	1699	±17
TRA7-180	18088	±84,8	653	±13	6993	±148,0	-173,7	±2,3	0,0153	±0,0001	2042	±15	2041	±15	-175	±2	1976	±15
TRA7-195	17461	±118,1	235	±5	20784	±456,0	-175,3	±2,3	0,0170	±0,0001	2273	±21	2272	±21	-176	±2	2207	±21
TRA 7-222	936	±1,5	370	±7	728	±15,0	-168,9	±1,4	0,0174	±0,0001	2314	±9	2301	±13	-170	±1	2236	±13
TRA7-260	10785	±36,1	2275	±46	2846	±58	-172,9	±1,7	0,0364	±0,0002	4916	±27	4908	±27	-175	±2	4843	±27

Figura 26 – Imagem do espeleotema TRA7 indicando a posição das amostras e os resultados obtidos e o modelo de idades produzido a partir desses dados.

Tabela 11 – Taxa de precipitação do espeleotema TRA7 e resolução das amostras utilizadas para análises de isótopos estáveis.

Amostra	Profundidade (mm)	Idade Anos atrás	Resolução anos/mm	Taxa de precipitação mm/year	Resolução/amostra (0,4mm)
TRA 7-3	3	82			
TRA7-16	16	95	1,00	1,00	0,40
TRA7-20	20	150	13,75	0,07	5,50
TRA7-52	52	255	3,28	0,30	1,31
TRA7-85	85	438	5,55	0,18	2,22
TRA7-110	110	624	7,44	0,13	2,98
TRA7-122	122	1143			
TRA7-154	154	1524	11,91	0,08	4,76
TRA7-170	170	1764	15,00	0,07	6,00
TRA7-180	180	2041	27,70	0,04	11,08
TRA7-195	195	2272	15,40	0,06	6,16
TRA 7-222	222	2301	1,07	0,93	0,43

Figura 27 – Comparação entre a) registro de $\delta^{18}\text{O}_{\text{TRA7}}$ do espeleotema TRA7 da Caverna do Trapiá, Nordeste do Brasil (este estudo), símbolos vermelhos mostram idades U/Th BP do espeleotema TRA7 (este estudo); b) registro de $\delta\text{D}_{\text{C28}}$ dos ácidos n-alcanóicos dos sedimentos da Lagoa do Boqueirão, Nordeste do Brasil (este estudo), símbolos azuis mostram as idades ^{14}C dos sedimentos da Lagoa do Boqueirão obtidos por Viana et al. (2014); c) reconstrução da temperatura de superfície do oceano do Atlântico Norte da região da OMA (AMO) (Mann et al., 2009). d) registro de Ti da Bacia de Cariaco - Venezuela (Haug et al., 2001); e) registro de $\delta^{18}\text{O}$ do espeleotema DV2 da região de Iraquara (sNEB) (Novello et al., 2012).

Figure 28 – Comparação entre a) registro de $\delta^{18}\text{O}_{\text{TRA7}}$ do espeleotema TRA7 da Caverna do Trapiá, Nordeste do Brasil (este estudo), símbolos vermelhos mostram idades U/Th BP do espeleotema TRA7 (este estudo); b) registro de $\delta\text{D}_{\text{C28}}$ dos ácidos n-alcanóicos dos sedimentos da Lagoa do Boqueirão, Nordeste do Brasil (este estudo), símbolos azuis mostram as idades ^{14}C dos sedimentos da Lagoa do Boqueirão obtidos por Viana et al. (2014); c) registro de $\delta^{18}\text{O}$ da Caverna Palestina (Apaéstegui et al., 2014); d) registro de $\delta^{18}\text{O}$ do Lago Pumacocha (Bird et al., 2011); e) registro da intensidade de Si do Lago Bosumtwi - África (Shanahan et al., 2009).

Figura 29 - Comparação entre a) registro de $\delta^{18}\text{O}_{\text{TRA7}}$ do espeleotema TRA7 da Caverna do Trapiá, Nordeste do Brasil (este estudo); b) registro de $\delta\text{D}_{\text{C28}}$ dos ácidos n-alcanóicos dos sedimentos da Lagoa do Boqueirão, Nordeste do Brasil (este estudo); c) reconstrução da paleopropfundidade da Lagoa do Boqueirão (Viana et al., 2014).

8. RECONSTITUIÇÃO PALEOAMBIENTAL A PARTIR DOS REGISTROS HOLOCÊNICOS DAS CAVERNAS DE FELIPE GUERRA – RIO GRANDE DO NORTE

Diversas Cavernas da cidade de Felipe Guerra estão localizadas nas áreas de maior elevação do terreno, nos chamados lajedos, conhecidos pela exposição das rochas carbonáticas onde o solo é completamente ausente, com extenso afloramento do epicarste. As cavernas são, na maior parte, preenchidas por sedimentos terrígenos, provavelmente erodidos da superfície e transportados para o interior dos condutos (Figura 30).

No passado, a relação entre a dinâmica externa e a erosão desses solos deve ter resultado na denudação das rochas e no preenchimento das cavernas. O estudo de isótopos de oxigênio de espeleotemas da região de Felipe Guerra mostrou que, na escala de tempo orbital, houve períodos de intensa precipitação durante o Holoceno (Cruz et al., 2009). Esses eventos, a sua vez, podem ter atuado como fator primordial de alteração ambiental.

A partir das análises isotópicas em espeleotemas foram obtidos dados de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$. Cruz et al. (2009) publicou apenas os dados de oxigênio dos espeleotemas pois, naquele momento, não haviam outras evidências que justificassem a relação dos dados isotópicos do carbono com o paleoambiente ou paleoclima. Em geral, os dados isotópicos de carbono são influenciados pelo sinal isotópico de carbono do solo acima da caverna, pelo qual percolou a água de formação dos espeleotemas (Fairchild; Baker, 2012). O sinal isotópico do solo depende parcialmente do tipo de vegetação predominante e pode ficar registrado nos espeleotemas (Frisia; Borsato, 2010; Wong; Breecker, 2015).

Com vistas a reconstituir o paleoambiente associado aos episódios de injeção de sedimentos superficiais e dos eventos de deposição massiva de guano registrados na Caverna Urubu, nesse estudo foram integrados os resultados produzidos a partir do espeleotema TRA7 em conjunto com os dados disponibilizados de $\delta^{13}\text{C}$ dos espeleotemas de Felipe Guerra (Cruz et al., 2009).

Os dados de $\delta^{13}\text{C}$ dos espeleotemas mostraram que entre 25 e 5 mil anos atrás os valores isotópicos, em torno de -10 ‰, possuíam pouca flutuação quando, abruptamente, em 5 mil anos atrás tornaram-se muito mais positivos, alcançando valores de até 1,25‰ (Figura 31), próximos ao sinal isotópico das rochas carbonáticas (Fairchild; Baker, 2012).

Comparando esses dados às idades dos sedimentos terrígenos da Caverna do Urubu (Tabela 12, Figura 31) notou-se que o início do depósito terrígeno se deu há pelo menos

7,5 mil anos atrás, quando os valores de $\delta^{13}\text{C}$ dos espeleotemas eram mais negativos e persistiram até ~2,7 mil anos atrás. O encerramento da fase de maior vigor de aporte terrígeno é marcado pelo início da preservação do guano de morcego na caverna, quando $\delta^{13}\text{C}$ já era mais positivo.

Figura 30 – a) Localização do Nordeste do Brasil. Pontos vermelhos indicam a localização das cavernas estudadas em Felipe Guerra, Caverna Fuma Nova e Serra de Maranguape no estado do Ceará. b) Entrada da Caverna do Urubu. c) Imagem aérea indicando as Cavernas do Urubu, do Trapiá e Rainha no município de Felipe Guerra.

Tabela 12 – Idades obtidas para os sedimentos terrígenos e de guano da Caverna do Urubu.

Resultados OSL												
Amostra #	Prof. (m)	Dose (Gy)	Aliquotas aprovadas	O.D. (%)	K (%)	Th (ppm)	U (ppm)	Gamma (Gy/ka)	Beta (Gy/ka)	Taxa da dose cósmica (Gy/ka)	Taxa total da dose (Gy/ka)	Idade
B6C	90	13.0 ± 0.4	18	12	1.338 ± 0.053	13.582 ± 0.001	3.741 ± 0.000	1.084 ± 0.097	1.377 ± 0.135	0.0967 ± 0.010	2.558 ± 0.166	5.1 ± 0.4
BCD	185	15.3 ± 0.5	12	10	1.117 ± 0.045	9.134 ± 0.000	3.224 ± 0.000	0.858 ± 0.079	1.158 ± 0.117	0.091 ± 0.01	2.107 ± 0.142	7.4 ± 0.5
Resultados AMS												
Código do Laboratório	Amostra #	Prof. (cm)	Material	$\delta^{13}\text{C}$	Fração de CM	^{14}C anos BP	±	Idade cal BP (2 σ)	Probabilidade	Média		
ISGS#A2610	B*1-12-14	12	Guano	-24.9	0.9805	160	15	56-123	0.408	89.5		
ISGS#A2611	B*1-24-26	24	Guano	-24.8	0.9696	250	20	152-212	0.594	182.0		
ISGS#A2612	B*1-36-38	36	Guano	-25.3	0.8893	945	15	744-816	0.682	780.0		
ISGS#A2613	B*1-62-64	62	Guano	-25.3	0.8480	1325	20	1179-1273	1000	1226.0		
ISGS#A2608	B*1-82-84 ^a	82	Guano	-25.5	0.8128	1665	15	1467-1568	0.962	1517.5		
ISGS#A2609	B*1-94-96	96	Guano	-25.7	0.7946	1845	15	1701-1751	0.802	1726.0		
ISGS#A2614	B*4-12-14	14	Guano	-25.4	0.9870	105	20	inválido				
ISGS#A2615	B*4-28-30	30	Guano	-25.2	0.9833	135	15	0-74	0.472	37.0		
ISGS#A2616	B*4-44-46	46	Guano	-25.3	0.8614	1200	20	976-1094	0.939	1035.0		
ISGS#A2617	B*4-58-60	60	Guano	-24.1	0.8510	1295	15	1208-1267	0.509	1237.5		
ISGS#A2618	B*4-76-78	78	Guano	-25.8	0.8047	1745	15	1561-1625	0.611	1593.0		
ISGS#A2619	B*4-96-98	98	Guano	-25.3	0.8078	1715	20	1531-1612	0.952	1571.5		
ISGS#A2620	B*4-120-122	122	Guano	-26.2	0.8011	1780	15	1594-1704	1.000	1649.0		
ISGS#A2621	B*4-148-150	146	Guano	-24.7	0.7981	1810	15	1611-1670	0.617	1640.5		
ISGS#A2779	Cave-1 – 85	85	Carvão	-25	0.6170	3880	20	4150-4317	0.832	4233.5		
UGAMS#11689	B1-46-48	46	Guano	-26,9	0.8953	890	20	721-794	0.994	757.5		
UGAMS#11686	B2-0-2	top	Guano	-28,8	1.0009	Recente				Recente		
UGAMS#5309	B2-96-98	96	Guano	-25,8	0.8092	1700	20	1523-1595	0.984	1559.0		
UGAMS#11687	B2-110-112	110	Guano	-29,3	0.8036	1760	20	1578-1702	1.000	1640.0		
UGAMS#11688	B3-54-56	54	Guano	-27,1	0.8325	1470	20	1298-1356	1.000	1327.0		
UGAMS#5310	B5-70-72	70	Guano	-25,8	0.7203	2640	30	2698-2783	0.904	2740.5

Figura 31 – a) gráfico de $\delta^{18}\text{O}$ dos espeleotemas do Rio Grande do Norte (Cruz et al., 2009); b) insolação de fevereiro (Cruz et al., 2009). c) índice polínico para a Serra de Maranguape (Montade et al., 2014). d) gráfico de $\delta^{13}\text{C}$ dos espeleotemas das Cavernas Rainha (RN1, RN4), Furna Nova (FN1) e do Trapiá (TRA7). e) idades dos depósitos da Caverna do Trapiá, guano, carvão e sedimentos terrígenos.

A maior parte do depósito terrígeno se formou durante o período mais úmido do Holoceno, entre 11 e 5 mil anos atrás, de acordo com os valores mais negativos de $\delta^{18}\text{O}$ dos espeleotemas (Cruz et al., 2009). Durante esse período provavelmente a presença de chuvas mais intensas erodiam os solos e os transportaram para os condutos das cavernas da região. Os valores mais negativos de $\delta^{13}\text{C}$ confirmaram que durante esse período havia solo sobre a caverna, com predominância de vegetação C4, que possui valores tipicamente em torno de -15‰ (Fairchild; Baker, 2012), o que sugeriu um equilíbrio entre produção e erosão dos solos.

Entre 5 e 3 mil anos atrás os valores de $\delta^{13}\text{C}$ apresentaram grande flutuação e ocorreram simultaneamente a valores mais positivos dos isótopos de $\delta^{18}\text{O}$, que indicam redução das condições de umidade (Cruz et al., 2009). Concomitante as essas variações

do período seco, também houve modificações no tipo de vegetação registrado em outra localidade do NEB, na Serra do Maranguape – Ceará, entre vegetação de ambientes mais úmidos para mais secos, como indicado pelo índice polínico calculado, que acompanhou as alterações indicadas pelo $\delta^{18}\text{O}$ (Montade et al., 2009) assim como as alterações pelo $\delta^{13}\text{C}$ (Figura 31).

Figura 32 – Caverna do Urubu: a) Mapa. b) Preenchimento sedimentar, sendo (1) guano e (2) sedimentos terrígenos. Acúmulo de guano: c) perfil B*1 e d) B*4.

O transporte desses sedimentos, predominantemente composto por siltes, para os condutos das cavernas foi realizado pela elevação do sistema freático, que pode ter ocorrido durante o período mais úmido do Holoceno. Em torno de 4,2 mil anos atrás, a presença de crostas carbonáticas no depósito indicou a transição entre condições freáticas e vadosas que concordou com o início das condições mais secas (Sasowsky, 2007).

Esses dados em associação com as tendências a valores mais positivos de $\delta^{13}\text{C}$ sugeriram que havia predomínio do sinal da rocha nesse período, quando a vegetação que passou a predominar, mais adaptada às condições de seca, deveria estar distribuída mais esparsamente, a exemplo do que se observa hoje na caatinga (Figura 30). Entre 5 e 2,7 mil anos atrás, a exposição dos solos resultante da redução da cobertura vegetal propiciou sua erosão e consequente injeção de terrígenos no interior das cavernas e exumação do epicarste..

O término da erosão dos solos por flutuações de umidade se deu em torno de 2,7 mil anos atrás, marcado pelo contato abrupto entre os sedimentos terrígenos e o acúmulo de guano (Figuras 32 e 33, Tabela 12). O guano somente pôde ser preservado devido à ausência de água no interior da Caverna do Urubu, o que o tornou mais um indício de que condições de seca predominaram a partir de 2,7 mil anos atrás.

O acúmulo de guano se deu de forma contínua entre 1.726 a 1.035 anos BP (a partir desse momento tratam-se as idades por anos BP, devido a maior precisão dos dados) durante um período relativamente mais seco, de acordo com os dados de $\delta^{18}\text{O}$ (Tabela 12, Figura 31 e 34). Entre 1.035 e 677 anos BP a preservação do guano ocorreu apenas no perfil B*1, topo da pilha de guano, devido à redução da colônia de morcegos pelas condições de seca, indicadas pelo hiato presente no espeleotema TRA7 e que corresponde ao MCA (Figura 31 e 34).

Diversas hipóteses já foram levantadas em outros estudos sobre guano para explicar o declínio da população de morcegos em cavernas, como mudanças climáticas, doenças e catástrofes (Maher, 2006; Batina; Reese, 2011). Em especial, na Caverna do Urubu foi possível afirmar que as mudanças na paleohidrologia, de acordo com os dados de $\delta^{18}\text{O}$, afetaram a vegetação e, por consequência, a disponibilidade de alimento e água para os morcegos, resultando no declínio populacional.

Entre 677e 212 anos BP houve a completa parada no acúmulo do guano, interpretada como resultado da intensificação das mudanças ambientais provocadas pelas mudanças climáticas que, em relação ao início do hiato registrado no espeleotema, somente se manifestaram algumas centenas de anos mais tarde (Figura 34).

Figura 33 – a) Perfis B*1 e B*4 do acúmulo de guano e espeleotema TRA7, todos com as indicações das idades obtidas. b) posição relativa dos perfis de guano e modelos de idades.

Figura 34 – Comparação dos dados de isótopos de oxigênio obtidos no espeleotema TRA7 da Caverna do Trapiá com as idades do acúmulo de guano da Caverna do Urubu.

Da mesma forma, os morcegos reocuparam a caverna apenas 270 anos após o retorno das condições mais úmidas, quando os valores de $\delta^{18}\text{O}$ apresentaram-se mais estáveis (Figura 34), correspondendo ao LIA.

A preservação do guano de morcego da Caverna do Urubu indicou que estes estavam susceptíveis as mudanças climáticas e puderam atuar como bons bioindicadores, ou como vestígios biológicos indicadores de mudanças paleoclimáticas. Os resultados obtidos para o estudo dos depósitos sedimentares das cavernas de Felipe Guerra foi tema escolhido para preparação do manuscrito anexo, ainda em fase preliminar (Anexo 4).

Diante das ótimas evidências obtidas sobre o uso do guano como bioindicador, apenas utilizando as suas idades, buscaram-se outras análises que trouxessem mais informações paleoclimáticas. Então, optou-se pela caracterização biogeoquímica do guano total e análise de moléculas específicas para isótopos de deutério e carbono.

As concentrações de carbono orgânico total do guano (COT) variam de 0,1 a 17% nos perfis estudados (Figura 35), enquanto as de nitrogênio total (NT) de 0,1 a 10 %. Em geral as menores concentrações estavam nas amostras coletadas nas maiores profundidades, indicando a degradação pós-deposicional do material associada ao tempo.

Figura 35 – Resultados das análises geoquímicas em guano total para os perfis a) B1, b) B2, c) B3 e d) B5. COT: carbono orgânico total, NT: nitrogênio total.

Em relação às variações de $\delta^{13}\text{C}$, estas apresentaram-se estáveis, com valores em torno de -25,5 ‰ (Figuras 35). Apenas no perfil B5 observou-se uma tendência de $\delta^{13}\text{C}$ com valores mais negativos da base para o topo, provavelmente resultado do fracionamento isotópico pela decomposição da matéria orgânica. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ apresentaram-se dentro da faixa de variação da vegetação C3 e devem refletir o hábito alimentar dos morcegos (Wurster et al., 2008). Os morcegos agem como amostradores seletivos de vegetação no ambiente e, no caso dos insetívoros, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ devem refletir a variação da vegetação consumida pelos morcegos e insetos (Hobson; Clark, 1992; Ayliffe, 2010).

Estudos com guano moderno demonstraram que os valores de $\delta^{13}\text{C}$ variam de -22 a -27‰ e mantêm relação com os hábitos alimentares (Fenolio et al., 2006; Forbes et al., 2007; York & Billings, 2009), o que sugeriu que os dados aqui obtidos se relacionam com o hábito alimentar das populações de morcegos, havendo pouca influência do fracionamento isotópico devido a degradação da matéria orgânica.

Uma hipótese para os valores de $\delta^{13}\text{C}$ apresentarem pouca variação é a seleção de alimento pelos morcegos, sendo que os frugívoros poderiam optar por consumir apenas frutos de vegetação C3 (DeNiro; Epstein, 1978). A hipótese de seleção de alimento evitando as plantas C4 foi proposta por Caswell et al. (1973) quando sugeriu que não seria favorável uma alimentação a partir de vegetação C4 pois estão disponíveis em pouca quantidade na maior parte dos ambientes. No entanto, a região é farta em vegetação C4, o que poderia explicar o valor médio entre plantas C3 e C4 para os valores de $\delta^{13}\text{C}$.

Os dados de $\delta^{15}\text{N}$ nos perfis de guano apresentaram valores muito enriquecidos (Figura 35), similares aos valores de $\delta^{15}\text{N}$ de guano encontrados por Wuster et al. (2010), que assim como Mizutani e Wada (1988), sugeriram que o enriquecimento de $\delta^{15}\text{N}$ pode ser provocado pela volatilização da amônia. Ao mesmo tempo, condições de menor umidade desfavoreceriam a decomposição do guano, reduzindo a produção de amônia (Mizutani; Mcfarlane; Kabaya, 1992) e mantendo os valores de $\delta^{15}\text{N}$ mais próximos aos do guano fresco.

O perfil B5 localiza-se próximo à extremidade da pilha de guano, possui sedimentos mais úmidos e a idade mais antiga para a base (Figura 35, tabela 12). Essas características sugeriram a maior degradação da matéria orgânica pela presença de água, reduzindo a perda de nitrogênio por evaporação, apresentando menores valores de NT e maiores amplitudes dos demais dados em relação aos outros perfis.

Em relação às análises de moléculas específicas, realizadas nas amostras do perfil B*1, foram identificados ácidos n-alcanos de cadeias de 25 a 33 carbonos e ácidos n-alcanóicos de 16 a 32 carbonos (Figura 36). As quantificações revelaram que cadeias de 27 a 31 carbonos foram as moléculas mais abundantes para ácidos n-alcanos e de 20 a 30 carbonos para ácidos n-alcanóicos (Figura 37). As moléculas de mais de 24 carbonos são produzidas pela maior parte dos vegetais terrestres como componentes das ceras das folhas (Sachse et al., 2012) e foram as principais moléculas encontradas no guano.

Todas as moléculas estavam em maior quantidade nos últimos ~ 250 anos, após o hiato no acúmulo (Figura 37). Durante o período do hiato, possivelmente, a alta taxa de ciclagem de nutrientes dentro da caverna por organismos consumidores de matéria orgânica em decomposição contribuiu para a baixa preservação das moléculas orgânicas.

Apesar dos extratos apresentarem quantidades de ácidos n-alcanos suficientes para as análises isotópicas, os testes com esses extratos demonstraram a presença de muitos

outros compostos que interfeririam nos resultados isotópicos. Por isso, optou-se por prosseguir as análises utilizando os ácidos n-alcanóicos.

Figura 36 – Cromatogramas indicando as moléculas identificadas (a) ácidos n-alcanos e (b) ácidos n-alcanóicos.

Apenas as moléculas de ácidos n-alcanóicos de 16 e 24 carbonos (C16 e C24) apresentaram quantidades suficientes para as análises isotópicas de carbono e hidrogênio. Para análises de isótopos de deutério os valores para ambas as moléculas variaram -216‰ a -159‰ entre a base e o início do hiato (Figura 38). Após o hiato, os valores entre C16 e C24 tornaram-se opostos. As cadeias curtas, como a C16, são predominantemente produzidas por microorganismos (Schneider et al., 1970) e possivelmente estariam representando moléculas produzidas pela decomposição do guano por bactérias.

Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ obtidos para C16 e C24 variam de -24 a -28‰, com tendência de empobrecimento dos valores da base para o topo (Figura 38). Esse empobrecimento deve estar relacionado ao fracionamento isotópico devido à decomposição da matéria orgânica. Os valores, amplitudes e o empobrecimento em direção ao topo foram muito semelhantes àqueles obtidos para as análises de $\delta^{13}\text{C}$ em guano total (Figura 35) e puderam também ser interpretados como uma mistura de vegetação C3 e C4 (Castañeda et al., 2009).

Figura 37 – Quantificações obtidas para o perfil B*1 do guano.

Também foram produzidos dados isotópicos para amostras recentes (Tabela 13). Estes dados mostraram que os valores atuais de δD estavam mais positivos em C16 do que em C24, assim como para o guano preservado (Figura 35), enquanto os dados para $\delta^{13}\text{C}$ estavam mais negativos para C16 do que para C24. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ para o solo foram bem mais negativos para C24 do que para C16 possivelmente devido ao fracionamento isotópico, uma vez que se espera que para C24 os valores fossem mais positivos, pela influencia da vegetação C4. Já, os sedimentos da caverna apresentaram valores semelhantes aos do guano.

As análises de lipídeos do guano revelaram diversas moléculas relacionadas à alimentação e/ou a fisiologia dos morcegos. No entanto, o método deve ser adaptado para aumentar as concentrações das moléculas. Considerando que a alimentação dos morcegos é baseada em vegetação terrestre, as moléculas de C24 analisadas provavelmente tiveram

origem nessa vegetação, assim como pela própria produção fisiológica dos morcegos ou ainda pela fauna que vive no interior da caverna, sobre o guano.

Figura 38 – Resultados isotópicos para as moléculas de 16 e 24 carbonos do perfil de guano B*1.

Os dados obtidos para o guano ainda necessitam de refinamento para a interpretação sobre origem da molécula, influências dos decompositores, da temperatura e umidade da caverna sobre o guano entre outros fatores de fracionamento que podem estar envolvidos nos sinais isotópicos obtidos. Portanto, os dados isotópicos obtidos para o guano foram inconclusivos em relação ao seu significado paleoclimático, mas representam boas descrições do guano, justificando investigações futuras.

Tabela 13 – Amostras utilizadas para calibração dos dados isotópicos do guano.

Isótopos estáveis para ácidos n-alcanóicos - Caverna do Urubu – calibração								
Amostra	δD C24	erro	δ ¹³ C C24	erro	δD C16	erro	δ ¹³ C 16	Erro
Guano - agosto	-157	2	-25,5	0,7	-133	3	-29,1	0,7
Guano vampiro - agosto	-164	2	-26,4	0,7	-133	2	-29,3	0,7
Guano - janeiro	-170	3	-26,5	0,7	-167	4	-27,2	0,7
Sedimento da caverna	Não detectado		-27,9	0,7	-181	2	-25,3	0,8
Solo	Não detectado		-25,5	0,8	-193	2	-17,8	0,7

9. CONCLUSÕES

A Lagoa do Boqueirão formou-se a cerca de 4.200 anos atrás durante um período mais úmido que o atual, sujeito a interação fluvio-eólica que influenciou a geomorfologia do terreno, proporcionando o deslocamento de canais fluviais e o barramento dos mesmos. O controle da morfologia e volume de água na Lagoa do Boqueirão continuou, em longo prazo, associado ao transporte eólico de sedimentos. Durante esse período não houve correlação direta entre a profundidade da Lagoa do Boqueirão e as variações de precipitação no Nordeste do Brasil. Portanto, os estudos paleolimnológicos não devem ser utilizados para interpretações diretas sobre a paleohidrologia em regiões onde a dinâmica de dunas estava atuante.

O uso de *proxies* diretamente associados à precipitação se mostraram mais eficientes para as interpretações paleoclimáticas. O emprego de δD obtido a partir de biomarcadores terrestre apresentou boa relação com variações do regime hidrológico associada a paleoprecipitação, exibindo variações concordantes na escala milenar e secular com as séries isotópicas de $\delta^{18}O$ registrados em espeleotemas

O uso complementar dos dados isotópicos dos sedimentos lacustres da Lagoa do Boqueirão e de espeleotemas da Caverna do Trapiá indicaram que as variações da pluviosidade na porção norte do NEB estavam associadas a migração norte-sul da ZCIT. Durante o MCA, ela se manteve deslocada mais para norte causando seca no NEB e, durante o LIA estava deslocada para sul, aumentando a precipitação no NEB. Esse posicionamento da ZCIT manteve relação com a região oceânica de maior TSM, no caso, relacionada com a OMA, deslocando-se para o Hemisfério Norte durante eventos positivos da OMA, e vice-versa.

As variações meridionais da ZCIT puderam ser marcadas pela relação antifásica com a Bacia de Cariaco, localizada no Hemisfério Norte. Além disso, os dados do NEB apresentaram relação positiva com os dados do Oeste da África, representando o comportamento da ZCIT na direção leste-oeste.

Em relação às mudanças ambientais da área cárstica do NEB, o preenchimento sedimentar da Caverna do Urubu manteve relação com a dinâmica externa de formação e erosão dos solos de acordo com a predominância do clima vigente.

Durante uma fase mais úmida houve o preenchimento por sedimentos terrígenos, resultantes da erosão do solo sobre as cavernas, enquanto a fase seca é marcada pela

preservação de guano de morcegos. Essa transição foi muito bem marcada nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ dos espeleotemas, mais negativos durante a fase úmida, dada a presença de solos sobre a caverna, e mais positivos durante a fase seca, devido a quase ausência de solos sobre as cavernas.

A preservação do guano também registrou os eventos climáticos do período e as implicações ecológicas sobre a população de morcegos e da vegetação ocasionadas pela seca. O estudo do guano se mostrou válido para as interpretações paleoecológicas e paleoclimáticas e justificam novos investimentos na pesquisa com o guano.

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBOTT, M. A. et al. Holocene paleohydrology and glacial history of the Central Andes using multiproxy lake sediment studies. *Palaeogeography, Palaeoclimatologie, Palaeoecologie*, v.194, p. 123–138, 2003.
- AITKEN, M.J. *An Introduction to Optical Dating*. Oxford: Oxford University Press, 1998. 267 p.
- ALMEIDA, A.C.S. et al. Espículas de esponjas continentais nos sedimentos cenozóicos do Noroeste de Minas Gerais, como indicadores paleoambientais. *Revista Brasileira de Paleontologia*, v.12, n. 2, p. 123-138, 2009.
- ANGELIM, L.A.A.; MEDEIROS, V.C. ; NESI, J.R. *Mapa geológico do Estado do Rio Grande do Norte*. Recife: CPRM/FAPERN, 2006. Programa Geologia do Brasil – PGB. Projeto Geologia e Recursos Minerais do Estado do Rio Grande do Norte. Escala 1:500.000.
- APAÉSTEGUI, J. et al. Hydroclimate variability of the South American Monsoon System during the last 1600 yr inferred from speleothem isotope records of the north-eastern Andes foothills in Peru. *Climate of the Past Discussions*. v. 10, n. 1, p. 533–561, 2014.
- ARRIOLABENGOA, M. et al. Provenance study of endokarst fine sediments through mineralogical and geochemical data (Lezetxiki II cave, northern Iberia). *Quaternary International*. v. 364, pp. 231-243, 2015.
- ARROYO-CABRALES, J. ; POLACO, O.J. Fossils Bats from Mesoamerica. *Arquivos do Museu Nacional*. v. 66, n. 1, p. 155-160. 2008.
- ARZ, H. W. et al. Millennial-scale changes of surface- and deepwater flow in the western tropical Atlantic linked to Northern Hemisphere high-latitude climate during the Holocene. *Geology*, v. 29, p. 239–242, 2001.
- AYLIFFE, L.K. How to sample the carbon isotopes of tropical ecosystems without leaving your armchair. *PNAS*. v. 107, n. 36, p. 15664–15665, 2010.
- BAKER, P. A. et al. The Nature and Origin of Decadal to Millennial Scale Climate Variability in the Southern Tropics of South America: The Holocene Record of Lago Umayo, Peru. In: Vimeux, F.; Sylvestre, F.; Khodrii, M. (eds.). *Past Climate Variability in South America and Surrounding Regions*. Springer Science, 2009a. Chapter 13, p. 301-322. (Developments in Paleoenvironmental Research 14).
- BAKER, P.A. et al. The History of South American Tropical Precipitation for the Past 25,000 Years. *Science*. v. 291, p. 640-643, 2001.
- BATINA, M. C.; REESE, C. A. A Holocene pollen record recovered from a guano deposit: Round Spring Cavern, Missouri, USA. *Boreas*, v. 40, pp. 332–341, 2011.
- BATISTA, T.C.A. Freshwater sponges as indicators of floodplain lake environments and of river rocky bottoms in Central Amazonia. *Amazoniana*. v. XVII, n. 3/4, p. 525-549, 2003.
- BATISTA, T.C.A.; VOLKMER, RIBEIRO, C. Comunidades de esponjas do curso dos rios Paraná (Goiás) e Paraguaia (Mato Grosso), Brasil, com redescritção de *Oncosclera schubarti* (Bonetto & Ezcurra de Drago). *Revista Brasileira de Zoologia*. v. 19, n. 1, p. 123-136, 2002.
- BATTARBEE, R.W. Diatoms analysis. In: Berglund, B.E. (ed.). *Handbook of Holocene Palaeoecology and Palaeohydrology*. New York: John Wiley & Sons, 1986. p. 527-570.

- BATTARBEE, R.W. et al. Diatoms. In: Smol, J.P.; Birks, H.J.B.; Last, W.M. (ed.). *Tracking Environmental Change Using Lake Sediments*. London: Kluwer Academic Publishers, 2001. v. 3, p. 155-203.
- BENTO, D.M. *Diversidade de invertebrados em cavernas calcárias do oeste potiguar: subsídio para a determinação de áreas prioritárias para conservação*. 2011. 160 f. Dissertação de mestrado - Centro de Biociências, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.
- BENTO, D.M. et al. Mapeamento, caracterização ambiental e relevância do patrimônio espeleológico de Felipe Guerra/RN. In: Congresso Brasileiro de Espeleologia, 31º, 2011, Ponta Grossa-PR. *ANAIS...* Ponta Grossa, 2011. p. 485-499.
- BIRD, B.W. et al. Holocene tropical South American hydroclimate revealed from a decadal resolved lake sediments $\delta^{18}\text{O}$ record. *Earth and Planetary Science*. v. 310, p. 192-202, 2011.
- BIRD, M.I. et al. A long record of environmental change from bat guano deposits in Makangit Cave, Palawan, Philippines. *Earth and Environmental Science Transactions of the Royal Society of Edinburgh*. v. 98, p. 59-69, 2007.
- BIRKS, H.J.B. Holocene climate research- progress, paradigms, and problems. In: Battarbee, R.W.; Binney, H.A. *Natural Climate Variability and Global Warming: A Holocene Perspective*. Oxford: Wiley-Blackwell, 2008. Chapter 2, p. 7-57.
- BOND, G. et al. A Pervasive Millennial-Scale Cycle in North Atlantic Holocene and Glacial Climates. *Science*. v. 278, p. 1257-1266, 1997.
- BOND, G. et al. Persistent solar influence on North Atlantic climate during the Holocene. *Science*. v. 294, p. 2130-2136, 2001.
- BOUTTON, T.W. Stable carbon isotope ratio of natural material: II. Atmospheric, terrestrial, marine, and freshwater environments. In: COLEMAN, D.C.; FRAY, D. (Eds.). *Carbon Isotope Techniques*. San Diego: Academic Press Inc. San Diego, 1991. p.173-185.
- BRADLEY, R.S. Holocene perspectives on future climate change. In: Battarbee, R.W.; Binney, H.A. *Natural Climate Variability and Global Warming: A Holocene Perspective*. Oxford: Wiley-Blackwell, 2008. Chapter 10, p. 254-268.
- BRADLEY, R.S. *Paleoclimatology: Reconstructing Climates of the Quaternary*. 2º ed. London: Elsevier, 1999. Vol 68, 614p. (International Geophysics Series).
- BRADLEY, R.S.; HUGHES, M.K. & DIAZ, H.F. Climate in medieval time. *Science*. v. 302, p. 404-405, 2003.
- BRENNER, M. et al. Paleolimnology of the Maya lowlands: Long-term perspectives on interactions among climate, environment, and humans. *Ancient Mesoamerica*. v. 13, p. 141-157, 2002.
- BRENNER, M. et al. Stable Isotope ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$) Signatures of Sedimented Organic Matter as Indicators of Historic Lake Trophic State. *Journal of Paleolimnology*. v. 22, p. 205-221, 1999.
- CASTAÑEDA, I.; SCHOUTEN, S.. A review of molecular organic proxies for examining modern and ancient lacustrine environments. *Quaternary Science Reviews*. v. 30, n. 21-22, p. 2851-2891, 2011.
- CASTAÑEDA, I.S. et al. Wet phases in the Sahara/Sahel region and human migration patterns in North Africa. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. v. 106, p. 20159-20163, 2009.
- CASWELL, H. et al. Photosynthetic pathways and selective herbivory: a hypothesis. *The American Naturalist*. v. 107, n. 956, pp. 465-480, 1973.

- CHAVES, R.R.; CAVALCANTI, I.F.A. Atmospheric circulation features associated with rainfall variability over Southern Northeast Brazil. *Monthly Weather Review*, v. 129, pp. 2614-2626, 2001.
- CHENG, H. et al. Improvements in ^{230}Th dating, ^{230}Th and ^{234}U half-life values, and U–Th isotopic measurements by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 371-372, p. 8291, 2013.
- CHIKARAISHI, Y.; NARAOKA, H.; POULSON, S.R.. Carbon and hydrogen isotopic fractionation during lipid biosynthesis in a higher plant (*Cryptomeria japonica*). *Phytochemistry*. v. 65, p. 323-330, 2004.
- CLAGUE, J. J. et al. Nomenclature and resolution in Holocene glacial chronologies. *Quaternary Science Reviews*. v. 28, p. 2231-2238, 2009
- COSTA, S.V. *Histórico da eutrofização do Lago das Graças (Parque Estadual das Fontes do Ipiranga, SP) durante o Século XX com base no registro de diatomáceas em sedimentos*. 2008. 139 f. Tese de doutorado - Instituto de Botânica da Secretaria de Estado do Meio Ambiente: São Paulo, 2008.
- CRAIG, H. Isotopic variations in meteoric waters. *Science*. v. 133, p. 1702–1703, 1961.
- CRONIN, T.M. *Principles of Paleoclimatology*. New York: Columbia University Press, 1999. 560 p.
- CRUZ, F.W. et al. Orbitally driven east-west antiphasing of South American precipitation. *Nature Geoscience*. v. 2, p. 210-214, 2009.
- CRUZ, F.W. et al. Reconstruction of regional atmosphere circulation features during the late Pleistocene in subtropical Brazil from oxygen isotope composition of speleothems. *Earth and Planetary Sciences Letters*. v. 248, p. 494-506, 2006.
- CRUZ, F.W. et al. Stable isotope study of cave percolation waters in subtropical Brazil: Implications for paleoclimate inferences from speleothems. *Chemical Geology*. v. 220, p. 245-262, 2005.
- CRUZ, J. B. et al. Diagnóstico espeleológico do Rio Grande do Norte. *Revista Brasileira de Espeleologia*. v. 01, p. 01-24, 2010.
- DA SILVA, J.P.A.; CARVALHO, A.R.; MOTTA, J.A.O. Fauna de morcegos (Mammalia, Chiroptera) em cavernas do bioma Cerrado na região de Indiará (Goiás). *Revista Brasileira de Zoociências*. v. 11, n. 3, p. 209-217, 2009.
- DAWSON, T.E.; SIEGWOLF, R.T. Using stable isotopes as indicators, tracers, and recorders of ecological change: some context and background. In: Dawson, T.E.; Siegwolf, R.T.W. *Stable Isotopes as indicators of ecological change*. Elsevier, 2007. Chapter 1, p. 3-18.
- DEMENOCAL, P. et al. Abrupt onset and termination of the African Humid Period: rapid climate responses to gradual insolation forcing. *Quaternary Science Reviews*. v. 19, p. 347–361, 2000.
- DENIRO, M.J.; EPSTEIN, S. Influence of diet on the distribution of carbon isotopes in animals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. v. 42, p. 495-506, 1978.
- DREYBRODT, W. Evolution of the isotopic composition of carbon and oxygen in a calcite precipitating $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCO}_3$ solution and the related isotopic composition of calcite in stalagmites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. v. 72, p. 4712-4724, 2008.
- EBDON, J.S.; KOPP, K.L. Relationships between water use efficiency, carbon isotope discrimination, and turf performance in genotypes of Kentucky bluegrass during drought. *Crop Science*. v. 44, p. 1754-1762, 2004.
- EGLINTON, T.; EGLINTON, G. Molecular proxies for paleoclimatology. *Earth and Planetary Science Letters*. v. 275, n. 1-2, p. 1-16, 2008.

- EHLERINGER, J. R. et al. Carbon isotope ratios of Atacama Desert plants reflect hyperaridity of region in northern Chile. *Revista Chilena de Historia Natural*. v. 71, p. 78-86, 1998.
- EKDAHL, E. J. et al. Holocene multidecadal- to millennial-scale hydrologic variability on the South American Altiplano. *The Holocene*. v. 18, p. 867-876, 2008.
- FAIRCHILD, I.J.; BAKER, A. *Speleothem Science: From process to past environments*. Wiley-Blackwell, 2012. 432 p.
- FARQUHAR, G.D. On the nature of carbon isotope discrimination in C₄ species. *Australian Journal of Plant Physiology*. v. 10, p. 205-226, 1983.
- FARQUHAR, G.D.; EHLERINGER, J.R.; HUBICK, K.T. Carbon Isotope Discrimination and Photosynthesis. *Annual Review of Plant Physiology. Plant Molecular Biology*. v. 40, p. 503-537, 1989.
- FENG, W. et al. Oxygen isotopic fractionation between drip water and speleothem calcite: A 10-year monitoring study, central Texas, USA. *Chemical Geology*. v. 304-305, p. 53-67, 2012.
- FENOLIO, D.B. et al. Coprophagy in a cave-adapted salamander: the importance of bat guano examined through nutritional and stable isotope analyses. *Proceedings of the Royal Society B*. v. 273, p. 439-443, 2006.
- FERNÁNDEZ, E.F.; JUNIOR, O.A.P.; PINHO, A.C. *Dicionário do Petróleo em língua portuguesa: exploração e produção de petróleo e gás uma colaboração Brasil, Portugal e Angola*. Rio de Janeiro: Lexicon, 2009. 656p.
- FERREIRA, R.L.; PROUS, X.; MARTINS, R.P. Structure of bat guano communities in a dry Brazilian cave. *Tropical Zoology*. v. 20, pp. 55-74, 2007.
- FERRIO, J.P.; VOLTAS, J.; ARAUS, J.L. Use of carbon isotope composition in monitoring environmental changes. *Management of Environmental Quality*. v. 14, n. 1, p. 82-98, 2003.
- FICKEN, K.J. et al. An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Organic Geochemistry*. v. 31, p. 745-749, 2000.
- FORBES, M. S. Palaeoenvironmental reconstruction of the Late Pleistocene to Early Holocene Robertson Cave sedimentary deposit, Naracoorte, South Australia. *Australian Journal of Earth Sciences*. v. 54, n. 4, p. 541-559, 2007.
- FRISIA, S.; BORSATO, A.. Karst. In: Alonzo-Zarza, A.M.; Tanner, L.H. (ed). *Carbonates in continental settings: Facies, environments, and processes*. Oxford: Elsevier, 2010. V. 61, Chapter 6, p. 269-318. (Developments in Sedimentology).
- FRITZ, S. C. et al. Hydrologic variation during the last 170,000 years in the southern hemisphere tropics of South America. *Quaternary Research*. v. 61, p. 95- 104, 2004.
- FRITZ, S. C. et al. Spatial and temporal variation in cores from Lake Titicaca, Bolivia/Peru during the last 13,000 years. *Quaternary International*. v. 158, n. 1, p. 23-29, 2006.
- FRITZ, S.C. et al. Quaternary glaciation and hydrologic variation in the South American tropics as reconstructed from the Lake Titicaca drilling project. *Quaternary Research*. v. 68, p. 410-420, 2007.
- FROST, T.M. Freshwater Sponges. In: Smol, J.P.; Birks, H.J.B.; Last, W.M. (eds). *Tracking Environmental Change Using Lakes Sediments*. London: Kluwer Academic Publishers, 2001. Chapter 12, 253-263p. (Terrestrial, Algal and Siliceous Indicators, Vol. 3).
- FROST, T.M.; REISWIG, H.M.; RICCIARDI, A. Porifera. In: Thorp, J.P.; Covich, A.P. (eds). *Ecology and Classification of North American Freshwater Invertebrates*. 2º ed. New York: Academic Press, 2001. p. 97-133.

- FUKUHARA, H.; KAWAKAMI, A.; SHIMOGAITO, T. Characteristics of nutrient dynamics in Lake Sagate, Japan, a shallow sand dune lake. *Hydrobiologia*. v. 506–509, p. 93–99, 2003.
- GAISER, E. et al. *Mastogloia smithii* var. *lacustris* Grun.: A structural engineer of calcareous mats in karstic subtropical wetlands. *Proceedings of the Academy of Natural Sciences of Philadelphia*, v. 160, pp. 99–112, 2010.
- GASSE, F. et al. Biological Remains, Geochemistry and Stable Isotopes for the Reconstruction of Environmental and Hydrological Changes in the Holocene Lakes from North Sahara. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. v. 60, p.1–46, 1987.
- GOMES, D.F. *Elaboração de funções de transferência para a reconstituição de paleopropriedade na Lagoa do Boqueirão- RN com base em diatomáceas*. 2007. 207 f. Tese de doutorado - Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2007.
- GRIFFITHS, H. Evaluation and integration of environmental stress using stable isotopes. In: Baker, N.R. (ed). *Photosynthesis and the environment*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004. Chapter 19, p. 451–468.
- HAUG, G.H. et al. Climate and the Collapse of Maya Civilization. *Science*. v. 299, p. 1731–1735, 2003.
- HAUG, G.H. et al. Southward migration of the intertropical convergence zone through the Holocene. *Science*. v. 293, p. 1304–1308, 2001.
- HAUSMANN, S. et al. Diatom-inferred wind activity at Lac du Sommet, southern Québec, Canada: A multiproxy paleoclimate reconstruction based on diatoms, chironomids and pollen for the past 9500 years. *The Holocene*. v. 21, n. 6, p. 925–938, 2011.
- HAYES, J.M. Factors controlling ^{13}C contents of sedimentary organic compounds: Principles and evidences. *Marine Geology*. v. 113, p.111–125, 1993.
- HILBERT, N.N.; GUEDES, C.C.F.; GIANNINI, P.C.F. Morphologic and sedimentologic patterns of active aeolian dune-fields on the east coast of Maranhão, northeast Brazil. *Earth Surface Processes Landforms*. n. 3786, 11 p., 2015.
- HOBSON, K. A.; CLARK, R. G. Assessing avian diets using stable isotopes II: factors influencing diet-tissue fractionation. *The Condor*. v. 94, p. 189–97, 1992.
- HODELL, D.A.; SCHELSKE, C.L. Production, sedimentation, and isotopic composition of organic matter in Lake Ontario. *Limnology and Oceanography*. v. 43, n. 2, p. 200–214, 1998.
- HOGG et al.. SHCal13 Southern Hemisphere Calibration, 0–50,000 years cal BP. *Radiocarbon*. v. 55, n. 4, p.1889–1903, 2013.
- JACOB, J., et al. Paleohydrological changes during the last deglaciation in Northern Brazil: Quaternary Science Reviews, v. 26, n. 7–8, p. 1004–1015, 2007.
- KANNER, L.C. et al. High-latitude forcing of the South American Monsoon during the Last Glacial. *Science*. v. 335, p. 570–573, 2012.
- KAYANO, M. T.; ANDREOLI, R.V. Clima na região Nordeste do Brasil. In: Cavalcanti, I.F.A. et al. (org.). *Tempo e Clima no Brasil*. São Paulo: Oficina de Textos, 2009. p. 213–233.
- KLEPPE, J.A. et al. Duration and severity of Medieval drought in the Lake Tahoe Basin. *Quaternary Science Reviews*. v. 30, p. 3269–3279, 2011.
- KUECHLER, R.R. et al. NW African hydrology and vegetation during the Last Glacial cycle reflected in plant-wax-specific hydrogen and carbon isotopes. *Quaternary Science Reviews*. v. 82, p. 56–67, 2013.

- LAIRD, K.R.; CUMMING, B.F. Diatom-inferred lake level from near-shore cores in a drainage lake from the Experimental Lakes Area, northwestern Ontario, Canada. *Journal of Paleolimnology*. v. 42, n. 1, p. 65-80, 2009.
- LAIRD, K.R.; CUMMING, B.F. Reconstruction of Holocene lake level from diatoms, chrysophytes and organic matter in a drainage lake from the Experimental Lakes Area (Northwestern Ontario, Canada). *Quaternary Research*. v. 69, p. 292-305, 2008.
- LANGFORD, R.P. Fluvial-aeolian interactions: Part I, modern systems. *Sedimentology*. v. 36, p.1023-1035, 1989.
- LAST, W.M. Mineralogical analysis of lake sediments. In: Smol, J.P.; Birks, H.J.B.; Last, W.M. (ed.). *Tracking Environmental Change Using Lake Sediments*. London: Kluwer Academic Publishers, 2001. Vol. 2, Chapter 6, p.143-187.
- LENG, M.J. et al. Isotopes in Lake Sediments. In: Leng, M.J. (ed). *Isotopes in Palaeoenvironmental Research*. Netherlands: Springer: 2006. Vol. 10, p. 147-184.
- LENG, M.J. Stable-Isotopes in Lakes and Lake Sediment Archives. In: Mackay, A. et al. *Global Change in the Holocene*. London: Hodder Education, 2005. 528 p.
- LIMA DA COSTA, R. *Paleohidrologia da Lagoa Boqueirão, RN, durante o Holoceno Médio e Superior*. 2010. 142f. Tese de doutorado - Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2010.
- LIU, Z. et al. Simulating the transient evolution and abrupt change of Northern Africa atmosphere–ocean–terrestrial ecosystem in the Holocene. *Quaternary Science Reviews*. v. 26, p. 1818–1837, 2007.
- LOWE, R.L. *Environmental Requirements and Pollution Tolerance of Freshwater Diatoms*. Cincinnati: US Environmental Protection Agency, 1974. 334 p.
- LUCKMAN, B.H. The Little Ice Age in the Canadian Rockies. *Geomorphology*. v. 32, p. 357-384, 2000.
- MACHADO, V.S.; VOLKMER, RIBEIRO, C.; IANNUZZI, R. Inventory of the Sponge Fauna of the cemitério Paleolake, Catalão, Goiás, Brazil. *Annals of the Brazilian Academy of Sciences*. v. 84, n. 1, p. 17-34, 2012.
- MAHER, L.J.. 2006. Environmental information from guano palynology of insectivorous bats of the central part of the United States of America. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. v. 237, pp. 19–31.
- MANN, M.E. et al. Global Signatures and Dynamical Origins of the Little Ice Age and Medieval Climate Anomaly. *SCIENCE*, v. 326, p. 1256-1260, 2009.
- MANN, M.E. Little Ice Age. In: Maccracken, M.C.; Perry, J.S. (eds). *Encyclopedia of Global Environmental Change*. The Earth system: physical and chemical dimensions of global environmental change. Chichester: John Wiley & Sons, 2002b. Vol 1, p. 504-509.
- MANN, M.E. Medieval Climatic Optimum. In: Maccracken, M.C.; Perry, J.S. (eds). *Encyclopedia of Global Environmental Change*. The Earth system: physical and chemical dimensions of global environmental change. Chichester: John Wiley & Sons, 2002a. Vol 1, p. 514-516.
- MARENGO, J.A. et al. Recent developments on the South American monsoon system. *International Journal of Climatology*. v.32, p. 1-21, 2012.
- MARENGO, J.A.; SILVA-DIAS, P.L. Mudanças Climáticas Globais e seus impactos nos recursos hídricos. In: Rebouças, A.C.; Braga, B.; Tundisi, J.G. *Águas Doces no Brasil: Capital Ecológico, Uso e Conservação*. 3ª ed. São Paulo: EDUSP, 1999. Cap. 3, p. 63-109.
- MARSHALL, J.D.; BROOKS, J.R.; LAJTHA, K. Sources of variation in the stable isotopic composition of plants. In: Michener, R.H.; Lajtha, K (Eds.). *Stable isotopes in*

- ecology and environmental science*. 2^o ed. Oxford: Blackwell, 2007. p. 22-60. (Ecological Methods and Concepts).
- MARTIN, L.; FLEXOR, J-M.; SUGUIO, K. Vibrotestemunhador leve: construção, utilização e potencialidades. *Revista do Instituto Geológico*. v. 16, n. 1-2, p. 59-66, 1995.
- MASCARENHAS, J.C. et al. *Projeto cadastro de fontes de abastecimento por água subterrânea: diagnóstico do município de Touros, estado do Rio Grande do Norte*. Recife: CPRM/PRODEEM, Serviço Geológico do Brasil, 2005. 11 p.
- MATTOS, E.A.; REINERT, F.; MORAES, J.A.P.V. Comparison of Carbon Isotope Discrimination and CO₂ and H₂O Gas Exchange Between the Dry and the Wet Season in Leaves of Several Cerrado Woody Species. *Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal*. v. 9, n. 2, p. 77-82, 1997.
- MEYERS, P.A. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Organic Geochemistry*. v. 34, p. 261–289, 2003.
- MEYERS, P.A. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology*. v. 114, p. 289-302, 1994.
- MEYERS, P.A.; ISHITAWARI, R. The early diagenesis of organic matter in lacustrine sediments. In: Engel, M.H.; Macko, S.A. (ed). *Organic geochemistry: principles and applications*. New York and London: Plenum Press, 1993. Chapter 8, p. 185-210. (Topics in geobiology).
- MEYERS, P.A.; LALLIER-VERGÈS, E. Lacustrine sedimentary organic matter records of late quaternary paleoclimates. *Journal of Paleolimnology*. v. 21, p. 345-372, 1999.
- MEYERS, P.A.; TERANES, J.L. Sediment Organic Matter. In: Last, W.M.; Smol, J.P. *Tracking Environmental Change Using Lakes Sediments*. London: Kluwer Academic Publishers, 2001. Vol. 2: Physical and Geochemical Methods, Chapter 9, p. 239-269.
- MIZUTANI, H.; MCFARLANE, D.A.; KABAYA, Y. Nitrogen and carbon isotope studies of a bat guano core from Eagle Creek Cave, Arizona, USA. *Mass Spectrometry*. v. 40, n. 1, p. 57-65, 1992.
- MIZUTANI, H.; WADA, E. Nitrogen and carbon Isotope ratios in seabird rookeries and their ecological Implications. *Ecology*. v. 69, p. 340–349, 1988.
- MONTADE, V. et al. Stability of a Neotropical microrefugium during climatic instability. *Journal of Biogeography*. v. 41, pp. 1215–1226, 2014.
- MORO, R.S.; FÜRSTENBERGER, C.B. *Catálogo dos principais parâmetros ecológicos de diatomáceas não-marinhas*. Ponta Grossa: Editora UEPG, 1997. 282 p.
- MOSBLECH, N.A.S. et al. North Atlantic forcing of Amazonian precipitation during the last ice age. *Nature Geoscience*. v. 5 p. 817-820, 2012.
- MUNSELL SOIL COLLOR CHARTS. Revised edition. Macbeth. 1992.
- NELSON, D..M. et al. Influenced of terrestrial vegetation on leaf wax δD of Holocene lake sediments. *Organic geochemistry*. v. 56, p. 106-110, 2013.
- NETO, O.C.P. et al. Bacia Potiguar. *Boletim de Geociências da Petrobras*. Cartas Estratigráficas. v. 15, n. 2, p. 357-369, 2007.
- NOBEL, P.S. *Physicochemical and Environmental Plant Physiology*. 4^aed. Oxford: Elsevier, 2009. 582 p.
- NOVELLO, V.F. et al. Multidecadal climate variability in Brazil's Nordeste during the last 3000 years based on speleothem isotope record. *Geophysical Research Letters*. v. 39, n. L23706, 2012.
- O'LEARY, M.H. Carbon isotopes in photosynthesis. *Biosciences*. v. 38, p. 328-336, 1988.

- O'LEARY, M.H.; OSMOND, C.B. Diffusional Contribution to Carbon Isotope Fractionation during Dark CO₂ Fixation in CAM Plants. *Plant Physiology*. v. 66, p. 931-934, 1980.
- OLIVEIRA, A.K.M. et al. Diversity, similarity and trophic guild of chiropteroфаuna in three southern Pantanal sub-regions, State of Mato Grosso do Sul, Brazil. *Acta Scientiarum Biological Sciences*. v. 34, n. 1, p. 33-39, 2012.
- OLIVEIRA, P.E.; BARRETO, A.C.F.; SUGUIO, K. Late Pleistocene-Holocene climatic and vegetational history of the Brazilian caatinga: the fossil dunes of the middle São Francisco River. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. v. 152, p. 319-337, 1999.
- PAROLIN, M.; VOLKMER-RIBEIRO, C.; STEVAUX, J.C. Sponge spicules in peaty sediments as paleoenvironmental indicators of the Holocene in the Upper Paraná River, Brazil. *Revista Brasileira de Paleontologia*. v. 10, n. 1, p. 17-26, 2007.
- PASSOS, F.C. et al. Frugivoria em morcegos (Mammalia, Chiroptera) no Parque Estadual Intervales, sudeste do Brasil. *Revista Brasileira de Zoologia*. v. 20, n. 3, p. 511-517, 2003.
- PESSENDA, L. et al. Late Pleistocene and Holocene vegetation changes in northeastern Brazil determined from carbon isotopes and charcoal records in soils. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. v. 297, n. 3-4, 597608, 2010.
- PESSENDA, L.C.R. et al. Late Pleistocene and Holocene vegetation changes in northeastern Brazil determined from carbon isotopes and charcoal records in soils. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. v. 297, p. 597-608, 2010.
- PESSENDA, L.C.R. et al. Natural radiocarbon measurements in Brazilian soils developed on basic rocks. *Radiocarbon*. v. 38, n. 2, p. 203-208, 1996.
- PRADO, L.F. et al. Mid-Holocene climate reconstruction for eastern South America. *Climate of the Past Discussions*. v. 8, p. 5925-5961, 2012.
- PROGRAMA REFLORA. *Lista de espécies da Flora do Brasil*. Plantas do Brasil: Resgate Histórico e Herbário Virtual para o Conhecimento e Conservação da Flora Brasileira. Disponível em: <<http://floradobrasil.jbrj.gov.br>>. Acesso em: 06 mai. 2013. 2013.
- RAVEN, J.A.; WAITE, A.M. The evolution of silicification in diatoms: inescapable sinking and sinking as escape? *New Phytology*. v. 162, p. 45-61, 2004.
- RAVEN, P.H.; EVERT, R.F.; EICHHORN, S.E. *Biologia Vegetal*. 6ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2001. 906 p.
- REUTER, J. et al. A new perspective on the hydroclimate variability in Northern South America during the Little Ice Age. *Geophysical Research Letters*. v. 36, n. L21706, 2009.
- RODBELL, D.T.; SMITH, J.A.; MARK, B.G. Glaciation in the Andes during the Lateglacial and Holocene. *Quaternary Science Reviews*. v. 28, p. 2165-2212, 2009.
- ROUND, F.E.; CRAWFORD, R.M.; MANN, D.G. *The Diatoms: Biology & Morphology of the Genera*. Cambridge: Cambridge University Press, 1990. 747 p.
- RUDDIMAN, W.F. *Earth's climate: past and future*. 2º ed. Nova Iorque: W.H. Freeman, 2008. 465 p.
- RUPPERT, E.E.; FOX, R.S.; BARNES, R.D. *Zoologia dos Invertebrados: Uma abordagem funcional-evolutiva*. 7ª ed. São Paulo: Editora Rocca, 2005. 1169 p.
- SAADI, A. Neotectônica da Plataforma Brasileira: esboço e interpretações preliminares. *Geonomos*. v. 1, n. 1, p.1-15, 1993.
- SACHSE, D. et al. Molecular Paleohydrology: Interpreting the Hydrogen-Isotopic Composition of Lipid Biomarkers from Photosynthesizing Organisms. *Earth and Planetary Sciences*. v. 40, n. 1, p. 221-249, 2012.

- SANTOS, J.H.S.; DOS SANTOS, N.F.B. The Lençóis Maranhenses: A Paradise of Dunes and Ponds. In: Vieira, B.C.; Salgado, A.A.R.; Santos, L.J.C. (Ed.). *Landscapes and Landforms of Brazil*. Springer, 2015. Chapter. 8, p. 79-90. (World geomorphological landscapes).
- SASOWSKY, I.D. Clastic sediments in caves. Imperfect recorders of processes in Karst. In: Kranjc, A., Gabrovsek, F., Culver, D.C., Sasowsky, I.D. (Eds.). *Time in Karst*. Karst Waters Institute Special Publication. v. 12, pp.143–149, 2007.
- SCHEFUß, E. et al. Forcing of wet phases in southeast Africa over the past 17,000 years. *NATURE*. v. 480, p. 509-512, 2011.
- SCHEFUß, E. et al. North-West African Hydrologic Changes in the Holocene: A Combined Isotopic Data and Model Approach. In: Schulz, M.; Paul, A. (eds.). *Integrated Analysis of Interglacial Climate Dynamics*. (INTERDYNAMIC) Springer, 2015. p. 109-114. (Briefs in Earth System Sciences).
- SCHNEIDER, H. et al. Fatty acids of geochemical significance in microscopic algae. *Phytochemistry*. v. 9, p. 613 -617, 1970.
- SCHNEIDER, T.; BISCHOFF, T.; HAUG, G. Migrations and dynamics of the intertropical convergence zone. *Nature*. v. 513, n. 7516, p. 45–53, 2014.
- SECKBACH, J.; OREN, A. Oxygenic Photosynthetic Microorganisms in Extreme Environments: Possibilities and Limitations. In: Seckbach, J. (ed). *Algae and Cyanobacteria in Extreme Environments: Cellular Origin, Life in Extreme Habitats and Astrobiology*. Netherlands: Springer, 2007. Vol. 11, p. 5-25.
- SERHID - Secretaria de Estado dos Recursos Hídricos do Rio Grande do Norte. (org.). *Relatório Síntese*. Natal: Hidroservice Engenharia Ltda, 1998. (*Plano Estadual de Recursos Hídricos*). Disponível em <http://www.semarh.rn.gov.br/ftp/Plano_Estadual_RN_Relatorio_Sintese.pdf>. Acesso em 14 out. 2010. Relatório HE-1358-R03-0397.
- SESSIONS, A.L. et al. Fractionation of hydrogen isotopes in lipid biosynthesis. *Organic Geochemistry*. v. 30, p. 1193-1200, 1999.
- SHANAHAN et al. Atlantic forcing of persistent drought in West Africa. *SCIENCE*, v. 324, pp. 377-380, 2009.
- SHARAFI, M.R.; RUNDEL, P.W. The effect of vapour pressure deficit on carbon isotope discrimination in the desert shrub *Larrea tridentate* (Cresosote Bush). *Journal of Experimental Botany*. v. 44, p. 481-487, 1993.
- SHARP, Z. *Stable Isotopes Geochemistry*. New Jersey: Prentice Hall, 2007. 344 p.
- SICRE, M-A. et al. Decadal variability of sea surface temperatures off North Iceland over the last 2000 years. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 268, p. 137–142, 2008.
- SIFEDDINE, A. et al. A 21.000 cal years paleoclimatic record from Caçó Lake, northern Brazil: evidence from sedimentary and pollen analyses. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. v. 189, p. 25-34, 2003.
- SIFEDDINE, A. et al. Middle and Late Holocene Climate Changes in Northeastern Brazil Inferred from Sedimentary Organic Matter Indicators of Water Level Variations in Lagoa do Boqueirão, Rio Grande do Norte State. In: GSA Annual Meeting & Exposition, 2005. *Geological Society of America Abstracts with Programs*. 2005. v. 37, n. 7, p. 468.
- SMOL, J.P. *Pollution of Lakes and Rivers: A Paleoenvironmental Perspective*. 2^{ed}. Oxford: Wiley-Blackwell Publishing, 2008. 383 p.
- SMOL, J.P. The Power of the past: using sediments to track the effects of multiple stressors on lake ecosystems. *Freshwater Biology*. v. 55, n. 1, p. 43-59, 2010.

- SOUTO, D.D. et al. Marine sediments from southeastern Brazilian continental shelf: A 1200 year record of upwelling productivity. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. v. 299, p. 49-55, 2011.
- STERRENBURG, F.A.S. Diatoms: Living in a Constructal Environment. In: Seckbach, J. (ed). *Algae and Cyanobacteria in Extreme Environments*. Cellular Origin, Life in Extreme Habitats and Astrobiology. Netherlands: Springer, 2007. Vol. 11, p. 143-172.
- STEVENSON, R.J. Benthic Algal Community Dynamics in a Stream during and after a Spate. *Journal of the North American Benthological Society*. v. 9, n. 3, p. 277-288, 1990.
- STEWART, W.W.; ROTHWELL, G.W. *Paleobotany and the Evolution of Plants*. 2° ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1993. 521 p.
- STINE, S. Extreme and persistent drought in California and Patagonia during medieval time. *Nature*. v. 369, p. 546-549, 1994.
- STOERMER, E.F.; SMOL, J.P. *The Diatoms: Applications for the Environmental and Earth Sciences*. Cambridge: Cambridge University Press, 1999. 469 p.
- TADDEI, V.A.; UIEDA, W. Distribution and morphometrics of *Natalus stramineus* from South America (Chiroptera, Natalidae). *Iheringia. Série Zoológica*. v. 91, p. 123-132, 2001.
- TALBOT, M.R. Nitrogen Isotopes in Palaeolimnology. In: Last, W.M.; Smol, J.P. *Tracking Environmental Change Using Lakes Sediments*. London: Kluwer Academic Publishers, 2001. Vol. 2: Physical and Geochemical Methods, Chapter 15, p. 401-439.
- TALBOT, M.R.; JOHANNESSEN, T. A high resolution palaeoclimatic record for the last 27,500 years in tropical West Africa from the carbon and nitrogen isotopic composition of lacustrine organic matter. *Earth and Planetary Science Letters*. v. 110, p. 23-37, 1992.
- TAPIA, P.M. et al. A Late Quaternary diatom record of tropical climatic history from Lake Titicaca (Peru and Bolivia). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. v. 194, p. 139-164, 2003.
- TAVARES, V.C.; GREGORIM, R. A diversidade de morcegos no Brasil: Lista atualizada com comentários sobre distribuição e taxonomia. In: Pacheco, S. M.; Marques, R. V.; Esbérard, C.E. (Org.). *Morcegos do Brasil: Biologia, Ecologia e Conservação*. Porto Alegre: Armazém Digital, 2008. p. 25-60.
- TERANES, J.L.; BERNASCONI, S.M. The Record of Nitrate Utilization and Productivity Limitation Provided by $\delta^{15}\text{N}$ Values in Lake Organic Matter-A Study of Sediment Trap and Core Sediments from Baldeggersee. *Limnology and Oceanography*. v. 45, n. 4, p. 801-813, 2000.
- TIERNEY, J.E. et al. Model, proxy and isotopic perspectives on the East African Humid Period. *Earth and Planetary Science Letters*. v. 307, p. 103-112, 2011.
- TIMMONS, E.A. et al. Elucidating Aeolian dune history from lacustrine sand records in the Lake Michigan Coastal Zone, USA. *The Holocene*. v. 17, n. 6, p. 789-801, 2007.
- TORGAN, L.C. & BIANCAMANO, M.I. 1991. Catálogo das Diatomáceas (Bacillariophyceae) referidas para o estado do Rio Grande do Sul, Brasil, no período de 1973 a 1990. *Caderno de Pesquisa Série Botânica*. v. 3, 201 p.
- VAN BREUKELN, M.R. et al. Fossil dripwater in stalagmites reveals Holocene temperature and rainfall variation in Amazonia. *Earth and Planetary Science Letters*. v. 275, n. 1-2, p. 54-60, 2008.
- VAN-DEN-HOEK, C., MANN, D.G. & JAHNS, H.M. *Algae: an introduction to phycology*. Cambridge: University of Cambridge Press, 1995. 627 p.

- VELLINGA, M. & WOOD, R. A. Global climatic impacts of a collapse of the Atlantic thermohaline circulation. *Climate Change*. v. 54, p. 251–267, 2002.
- VERA, C. et al. Toward a unified view of the American Monsoon Systems. *Journal of Climate*. V. 19, p. 4977-5000, 2006.
- VIANA, J. et al. A late Holocene paleoclimate reconstruction from Boqueirão Lake sediments, northeastern Brazil. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. v. 415, n. 117126, 2014.
- VIANA, J.C.C. *Mudanças e variabilidades climáticas nos últimos dois mil anos no nordeste brasileiro: Lagoa do Boqueirão-RN*. 2012. 231 f. Tese de doutorado - Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2012.
- VITAL, H. The Mesotidal Barriers of Rio Grande do Norte. In: Dillenburg, S.R.; Hesp, P.A. (eds). *Geology and Geomorphology of Holocene Coastal Barriers of Brazil*. Springer, 2009. Vol. 107, Chapter 9, p. 289-324. (Lectures Notes in Earth Sciences).
- VOLKMER-RIBEIRO, C.; BATISTA, T.C.A. Levantamento de cauxi (Porifera, Demospongiae), provável agente etiológico de doença ocular em humanos, Araguaia, rio Araguaia, Estado do Tocantins, Brasil. *Revista Brasileira de Zoologia*. v. 24, n. 1, p. 133-143, 2007.
- VOLKMER-RIBEIRO, C.; MACHADO, V.S. Freshwater sponges (Porifera, Demospongiae) indicators of some coastal habitats in South America: redescrptions and key to identification. *Iheringia. Série Zoológica*. v. 92, n. 2, p. 157-167, 2007.
- VOLKMER-RIBEIRO, C.; ROSA-BARBOSA, R.; MACHADO, V.S. *Corvomeyenia epilithosa* sp. Nov. (Porifera, Metaniidae) no Parque Nacional da Serra Geral, Rio Grande do Sul. *Revista Brasileira de Zoologia*. v. 22, n. 4, p. 844-852, 2005.
- VOLKMER-RIBEIRO, C.; TAVARES, M.C.M.; DE OLIVEIRA, K.F. *Acanthotylotra alvarengai* (Porifera, Demospongiae) new genus and species of sponge from Tocantins River, Pará State, Brazil. *Iheringia. Série Zoológica*, v. 99, n. 4, p. 345-348, 2009.
- VOTHKNECHT, U.C.; SOLL, J. Protein Import into Chloroplasts: Who, When and How? In: Wise, R.R.; Hooper, J.K. *The Structure and Function of Plastids*. Netherlands: Springer, 2006. Chapter 3, p. 53-74.
- WALKER M. et al. Formal definition and dating of the GSSP (Global Stratotype Section and Point) for the base of the Holocene using the Greenland NGRIP ice core, and selected auxiliary records. *Journal of Quaternary Science*. v. 24, n. 1, p. 3-17, 2009.
- WALKER M. et al. The Global Stratotype Section and Point (GSSP) for the base of the Holocene Series/Epoch (Quaternary System/Period) in the NGRIP ice core. *Episodes*. v. 31, n. 2, p. 264-267, 2008.
- WANG, Y.L. et al. A high-resolution absolute-dated late Pleistocene monsoon record from Hulu Cave, China. *Science*. v. 294, p. 2345-2348, 2001.
- WANG, Y.L. et al. Interhemispheric antiphasing of rainfall during the last glacial period. *Quaternary Science Reviews*. v. 25, p. 3391-3403, 2006.
- WANG, Y.L. et al. Wet periods in northeastern Brazil over the past 210 kyr linked to distant climate anomalies. *Nature*. v. 432, p. 740-743, 2004.
- WANNER, H. et al. Holocene climate variability and change; a data-based review. *Journal of the Geological Society*. v. 172, p. 254-263, 2015.
- WENTWORTH, C.K. A Scale of Grade and Class Terms for Clastic Sediments. *The Journal of Geology*. v. 30, n. 5, p. 377-392, 1922.
- WINTLE, A. G. Luminescence dating: laboratory procedures and protocols. *Radiation Measurements*. v. 27, n. 5, p. 769-817, 1997.
- WOLIN, J.A.; STONE, J.R. Diatoms as indicators of water-level change in freshwater lakes. In: Smol, J.P.; Stoermer, E.F. (eds). *The Diatoms: Applications for the*

- Environmental and Earth Sciences. 2° Ed. Cambridge University Press, 2010. Chapter 9, p. 174-185.
- WONG, C.I.; BREECKER, D.O. Advancements in the use of speleothems as climate archives. *Quaternary Science Reviews*, v. 127, n. 1, p. 1-18. 2015
- WRIGHT, G.C.; RAO, R.C.; FARQUHAR, G.D. Water-use efficiency and carbon isotope discrimination in peanut under water deficit conditions. *Crop Science*. v. 34, p. 92-97, 1994.
- WURSTER, C. M. et al. Stable isotopes of subfossil bat guano as a long-term environmental archive: insights from a Grand Canyon cave deposit. *Journal of Cave and Karst Studies*. v. 72, n. 2, p. 111-121, 2010.
- WURSTER, C.M. et al. Stable carbon and hydrogen isotopes from bat guano in the Grand Canyon, USA, reveal Younger Dryas and 8.2 ka events. *Geology*. v. 36, p. 683-686, 2008.
- YORK, H.A.; BILLINGS, S.A. Stable-isotope analysis of diets of short-tailed fruit bats (Chiroptera: Phyllostomidae: *Carollia*). *Journal of Mammalogy*. v. 90, n. 6, p. 1469-1477, 2009.
- ZALASIEWICZ, J. et al. Are we now living in the Anthropocene? *GSA Today*. v. 18, n. 2, p. 4-8, 2008.
- ZALASIEWICZ, J. et al. The Anthropocene: a new epoch of geological time? *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. v. 369, p. 835-841, 2011.
- ZHOU, Y. et al. Temperature effect on leaf water deuterium enrichment and isotopic fractionation during leaf lipid biosynthesis: Results from controlled growth of C3 and C4 land plants. *Phytochemistry*. v. 72, p. 207-213, 2011.
- ZOCATELLI, R. et al. Late Holocene paleoenvironmental changes in Northeast Brazil recorded by organic matter in lacustrine sediments of Lake Boqueirão. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. v. 363-364, p. 127-134, 2012.
- ZOCATELLI, R.O. et al. Biomarker Evidence for Recent Turf Cultivation in Northeast Brazil (Lagoa do Boqueirão, RN State). *Organic Geochemistry*. v. 41, p. 427-430, 2010.
- ZOCATELLI, R.O. *Reconstrução paleoambiental holocênica através de registros de marcadores orgânicos na região Amazônica e Nordeste do Brasil*. 2009. 238 f. Tese de doutorado - Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2009.

11. ANEXOS

ANEXO 1

Protocolos de extração de lipídeos:

1.1. Protocolo de extração de biomarcadores das amostras de sedimentos lacustres

1.2. Protocolo de extração de biomarcadores das amostras de guano

1.1. Protocolo de extração de biomarcadores das amostras de sedimentos lacustres

Freeze-drying samples

Use around 2g of dry sample

Extraction:

1. Add internal standards
2. Add 5ml of DCM/MeOH (3:1) into the vial (vial 1) with dry sediment
3. Vortex
4. Sonicate for 10 min.
5. Centrifuge 2 min at 3000 rpm
6. Pipette supernatant and transfer it into a second vial (vial 2)
7. Repeat twice
8. Dry solvent with N₂ at 35°C

Saponification:

9. Add 4 ml of 4M KOH/MeOH with 10% H₂O (160ml MeOH, 40ml H₂O and 49g of KOH) into the vial with the extract
10. Put in the oven for 2h at 80°C
11. Confirm the pH of the solution (must be high)

Separate neutral fraction from TLE (Total lipid extract)

12. Add 3ml of hexane
13. Vortex
14. Centrifuge 2 min at 3000 rpm
15. Pipette supernatant (organic phase) and transfer it to a new vial (vial 3)
16. Repeat twice
17. Dry solvent with N₂ at 35°C (vial 3)

Separate acidic fraction from TLE

18. After remove the neutral fraction, acidify the solution in the vial 2, dropping 4ml of HCL solution (6M).
19. Confirm the pH of the solution (must be low).
20. Add 2ml hexane/Ethyl Acetate (9:1 v/v)
21. Vortex
22. Centrifuge 2min at 3000 rpm
23. Pipette supernatant (organic phase) and transfer it into a new vial (vial 4)
24. Dry solvent with N₂ at 35°C

Separation of neutral fraction into 4 fractions (with a silica column)

25. Add 1ml of hexane into the dried neutral fraction (vial 3)
26. Vortex
27. Prepare a silica column. Fill a short pipette with silica in hexane till 4 cm length.
28. Load the neutral fraction in approximately 0,5 ml of the mixture (hexane + neutral phase in the item 25)
29. Separate neutral fraction with 4 kinds of eluents:
 1. Fraction 1 (F1): 4 ml of hexane for hydrocarbon (vial 5)

2. Fraction 2 (F2): Consist in two fractions put in the same vial (vial 6) for ketone, aldehyde and ester
 F2A: 2 ml of hexane/Ethyl Acetate (95:5)
 F2B: 2 ml of hexane/Ethyl acetate (90:10)
3. Fraction 3 (F3): 5ml of hexane/Ethyl acetate (80:20) for alcohol and sterol (vial7)
4. Fraction 4 (F4): 5 ml of DCM/MeOH (1:1) for more polar compounds (vial 8)

Methylation of Acidic Fraction

30. Dry the acidic fraction under N₂
31. Add 100 µl of toluene + 1 ml of BF₃ in the vial 4
32. Vortex
33. Inject Argon to remove O₂
34. Put in the oven 1 hour at 80°C
35. After cooling, add 2 ml of saturated solution of NaCl (400g/L)
36. Add 2 ml ether/hexane (1:1)
37. Vortex
38. Centrifuge 2 min at 3000 rpm
39. Pipette the organic phase and transfer it to a new vial (vial 9)
40. Repeat twice
41. Put 2 ml of MilliQ water into vial 9
42. Vortex
43. Centrifuge 2 min at 3000 rpm
44. Remove the lower layer (aqueous phase) and discard
45. Repeat twice
46. Add in the organic extract (vial 9) anhydrous MgSO₄
47. Vortex
48. Put one night in the fridge
49. Transfer the extract to a new vial (vial 10)
50. Rinse the MgSO₄ using ether/hexane (1:1)
51. Vortex
52. Centrifuge 2 min at 3000 rpm
53. Repeat twice
54. Dry solvent with N₂ at 35°C

Clean-up of acid fraction

1. Prepare a silica column. Put a small portion of clear cotton in the bottom of the short pipette, fill it with silica in hexane till 4 cm length.
2. Rinse the column with 4ml of DCM:hexane (2:1)
3. Load the acid fraction in approximately 0,5 ml of DCM:hexane (2:1)
4. Add the acid fraction into the column
5. Rinse the column with 5ml of DCM:hexane (2:1)

1.2. Protocolo de extração de biomarcadores das amostras de guano

Freeze-drying samples

Use around 6g of dry sample

Total lipid extraction:

1. Add internal standards
2. Add DCM/MeOH (3:1) into the vial (vial 1) with dry sediment
3. Vortex
4. Sonicate for 15 min.
5. Centrifuge 10 min at 3000 rpm
6. Pipette supernatant and transfer it into a second vial (vial 2)
7. Repeat twice – sonicate for 10 min
8. Dry solvent with N₂ at 35°C

Saponification:

9. Add 4 ml of 4M KOH/MeOH with 10% H₂O (160ml MeOH, 40ml H₂O and 24.5g of KOH) into the vial with the extract
10. Confirm the pH of the solution before (must be high), put in the oven for 2h at 80°C
11. Confirm the pH of the solution after saponification (must be high)

Separate neutral fraction from TLE (Total lipid extract)

12. Add 6 ml of hexane
13. Vortex
14. Centrifuge 2 min at 3000 rpm
15. Pipette supernatant (organic phase) and transfer it to a new vial (vial 3)
16. Repeat twice
17. Dry solvent with N₂ at 35°C (vial 3)

Separate acidic fraction from TLE

18. After remove the neutral fraction, acidify the solution in the vial 2, dropping 3ml of HCl solution (6M).
19. Confirm the pH of the solution (must be low).
20. Add 2ml Hexane/Ethyl Acetate (9:1 v/v)
21. Vortex
22. Centrifuge 2min at 3000 rpm
23. Pipette supernatant (organic phase) and transfer it into a new vial (vial 4)
24. Dry solvent with N₂ at 35°C

Separation of neutral fraction into 4 fractions (with a silica column)

25. Add 1ml of hexane into the dried neutral fraction (vial 3)
26. Vortex
27. Sonicate for 2 min
28. Prepare a silica column. Put a small portion of clear cotton in the bottom of the short pipette, fill it with silica in hexane till 4 cm length.

29. Load the neutral fraction in approximately 0,5 ml of the mixture (hexane + neutral phase in the item 25)
30. Separate neutral fraction with 4 kinds of eluents:
 5. Fraction 1 (F1): 4 ml of hexane for hydrocarbon (vial 5)
 6. Fraction 2 (F2): Consist in two fractions put in the same vial (vial 6) for ketone, aldehyde and ester
 - F2A: 2 ml of hexane/Ethyl Acetate (95:5)
 - F2B: 2 ml of hexane/Ethyl acetate (90:10)
 7. Fraction 3 (F3): 4ml of hexane/Ethyl acetate (70:30) for alcohol and sterol (vial7)
 8. Fraction 4 (F4): 5 ml of DCM/MeOH (1:1) for more polar compounds (vial 8)

Methylation of acid fraction (fatty acids)

31. Dry the acidic fraction under N_2
32. Add 150 μ l of toluene + 1,5 ml of BF_3 in the vial 4
33. Vortex
34. Inject Argon to remove O_2
35. Put in the oven 1h 30min at 80°C
36. After cooling, add 2 ml of saturated solution of NaCl (400g/l)
37. Add 2 ml ether/hexane (1:1)
38. Vortex
39. Centrifuge 2 min at 3000 rpm
40. Pipette the organic phase and transfer it to a new vial (vial 9)
41. Repeat twice
42. Put 2 ml of MilliQ water into vial 9
43. Vortex
44. Centrifuge 2 min at 3000 rpm
45. Remove the lower layer (aqueous phase) and discard
46. Repeat twice
47. Add in the organic extract (vial 9) anhydrous $MgSO_4$
48. Vortex
49. Put one night in the fridge
50. Transfer the extract to a new vial (vial 10)
51. Rinse the $MgSO_4$ using ether/hexane (1:1)
52. Vortex
53. Centrifuge 2 min at 3000 rpm
54. Repeat twice
55. Dry solvent with N_2 at 35°C

Clean-up of acid fraction

56. Prepare a silica column. Put a small portion of clear cotton in the bottom of the short pipette, fill it with silica in hexane till 4 cm length.
57. Rinse the column with 4ml of DCM:hexane (2:1)
58. Load the acid fraction in approximately 0,5 ml of DCM:hexane (2:1)
59. Add the acid fraction into the column

60. Rinse the column with 5ml of DCM:hexane (2:1)

61. Dry solvent with N_2 at 35°C

AgNO₃-Si column for alkanes

62. Rinse Chromabond NAN AgNO₃-Si column with 8 ml of hexane

63. Load alkane fraction in 1 ml of hexane and add into the column

64. Rinse the column with 3 ml of hexane

65. Dry solvent with N_2 at 35°C

ANEXO 2

Manuscrito preliminar

A fluvio-eolian interplay approach in the analysis of coastal evolution and the formation of the Boqueirão Lake in NE Brazil in the Late Quaternary

A fluvio-eolian interplay approach in the analysis of coastal evolution and the formation of the Boqueirão Lake in NE Brazil in the Late Quaternary

Zular, A.¹; Utida, G.¹; Cruz, F.W.¹; Sawakuchi, A.¹; Wang, H..²; Bícigo, M.³; Giannini, P.C.F.¹; Selma Isabel Rodrigues⁴; Sifeddine, A.⁵; Zocatelli, R.O.⁶

¹ Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Rua do Lago 562, São Paulo, 05508-080, Brazil. ² Illinois State Geological Survey, Prairie Research Institute, Champaign, IL, USA. ³ Laboratório de Química Orgânica Marinha, Instituto Oceanográfico, Departamento de Oceanografia Física, Universidade de São Paulo. ⁴ Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo. ⁵ LMI “PALEOTRACES” (URD/UFF/Uantof-Chili), Departamento de Geoquímica - Universidade Federal Fluminense, Niterói-RJ, Brazil, LOCEAN (CNRS, IRD, MNHN, UPMC), Bondy, France. ⁶ Université d’Orléans, CNRS/INSU, BRGM, Orléans, France.

Corresponding authors: andrezular@gmail.com; giselleutida@hotmail.com

ABSTRACT

Although several studies contemplate the past interplay of fluvial and eolian systems, the effects of fluvio-eolian interactions in coastal humid climates have not been reported. In this study, we analyze the Late Quaternary coastal evolution of the northeasternmost tip of the Rio Grande do Norte (RN) State in Brazilian and the formation of the Boqueirão Lake that was established when dune advancements started to interact with an ephemeral drainage system in the Mid-Holocene. Analysis of a Boqueirão Lake core obtained in the path of a seismic transect indicates changes in microfossil assemblages and sedimentological grain size data that are synchronous with gradual fluvial damming from dune advancements. Sedimentological data coupled with GPR surveys from dune advancements suggest that eolian activity was primarily controlled by sediment availability since SE winds have been strong through the Late Quaternary. In the RN coast, sediment availability is driven by rainfall, that in turn is a function of the ITCZ position. The close-coupling of fluvio-eolian interplay data not only improves our ability to read lacustrine environments under the effect of geological processes, but also provides a valuable paleoenvironmental archive.

1. INTRODUCTION

The northeasternmost coastal tip of the Rio Grande do Norte State (RN; Fig. 1) is dominated by NW-trending active and stabilized dunefields, intermittent and ephemeral small fluvial system and lakes. Presently, more than ten lakes are characterized by their shallowness (< 10 m) that is a function of seasonal rainfall (e.g. Gomes et al., 2014) with minor contribution from groundwater. Recent studies in the Boqueirão Lake, situated in the western boundary of the study area (Fig. 1) suggest that its past lake levels were also a function of rainfall alone (Gomes et al., 2014; Zocatelli et al., 2012). However, this lake eastern margin is bounded by stabilized dunes and the possibility of a genetic link with fluvio-eolian interactions that affected lake levels cannot be disregarded. In fact, a common type of fluvio-eolian interaction is associated with dune advancements that promote fluvial natural dams (e.g. Al Mashary and Mountney, 2015; Liu and Coulthard, 2015; Loope and Swinehart, 2000). Coastal lakes associated with dunes and ephemeral rivers are widespread in coastal Brazil (e.g. Caçó Lake, Laranjal Lake). However, most paleoenvironmental studies on these areas focus on their lacustrine archives alone (e.g. Sifeddine et al., 2003). Also fluvial or eolian processes and their effects on coastal landforms are usually analyzed independently (e.g. Fornari et al., 2012). Here, we examine the Late Quaternary evolution of the northeastern coast of the RN state reconstructing the interplay of fluvio-eolian systems. The response of fluvial systems to dune advancements is discussed and the case of the Boqueirão Lake evolution is analyzed in detail.

1.1. Study area

The investigated coastal area is located in the northeastern tip of the Rio Grande do Norte State (RN) in NE Brazil, on eastmost limit of South America (Fig. 1). The main city in the region is Touros located at -5.192807 S, -35.467449 W. The study area encompasses ~ 650 km² of extensive SE- to NW active and stabilized dunefields under a 35 km coastal stretch associated with the SE trade winds in the region (Fig. 1). Sand incursions reach as far as the SW- to NE-oriented Boqueirão Lake that lies in the Boqueirão River pathway and extend toward Touros city where it reaches the coast. The Boqueirão Lake is situated 13.5 km from the eastern RN coast and presents a maximum length width, depth, and volume of 7 km, 0.6 km, 10 m, and 11,075 m³, respectively (e.g. Gomes et al., 2014) and is succeeded on its western edge by laterites and sands from the Barreiras and Post-Barreiras Neogene Formations (e.g. Angelim et al., 2006). The study area eastern edge is characterized by beach erosion that is enhanced by the removal of sands to active coastal

dunes (e.g. Bittencourt et al., 2005; Vital et al., 2006), and by beach rocks that reach the nearshore (e.g. Vital et al., 2006). The Pliocene NW-, NE-, and N-trending fault systems are supposed to have influenced river pathways and eolian deposition (e.g. Bezerra et al., 2001). However, the local paleoenvironmental studies are limited to the Lagoa do Boqueirão (Gomes et al., 2014; Viana et al., 2014; Zocatelli et al., 2010; Zocatelli et al., 2012) and are constrained for the last 7 ka.

Figure 1 – Location map of Boqueirão Lake in Rio Grande do Norte State, NE Brazil. The samples for OSL dating are marked in red circles on image. Note the dunes fields show a SE-NW orientation and advance cross the Boqueirão river valley.

1.2. Climate

Average yearly wind speeds data obtained at 50-m height are 8.5-9.0 m/s on the foreshore and 8.0 m/s in the Boqueirão Lake (Amarante et al, 2003). The prevailing SE wind intensity is seasonal and controlled by an association of the SE Trade Winds, South

Atlantic Anticyclone circulation, and sea breezes. Winds are stronger in the foreshore from August to December, and weaker from January to July, with average values of 9 m/s, and 7 m/s, respectively (Amarante et al, 2003). Direction of propagation of oceanic wave fronts is predominantly from SE and longshore drift to the N (Bittencourt et al., 2005). Annual mean temperature is 27 °C and climate is tropical semi-humid with annual mean precipitation of 1200 mm and maximum rainfall recorded from May to July (Kousky, 1979). . Touros region is influenced by bimodal rainfall regime and receives significant rainfall from March to May due to the presence of Intertropical Convergence Zone in the region (Rao et al., 1993; 1996). From June to August the regional precipitation is associated with the activity of atmospheric easterly waves (EWs) that associated with intensification of SE trade winds. This process is especially important in eastern coast of Nordeste whose limit coincides with Touros city. These EW winds blow in a direction perpendicular to the ENEB coast and generate large amounts of rainfall in Nordeste but this the precipitation is only distributed along the coast.

2. Methods

2.1. Sand incursion analyses

2.1.1. Field methods

The morphology of dune advancements and associated lakes and marshes were initially studied using Google Earth images. To assess the timing of dune activity and stabilization, 13 samples were collected for OSL dating at the the frontal lobe of the parabolic dunes at 1-3 m below the surface to avoid bioturbation and any remaining active dune crests (Fig. 2). Also, to identify previous cycles of dune encroachment 10 samples were obtained at various depths and in three different exposed profiles (Fig. 2). Additionally, these sites were surveyed using seven GPR transects to investigate dune stratigraphy. The GPR transects were obtained with a RIS2 equipment from Ingegneria dei Sistemi using a 200 MHz antenna coupled with a Trimble 5700 GPS positioning system. Radiograms were corrected for topography before interpretation.

Figure 2 – Images of the sampling for OSL dating dunes using metallic tubes (left). Trench used for multiple sampling obtained at various depths (right).

2.1.2. OSL dating

A total of 23 samples (Fig. 1) were dated under the OSL Single Aliquot Regenerative (SAR) dose protocol (Murray and Wintle, 2000; Wintle and Murray, 2006) using multigrain aliquots of quartz following standard preparation methods (Wintle, 1997). Samples were analyzed with Risø TL/OSL readers at the Illinois State Geological Survey (ISGS; 14 samples) and at the Institute of Geosciences at University of São Paulo (IGc-USP; 9 samples) with built-in beta source dose rates of 134 mGy/s and 88 mGy/s, respectively. A pre-heat temperature of 200°C was used for a dose recovery experiment for given doses of 4, 52 and 140 Gy. The calculated-to-given dose ratio varied from 0.95 to 0.97. Equivalent dose was calculated by exponential fitting of the dose–response data only when recycling ratios were in the 0.9–1.1 range and recuperation higher than 5%. Feldspar contamination was appraised repeating the first regeneration dose and using infrared stimulation before the blue stimulation. Final equivalent dose was determined through the central age model using at least 16 approved quartz aliquots per sample.

To calculate radiation dose rates mean specific activities (Bq/kg) of ^{238}U , ^{232}Th , and ^{40}K radionuclides, a HPGe detector in an ultralow background shield was used at the IGc-USP after keeping sealed samples in plastic containers for a 28-day radon equilibration.

Conversion factors were used for beta and gamma dose rates calculation (Adamiec and Aitken, 1998). Cosmic dose rate was evaluated from depth below surface of the sampling point, altitude, longitude, and latitude (Prescott and Stephan, 1982). Water content was obtained from the total weight and dry weight after drying the sample in an oven for 48 h at 110°C.

2.1.3. Textural analysis

Bulk sand from all samples were analyzed at the IGc-USP, using a Malvern Mastersizer 2000 laser diffraction granulometer with a Hydro 2000MU attachment and built-in ultrasound device. Results were tabulated in 1-phi interval classes and classified according to Wentworth (1922). Grain-size statistical parameters were calculated using the method of moments. All bulk samples were analyzed in the optical microscope. Heavy minerals were analyzed in the very fine sand fraction. They were separated from light minerals by gravity-settling in bromoform (CHBr_3 , density of 2.83 to 2.89 g/cm^3) and placed in glass slides using Canada balsam for optical study under the polarizing microscope. Four hundred non-micaceous transparent heavy mineral grains plus opaque grains were counted through the ribbon method (Galehouse, 1971). These textural analysis were undertaken to differentiate sand bodies. Blocks of undisturbed sands were used to manufacture polished thin petrographic sections by air-drying and subsequent impregnation with epoxy resin under vacuum to observe grain and coating structures. To evaluate mineralogical maturity related to weathering and grain coatings, the following analysis were performed: (1) Reflectance measurements where bulk samples were made into a slurry with distilled water on a transparent glass slide and let to dry for a day. The dried slides were then analyzed with a HunterLab MiniScan XE Plus Spectrophotometer at ISGS for diffuse color reflectance values in the visible spectra (400×10^{-9} m to 700×10^{-9} wavelength) to obtain the a^* , b^* and L parameters (CIE, 1978); (2) Elemental Fe with an Olympus Delta Professional Handheld X-Ray Fluorescence (XRF) Analyzer with a 40Kv tube silicon drift detector and an excitation source of 4W Ag, Rh, Au anode x-ray tube under a three beam geochemical calibration mode. Composition analysis was obtained by measuring peak energy (keV) where the intensities correlate with the concentration (ppm).

2.2. The Boqueirão Lake analyses

2.2.1. Seismic-reflection profiles

Seismic-reflection transects were acquired to assess the water depth, lake sediment distribution and the morphology of the sediment layers. We focused on five of the 38 transects obtained in a 2006 survey (Zocatelli et al., 2012; Fig. 3), based on location and image resolution. Three (total of 854 m) and two (total of 374 m) survey lines were collected in an approximate E-W and N-S orientation, respectively, using a portable StrataBox Marine Geophysical instrument at wave frequency of 10 kHz (Zocatelli et al., 2012). Navigation coordinates were appraised by a Garmin GPS device synchronized with each recorded pulse from the StrataBox files. Data analysis was done with StrataBox 3.0.4.1 software from SyQwest Inc. assuming a combined average propagation speed of sound in the water and sediments of 1500 m/s.

Figura 3 – a) Seismic transversal profile of Boqueirão Lake. b) lake bathymetry (left) and location of the study sediment cores in the lake seismic profile. Modified from Gomes (2007), Zocatelli (2009) and Lima da Costa (2010).

2.2.2. Sediment core analysis

The sediment core used in this research (BOQ_07_02; Fig. 3) was collected from Boqueirão Lake (5°14'52.5"S, 35°32'48.2"W, 17 m asl). The 2.85 m long core was extracted 75 m from the western margin at the IP21 seismic profile using vibracore at 7.5 m water depth (Zocatelli et al., 2012). In the laboratory, the core was cut into 1 cm and 5 cm increments, for 5-160 and 161-285 cm depths, respectively, for the following analyses: (1) siliceous microfossils, (2) organic carbon and nitrogen content and stable isotope ratios (3) chronology, and (4) particle size distribution. These analyses were carried out to obtain sufficient data to assess lake evolution. A chronological framework coupled with siliceous microfossils analysis is a traditional method to evaluate paleolimnological conditions, as microfossils are used as bioindicators of water quality (e.g. Fritz et al., 2006), while geochemical parameters, as organic carbon content, nitrogen, and carbon isotope ratios, are indicative of paleoproductivity of lakes (Meyers, 2003). Particle size distribution data helped to evaluate settling and transport mechanisms (Friedman et al., 1992). Samples for (1) were analyzed at the Geosciences Laboratory of University of Guarulhos, Brazil. One cm³ of each sample was stored at ~5 °C to avoid decomposition and degradation of microfossils. Subsequently, organic matter and carbonate were extracted using H₂O₂ 30-35 %, and HCl 37 %, respectively (Battarbee, 1986). Residual samples were cleaned and diluted in 50 ml distilled water. Coverslips of 24x32 mm received 20 µl of this residue that was dried and glued to slides with Entelan®. Results were expressed in microfossils/cm³ of sediment (Stevenson and Rollins, 2006). Ten g of each bulk sample for (2) were treated overnight with HCl 10 % to eliminate carbonates. Total organic carbon (TOC), total inorganic carbon (TIC), total nitrogen (TN), and $\delta^{13}\text{C}$ were determined using a Finnigan Delta V Plus Mass spectrometer coupled with a Costech Elemental Analyser at the Oceanographic Institute at USP. TOC and $\delta^{13}\text{C}$ were calibrated against TOC and $\delta^{13}\text{C}$ laboratory standards, respectively, and against TIC. Calibrated TOC and TN are referred in percentages and carbon isotopes ratios are referred as per mil deviation from the VPDB standard.

Samples for (3) were stored in aluminum bags at ~ 5 °C to avoid decomposition and degradation. These samples were analyzed using the accelerator mass spectrometry (AMS) technique at the Laboratoire de Mesure du Carbone 14 (SacA, 4 samples) and at the AMS Arizona Laboratory (AA, 4 samples). Carbon ages were calibrated with CALIB 7.1 software using SHcal13 model curve (Hogg et al., 2013), and reported as cal yr BP (2 σ).

An age model was determined using the average of each calibrated ages and simple linear regression for intermediary samples. Bulk samples for (4) were analyzed following the same method described in 2.1.3.

3. Results

3.1. Coastal framework

The remote sensing analysis showed that the study area has marked coastal alongshore variations that respond to geomorphic features, coastline orientation, and prevailing wave and wind systems. Predominantly, the fluvial flow pathway is diverted by the action of active coastal dunes (Fig. 4). Also, transient and permanent shallow lakes fed by small drainages, and low-lying depression marshes are bounded by dune fronts or depositional lobes (Fig. 4). A conspicuous feature of the study area is the clear morphology of active and stabilized dunefields (Fig. 3). Even when physically degraded, these dunes show a SE-NW elongation direction. Their spatial distribution and the various stages of dune evolution indicate that they were formed in various episodes of sand advancements. Active dunes comprise foredunes, nebkhas, blowouts, parabolic, and transgressive dunefields that move up to 5 km inland. Stabilized eolian landforms include vegetated deflation plains, trailing and precipitation ridges, stabilized parabolic dunes, and gegenwalles. Dune NW advancement trails or streaks are not discernable farther than 20 km from the coast where they are in part bounded by the sigmoidally-shaped Boqueirão Lake (Fig. 4). The Boqueirão Lake western margin presents various zones with concave-shaped encroachments that point to the NW. These features are not detected in the eastern margin.

3.2. Dune advancement age clusters

OSL dating results are shown in Table 1. The dune advancement episodes were classified under five OSL age clusters (Tables 1 and 2) that encompass the following episodes: (a) Substrate (Older than 31.2 ka), (b) Last Glacial Maximum (LGM, 25.7-24.9 ka), (c) Pleistocene/Holocene boundary (15.2-10.1 ka), (d) Mid-Holocene (8.8-6.3 ka), (e) Late-Holocene (2.4-2.9, 1.0 and, 0.4-0.6 ka), (f) recently stabilized (less than 0.2 ka) and (g) active. These clusters group various dune activity episodes that share common geomorphic, sedimentological and geochemical characteristics. Age clusters (c), (e), (f),

and (g) are represented by exposed dune advancements detected in the remote sensing images. Buried outcrops encompass clusters (a), (b) and (d). Dune advancements records from 79.9 ka to the Early Holocene showed the occurrence of coarser sand and granules associated with, elemental Fe concentration and the reflectance a^* parameter higher than 3613 and 9, respectively (Table 2). Conversely, Mid-Holocene to active sand advancements did not present any granules, and showed Fe concentration and a^* lower than 1187 ppm and 8, respectively (Table 2). The major mineral in all clusters was quartz with concentrations higher than 98%. Quartz grains show pervasive grain coatings (Fig. 9a, b); also the whiteness intensity reflectance parameter L (Table 2), did not show marked changes over time. Conversely, other attributes varied from older to younger clusters: (1) stable with minor contribution from other minerals to unstable heavy minerals suites, respectively, and (2) moderately sorted fine to moderately well-sorted medium sands, respectively. An eolian sediment transport pattern was inferred from the westernmost, Mid-Holocene advancement that showed a downwind change in grain size distribution (Fig. 2).

Figure 4 – a - Active coastal dunes blocking the fluvial flow pathway and forming small shallow lakes. b - Stabilized eolian landforms crossing the Boqueirão river valley.

Dunes incursions were also detected in GPR surveys from dune successions in locations that showed advancements from age clusters (Fig 5). The detection of the bounding surfaces in these massive profiles followed marked differences in clay and silt content, and Fe concentration (Table 2). The chronological hiatus revealed in these survey lines is represented by truncated planar or irregular erosional surfaces. Age cluster (a) was not isolated from the substrate due to resolution and depth of radar penetration.

Table 1 - OSL dating results.

Cluster	Sample #	Depth (m)	Dose (Gy)	Approved aliquots	O.D.	K %	Th (ppm)	U (ppm)	Gamma (Gy/ka)	Beta (Gy/ka)	Terrestrial dose rate (Gy/ka)	Cosmic dose rate (Gy/ka)	Age (ka)
Recent (f)	RF 16B	0.5	0.025 ± 0.004	16	5%	0.114	1.121	0.315	0.117	0.153	0.269 ± 0.024	0.163 ± 0.008	0.06 ± 0.01
	RF 16C	0.3	0.088 ± 0.001	16	6%	0.205	3.998	0.828	0.333	0.353	0.686 ± 0.058	0.164 ± 0.008	0.10 ± 0.01
	RF 17D	0.3	0.080 ± 0.023	21	6%	0.159	0.629	0.176	0.088	0.158	0.246 ± 0.023	0.163 ± 0.008	0.19 ± 0.06
Late-Holocene (e)	RF 6	0.4	0.134 ± 0.001	16	36%	0.035	0.651	0.209	0.053	0.056	0.109 ± 0.009	0.203 ± 0.010	0.43 ± 0.02
	RF 7A	1.2	0.440 ± 0.001	16	16%	0.049	4.679	1.248	0.375	0.303	0.677 ± 0.057	0.159 ± 0.008	0.53 ± 0.04
	RF 7B	0.6	2.397 ± 0.095	24	25%	0.176	119.222	19.788	7.914	5.354	13.267 ± 1.118	0.162 ± 0.008	0.59 ± 0.17
	RF 8	0.8	0.736 ± 0.033	19	24%	0.064	3.660	0.969	0.298	0.255	0.553 ± 0.046	0.162 ± 0.008	1.03 ± 0.08
	RF 24A	1.0	1.144 ± 0.088	16	24%	0.140	1.483	0.302	0.138	0.178	0.316 ± 0.001	0.160 ± 0.008	2.39 ± 0.24
	RF 14C	0.7	1.206 ± 0.001	21	21%	0.087	0.855	0.289	0.094	0.123	0.217 ± 0.019	0.202 ± 0.010	2.87 ± 0.15
Mid-Holocene (d)	RF 2	0.6	4.752 ± 0.176	24	26%	0.024	4.431	1.102	0.335	0.255	0.590 ± 0.049	0.162 ± 0.008	6.31 ± 0.48
	RF 3	0.6	5.984 ± 0.176	24	25%	0.050	5.336	1.159	0.392	0.304	0.696 ± 0.058	0.162 ± 0.008	6.97 ± 0.52
	RF 1D	1.0	10.452 ± 0.402	23	14%	0.007	8.253	2.701	0.694	0.536	1.229 ± 0.103	0.200 ± 0.010	7.31 ± 0.59
	RF VIII	1.0	5.628 ± 0.268	20	8%	0.017	4.403	1.142	0.341	0.258	0.598 ± 0.001	0.160 ± 0.008	7.41 ± 0.61
	RF 1C	3.5	3.618 ± 0.134	23	5%	0.026	1.385	0.439	0.119	0.105	0.224 ± 0.018	0.185 ± 0.009	8.83 ± 0.56
Pleis/Hol Boundary (c)	RF 14B	0.4	8.174 ± 0.402	17	42%	0.113	4.192	0.831	0.320	0.287	0.606 ± 0.051	0.204 ± 0.010	10.07 ± 0.82
	RF 17C	0.6	11.444 ± 0.722	17	26%	0.245	2.875	0.597	0.262	0.326	0.588 ± 0.051	0.162 ± 0.008	15.24 ± 1.43
LGM (b)	RF 1B	4.8	29.078 ± 1.072	22	28%	0.012	9.301	1.515	0.601	0.403	1.004 ± 0.082	0.178 ± 0.008	24.59 ± 1.96
	RF 16A	1.1	23.048 ± 0.804	23	23%	0.344	3.175	0.574	0.294	0.400	0.694 ± 0.060	0.199 ± 0.010	25.78 ± 1.99
Sandy Substrate (a)	RF 10	2.4	23.316 ± 0.804	23	25%	0.004	4.830	0.879	0.329	0.225	0.553 ± 0.047	0.191 ± 0.009	31.28 ± 2.29
	RF 14A	3.7	36.314 ± 1.474	19	29%	0.153	7.048	1.138	0.494	0.416	0.909 ± 0.075	0.184 ± 0.009	33.20 ± 2.68
	RF 1A	9.4	99.964 ± 4.422	20	25%	0.021	16.687	2.378	0.992	0.646	1.638 ± 0.129	0.154 ± 0.007	55.74 ± 4.71
	RF 17A	4.2	72.052 ± 4.821	21	30%	0.612	3.115	0.622	0.361	0.605	0.966 ± 0.087	0.145 ± 0.007	64.77 ± 6.70
	RF 17B	3.5	49.312 ± 3.882	23	37%	0.234	1.786	0.461	0.193	0.276	0.468 ± 0.041	0.149 ± 0.007	79.79 ± 8.33

Figure 5 – a- Dunes incursions detected in GPR surveys from dune successions in locations that showed advancements from age clusters. b - Bounding surfaces marked differences in clay and silt content, and Fe concentration that is highlight in the image. The chronological hiatus revealed in these survey lines is represented by truncated planar or irregular erosional surfaces.

Table 2 – Cluster descriptions.

Cluster	#	Episodes (ka)	Environment of sand deposition	Field evidence	Geomorphological units	Heavy minerals assemblage	Grain size mean diameter (phi)	Grain size standard deviation (phi)	Elemental Fe	Reflectance L	Reflectance a*	Reflectance b*
Active	g	Current	Beaches settings/eolian	Exposed	Foreshore, foredunes, blowouts, deflation plains, barchans, parabolic dunes and nekahs	Amphibole (21%), kyanite (19%), tourmaline (17%), hornblende (14%), augite (9%), staurolite (8%), hypersthene (5%); traces (7%): zircon, epidote, granate, rutile, sillimanite	1.41	0.62	886	65	2	15
Recent	f	< 0.2 k	Eolian	Exposed	Coastal stabilized parabolic dunes and nekahs	Zircon (45%), tourmaline (13%), sillimanite (11%), kyanite (10%), staurolite (9%), amphibole (7%), rutile (5%)	1.93	0.61	919	67	3	18
Late-Holocene	e	2.9-2.4	Eolian	Exposed	Geggenwales, stabilized parabolic dunes and trailing ridges	Zircon (80%), rutile (7%), tourmaline (5%), sillimanite (4%); traces (4%): kyanite, epidote	1.86	0.67	1102	58	4	17
Mid-Holocene	d	8.8-6.3	Eolian	Exposed	Stabilized and degraded parabolic dunes, and trailing ridges, grain size analysis	Zircon (78%), rutile (7%), tourmaline (8%); traces (7%): sillimanite, staurolite, kyanite, epidote	1.91	0.67	1187	60	8	20
Pleistocene/Holocene boundary	c	15.2-10.1	Eolian/estuarine environments/Colluvium	Buried	N/A	Zircon (68%), tourmaline (10%), kyanite (6%), rutile (5%), sillimanite (5%); traces (6%): staurolite, epidote	1.74	0.81	3683	51	12	19
Last Glacial Maximum	b	25.7-24.9	Eolian/estuarine environments/Colluvium	Buried	N/A	Zircon (88%), rutile (5%); traces (7%): tourmaline, sillimanite, kyanite, epidote	2.10	0.80	3613	59	9	20
Sandy substrate	a	79.9-31.2	Eolian/estuarine environments/Colluvium	Buried	N/A	Zircon (87%), rutile (6%); traces (7%): tourmaline, sillimanite, kyanite, epidote	2.00	0.70	3971	59	10	22

3.3. The Boqueirão Lake record

The chronostratigraphy of core Boq 07/02 recorded sedimentation process from ~8 to 1 Cal ka (Fig. 6). Diatoms and sponge spicules were the siliceous microfossils identified. Spicules, mostly fragmented, were identified as megascleres (Demospongiae Class) due to their straight or slightly curved oxes, smooth or with eventual expansions central areas, and with gradually tapering extremities (Fig. 6). Megascleres were registered from ~6.5 Cal ka in few numbers, at a time of predominant clay deposition, when the sedimentation rate was 0.28 mm/yr. Their numbers soared after 4.6 Cal ka, reaching a maximum at ~4.3 Cal ka, when the prevalent *Mastogloia smithii* var. *lacustris* diatoms started to appear. Diatoms were identified as *M. smithii* var. *lacustris* because of their elliptic-lanceolate valves with broadly rounded rostrate apices. Also, these diatoms showed: raphe straight with a kink near the central area; proximal raphe ends slightly expanded, deflected in the same direction; and areolate-radiated striae, weakly curved at the central area, becoming parallel at the apices. The Figure 7 show that changes from relative wet to dry climate in Rio Grande do Norte (Cruz et al., 2009) coincided with striking changes in microfossil occurrence and geochemical parameters in the Boqueirão Lake. These highest density of diatoms occurred just after spicules disappearing ~3.9 Cal ka. At this time, clay deposition was highly variable, with a downward trend at a time when sedimentation rate was 2.22 mm/yr. Increasing CN values were observed ~3.9 Cal ka when CN and diatom peaks arose simultaneously. The CN signal during subsequent ages was ~18. $\delta^{13}\text{C}$ values were ~ -15‰ 4.6 Cal ka and became ~13‰ depleted 3.9 Cal ka, in an

pposite correlation with CN and diatoms. From 3.9 ka to ~1 ka the $\delta^{13}\text{C}$ and CN showed stable values around -27‰ and 18, respectively.

Grain size distribution showed a predominance of sands (40-95%) from 1.3-2.85 m while silt and clay were predominant (> 60 %) from 0.3-1.3 m (Fig. 7). Over time, sand was mainly deposited from ~8.5-4.5 ka, and silt and clay after 4.5 ka (Fig. 7). Seismic reflection data (Figs. 3) showed a tectonically unperturbed area overlain by a strong reflection thin layer (up to 1 m). The boundary between these layers is clear and can be detected throughout the whole basin. Also, diffuse and high amplitude reflections pointed to acoustic blanking characteristic of free gas. Sediments thickened towards the major channel, and shoulders showed erosional or depositional features. Gently and steeply sloping shorelines were found in the western and eastern edges, respectively. The basin showed a flat bottom in its central area and a maximum depth of 10 m.

Figure 6 – Distribution of sponge spicule and diatoms along the sediment core Boq 07/02 from Boqueirão lake. Note that sponge spicules are concentrated in the transition from sandy to organic layers which mark the beginning of diatoms occurrence under lake sedimentation conditions.

Figure 17 – a) Oxygen isotopes of speleothems from Nordeste and b) February insolation at 10°S (Cruz et al., 2009). Boqueirão lake data: c) carbon isotopes data, d) CN ratio, e) Diatoms density, f) Sponge spicule density, g) Sand percentage. h) OSL ages of sand incursions.

4. Discussion

4. 1. Sand incursion episodes

Our results show that the RN coast was subjected to multiple episodes of sand deposition in the Late Quaternary. The spatial distribution, geomorphic features and the sedimentological framework suggest a high eolian contribution to these deposits. Notwithstanding the Holocene sands showed the imprint of eolian transport with the deposition of medium to fine sand-grained dunes, older deposits were subjected to other processes that would bring coarser sands with granules. These grain sizes are not typical of dunes, hence we suggest four hypothesis or a combination of them to explain their contribution to sand deposits from age clusters (a), (b) and (c): (1) colluvium produced by mass wasting from the Barreiras or Post-Barreiras Formations. A modern analog of the colluvium-eolian framework is found in the northern coast of RN in an outcrop located less than 250 m from the foreshore where sea-facing cliff accumulations of colluvium from the Barreiras Formation are intermixed with eolian sediments from a sand ramp formed under the action of onshore winds (Fig. 8), (2) lateritic soils underlying sand advancements. These soils would provide the laterite and ferricrite granules found in some samples, (3) sand-sheet accumulations that usually carry a sizable coarsed-grained population (Kocurek and Nielson, 1986), and finally (4) fluvial sands. Although the Pleistocene sands had more complex depositional histories, the contribution from eolian deposition must have been dominant since the grain-size distribution parameters such as mean diameter and sortness (Table 2), obtained from ϕ (-1)-10, point to the same mechanism of transport as revealed by the Holocene sands. Furthermore, the similar mineral assemblage, and heavy minerals distribution suggest a common provenance over time.

Figure 8 – left - colluvium-eolian framework is found in the coast located less than 250 m from the foreshore where sea-facing cliff accumulations of colluvium from the Barreiras Formation are intermixed with eolian sediments from a sand ramp formed under the action of onshore winds. Right - lateritic soils underlying sand advancements.

The spatio-temporal signature of Pleistocene eolian sand incursions is detected in sample sites RF1, RF14, RF16, and RF17 (Figure 9) where unconformities separate different age clusters. The most conspicuous site is from ref RF16 where LGM sands are overlain by recent deposits (Fig. 9). We hypothesize that the hiatus between these records may be related to sand bypass systems, lack of sand availability or multiple cycles of deposition and erosion, or a combination of all these possibilities. Notwithstanding, these older layers show an eolian contribution that has been in action from at least the Late Quaternary. Also, the extent of these past and present dune advancements must have affected coastal rivers since the geomorphological framework in such a small area suggests spatio-temporal interplay between fluvial and eolian systems. The interaction between these systems would depend on the energy of sand incursions and the competence of the drainage flow. Thus, the response would be from gradual diversion to complete blockage of river pathways. Advancements of sand dunes on ephemeral and perennial rivers have been previously reported in many studies (e.g. Bullard and McTainsh, 2003; Loope et al., 2005; Teller and Lancaster, 1986). However, few contemplate their impact on coastal settings, with an exception of studies in coastal Namibia (e.g. Al Masrahy and Mountney, 2015; Krapf et al., 2003; Svendsen et al., 2003). These authors report on ephemeral fluvial systems that block eolian sand encroachments, and on fluvio-eolian interactions controlled by the size of river catchments in the Skeleton Coast where dunes block ephemeral river systems on their path to the Atlantic Ocean, respectively. Likewise, we detect these features in our study area as illustrated by: (1) an active dune encroachment terminated near an ephemeral river discharge, although the dune might have diverted the river previously (Fig. 10a). This arrangement suggests considerable river flow competence that

would promote diversion over damming by dunes and subsequent advancement of eolian activity, when saltating sands would be carried by the drainage to the Atlantic Ocean; (2) a lake formed when stabilized dunes dammed and deranged a river pathway which is the case of Boqueirão lake (Fig. 4). Moreover, evidence of past fluvio-eolian interplay can be found in marshes that are clearly bounded by degraded parabolic ridges and depositional lobes, and in particular, in the Boqueirão Lake that is bounded by stabilized sand dunes, and the Barreiras Formation on the eastern and western edges, respectively.

Figure 9 - Images Pleistocene eolian sand formations underlying Holocene sand dunes.

4.2. Fluvio-eolian interaction in the Boqueirão Lake formation

The seismic-profile data allowed us to outline the sediment fill in the Boqueirão Lake into two parts that correlate with core stratigraphy (Figs. 3). The first part encompasses a thin top layer (< 1 m) that shows abundant biogenic gas mixed with modern finely-grained lake sediments, and the second bottom part is constituted by a predominantly sandy layer (below 1 m) that thicken toward the center of the lake. We believe that this sandy layer shares a common history with sands from the Mid-Holocene dune advancements for two reasons: (1) grain size statistical data show similar moderately sorted medium-to-fine grains in both environments (Table 2), and (2) the characteristic lake western gently sloping shoreline. Although this shoreline feature may be explained by the action of waves

developed under longer fetch controlled by the SE winds, the various concave edges in the western margin, that resemble advancing lobes from parabolic dunes, may indicate other processes related to the evolution of the Boqueirão Lake. It seems reasonable to hypothesize that the Boqueirão River followed a structural SW-NE trend that was diverted to the present Boqueirão Lake western edge with the onset of dune advancements when the river had sufficient flow competence to resist the sand overburden. Over time, progressive dune desiccation would leave a relatively flat exposed dune-sand terrain that was gradually flooded during the upstream blockage of the Boqueirão River river pathway by advancing dunes (Fig. 10a). The gradual flooding is attested by two buried paleochannels identified in the profile of Figure 3. In addition, the core data show that the substitution from sandy substrate to lake sediments also took place gradually then parted in a zig-zag fashion from ~5-4.3 ka (Fig. 3), when sand contribution decreased from 92 to a minimum of 11%, indicating a transition from fluvial to lacustrine environments.

Further evidence of the fluvial-lacustrine transition is supported by sponge spicules of Class Demospongiae that indicate an environment dominated by a hard substrate necessary to sponges fixation from 7.1 to 4.3 ka (Fig. 6). These animals are indicators of well oxygenated riverine waters, because this is a limiting factor for their survival (Frost et al., 2001; Frost, 2001). The preservation of these sponges is synchronous with increasing lacustrine deposition and low organic carbon content, as organic matter was not detected during this period (Fig. 6). This framework suggests a prevalence of fluvial environments from ~ 7.1-6.5 ka and a transition from fluvial to lacustrine environments from ~ 6.5-4.3 ka seen in the microfossil record. The ~ 3.9 ka marks the time when sponge spicules were no longer present in the sedimentary record and the *M. smithii* var. *lacustris* diatoms became dominant. These diatoms usually live in lake margins over submerged macrophytes (Torgan and Biancamano, 1991; Gaiser et al., 2010). The diatoms bloom from 4.3-3.9 ka was promoted by an increase in terrestrial organic matter input as shown in higher CN (Fig. 7). Higher $\delta^{13}\text{C}$ values indicate a major contribution of C4 over C3 plants just before 4.3 ka whereas depleted $\delta^{13}\text{C}$ values after 4.3 ka indicate an increasing contribution of algae and C3 plants (Fig. 7). Thus, our records suggest that the replacement of sponges by diatoms indicates a transition from fluvial to lacustrine systems. From 3.9 ka, lower CN and $\delta^{13}\text{C}$ values indicate a predominance of algal organic matter. Also, low contribution of clays and organic rich layers suggest lotic water conditions. Studies in paleolimnology have shown that these geochemical patterns are characteristics of lacustrine systems

(Behling et al., 2001; Meyers, 2003). Finally, our data show that diatoms density was drastically reduced after 2.3 ka, when lake water presented more stable conditions of organic matter input, as demonstrated by geochemical proxies (Fig. 7).

Figure 10 - a – Active dune encroachment terminated near an ephemeral river discharge in the Punaú River. b- Flat exposed dune-sand terrain that was gradually flooded during the upstream blockage of the Boqueirão River pathway by advancing dunes.

4.3. Provenance

In our study area, heavy minerals assemblages differ broadly from foreshore and active dunefields to older deposits sands (Table 2). High contributions from minerals such as amphibole, hornblende, augite and hypersthene are limited to younger deposits and are replaced over time in the stabilized dunefields by a suite dominated by zircon with smaller concentrations of rutile, tourmaline, sillimanite, and kyanite. Weathering and pedogenic

processes that promote changes towards mature heavy minerals assemblages are chiefly associated with stabilization of coastal dunefields (e.g. Tsoar and Pye, 2008). As an example, minerals such as hornblende are destroyed, releasing Fe, Mg and Al ions (Retallack, 2001) that contribute to the formation of clay, and Fe oxide and hydroxides coatings that rapidly bound to quartz grains (Rusch et al., 2010). Coated quartz grains are ubiquitous in stabilized sands, and prevalent in the foreshore and active dunefield sands. This suggests a contribution of reworked sands from the stabilized dunefields to the younger deposits.

Another weathering-controlled mechanism that supplies sands from active or previously active dunefields back to the foreshore involves a positive feedback between fluvial and eolian processes. Most of the fluvial systems in the area are dominated by seasonally-controlled ephemeral processes. During the wet season, dune migration would be interrupted by drainages that present competent flows where saltating sands would be trapped and subsequently flushed to river mouths where ebb and flow currents promote local sand accretion on the updrift side while interrupting longshore currents and depositing sand on the downdrift side. The accumulation of these sands would also benefit from the continuous presence of beach rocks in the nearshore (Bittencourt et al., 2005; Vital et al., 2006) that would help preventing dispersion of these sands farther than the nearshore, thus making them readily available to wind entrainment. Conversely, during the dry season dune advancements would block or divert drainage pathways thus contributing to changes in the position of river mouths. These Late Quaternary continuous fluvio-eolian cycles of sediment reworking explains the zoning of dune advancements and fluvial pathways over the coast, that superimpose on the tectonic framework (e.g. Bezerra et al., 2001).

4.4. Paleoclimate

The direction of sand transport by winds for the last 15 ka is towards the NW. This is supported by trails from active and stabilized parabolic dunes younger than ~ 8.8 ka (age clusters c, d, e, f, and g ; Tables 1 and 2). Although we do not have direct morphological evidence on the wind regime from dune advancements from 80-15 ka (age clusters a and b; Tables 1 and 2) because these sands are buried, it is likely that the Late Quaternary was a period of strong SE trade winds. Intensity of SE trade winds for the past 21 ka was inferred from sea surface temperature (SST) variations and abundance records of *Florisphaera*

profunda from northwest and southeast Atlantic, and equatorial Atlantic, respectively (Kim and Schneider, 2003). These authors suggest strong SE trade winds in the LGM and Mid- to Late-Holocene. Also, SST gradient from the Angola-Bengala front show strong SE winds in these periods (Kim et al., 2003). Winds are the primary control in dune stabilization (e.g. Ashkenazy et al., 2012; Tsoar and Blumberg 2002; Tsoar, 2005), and precipitation usually plays a secondary role, even at rainfall up to 2 m/yr (e.g. Yizhaq et al. 2009; Tsoar et al. 2009; Arens et al. 2004). Usually, the minimum velocity for sand transport is 5 m/s (e.g. Pye and Tsoar, 2008). Presently, the RN coast shows very strong winds all year round. Wet and dry seasons register average speeds that are sustained farther than Lagoa do Boqueirão, of 6 m/s and 9 m/s. It is reasonable to expect that these wind speeds were enduring in the LGM and Late- to Mid-Holocene. Thus, prevailing high winds leads to a situation in which the major control on dune advancements in the study area is no longer wind speed but sediment availability that peaks during the wet season.

A conspicuous record of paleoprecipitation in our study area was the formation of the Boqueirão Lake coupled with Mid-Holocene dune advancements. The last sand incursion in the Mid-Holocene at ~6.3 ka would mark the end of the predominantly wet period and fits well with the onset of the transitional ~ 6.5-4.3 ka from fluvial to lake environment shown in the microfossil record. The ~ 6.3 ka mark coincides with the Holocene sea level highstand of 1.3 m in the northern RN state obtained from radiocarbon dating of beach rocks (Caldas et al., 2006). Highstands usually contribute to sand supply for dune advancement (e.g. Giannini et al., 2007), though the effect of this low rise may not have been significant. Finally, our paleoprecipitation record from the Mid-Holocene fits well with humid periods reconstructed from oxygen isotopic records from a speleothem located ~ 100 km from coastal RN State for the past 26,000 years (Fig. 7; Cruz et al., 2009). Precipitation in NE Brazil is controlled by the southern position of the Intertropical Converge Zone (ITCZ). Thus, the Boqueirão Lake record adds new data to the study of the ITCZ position during the Holocene.

5. Conclusions

In the NE coast of the Rio Grande do Norte State, Brazil, the interplay of fluvial and eolian interactions provides evidence of paleoenvironmental change. In this region, strong SE winds throughout the Late Quaternary make sediment supply the major control in dunefield encroachment. Humid periods promote sediment availability that is

transported to regional and local watersheds. These sediments are discharged in the Atlantic Ocean and transported to the foreshore that ultimately supplies sands to dune advancements under the action of onshore SE winds. Thus, the key climatic control on eolian activity is regional precipitation. Dunefield encroachment provides conditions to either dam or divert river pathways, depending on river flow competence. In turn, rivers transport sediments that will ultimately feed dunefield advancements. This fluvio-eolian interaction seems to be working for at least the last 69 ka. This interplay suggests a holistic perspective in investigating the geomorphic evolution of the RN coast rather than examining fluvial or eolian processes alone. The chronological association of dune advancement and the Boqueirão Lake formation in the Mid-Holocene shows close-coupling fluvial-eolian interactions and provides evidence of higher precipitation in the 8.8-6.3 ka interval that is in agreement with other regional paleoprecipitation data. The last dune encroachment in the area at ~6.3 ka signals the onset of a dryer period. The dunefield blockage of the drainage path is synchronous, within dating uncertainties, to gradual changes from fluvial to lake microfossils found in a Boqueirão Lake core that indicates a rise in lake water levels in a predominantly dryer climate framework. A corollary of this is that attempts to associate increased lake water levels to periods of enhanced precipitation have to be considered with caution. Our study shows that the effects of geological processes need to be acknowledged. Also, it brings new insight in the use of coastal fluvio-eolian interplay as a paleoenvironmental archive.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank Vinícius Ribau Mendes and Marina Lopes for their field work assistance. Elaine Sinfroni and Jordana Zampelli are thanked for helping in sedimentological analysis. Francisco Ferreira de Campos and Elizete Domingues Salvador from The Brazilian Geological Survey are thanked for providing the XRF equipment and helping with geochemical analysis. Finally, we thank Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo for their funding of this research (FAPESP 2009/54232-4 and EMU 09/53988-8).

REFERENCES

- Adamiec, G., Aitken, M.J., 1998. Dose-rate conversion factors: update. *Ancient TL* 16, 37–50.
- Al-Masrahy, M. A., Mountney, N. P. 2015. A classification scheme for fluvial–aeolian system interaction in desert-margin settings. *Aeolian Research*, 17, 67-88.
- Amarante, O. A. C., Silva, F. J. L., Rios Filho, L. G. 2003. Potencial Eólico do Estado do Rio Grande do Norte. Projeto de Pesquisa e Desenvolvimento COSERN/ANEL, 47 pp. <http://www.cresesb.cepel.br/index.php?section=publicacoes&task=livro&cid=1>
- Angelim, L. A. A., Medeiros, V. C., Nesi, J. R. 2006. Mapa Geológico do Estado do Rio Grande do Norte. Escala 1:500.000. Recife: CPRM/FAPERN. http://geobank.cprm.gov.br/pls/publico/geobank.download.downloadlayouts?p_webmap=N&p_usuario=1
- Arens, S. M., Slings, Q., de Vries C. N. 2004. Mobility of a remobilised parabolic dune in Kennemerland, The Netherlands. *Geomorphology* 59, 175–188
- Ashkenazy, Y., Yizhaq, H., Tsoar, H. 2012. Sand dune mobility under climate change in the Kalahari and Australian deserts. *Climatic Change*, 112, 901– 923.
- Barreto, A. M. F., Bezerra, F. H. R., Suguio, K., Tatumi, S. H., Yee, M., Paiva, R. P., Munita, C. S. 2002. Late Pleistocene marine terrace deposits in northeastern Brazil: sea-level change and tectonic implications. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 179, 57-69.
- Battarbee, R.W. 1986. Diatoms analysis. In: Berglund, B.E. (ed.), *Handbook of Holocene Palaeoecology and Palaeohydrology*. New York: John Wiley & Sons, 527-570.
- Behling, H., Keim, G., Irion, G., Junk, W., Mello, J.N. 2001. Holocene environmental changes in the Central Amazon Basin Inferred from Lago Calado (Brazil). *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleocology*, 173, 87-101.
- Bezerra, F. H., Amaro, V. E., Vita-Finzi, C., Saadi, A. 2001. Pliocene-Quaternary fault control of sedimentation and coastal plain morphology in NE Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 14, 61-75.
- Bezerra, F. H., Barreto, A. M., Suguio, K. 2003. Holocene sea-level history on the Rio Grande do Norte State coast, Brazil. *Marine Geology*, 196, 73-89.
- Bittencourt, A. C. D. S. P., Dominguez, J. M. L., Martin, L., Silva, I. R. 2005. Longshore transport on the northeastern Brazilian coast and implications to the location of large scale accumulative and erosive zones: An overview. *Marine Geology*, 219, 219-234.
- Bullard, J. E., McTainsh, G. H. 2003. Aeolian-fluvial interactions in dryland environments: examples, concepts and Australia case study. *Progress in Physical Geography*, 27, 471-501.
- Caldas, L. H. O., Stattegger, K., Vital, H. 2006. Holocene sea-level history: evidence from coastal sediments of the northern Rio Grande do Norte coast, NE Brazil. *Marine Geology*, 228, 39-53.

- Commission Internationale de l'Eclairage (CIE). 1978. Recommendations on Uniform Color Spaces, Color Difference and Psychometric Color Terms. CIE, Paris, Colorimetry, Publication 15, Supplement 2, 21 pp.
- Cruz, F. W., Vuille, M., Burns, S. J., Wang, X., Cheng, H., Werner, M., Nguyen, H. 2009. Orbitally driven east–west antiphasing of South American precipitation. *Nature Geoscience*, 2, 210-214.
- Fornari, M., Giannini, P. C. F., Nascimento, D. R. 2012. Facies associations and controls on the evolution from a coastal bay to a lagoon system, Santa Catarina Coast, Brazil. *Marine Geology*, 323, 56-68.
- Friedman, G. M., Sanders, J. E., Kopaska-Merkel, D. C. 1992. Principles of Sedimentary Deposits. Macmillan Publishing Company, New York, p. 612.
- Fritz, S. C., Baker, P. A., Tapia, P., Garland, J. 2006. Spatial and temporal variation in cores from Lake Titicaca, Bolivia/Peru during the last 13,000 years. *Quaternary International*, 158, 23-29.
- Frost, T.M. 2001. Freshwater Sponges. Chap. 12. In: J. P. Smol, H. J. B., Birks, W.M. Last (eds). *Tracking Environmental Change Using Lakes Sediments. Vol. 3: Terrestrial, Algal and Siliceous Indicators*. Kluwer Academic Publishers: London, 253-263 p.
- Frost, T.M., Reiswig, H.M. and Ricciardi, A. 2001. Porifera. In: J. P. Thorp, A. P. Covich (eds). *Ecology and Classification of North American Freshwater Invertebrates*. 2° ed. Academic Press: New York. 97-133 p.
- Gaiser, E., La Hée, J. M., Tobias, F. A., Wachnicka, A. H. 2010. *Mastogloia smithii* var. *lacustris* Grun.: A structural engineer of calcareous mats in karstic subtropical wetlands. *Proceedings of the Academy of Natural Sciences of Philadelphia*, 160, 99-112.
- Galehouse, J. S., 1971. Point Counting. In: Carver, R.E. (ed.), *Procedures in Sedimentary Petrology*. Wiley, New York, pp. 385–407.
- Giannini, P. C., Sawakuchi, A. O., Martinho, C. T., Tatumi, S. H. 2007. Eolian depositional episodes controlled by Late Quaternary relative sea level changes on the Imbituba–Laguna coast (southern Brazil). *Marine Geology*, 237, 143-168.
- Gomes, D. F., Albuquerque, A. L. S., Torgan, L. C., Turcq, B., Sifeddine, A. 2014. Assessment of a diatom-based transfer function for the reconstruction of lake-level changes in Boqueirão Lake, Brazilian Nordeste. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 415, 105-116.
- Hogg, A.G., Hua, Q., Blackwell, P.G., Niu, M., Buck, C.E., Guilderson, T.P., Heaton, T.J., Palmer, J.G., Reimer, P.L., Reimer, R.W., Turney, C.S.M., Zimmerman, S.R.H., 2013. SHCal13 Southern Hemisphere Calibration, 0–50,000 Years cal BP. *Radiocarbon*, 55, 1889-1903.
- Kim, J. H., Schneider, R. R. 2003. Low-latitude control of interhemispheric sea-surface temperature contrast in the tropical Atlantic over the past 21 kyears: the possible role of SE trade winds. *Climate Dynamics*, 21, 337-347.

- Kim, J. H., Schneider, R. R., Mulitza, S., Müller, P. J. 2003. Reconstruction of SE trade-wind intensity based on sea-surface temperature gradients in the Southeast Atlantic over the last 25 kyr. *Geophysical Research Letters*, 30(22).
- Kocurek, G., Nielson, J. 1986. Conditions favorable for the formation of warm-climate sand seas. *Sedimentology*, 33, 795-798.
- Kousky, V. E. 1979. Frontal influences on northeast Brazil. *Monthly Weather Review*, 107, 1140-1153.
- Krapf, C. B., Stollhofen, H., Stanistreet, I. G. 2003. Contrasting styles of ephemeral river systems and their interaction with dunes of the Skeleton Coast erg (Namibia). *Quaternary International*, 104, 41-52.
- Liu, B., Coulthard, T. J. 2015. Mapping the interactions between rivers and sand dunes: Implications for fluvial and aeolian geomorphology. *Geomorphology*, 231, 246-257.
- Loope, D. B., Swinehart, J. B. 2000. Thinking like a dune field: Geologic history in the Nebraska Sand Hills. *Great Plains Research*, 5-35.
- Loope, D. B., Swinehart, J. B., Mason, J. P. 1995. Dune-dammed paleovalleys of the Nebraska Sand Hills: intrinsic versus climatic controls on the accumulation of lake and marsh sediments. *Geological Society of America Bulletin*, 104, 396-406.
- Meyers, P.A. 2003. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Organic Geochemistry*, 34, 261-289.
- Murray, A., Wintle, A.G., 2000. Luminescence dating of quartz using an improved single-aliquot regenerative-dose protocol. *Radiation Measurements*, 32, 57-73.
- Prescott, J.R., Stephan, L.G., 1982. The contribution of cosmic radiation to the environmental dose for thermoluminescence dating. *Proceedings of the Second Specialist Seminar on Thermoluminescence Dating*, 6. Council of Europe, Strasbourg, pp. 17-25.
- Pye, K., Tsoar, H. 2008. *Aeolian sand and sand dunes*. Springer Science & Business Media, 458 pp.
- Rao, V.B.; Delima, M.C.; Franchito, S.H. 1993. Seasonal and interannual variations of rainfall over eastern northeast Brazil. *Journal of Climate*, v. 6, n. 9, p. 1754-1763.
- Rao, V.B.; Cavalcanti, I.F.A.; Hada, K. 1996. Annual variation of rainfall over Brazil and water vapor characteristics over South America. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, v. 101, n. D21, p. 26539-26551.
- Retallack, G.J. 2001. *Soils of the past: An introduction to paleopedology*. 2nd. Edition. Blackwell Science Ltd., 404 pp.
- Rusch, B., Hanna, K., Humbert, B. 2010. Coating of quartz silica with iron oxides: Characterization and surface reactivity of iron coating phases. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 353, 172-180.
- Sifeddine, A., Albuquerque, A. L. S., Ledru, M. P., Turcq, B., Knoppers, B., Martin, L., Mello, W. Z., Passenau, H., Dominguez, J. M. L. , Cordeiro, R. C., Abrão, J. J., Bittencourt, A. C. D. S. P. 2003. A 21 000 cal years paleoclimatic record from Caçó Lake, northern Brazil: evidence from sedimentary and pollen analyses. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 189, 25-34.

- Svendsen, J., Stollhofen, H., Krapf, C. B., Stanistreet, I. G. 2003. Mass and hyperconcentrated flow deposits record dune damming and catastrophic breakthrough of ephemeral rivers, Skeleton Coast Erg, Namibia. *Sedimentary Geology*, 160, 7-31.
- Teller, J. T., Lancaster, N. 1986. Lacustrine sediments at Narabeb in the central Namib Desert, Namibia. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 56, 177-195.
- Torgan, L. C., Biancamano, M.I. 1991. Catálogo das Diatomáceas (Bacillariophyceae) referidas para o estado do Rio Grande do Sul, Brasil, no período de 1973 a 1990. *Caderno de Pesquisa Série Botânica*. 3:1-201.
- Tsoar H., Levin N., Porat N., Maia L, Herrmann H., Tatumi, S. H., Sales V. C. 2009. The effect of climate change on the mobility and stability of coastal sand dunes in Ceará State (NE Brazil). *Quaternary Research*, 71, 217–226.
- Tsoar, H. 2005. Sand dunes mobility and stability in relation to climate. *Physica a: Statistical Mechanics and Its Applications*, 357, 50–56.
- Tsoar, H., Blumberg, D. G. 2002. Formation of parabolic dunes from barchan and transverse dunes along Israel's Mediterranean coast. *Earth Surface Processes and Landforms*, 27, 1147–1161.
- Viana, J. C. C., Sifeddine, A., Turcq, B., Albuquerque, A. L. S., Moreira, L. S., Gomes, D. F., Cordeiro, R. C. 2014. A late Holocene paleoclimate reconstruction from Boqueirão Lake sediments, northeastern Brazil. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 415, 117-126.
- Vital, H., Amaro, V. E., Silveira, I. D. 2006. Coastal erosion on the Rio Grande do Norte State (northeastern Brazil): Causes and factors versus effects and associated processes. *Journal of Coastal Research*, 1306-1309.
- Wentworth, C. K. 1922. A scale of grade and class terms for clastic sediments. *The Journal of Geology*, 377-392.
- Wintle, A. G. 1997. Luminescence dating: laboratory procedures and protocols. *Radiation Measurements*, 27, 769-817.
- Wintle, A. G., Murray, A. S., 2006. A review of quartz optically stimulated luminescence characteristics and their relevance in single-aliquot regeneration dating protocols. *Radiation Measurements*, 41, 369-391.
- Yizhaq, H., Ashkenazy, Y., Tsoar, H. 2009. Sand dune dynamics and climate change: a modeling approach. *Journal of Geophysical Research*, 114:F01023
- Zocatelli, R., Jacob, J., Turcq, B., Boussafir, M., Sifeddine, A., Bernardes, M. C. 2010. Biomarker evidence for recent turf cultivation in Northeast Brazil (Lagoa do Boqueirão, RN State). *Organic Geochemistry*, 41, 427-430.
- Zocatelli, R., Turcq, B., Boussafir, M., Cordeiro, R. C., Disnar, J. R., Costa, R. L., Sifeddine, A., Albuquerque, A. L. S., Bernardes, M. C., Jacob, J. 2012. Late Holocene paleoenvironmental changes in Northeast Brazil recorded by organic matter in lacustrine sediments of Lake Boqueirão. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 363, 127-134.

ANEXO 3

Manuscrito preliminar

ITCZ signal record in Northeast Brazil during the last 2,300 years

ITCZ signal record in Northeast Brazil during the last 2,300 years

Utida, G.¹, Cruz, F.W.¹; Bouloubassi, I.²; Schefuß, E.³; Etourneau, J.⁴; Sifeddine, A.⁵; Zocatelli, R.O.⁶; Zular, A.¹; Cheng, H.^{7,8}; Edwards, R.L.⁸

¹ Departamento de Geoquímica e Geotectônica, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Rua do Lago, 562, Cidade Universitária, CEP 05508-080, São Paulo-SP, Brazil. ² LOCEAN-IPSL (CNRS/IRD/UPMC/MNHN), Paris, France. ³ MARUM - Center for Marine Environmental Sciences and Department of Geosciences, University of Bremen. ⁴ CNRS, Paris, France. ⁵ LMI "PALEOTRACES" (URD/UFF/Uantof-Chili), Departamento de Geoquímica - Universidade Federal Fluminense, Niterói-RJ, Brazil, LOCEAN (CNRS, IRD, MNHN, UPMC), Bondy, France. ⁶ Université d'Orléans, CNRS/INSU, BRGM, Orléans, France. ⁷ Institute of Global Environmental Change, Xian Jiaotong University, Xian, China. ⁸ Department of Geology and Geophysics, University of Minnesota, Twin Cities, Minneapolis, Minnesota, USA.

Corresponding author: giselleutida@hotmail.com

ABSTRACT

Nordeste Brazil (hereafter NEB) is a region directly affected by the Intertropical Convergence Zone (ITCZ); where hydrological changes remain poorly documented beyond the instrumental period. Here, we aim to scrutinize them for the last 2,300 years BP (before present) by applying an innovative approach combining high-resolution records of the oxygen isotopic ratio ($\delta^{18}\text{O}$) from Trapiá Cave speleothem with the deuterium isotopic ratio (δD) of C_{28} *n*-alkanoic acid from Boqueirão Lake sediments. Our results confirm that meridional changes in the ITCZ have occurred during the last millennium in the NEB climate. They indicate strong centennial-scale variability showing, for instance, that the Medieval Climate Anomaly (MCA) was marked by a dry period, while the Little Ice Age (LIA) was characterized by relatively wet conditions. In contrast, a dry climate persisted over region influenced by South America Convergence zone (SACZ) in southern NEB (sNEB) during most of last millennium. A dry SACZ is expected during periods of northern ITCZ because of the weaker South America Summer Monsoon (SASM); however a wet ITCZ during LIA suggest that the dry sNEB was caused by a well-developed Nordeste Trough related with a southward displacement of SACZ during stronger SAMS.

INTRODUCTION

Nordeste is already a semi-arid area and gradual intensification of this conditions over the last decades has been intensely impacting the local economy and social development (Marengo et al., 2011). Understanding the recent past hydrological variability is therefore crucial to determine whether the regional climate remained stable before human-induced climate changes or, in contrast, experienced rapid and significant changes in line with known abrupt climatic events.

Present day precipitations at northeast NEB (nNEB) are largely controlled by the seasonal ITCZ migration, as a result of atmospheric energy balance which moves the ITCZ to the warmest Hemisphere (Schneider et al., 2014). During the South Hemisphere summer (December, January and February), humidity from SACZ at low levels is mostly transported from the Amazon towards the southern NEB (sNEB), contemplating this area with humidity. Then, the South Atlantic subtropical anticyclone shifts eastward which is accompanied by a weakening of the southeast trade winds over NEB coast (Chaves and Cavalcanti, 2001). As a result, Nordeste Trough is displaced over the nNEB, which prevents the south migration of ITCZ (Figure 01) and lead to the intensification of drought over nNEB (Hastenrath, 2006; Schneider et al., 2014).

A dry pattern may also occur in sNEB when there is a southward displacement of the SACZ, which leads low-level flows directed from the Amazon to the south of Brazil. There is a strengthening and/or westward shift of the South Atlantic anticyclone with an intensification of the southeast trade winds along the northeast coast (Chaves and Cavalcanti, 2001).

Maximum precipitation over nNEB occurs when ITCZ is southerly displaced during South Hemisphere autumn (March, April and May). During this season, Northeast trade winds become stronger, the SACZ gradually weakens and the Nordeste trough migrates over the sNEB (Hastenrath, 2006; Polzin and Hastenrath, 2014; Schneider et al., 2014) (Figure 01). The resulting autumn rainfall over nNEB, when the ITCZ is at its southernmost position, contributes to ~50% of the total annual precipitation (ref to GNIP-IAEA). Isotopic values ($\delta^{18}\text{O}$ and δD) of these ITCZ rainfalls are more negative than during other seasons (Figure 1 S – supplementary material) (Bowen and Revenaugh, 2003; Bowen, 2015; GNIP-IAEA). Mainly affected by the amount effect, the isotopic values are inversely proportional to the relative changes in precipitation amount, similarly to other tropical regions (Craig, 1961; Risi et al., 2008; Cruz et al., 2009).

Figure 1 – Localization of study sites in the climatological map showing the Southeast position of ITCZ during March, April and May (MAM) and Northeast position of ITCZ and SACZ during December, January and February (DJF). (1) Boqueirão Lake, (2) Trapiá Cave, (3) Iraquara region (Novello et al., 2012), (4) Cariaco Basin (Haug et al., 2001), (5) Pumacocha Lake (Bird et al., 2011), (6) Palestina Cave (Apaestégui et al., 2014).

Low-resolution studies yielded so far that NEB climate was overall dry during the Late Holocene (i.e. the last 5,000 years BP) (e.g. Sifeddine et al., 2003; Cruz et al., 2009). The only high-resolution record available report overall dry conditions during the last millennia in NEB, punctuated by brief wet events (Novello et al., 2012). The Little Ice Age (~550-100 years BP) - a cold Northern Hemisphere climatic phase – was characterized by weak rainfalls influenced by SACZ in NEB (Novello et al., 2012), which strongly contrasts with the humid conditions documented in other tropical areas (Bird et al., 2011; Vuille et al., 2012; Apaéstegui et al., 2014). Comparatively, the MCA (~1000-700 years BP) was marked by enhanced dryness in sNEB (Novello et al., 2012) in line with previous studies in tropical regions (Shanahan et al., 2009; Bird et al., 2011; Vuille et al., 2012; Apaéstegui et al., 2014). Hence, the NEB seems to be mostly dry whatever past climate changes in the

SASM domain over the continent. However, the relationship between ITCZ and SACZ is still not well established in Nordeste for the last millenium.

The Atlantic Multi-decadal Oscillation (AMO) forcing has been invoked to explain the centennial scale variability in NEB (Novello et al., 2012), while its influence remains unclear. Indeed, colder (warmer) sea surface temperatures (SST) in the Equatorial North Atlantic strengthened (weakened) the AMO which, in turn, led to a southward (northward) ITCZ displacement and promoted humidity transport from the warm South Atlantic Ocean to NEB (Novello et al., 2012), in a similar manner than during the seasonal timescale (Schneider et al., 2014). However, during enhanced AMO periods (e.g. the LIA), it has not been found a linear response in the ITCZ position and precipitation rates in sNEB, contrasting with most of the present day regions affected by the ITCZ, as found for instance in paleodata from Western Africa (Shanahan et al., 2009).

Present day climatology indicates that the Nordeste Trough can also be responsible for large-scale subsidence and aridity over sNEB during periods of enhanced SACZ (south Hemisphere summer), suggesting a long-term continentally antiphased system that follow changes in insolation (Cruz et al., 2009; Novello et al., 2012). Yet, it remains elusive whether these changes in the upper-tropospheric topography and divergence, and hence of vertical motion over the Atlantic during SASM's precipitation events leads to a significant change in precipitation at a secular to millennial time scale during last millennium in the nNEB, a region more directly affected by ITCZ position (Hastenrath, 2006; Schneider et al., 2014).

The lack of records in Nordeste is partly explained by the semi-arid conditions that reduce the number of paleoarchives and high time resolution. In order to fill this gap, we aim to reconstruct past regional hydrology in NEB for the last 2,300 yrs BP by using two new complementary records. We used a speleothem section collected at the Trapiá Cave (TRA) that hosts active stalagmite, which is extremely rare for the area (Bento et al., 2011), combined to a very well-dated lake sediment core at lower resolution from the Boqueirão Lake (BL) (Figure 01). In order to monitor past hydrological changes, we used the oxygen isotopes ($\delta^{18}\text{O}$) in speleothems and deuterium isotopes (δD) of *n*-alkanoic acids from lake sediments. These proxies, relatively well constrained (Risi et al., 2008; Cruz et al., 2009), are closely related to hydrological cycles.

MATERIALS AND METHODS

Speleothem TRA7 (2,330m long and ~5cm diameter) was collected in Trapiá Cave (Rio Grande do Norte State, Brazil) located at 5°33'45.43"S; 37°37'15.92"W, 90 km from the Atlantic coast, and ~ 50 m above sea level. Twelve ages were obtained based on U-Th geochronology at the Minnesota Isotope Laboratory, University of Minnesota, using an inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) technique, according to Cheng et al. (2013), and the age model was constructed by linear interpolation. The speleothem TRA7 provides a record of the last 5000 years. In this study we focus on the last ca. two millenia. (Figure 2S and Table 1S - Supplementary material). Oxygen isotopes were analyzed on 563 samples with an online automated carbonate preparation system linked to a Thermo Finnigan Delta Plus Advantage mass spectrometer at the Laboratório de Isótopos Estáveis, Instituto de Geociências, São Paulo University. $\delta^{18}\text{O}$ are reported in the delta notation relative to the Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB). Reproducibility of standard materials is 0.06‰ for $\delta^{18}\text{O}$ and samples error propagation less than 0.25‰.

Core Boq 09/01 (0.9 m long) was retrieved from Boqueirão Lake (Rio Grande do Norte State, Brazil), located at 5°14'42.51"S; 35°32'40.80"W, 235 km east from the Trapiá Cave and 8 km from Atlantic coast. Boqueirão is an open lake ~ 6 km long, ~ 350 m width, ~ 30 m above sea level, with a maximum water depth of 10 m. The age model, based on ^{14}C AMS dates on bulk organic matter, has been published in Viana et al. (2014). Samples were prepared and quantified at LOCEAN-UPMC (Laboratoire d'Océanographie et du Climat, Expérimentations et Approches Numériques – Université Pierre et Marie Curie, Paris).

Lipids from 90 sediment samples of the Boq 09/01 core were extracted by ultrasonication with a DCM/MeOH (3:1) solvent mixture. After saponification of the resulting total lipid extracts with 4M KOH/MeOH, removal of the neutral fraction with hexane and acidification of the residue, the acid fraction was recovered with hexane/ethyl acetate (9:1), methylated using BF_3 and further purified by column chromatography over silica gel and elution with DCM:hexane (2:1). Fatty acid methyl esters (FAME) were analysed on an Agilent 6890N gas chromatograph (GC) using flame ionisation detection (FID). Quantification of compounds was performed by peak area integration in FID chromatograms relative to the internal standard 5 β -cholenic acid added prior to extraction. In order to confirm compounds identification selected samples were analysed by GC-MS on an Agilent 7890 GC coupled to an Agilent 5975 mass selective detector.

Isotope analyses were performed at MARUM (Center for Marine Environmental Sciences) - University of Bremen. Compound-specific deuterium isotope analyses were performed on a Thermo Trace GC coupled to a Thermo Fisher Scientific MAT 253 IRM-MS. Measurements were calibrated against ^2H reference gas with known isotopic composition and H3+ factor monitored daily. Mass balance corrections were made for the added methyl group. δD values are reported in permil (‰) relative to the Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW) standard. Error propagation is less than 4‰ for δD .

RESULTS AND DISCUSSIONS

The $\delta^{18}\text{O}$ values of Trapiá Cave speleothem TRA7 ($\delta^{18}\text{O}_{\text{TRA7}}$) vary between -0.7 and -5.7‰, with an average of -2.8 ‰ over the last 2,300 yr BP (Figure 02). This range is also observed from 2,300 to 1,500 yr BP (355 yr BC to 440 yr AD), when $\delta^{18}\text{O}_{\text{TRA7}}$ data tends to more depleted values. Between 1,700 and 1,500 yr BP (250 to 440 yr AD) is recorded the most negative values, from -5.7 to -3.5 ‰, followed by a period of enrichment at around 5 ‰ from 1,500 to 1,000 yr BP (440 to 925 yr AD), before a hiatus in the speleothem record between 1,000 and 615 yr BP (925 and 1,330 yr AD). From 600 to 440 yr BP (1,330 to 1510 yr AD), the $\delta^{18}\text{O}_{\text{TRA7}}$ values are around -1.4 ‰ and abruptly decreased around 440 yr BP, and around 360 yr BP $\delta^{18}\text{O}_{\text{TRA7}}$ until reaching ~ -4.0 ‰. Between 360 to 200 yr BP (1,590 to 1,750 yr AD), the $\delta^{18}\text{O}_{\text{TRA7}}$ values are around -3.1 ‰. After 200 yr BP, the most recent $\delta^{18}\text{O}_{\text{TRA7}}$ values seem to be more stable with values around -3.4 ‰, increasing in the most recent ages.

A similar curve structure found in $\delta^{18}\text{O}_{\text{TRA7}}$ is observed for Boqueirão Lake $\delta\text{D}_{\text{C28}}$ values. $\delta\text{D}_{\text{C28}}$ values vary from -140 to -100 ‰ with a mean around -121 ‰ (Figure 02). From 2,300 to 1,460 yr BP (355 to 490 yr AD), $\delta\text{D}_{\text{C28}}$ values vary from -140 to -127 ‰, and the average is -132 ‰, and the most deplete value is -140‰ around 1,630 yr BP. There is an abrupt enrichment in $\delta\text{D}_{\text{C28}}$ data after 1,460 yr BP. During the period from 1460 to 480 yr BP (490 to 1,470 yr AD) $\delta\text{D}_{\text{C28}}$ values vary from -125 to -100‰, with values around -114 ‰ and maximum values around -100 ‰ around 680 yr BP. After 480 yr BP until the Recent, $\delta\text{D}_{\text{C28}}$ values deplete from -121 to -140 ‰, with values around -130 ‰.

The $\delta\text{D}_{\text{C28}}$ data show a smaller resolution, an average of ~ 25 years/samples (Viana et al., 2014), compared to ~ 4 years/samples for speleothems. The larger range of $\delta\text{D}_{\text{C28}}$ (~ 40 ‰) compared with $\delta^{18}\text{O}_{\text{TRA7}}$ (~ 6 ‰) may be related to the enrichment of $\delta\text{D}_{\text{C28}}$ caused by the intense evapotranspiration in arid environments (Tuthorn et al, 2015), and other

physiological fractionation processes during lipids production (Sachse et al., 2012). Concerning lipid origin, long chains are usually produced by higher plants but different species produce molecules with a range of chains with different number of carbons, although these molecules use to record the same trends for isotopic analyses (Jacob et al., 2007; Leduc et al., 2013). Besides that, the combination of δD and $\delta^{18}O$ curves is quite similar, so that it shows that the fractionation processes do not affect the main fluctuation in δD_{C28} and therefore its suitability for reconstructing paleoprecipitation.

The relationship among $\delta^{18}O$, δD and precipitations rates of the present day rainfalls indicates that higher precipitation rates are related to lower values of oxygen and deuterium isotopes (Figure 01 S – Supplementary Material), as expected from the amount effect (Craig, 1961; Risi et al., 2008). Besides that, the distance and the altitude of the study areas from the ocean are not significative to be affected by fractionation caused by continental and altitude effect. These relationships support the correlation of isotopes paleorecords and precipitation, which is interpreted to be inversely proportional to the relative changes in precipitation amount, like in other tropical regions (Risi et al., 2008; Cruz et al., 2009), referred here as humid or dry period.

The average of $\delta^{18}O_{TRA7}$ is equivalent to the modern mean seasonal precipitation $\delta^{18}O$ signal for autumn (MAM) rains registered next to the Urubu Cave (GNIP-IAEA) (Figure 01 S – Supplementary Material), suggesting that $^{18}O_{TRA7}$ may represent predominantly the ITCZ signal. Considering this interpretation for water isotopes, the lowest values of isotopes data from NEB are recorded for the period from 1,700 to 1,500 yr BP (250 to 440 yr AD) and interpreted to reflect the wettest phase registered since 2,300 yr BP. The same interpretation is applied to the period between 440 to 50 yr BP (1,580 to 1,900 yr AD) where are also registered low values of $\delta^{18}O_{TRA7}$ and δD_{C28} . Our isotopic data fit very well with Boqueirão Lake level reconstruction for the last 2,300 yr, which was based on diatoms transfer function (Viana et al., 2014) (Figure 03S – Supplementary Material). However, this data are negatively correlated with our isotopic data from Boqueirão Lake and Trápia Cave, suggesting an opposite interpretation. The past high levels of Boqueirão Lake and other paleolimnological data (Zocatelli et al., 2012; Viana et al., 2014) are not a primary result of precipitation rates but related with environmental changes linked to precipitation and dunes migration that affect the lake morphology (Zular et al., unpublished). This is an important issue to give more attention, since not only paleolimnological data should be used to infer precipitation rates.

Figure 2 – Comparison between a: $\delta^{18}\text{O}_{\text{TRA7}}$ record from TRA7, Trapiá Cave, Northeast Brazil (this study), red symbols show U/Th age BP of speleothems from Trapiá Cave (this study); b: $\delta\text{D}_{\text{C28}}$ record, from Boqueirão Lake fatty acids, Northeast Brazil (this study), blue symbols show ^{14}C ages from Boqueirão Lake obtained by Viana et al. (2014); c: decadal surface temperature reconstruction of North Atlantic AMO region (Mann et al., 2009). d: Ti record from Cariaco Basin – Venezuela (Haug et al., 2001); e: Iraquara region $\delta^{18}\text{O}$ record from DV2 speleothem (Novello et al., 2012).

The highest values of $\delta^{18}\text{O}_{\text{TRA7}}$ and the hiatus in the speleothem between 1,000 and 600 yr BP, complemented by the most enriched values $\delta\text{D}_{\text{C28}}$ data indicate extremely dry conditions in NEB, causing the interruption in speleothem precipitation. These dry

conditions may be the result of a North displacement of ITCZ, and inversely, wet conditions between 360 and 50 yr BP, from a South displacement of ITCZ. These periods may be correlated to MCA and LIA, respectively. Our data present a positive correlation with reconstructions of decadal surface temperature of North Atlantic (AMO) that determined the ITCZ position. These climatic events are supposed to be forced by variations in Sea Surface Temperatures (SST), linked to the Atlantic Multidecadal Oscillation (AMO), described as higher (lower) in North Atlantic during the MCA (LIA) (Sicre et al., 2008; Mann et al., 2009) (Figure 02).

Comparing this process with present day process, the main position of ITCZ is controlled by the gradient of SST between North and South Hemisphere, resulted from an atmospheric energy balance, transporting the ITCZ toward the warmest area (Hastenrath, 2006; Schneider et al., 2014). During North Hemisphere summer (winter), SST increases (decreases) and ITCZ become northerly (southerly) displaced transporting humidity from Atlantic Ocean to North America (South America), leading to dry (wet) conditions in nNEB. As our data demonstrated, this process was active during the MCA and LIA.

In order to get a meridional ITCZ control, when we compare our data with northern South America data from Cariaco Basin, we find that during the MCA (LIA) higher (lower) percentages of Ti in marine core indicate intense (low) precipitations (Haug et al., 2001). This negative correlation with our data from nNEB and positive correlation with AMO (Figure 02) mark an antiphased system between Hemispheres as suggested by Cruz et al. (2009) during a meridional movement of ITCZ.

In agreement with a dry period in nNEB, oxygen isotopes data from Iraquara records, sNEB (~12°S), show enriched values that indicate dry conditions during the MCA (Novello et al., 2012) (Figure 02), as supported by other data from Andes (Apaéstequi et al., 2014; Vuille et al., 2012; Bird et al., 2011) (Figure 04 S – Supplementary material). During these dry events, these areas were under influence of weak SASM that seems to be strongly correlated to the ITCZ North position (Schneider et al., 2014). SASM was also supposed to be controlled by the AMO (Chiessi et al., 2009; Strikis et al., 2011; Novello et al., 2012) and comparison with our data and reconstructed AMO (Mann et al., 2009) confirms that their positive values are in accordance with dry conditions in both nNEB and sNEB during the MCA (Figure 02).

AMO is also supposed to be linked with ITCZ migration over West Africa, since the seasonal precipitation in this region is influenced by ITCZ meridional movements

(Shanahan et al., 2009). Bosumtwi Lake in Africa is under ITCZ influence and Si intensity data obtained from its sediments is positively correlated with isotopic data from Trapiá Cave and Boqueirão Lake in NEB (Figure 04S). This correlation indicates that drought (wet) conditions were predominant in West Africa and nNEB during the MCA (LIA), both caused by the north (south) displacement of the ITCZ.

Persistent dry climate is found at sNEB during the LIA, as recorded by enriched $\delta^{18}\text{O}$ values of speleothems (Novello et al., 2012), while our data report wet climate at nNEB (Figure 02). These opposite conditions in sNEB and nNEB occurred during a period of enhanced SASM registered in Andes region (Apaéstegui et al., 2014; Vuille et al., 2012; Bird et al., 2011) that is in agreement with a southern displacement of ITCZ registered by our data and Cariaco Basin.

An intensification of Nordeste Trough during an enhanced SASM was invoked to explain sNEB dryness (Novello et al., 2012), and may also be associated with a southward displacement of SACZ and a westward displacement of the Bolivian High during summer periods (Chaves and Calvalcanti, 2001), still allowing a southern ITCZ during autumn period and wet nNEB during the LIA.

These records associated with our data indicate that in South America, the LIA was a wet period because of an enhanced SASM and a south displacement of ITCZ, inducing wet conditions $\sim 5^\circ \text{ S}$ (nNEB), with a southward displacement of SACZ and intensification of Northeast Trough, which caused dryness $\sim 12^\circ \text{ S}$ (sNEB). Different climatic conditions between Trapiá Cave/Boqueirão Lake (nNEB) and Iraquara records (sNEB) suggest that SASM did not affect the cave-lake since 2,300 yr BP, and then the isotopic records of our study represent purely ITCZ precipitation.

The periods of climatic conditions changes in NEB seems to be larger than that described for Cariaco Basin (Haug et al., 2001) and AMO (Mann et al., 2009) (Figure 02). Differences in archives, proxies and resolution may result in these variations, but we also have to considerate that ITCZ is not the only factor influencing dryness in NEB. An intensification of Northeast Through during increasing SASM rainfall may reduce precipitation over NEB (Cruz et al., 2009; Novello et al., 2012) and indications of increasing SASM just after the MCA are registered in low values of $\delta^{18}\text{O}$ in Iraquara records-NEB, lower values of AMO and other data from Andes region (Figure 04S – Supplementary material). Further data and model studies are however needed in order to

depict a more detailed picture of the hydrological conditions and the related forcing mechanisms in NEB over the last millennia.

REFERENCES

- Apaéstegui, J., Cruz, F., Sifeddine, A., Espinoza, J., Guyot, J., Khodri, M., Strikis, N., Santos, R., Cheng, H., Edwards, L., Carvalho, E., and Santini, W., 2014, Hydroclimate variability of the South American Monsoon System during the last 1600 yr inferred from speleothem isotope records of the north-eastern Andes foothills in Peru: *Climate of the Past Discussions*, v. 10, no. 1, p. 533–561, doi: 10.5194/cpd-10-533-2014.
- Bento, D.M., Cruz, J.B., Ferreira, R.L., Veríssimo, C.U. and Neto, P.X., 2011. Mapping, environmental characterization and relevance of speleological heritage in Felipe Guerra / RN, in *Proceedings, Congresso Brasileiro de Espeleologia*, 31st, Ponta Grossa: Paraná, Sociedade Brasileira de Espeleologia, p. 485-499.
- Bird, B., Abbott, M., Vuille, M., Rodbell, D., Stansell, N., and Rosenmeier, M., 2011, A 2,300-year-long annually resolved record of the South American summer monsoon from the Peruvian Andes: *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 108, no. 21, p. 8583–8588, doi: 10.1073/pnas.1003719108.
- Bowen, G. J., 2015, The Online Isotopes in Precipitation Calculator, version 2.2.: <http://www.waterisotopes.org> (August 2015).
- Bowen, G., and Revenaugh, J., 2003, Interpolating the isotopic composition of modern meteoric precipitation: *Water Resources Research*, v. 39, no. 10, doi: 10.1029/2003WR002086.
- Chaves, R.R. and Cavalcanti, I.F.A., 2001, Atmospheric Circulation Features Associated with Rainfall Variability over Southern Northeast Brazil, *Monthly Weather Review*, v. 129, p. 2614-2626.
- Cheng, H., Edwards, R., Shen, C.-C., Polyak, V., Asmerom, Y., Woodhead, J., Hellstrom, J., Wang, Y., Kong, X., Spötl, C., Wang, X., and Alexander, E., 2013, Improvements in ^{230}Th dating, ^{230}Th and ^{234}U half-life values, and U–Th isotopic measurements by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 371-372, p. 8291, doi: 10.1016/j.epsl.2013.04.006.

- Chiessi, C., Mulitza, S., Paetzold, J., Wefer, G., and Marengo, J., 2009, Possible impact of the Atlantic Multidecadal Oscillation on the South American summer monsoon, *Geophysical Research Letters*, v. 36, L21707, doi:10.1029/2009GL039914.
- Craig, H., 1961, Isotopic variations in meteoric waters, *Science*, v: 133, p.1702–1703.
- Cruz, F., Vuille, M., Burns, S., Wang, X., Cheng, H., Werner, M., Edwards, R., Karmann, I., Auler, A., and Nguyen, H., 2009, Orbitally driven east–west antiphasing of South American precipitation: *Nature Geoscience*, v. 2, no. 3, p. 210–214, doi: 10.1038/ngeo444.
- Hastenrath, S., 2006, Circulation and teleconnection mechanisms of Northeast Brazil droughts: *Progress in Oceanography*, v.70, p. 407–415, doi: 10.1016/j.pocean.2005.07.004
- Haug, G. H., Hughen, K.A., Sigman, D.M., Peterson, L.C. and Röhl, U., 2001, Southward Migration of the Intertropical Convergence Zone Through the Holocene. *SCIENCE*. 293:1304-1308. doi: 10.1126/science.1059725
- Jacob, J., Huang, Y., Disnar, J.-R., Sifeddine, A., Boussafir, M., Albuquerque, A., and Turcq, B., 2007, Paleohydrological changes during the last deglaciation in Northern Brazil: *Quaternary Science Reviews*, v. 26, no. 7-8, p. 1004-1015, doi: 10.1016/j.quascirev.2006.12.004.
- Leduc, G., Sachs, J.P., Kawka, O.E. and Schneider, R.R., 2013. Holocene changes in eastern equatorial Atlantic salinity as estimated by water isotopologues. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 362, p. 151–162.
- Mann, M.E., Zhang, Z., Rutherford, S., Bradley, R.S., Hughes, M.K., Shindell, D., Ammann, C., Faluvegi, G. and Ni, F., 2009, Global Signatures and Dynamical Origins of the Little Ice Age and Medieval Climate Anomaly, *SCIENCE*, v. 326, p. 1256-1260.
- Marengo, J.A.; Alves, L.M.; Beserra, E.A. and Lacerda, F.F., 2011, Variabilidade e mudanças climáticas no semiárido brasileiro, In: S.S. Medeiros, H.R. Gheyi, C.O. Galvão, V.P.S. Paz, **Recursos Hídricos e, Regiões Áridas e Semi Áridas**, Instituto Nacional do Semiárido: Campina Grande, pp. 383-416.
- Novello, V., Cruz, F., Karmann, I., Burns, S., Strikis, N., Vuille, M., Cheng, H., Edwards, R., Santos, R., Frigo, E., and Barreto, E., 2012, Multidecadal climate variability in Brazil's Nordeste during the last 3000 years based on speleothem isotope records: *Geophysical Research Letters*, v. 39, no. 23, doi: 10.1029/2012GL053936.

- Polsin, D. and Hastenrath, S., 2014, Climate of Brazil's Nordeste and tropical atlantic sector: preferred time scales of variability, *Revista Brasileira de Meteorologia*, v. 29, n. 2, p. 153-160.
- Risi, C., Bony, S., and Vimeux, F., 2008, Influence of convective processes on the isotopic composition ($\delta^{18}\text{O}$ and δD) of precipitation and water vapor in the tropics: 2. Physical interpretation of the amount effect: v. 113, no. D19306, doi: 10.1029/2008JD009943.
- Sachse, D., Billault, I., Bowen, G., Chikaraishi, Y., Dawson, T., Feakins, S., Freeman, K., Magill, C., McInerney, F., Meer, M., Polissar, P., Robins, R., Sachs, J., Schmidt, H.-L., et al., 2012, Molecular Paleohydrology: Interpreting the Hydrogen-Isotopic Composition of Lipid Biomarkers from Photosynthesizing Organisms: *Earth and Planetary Sciences*, v. 40, no. 1, p. 221–249, doi: 10.1146/annurev-earth-042711-105535.
- Schneider, T., Bischoff, T., and Haug, G., 2014, Migrations and dynamics of the intertropical convergence zone: *Nature*, v. 513, no. 7516, p. 45–53, doi: 10.1038/nature13636.
- Sicre, M-A. Jacob, J., Ezat, U., Rouse, S, Kissel, C., Yiou, P., Eiríksson, J., Knudsen, K.L., Jansen, E., and Turon, J-L., 2008, Decadal variability of sea surface temperatures off North Iceland over the last 2000 years, *Earth and Planetary Science Letters*, v. 268, p. 137–142, doi: 10.1016/j.epsl.2008.01.011
- Sifeddine, A., Albuquerque, A., Ledru, M.-P., Turcq, B., Knoppers, B., Martin, L., Mello, W., Passenau, H., Dominguez, J., Cordeiro, R., Abrão, J., and Bittencourt, A., 2003, A 21 000 cal years paleoclimatic record from Caçó Lake, northern Brazil: evidence from sedimentary and pollen analyses: *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 189, no. 1-2, p. 2534, doi: 10.1016/S0031-0182(02)00591-6.
- Strikis, N. M., Cruz Jr., F. W., Cheng, H., Karmann, I., Edwards, R. L., Vuille, M., Wang, X., de Paula, M. S., Novello, V. F., and Auler, A. S., 2011, Abrupt variations in South American monsoon rainfall during the Holocene based on a speleothem record from central-eastern Brazil, *Geology*, v. 39, p. 1075–1078.
- Tuthorn, M., Zech, R., Ruppenthal, M., Oelmann, Y., Kahmen, A., Valle, H., Eglinton, T., Rozanski, K., and Zech, M., 2015, Coupling $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ biomarker results yields information on relative humidity and isotopic composition of precipitation – a climate transect validation study: *Biogeosciences*, v. 12, no. 12, p. 3913–3924, doi: 10.5194/bg-12-3913-2015.

- Viana, J., Sifeddine, A., Turcq, B., Albuquerque, A., Moreira, L., Gomes, D., and Cordeiro, R., 2014, A late Holocene paleoclimate reconstruction from Boqueirão Lake sediments, northeastern Brazil: *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 415, p. 117126, doi: 10.1016/j.palaeo.2014.07.010.
- Vuille, M., Burns, S., Taylor, B., Cruz, F., Bird, B., Abbott, M., Kanner, L., Cheng, H., and Novello, V., 2012, A review of the South American monsoon history as recorded in stable isotopic proxies over the past two millennia: *Climate of the Past*, v. 8, no. 4, p. 1309–1321, doi: 10.5194/cp-8-1309-2012.
- Zocatelli, R., Turcq, B., Boussafir, M., Cordeiro, R., Disnar, J., Costa, R., Sifeddine, A., Albuquerque, A., Bernardes, M., and Jacob, J., 2012, Late Holocene paleoenvironmental changes in Northeast Brazil recorded by organic matter in lacustrine sediments of Lake Boqueirão: *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 363-364, p. 127134, doi: 10.1016/j.palaeo.2012.08.021.
- Zular, A.; Utida, G.; Cruz, F.W.; Sawakuchi, A.; Hong, W.; Giannini, P.C.F.; Bícago, M.; Rodrigues, S.I.; Sifeddine, A.; Zocatelli, R.O. A fluvio-eolian interplay approach in the analysis of coastal evolution and the formation of the Boqueirão Lake in NE Brazil in the Late Quaternary. Submitted.

Supplementary material

Figure 01 S – Average of precipitation and average of isotopes of oxygen and deuterium during December, January and February (DJF), March, April and May (MAM), June, July and August (JJA) and September, October and November (SON) registered in (a) Ceará Mirim station and (b) Fortaleza station. Relationship of oxygen isotope between (c) precipitation and (d) deuterium isotope registered in Ceará Mirim and Fortaleza stations. GMWL is the Global Meteoric Water Line given by the equation described by Craig (1961). GNIP-IAEA data obtained from 1961 and 1983, and from 1965 to 1985, respectively.

Figure 02 S – Left figure - Speleothem TRA7 and indications in mm where samples were obtained for U/Th analyses and their results. Right figure – Model age for speleothem TRA7.

Table 01 S – U/Th ages obtained from speleothem TRA7.

U-Th ages for speleothems from Trapiá Cave – RN																		
Sample	^{238}U		^{232}Th		$^{230}\text{Th} / ^{232}\text{Th}$		$\delta^{234}\text{U}$		$^{230}\text{Th} / ^{238}\text{U}$		^{230}Th Age (yr)		^{230}Th Age (yr)		$\delta^{234}\text{U}_{\text{Initial}}$		^{230}Th Age (yr BP)	
Number	(ppb)		(ppt)		(atomic $\times 10^{-6}$)		(measured)		(activity)		(uncorrected)		(corrected)		(corrected)		(corrected)	
TRA7-3	2762,0	±12.0	1355	±28	27	±1	-98.0	±6.7	0.0008	±0.0000	98	±2	82	±11	-98	±7	17	±11
TRA7-16	1312,0	±2.3	734	±15	26	±1.23	-140.4	±1.9	0.0009	±0.0000	114	±5	95	±14	-140	±2	30	±14
TRA7-20	1409,5	±3,3	838	±17	37,0	±2,6	-146,1	±1,5	0.0013	±0.0001	171	±11	150	±18	-146	±1,5	85	±18
TRA7-52	1848,0	±4.0	301	±6	207	±5.09	-141.7	±2.0	0.0020	±0.0000	260	±4	255	±5	-142	±2	190	±5
TRA7-85	1360,0	±2.7	248	±5	314	±7.36	-146.3	±2.1	0.0035	±0.0000	444	±5	438	±7	-146	±2	373	±7
TRA7-110	930,0	±1.5	364	±7	210	±5	-142.7	±2.0	0.0050	±0.0001	638	±9	624	±13	-143	±2	559	±13
TRA7-122	1531	±4	2484	±50	96	±2	-132,8	±2,0	0,0095	±0,0001	1198	±13	1143	±41	-133	±2	1078	±41
TRA7-154	1216	±3	814	±16	295	±6	-150,4	±1,9	0,0120	±0,0001	1547	±14	1524	±22	-151	±2	1459	±22
TRA7-170	1126,0	±1.7	256	±5	970	±22	-169.0	±1.9	0.0134	±0.0001	1772	±16	1764	±17	-170	±2	1699	±17
TRA7-180	18087,9	±84,8	653	±13	6993	±148	-173,7	±2,3	0,0153	±0.0001	2042	±15	2041	±15	-175	±2	1976	±15
TRA7-195	17460,6	±118,1	235	±5	20784	±456	-175,3	±2,3	0,0170	±0.0001	2273	±21	2272	±21	-176	±2	2207	±21
TRA7-222	936,0	±1.5	370	±7	728	±15	-168.9	±1.4	0.0174	±0.0001	2314	±9	2301	±13	-170	±1	2236	±13

Figure 03 S – (a) Trapiá Cave $\delta^{18}\text{O}$ from speleothem TRA7 compared with (b) Boqueirão Lake $\delta\text{D}_{\text{C28}}$ and (c) Boqueirão Lake level reconstruction (Viana et al., 2014), both obtained from the same samples.

Figure 04 S - Comparison between a: $\delta^{18}\text{O}_{\text{TRA7}}$ record from Trapiá Cave, Northeast Brazil (this study); b: $\delta\text{D}_{\text{C28}}$ record from Boqueirão Lake fatty acids, Northeast Brazil (this study); c: $\delta^{18}\text{O}$ from Palestina Cave (Apaéstegui et al., 2014); d: $\delta^{18}\text{O}$ from Pumacocha Lake (Bird et al., 2011); e: Si intensity record from Bosumtwi Lake - Africa (Shanahan et al., 2009).

ANEXO 4

Manuscrito preliminar

Urubu Cave deposits, Northeast Brazil: its environmental and ecological significance

Urubu Cave deposits, Northeast Brazil: its environmental and ecological significance

Utida, G.¹; Cruz, F.W.¹; Sawakuchi, A.¹; Hong, W.²; Zular, A.¹; Guedes, C.C.F.³; Pessenda, L.C.R.⁴

¹ Departamento de Geoquímica e Geotectônica, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Rua do Lago, 562, Cidade Universitária, CEP 05508-080, São Paulo-SP, Brazil. ² Illinois State Geological Survey, Prairie Research Institute, Champaign, IL, USA. ³ Departamento de Ciências do Mar - Instituto do Mar, UNIFESP - Campus Baixada Santista, Unidade II. ⁴ Centro de Energia Nuclear – ESALQ, Universidade de São Paulo.

ABSTRACT

Clastic sediment infilling and organic matter deposition in cave conduits can be closely related to local environmental conditions such as hydrology, soil formation/erosion which could be influenced by changes in precipitation or type of vegetation cover above the cave. In this study the clastic sediment and bat guano sequences dated by OSL and radiocarbon techniques were used to define periods where the main cave gallery of Urubu were hydrologic active and abandoned during Holocene. This data was combined with the carbon and oxygen isotope records of speleothems from nearby caves to in order to reconstruct the regional environment history and ecological settings evolving vegetation and bats. The age of terrigenous sediments originated from erosion of soil were deposited in Urubu Cave when the underground river was active at least from ~7,300 yr BP until ~44,400 cal yr BP. which is consistent with more humid conditions indicated by the lowest values of $\delta^{18}\text{O}$ of speleothem. The end of clastic deposition defined by charcoal fragments dated around ~4,200 cal yr BP is synchronous with an abruptly increase in $\delta^{18}\text{O}$ that end of speleothem deposition in the cave other vegetation proxies. After ~2,700 cal yr BP there is no more sediments deposition, due to dry conditions related to the reduction of phreatic zone. These environmental characteristics permit the preservation of guano. A hiatus in the speleothem from Trapiá Cave indicate very dry conditions between 1,000 and 600 yr ago, this is registered immediately by a decline in bat population and a completely absence of bats after 600 yr ago. This time delay in bat population corresponds to the time of decline in primary production, as a response to climate change that affected

food source of bats. Wetter conditions start to increase from ~400 yr BP to the Recent, but bat guano restarts accumulation in ~200 yr BP, when wetter conditions became more stable, after a time to reconstitution of vegetation in the region.

Key-words: bat-guano, paleoclimate changes, Northeast Brazil

INTRODUCTION

Diverse alternatives of paleoarchives have been studied around the world, since different climate and environmental conditions produce various deposits as a result of weathering actions. Specially in underground, caves are very good sites for sediment accumulation and speleogenesis. Sediments are remobilized from surface and transported to drainages, usually entering the cave transported by fluvio karst, and may display a paleohydrological cycle, as well as studies about speleothems (Auler et al., 2009; Arriolabengoa et al., 2015).

After deposition inside the caves, these sediments and speleothems are protected from surficial weathering process and preserves information about their history. Achieving the potential of cave deposits as archives of past environmental changes requires a better understanding of the erosion, transport and deposition of inside caves (González-Lemos et al., 2015).

These processes that affect the surface also interfere the isotopic signal of carbonates precipitated in caves. Usually oxygen isotopes are the most expected study concerning paleoclimate and speleothems, because isotopic fractionation are very well understood when compared with carbon isotopes (Fairchild et al., 2006; Fairchild and Baker, 2012). Regarding paleoenvironmental changes, carbon isotope signals are mostly related to changes of vegetation interfering on the soil isotopic signal, although these signal are not directly correlated to vegetation (Frisia & Borsato, 2010; Wong & Breecker, 2015).

Besides speleothems and sediments preserved in caves, diverse organic accumulations are preserved, as guano produced by birds or bats, fecal pellets of mammals, packrat middens, and others, and they seems to be good elements to provide information from past environment and regional climate (Plummer et al., 1997; Johnston et al., 2010; Onac et al., 2014).

Many paleoclimate studies use speleothems as archives, they reflect changes related to paleohydrology but they can not explain the impacts produced by hydrological cycles changes in ecological features. Since bats are good bioindicators, guano produced by them

may act as well (Jones et al., 2009; Wurster et al., 2015), given us important environmental and ecological information of past populations (Ayliffe, 2010).

In Northeast Brazil (NEB) arid to semi-arid climatic conditions prevent the accumulation of the most usual records, as speleothems, lakes, turfs, etc. But in Urubu Cave, at Rio Grande do Norte, there are a sequence of terrigenous deposit and guano accumulation that we studied in terms of age and stratigraphic conditions to reconstruct the environmental history in the surroundings of Urubu Cave and ecological settings evolving vegetation and bats. Changes observed in cave sediments are compared with isotopic data from speleothems from the same region to try to explain how paleohydrological changes were correlated with process of cave sedimentation.

REGIONAL SETTINGS

Urubu Cave

Regional karst at Felipe Guerra, Rio Grande do Norte, is developed in Cretaceous carbonates from Apodi Group, Jandaíra Formation, described as calcarenite and bioclastic calcilutites (Angelim et al., 2006). In Felipe Guerra, most part of the cave entrances is located at locally known as Lajedos that are the highest areas of denudation of carbonate rocks. Here we present data from Rainha Cave, Trapiá Cave, and in special data from Urubu Cave, which is located at 5°33'45.43"S and 37°37'15.92"W (Figure 1).

The Urubu Cave has around 30 m of linear extension and has two major salons connected by two channels, in two levels, one channel over the other. The first salon and the channel in a lower level are partially filled with terrigenous sediments, and the sediments in the salon are covered with guano. Terrigenous deposit in the first salon is partially eroded (section A in Figure 2b), forming a natural trench of 217 cm. The channel was completely filled with terrigenous sediments and is also partially eroded. From the base, it has 177 cm of compacted orange carbonate clay, interrupted at 85 cm from the top by a layer of orange clay with charcoal fragments and carbonate crusts. This terrigenous deposit is covered with 40 cm of guano.

The upper channel and the last salon are partially filled with bat guano (Figure 1). In the salon, the guano pille lean in the cave wall, forming a half pille of around 3m from the top (section H in Figure 2a). Probably under the guano there are terrigenous sediments that could not be observed. Thousands of bats with different trophic level, frugivorous,

insectivorous and hematophagous, still inhabit the cave and guano is in continuous accumulation.

The guano accumulation is impressively preserved, with no human or animals perturbation. This is due to its location far from the entrance and the great number of bats inhibit the cave exploration by no professional groups of speleologists. The arid condition also leads to the absence of drip waters and high phreatic levels, which contributes to the guano preservation.

Figure 1 – a) Localization of Rio Grande do Norte state at Nordeste of Brazil, and Felipe Guerra municipality where is Urubu Cave, Rainha Cave and Trapiá Cave. Also in Rio Grande do Norte state is Furna Nova Cave. b) Environment conditions around Urubu Cave entrance. c) Google Earth image with study caves transects in red.

Figure 2 – a) Urubu Cave map (Bento, 2009). b) Sediment deposit inside the cave, located at section A, in figure 2a, (1) guano accumulation, (2) sediment deposit. c) Guano profile B*1 and d) B*4 located at section H, in figure 2a.

Climate regime

Regional climate is arid to semi-arid with sazonal precipitation controlled by the Intertropical Convergence Zone (ITCZ) migration. Autumn and winter rains are equivalent to 67% of total annual precipitation. When ITCZ is Southward, during autumn (March, April and May), the amount of rains contribute with 50% of total annual precipitation. While winter rains (June, July and August), the amount correspond of 17% of total annual precipitation. $\delta^{18}\text{O}$ signal of autumn rains in the region is $\sim -3.2\text{‰}$ and the rest of the annual precipitation is $\sim -2\text{‰}$ (IAEA), which means that only autumn rains, ITCZ precipitation, can be distinguish by the $\delta^{18}\text{O}$ signal. The amount of rains and its seasonality determine a characteristic vegetation of semi-arid climates, the caatinga, an arboreal deciduous scrubland, sparsely distributed (Figure 1b).

MATERIALS AND METHODS

Sediments in the first salon of the cave, collected in the section A indicated in Figure 2, were collected using PVC tubes to obtain samples without light incidence at 90 (B6C) and 185 (B6D) cm and analyzed using OSL method in the Risø reader at Federal University of São Paulo. In this profile charcoal fragments (Cave-1-85) were collected at 85 cm for AMS analyses. The depths 53, 70, 90 and 185 cm, and the top of the sequence were sampled for granulometry analyzes and stored in plastic bags. Granulometry analyses of these samples were performed at Laboratory of Sedimentology of Geoscience Institute of University of São Paulo in a Malvern Mastersizer 2000 laser diffraction granulometer with a Hydro 2000MU attachment and built-in ultrasound device. Results were tabulated in 1-phi interval classes and classified according to Wentworth (1922). Grain-size statistical parameters were calculated using the method of moments.

To avoid deformation and compaction of guano samples, we made a trench of around 1mx1m and the maximum depth of guano accumulation. This procedure was made for five different guano profiles, from the top of the pille to the base in sequence named B1, B2, B3, B4 and B5, with 48, 112, 56, 150 and 100 cm of depth, respectively. The samples B1-46-48, B2-0-2, B2-96-98, B2-110-112, B3-54-56 and B5-70-72 (profile name + depth in cm) were collected and analyzed following the standard procedure for liquid scintillation counting (Pessenda and Camargo, 1991). They were chemically treated according to Pessenda et al. (1996) and Pessenda et al. (2010) and carbon analysis carried out at the CENA Radiocarbon Laboratory (Piracicaba, Brazil).

We also made two undeformed sampling using U-channels for B1 and B4, named B*1 and B*4, with 86 and 190 cm depth. X-ray technique and digital camera were used to obtain images of these guano profiles.

Six samples from profile B*1 (12, 24, 36, 62, 82 and 94 cm), eight samples from B*4 (12, 28, 44, 58, 76, 96, 120 and 148 cm), all of them named as profile name + interval in cm, and charcoal sample (Cave-1-85) were collected and analyzed using the accelerator mass spectrometry (AMS) technique at Radiocarbon Dating Laboratory from University of Illinois (Urbana-Champaign-USA).

All ages are reported as Before Present (Before AD 1950). OSL ages are presented in kyr and radiocarbon ages are reported as ^{14}C yr BP and normalized to $\delta^{13}\text{C}$ of around -25‰ VPDB, according to the samples $\delta^{13}\text{C}$ signal. They were calibrated using Calib 7.1 software and SHcal13 model curve (Hogg et al., 2013) and reported as cal yr BP (2σ). Age

models for guano profiles were produced using calibrated ages and simple linear regression.

Oxygen isotopes and U/Th ages from speleothem RN1 and RN4 from Rainha Cave, was published by Cruz et al. (2009) and here we present its $\delta^{13}\text{C}$ data, we also present $\delta^{13}\text{C}$ data for speleothem TRA7, which its oxygen isotopes and U/Th ages are described by Utida et al. (unpublished). For each measurement, around 200 μg of powder was drilled from the sample and analyzed with an on-line, automated, carbonate preparation system linked to a Finnigan Delta XL ratio mass spectrometer at the University of Massachusetts for RN1 and RN4 speleothems, and to a Finnigan Delta Plus Advantage at the University of São Paulo for TRA7. Carbon isotope ratios are referred as permil deviation from the VPDB standard.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Urubu Cave

Samples B6C and B6D consist of quartz grains that have good luminescence signal. Recycling rate values are 0.96-1.09 and 0.94-1.06 for B6C and B6D samples, respectively, attesting the reliability of the SAR method (Single Aliquot Regenerative dose) to obtain burial ages of these samples. Results of the analysis of equivalent dose, dose rates and ages are shown in Table 1.

OSL ages from terrigenous sediment samples from 185 and 90 cm resulted in $7,415 \pm 545$ and $5,114 \pm 363$ yr, respectively, corresponding to a sedimentary deposition between 7,350 and 5,050 yr BP (Table 1). This period is followed by charcoal AMS age of $3,880 \pm 20$ ^{14}C yr BP, or 4,233 cal yr BP.

Granulometry of terrigenous sediments is predominantly silt from 90 to 53 cm, varying from 51 to 54%, sands represent less than 20%. The base of the deposit, 185 cm, has equal percentages of silt and clay, ~35%. Guano from the top of this sequence is composed of 43 and 32% of silt and clay, respectively.

Guano ages vary from 2,740 cal yr BP to the Recent (Table 1), considering the most basal sample (B5-70-72) and the top of guano accumulation (B2-0-2). B*1 profile is registered from 1,726 cal yr BP, approximately at the same time of B*4, ~1640 cal yr BP. The most new ages are between 37 and 89 cal yr BP for 12 cm in both B*4 and B*1 profile, suggesting that the top of the sequences cover the Recent, as registered in B2-0-2.

Carbon ages for both profiles B*1 and B*4 show very confident ages with acceptable errors between 15 and 20 years, only for B5 were registered 30 years of error. No significant inversions were detected, in B*4 they are overlapped by the errors.

The X-ray image of B*1 shows that it has overlaid sediments that indicate it is positioned on the center of the guano pile (Figure 3). B*1 profile has a continuous accumulation rate of 0.06 cm/year from ~1,726 to ~677 yr BP. From ~677 to ~213 yr BP there is not deposition of guano, observed in the X-ray image as a transition between two different colors in guano (Figure 3). Guano accumulation rate increases more than twice (0.14 cm/year) from ~213 yr BP to the Recent and X-ray image shows significant change in guano color, compared with the anterior period.

Images of B*4 profile shows guano sediments overlaid and slopping, confirming its position dislocated in relation to the center of the pile and the slopping of guano from the top may be the cause of the age inversions (Figure 3). Accumulation rate is 0.65 cm/year from ~1,749 to 1,593 yr BP and reduces to 0.06 cm/year from 1,593 to 1,035 yr BP. Age model of B*4 indicates a presence of an hiatus between 1,035 and 158 yr BP, but in images it is not clear where it is positioned. After 158 yr BP guano accumulation restarts in a rate of 0.3 cm/year.

Rainha and Trapiá Cave

The combination of carbon isotopes obtained for Rainha Cave, speleothems RN1 and RN4, cover from 25 to 4 ky BP, with an hiatus between ~ 13,000 and 16,500 yr BP (Figure 4). $\delta^{13}\text{C}$ values from 25,000 to 17,000 yr BP become depleted in around 5‰, from -7 to -12‰. After the hiatus, $\delta^{13}\text{C}$ values are stable in around -10‰ until 5,000 yr BP, when abruptly enrich, reaching 1.4‰. We were able to complement $\delta^{13}\text{C}$ data until the Recent using data from the speleothem TRA7, from Trapiá Cave, which indicate enriched values around -3.3‰ for the last 5,000 yr BP.

Table 1 – Ages obtained for sediments collected in Urubu Cave-RN. Results of AMS analysis for guano and charcoal, and results of OSL analysis for sediments.

OSL results												
Sample #	Depth (m)	Dose (Gy)	Approved Aliquots	O.D. (%)	K (%)	Th (ppm)	U (ppm)	Gamma (Gy/ka)	Beta (Gy/ka)	Cosmic dose rate (Gy/ka)	Total dose rate (Gy/ka)	Age
B6C	90	13.0 ± 0.4	18	12	1.338 ± 0.053	13.582 ± 0.001	3.741 ± 0.000	1.084 ± 0.097	1.377 ± 0.135	0.0967 ± 0.010	2.558 ± 0.166	5.1 ± 0.4
BCD	185	15.3 ± 0.5	12	10	1.117 ± 0.045	9.134 ± 0.000	3.224 ± 0.000	0.858 ± 0.079	1.158 ± 0.117	0.091 ± 0.01	2.107 ± 0.142	7.4 ± 0.5
AMS results												
Lab code	Sample #	Depth (cm)	Material	δ ¹³ C	Fraction of MC	¹⁴ C yr BP	±	Age cal BP (2σ)	Probability	Mean		
ISGS#A2610	B*1-12-14	12	Guano	-24.9	0.9805	160	15	56-123	0.408	89.5		
ISGS#A2611	B*1-24-26	24	Guano	-24.8	0.9696	250	20	152-212	0.594	182.0		
ISGS#A2612	B*1-36-38	36	Guano	-25.3	0.8893	945	15	744-816	0.682	780.0		
ISGS#A2613	B*1-62-64	62	Guano	-25.3	0.8480	1325	20	1179-1273	1000	1226.0		
ISGS#A2608	B*1-82-84A	82	Guano	-25.5	0.8128	1665	15	1467-1568	0.962	1517.5		
ISGS#A2609	B*1-94-96	96	Guano	-25.7	0.7946	1845	15	1701-1751	0.802	1726.0		
ISGS#A2614	B*4-12-14	14	Guano	-25.4	0.9870	105	20	invalid				
ISGS#A2615	B*4-28-30	30	Guano	-25.2	0.9833	135	15	0-74	0.472	37.0		
ISGS#A2616	B*4-44-46	46	Guano	-25.3	0.8614	1200	20	976-1094	0.939	1035.0		
ISGS#A2617	B*4-58-60	60	Guano	-24.1	0.8510	1295	15	1208-1267	0.509	1237.5		
ISGS#A2618	B*4-76-78	78	Guano	-25.8	0.8047	1745	15	1561-1625	0.611	1593.0		
ISGS#A2619	B*4-96-98	98	Guano	-25.3	0.8078	1715	20	1531-1612	0.952	1571.5		
ISGS#A2620	B*4-120-122	122	Guano	-26.2	0.8011	1780	15	1594-1704	1.000	1649.0		
ISGS#A2621	B*4-148-150	146	Guano	-24.7	0.7981	1810	15	1611-1670	0.617	1640.5		
ISGS#A2779	Cave-1 - 85	85	Charcoal	-25	0.6170	3880	20	4150-4317	0.832	4233.5		
UGAMS#11689	B1-46-48	46	Guano	-26.9	0.8953	890	20	721-794	0.994	757.5		
UGAMS#11686	B2-0-2	top	Guano	-28.8	1.0009	Recent				Recent		
UGAMS#5309	B2-96-98	96	Guano	-25.8	0.8092	1700	20	1523-1595	0.984	1559.0		
UGAMS#11687	B2-110-112	110	Guano	-29.3	0.8036	1760	20	1578-1702	1.000	1640.0		
UGAMS#11688	B3-54-56	54	Guano	-27.1	0.8325	1470	20	1298-1356	1.000	1327.0		
UGAMS#5310	B5-70-72	70	Guano	-25.8	0.7203	2640	30	2698-2783	0.904	2740.5

Figure 3 – A) Digital and x-ray images and ages of B*1 and B*4 profiles, and TRA7 image and ages. B) Position in guano accumulation and age models of profiles B*1 and B*4.

Paleoenvironmental and paleoecological interpretation

The period of higher deposition of terrigenous sediments in Urubu Cave occur from 7,500 to 5,000 yr BP, and correspond to the maximum humidity since 25,000 yr BP, according to depleted $\delta^{18}\text{O}$ values of speleothems from RN during a low solar insolation on orbital time scales (Cruz et al., 2009) (Figure 4), suggesting a relationship between its formation and precipitation amount.

The origin of sediment caves in Brazil usually is associated with sediment input from a runoff or from a doline, because their entrances are in a lower portion of slopes or dolines (Auler et al., 2009). Similar position of entrances and dolines are observed in Felipe Guerra's Caves that could contribute to sediment input to the cave conducts but at the Urubu Cave the predominance of silt in terrigenous sediments suggest a calmer environment of deposition. Another possibility of sediment input is the upward of phreatic zone that may transport sediments and deposit them inside the cave. Even with high flow velocities it produces a deposit of clay, resulted from residues of the weathered limestone (Sasowsky, 2007).

The hypothesis of upward of phreatic zones is supported by an increase in pluviosity at Rio Grande do Norte (Figure 4), and may explain the absence of speleothems in Urubu Cave, related to the presence of high phreatic zone that filled at least the lower conducts and salons, unable a development of a carbonate precipitation system. The absence of speleothems in the salons in the upper level may be related to drip waters with high pH, that were not saturated with bicarbonates dissolved from rocks.

This indicates that humid conditions favoured surface wash and consequently a perhaps a reduction of vegetation cover, allowing the erosion of soils, and their transport and sedimentation along the environments to the cave (Arriolabengoa et al., 2015).

This terrigenous deposit is marked by an abrupt dry event $\sim 4,200$ cal yr BP, indicated by charcoal fragment, and also by an abrupt enrichment of $\delta^{18}\text{O}$ values (Figure 4). Carbonate crusts deposited with charcoal fragments may indicate a transition between phreatic to vadose conditions, when they were precipitated (Sasowsky, 2007), supporting the idea of less humid conditions.

The deposition of terrigenous in this interval may be related to a transitional period from higher to less precipitation, when there was a slowly reduction on phreatic level until an absence of water over the deposits.

A compact deposit and an absence of any deposition marks in Urubu Cave is an evidence of deposition under low currents, slackwater (Herman et al., 2012), and not strong changes in water flow since ~7,000 yr BP. Otherwise, marks such as ripples, crescent marks, and rill marks would be evidence of water flow and flow direction, characterizing intense fluviokarst currents, but the presence of pools could be an environment of low current deposition (González-Lemos et al., 2015), since the deposit analyzed is in the upper salon. However, a natural trench exposed the sediments in Urubu Cave was produced at some moment during the transitional period, when rains may favour runoff in the slopes and sediment incisions inside the caves, because the water flow was not enough to transport sediments into the cave (Auler et al., 2009; Farrant & Smart, 2011).

This transition is recorded by an enrichment of ~3‰ in $\delta^{18}\text{O}$, indicating an increase in dry conditions, and of more than 10‰ in $\delta^{13}\text{C}$ (Figure 4). The most depleted values of $\delta^{13}\text{C}$ recorded in speleothems from RN, ~-10‰, were influenced predominantly by the depleted signal of carbon sources present in soil over carbonate rocks.

During water percolation in soil the main fractionation process occur for oxygen and carbon isotopes during the hydrolysis reaction with carbonic gas and/or dissolved inorganic carbon available in soil. The soil isotopic signal is predominantly negative and will depends mainly on soil physical properties, microbial community, deep C3 roots, roots respiration and vegetation predominance (C3 or C4) given to speleothem $\delta^{13}\text{C}$ a negative signal. While dissolution reaction is predominant during rock percolation with typical values of $\delta^{18}\text{O}$ are ~0 ‰ (Fairchild and Baker, 2012; Wong & Breecker, 2015).

During this transition $\delta^{13}\text{C}$ data enrich, reaching 0‰, when they recorded the predominance of rock carbonates over soils. This change in speleothem $\delta^{13}\text{C}$ signal is related to an abrupt environmental change over the cave that removed the soil above, as observed in the recent conditions (Figure 1).

An abrupt transition between humid and dry conditions could have affected the vegetation in NEB and have exposed the soils over Urubu Cave, as indicated by charcoal age ~ 4,200 cal yr BP. As a result of less covering of soil by vegetation, more intense was the erosional process that removed the remaining soil, given a chance to predominate $\delta^{13}\text{C}$ carbonate rock signal in speleothems.

Impacts on vegetation caused by climate changes was described by Montade et al. (2014) in the humid mountainous area, the Serra de Maranguape, in the North portion of

NEB, Ceará state, that corresponds to a microrefugium of tropical rain forest in the middle of caatinga area. Although the vegetation is not the same on the Urubu Cave area, pollen index from Serra do Maranguape shows that approximately at 4,200 cal yr BP there is a predominance of forest disturbance and seasonal semideciduous forest taxa over ombrofillous forest pollen taxa, suggesting a reduction in humid conditions, as for the oxygen isotope data from speleothems (Figure 4). This reinforces our hypothesis of vegetation changes and soil erosion during the transition ~4,200 yr BP from humid to dry conditions.

Figure 4 – Age plots of guano and sediments with $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ of speleothems from Rio Grande do Norte. $\delta^{18}\text{O}$ data obtained from Cruz et al. (2009). Pollen index from Montade et al. (2014).

Over terrigenous deposition, there is guano preservation dated ~2,600 yr BP. The absence of water inside the cave allowed the preservation of guano, and enriched values of $\delta^{18}\text{O}$ confirms dryer conditions.

Guano's ages indicate that deposition was continuous from 1,726 to 1,035 yr BP (Figure 3) during a period of increasing dry conditions (Utida et al. unpublished). Age's comparison between B*4 and B*1 profiles show that from 1,035 to 677 yr BP there was a reduction in bat roost, represented by deposition only in B*1 profile, the top of the pile (Figure 3). A hypothesis to explain the hiatus in guano accumulation may be related to climate change, disease or some other catastrophe that had affected the colony (Maher, 2006; Batina and Reese, 2011). Nowadays there are no migratory bat species in Brazil (Reis et al., 2007), which unfavour this hypothesis to explain guano hiatus.

The beginning of bats population decline coincides with a hiatus in speleothem deposition that indicates the driest conditions in the last 2,000 yr BP (Figure 3), and a complete hiatus in guano profiles is registered from 677 to 212 yr BP.

The bat colony collapsed in Urubu Cave represents a series of ecological response to very dry conditions, suggesting that they are good bioindicators. They have a very rich trophic diversity, representing the large range of food source, indicating that plant and insects populations were also affected by climate changes. Moreover, their slow reproductive rates are good to monitoring long term changes, in which short temporal changes are not registered (Jones et al., 2009), favoring their use in paleontological studies. Before the begging of hiatus in bat guano accumulation a decline in pollen index from Serra do Maranguape indicate that vegetation in North portion of NEB was also affected by dryer conditions (Figure 4) (Montade et al., 2014). This allowed us to hypothesize that changes in humidity during the last 2,000 yr were responsible for a disturbance in vegetation that affected the ecological relationships related to food chain, increasing bats competition for food, which resulted in bat population decline.

This period of bat population decline coincides with the Medieval Climate Anomaly, described by Utida (unpublished) for Urubu Cave region, due to a North displacement of the Intertropical Convergence Zone, registered by enriched values of $\delta^{18}\text{O}$ of Trapiá Cave speleothem and δD of Boqueirão Lake sediments. More humid conditions seems to be stable from 370 yr BP, as indicated by depleted $\delta^{18}\text{O}$ values ~3.5‰ (Figure 4), but bats returned to the cave only 158 yr after. This interval was probably the time that

plant population took to reestablish in the area, as well as for bats and insects that took time to recolonize the area.

Another example of bat population decline affected by climate change is described by Johnston et al. (2010) in East Europe as a result of changes in temperature. Bats colonized caves during the MCA, a warm period, but not during Little Ice Age, a cold period, represented as a hiatus in guano accumulation.

CONCLUSIONS

Sedimentological and chronological studies of cave sediments from Urubu Cave allow us to associate their formation with precipitation events linked to solar variations on orbital time scales. The upward of phreatic zones was responsible for transport and deposit sediments from the drainages to inside the cave conducts of Urubu Cave during this period of wetter conditions in NEB. A transitional period from humid to dry conditions was responsible for environmental changes that resulted in soil denudation driven by fire, and posterior soil erosion by precipitation. Lowering of phreatic systems allowed bat guano preservation inside Urubu Cave until an intensification of dry conditions around 1,000 yr BP, when impacts on vegetation, registered in pollen data, diminished food source of bat population, which was reduced, reflected as a lower guano accumulation. A completely bat population decline occurred 300 years after this impact that may also correspond to the time of vegetation response to reduction in wet conditions. Return in wetter conditions increased from 400 years BP to the Recent, but bat guano restarts accumulation after 200 years, when wetter conditions became more stable.

REFERENCES

- Angelim, L.A.A.; Medeiros, V.C. and Nesi, J.R.. 2006. *Programa Geologia do Brasil – PGB. Projeto Geologia e Recursos Minerais do Estado do Rio Grande do Norte*. Mapa geológico do Estado do Rio Grande do Norte. Escala. 1:500.000. Recife: CPRM/FAPERN, 2006. 1mapa color.
- Arriolabengoa, M.; Iriarte, E.; Aranburu, A.; Yusta, I. and Arrizabalaga, A.. 2015. Provenance study of endokarst fine sediments through mineralogical and geochemical data (Lezetxiki II cave, northern Iberia). *Quaternary International*. 364:231-243.
- Auler, A.S.; Smart, P.L.; Wang, X.; Piló, L.B.; Edwards, R.L. and Cheng, H.. 2009. Cyclic sedimentation in Brazilian caves: Mechanisms and palaeoenvironmental significance. *Geomorphology*. 106:142-153.

- Ayliffe, L.K.. 2010. How to sample the carbono isotopes of tropical ecosystems without leaving your armchair. *PNAS*. 107(36):15664-15665. doi: 10.1073/pnas.1010665107.
- Batina, M. C. and Reese, C. A.. 2011. A Holocene pollen record recovered from a guano deposit: Round Spring Cavern, Missouri, USA. *Boreas*. 40:332–341.
- Battarbee, R.W. 1986. Diatoms analysis. In: Berglund, B.E. (ed.) *Handbook of Holocene Palaeoecology and Palaeohydrology*. New York: John Wiley & Sons. 527-570.
- Bento, D.M. 2011. Diversidade de invertebrados em cavernas calcárias do oeste potiguar: subsídio para a determinação de áreas prioritárias para conservação. Dissertação de mestrado. *Centro de Biociências. Universidade Federal do Rio Grande do Norte*. 160f.
- Colinvaux, P.; de Oliveira, P.E. and Patiño, J.E.M.. 1999. *Amazon pollen manual and atlas*. Amsterdam: Harwod Academic Publishers. 332p.
- Fairchild, I.J. and Baker, A.. 2012. *Speleothem Science: From process to past environments*. Wiley-Blackwell. 432 pg.
- Fairchild, I.J.; Smith, C.L.; Baker, A.; Fuller, L.; Spötl, C.; Matthey, D.; McDermott, F. and E.I.M.F.. 2006. Modification and preservation of environmental signals in speleothems. *Earth-Science Reviews*. 75:105-153.
- Farrant, A.R. & Smart, P.L.. 2011. Role of sediment in speleogenesis; sedimentation and paragenesis. *Geomorphology*. 134:79–93.
- Ferreira, R.L.; Prous, X. and Martins, R.P.. 2007. Structure of bat guano communities in a dry Brazilian cave. *Tropical Zoology*. 20:55-74.
- Frisia, S. & Borsato, A.. 2010. Karst. In: A.M. Alonzo-Zarza & L.H. Tanner (ed). *Carbonates in continental settings: Facies, environments, and processes*. Developments in Sedimentology Volume 61. Chap. 6. Elsevier: Oxford. p. 269-318.
- González-Lemos, S.; Jiménez-Sánchez, M. and Stoll, H.M.. 2015. Sediment transport during recent cave flooding events and characterization of speleothem archives of past flooding. *Geomorphology*. 228: 87–100.
- Herman, E.K.; Toran, L. and White, W.B.. 2012. Clastic sediment transport and storage in fluviokarst aquifers: an essential component of karst hydrogeology. *Carbonates and Evaporites*. 27:211-241.
- Hogg, A.G.; Hua, Q.; Blackwell, P.G.; Buck, C.E.; Guilderson, T.P.; Heaton, T.J.; Niu, M.; Palmer, J.G.; Reimer, P.J.; Reimer, R.W.; Turney, C.S.M. and Zimmerman, S.R.H.. 2013. SHCAL13 Southern Hemisphere calibration, 0–50,000 years cal BP. *Radiocarbon*. 55(4):889-1903
- Johnston, V.E.; McDermott, F. and Tămaş, T.. 2010. A radiocarbon dated bat guano deposit from N.W. Romania: Implications for the timing of the Little Ice Age and Medieval Climate Anomaly. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 291:217–227.
- Jones, G.; Jacobs, D.S.; Hunz, T.H.; Willig, M.R. and Racey, P.A.. 2009. Carpe noctem: the importance of bats as bioindicators. *Endangered species research*. 8(1-2):93-115.
- Maher, L.J.. 2006. Environmental information from guano palynology of insectivorous bats of the central part of the United States of America. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 237:19–31.

- Montade, V.; Ledru, M-P.; Burte, J.; Martins, E.S.P.R.; Verola, C.F.; da Costa, I.R. and Silva, F.H.M.. 2014. Stability of a Neotropical microrefugium during climatic instability. *Journal of Biogeography*. 41:1215–1226.
- Onac, B.P.; Forray, F.L.; Wynn, J.G. and Giurgiu, A.M.. 2014. Guano-derived $\delta^{13}\text{C}$ -based paleo-hydroclimate record from Gaura cu Musca Cave, SW Romania. *Environmental Earth Sciences*. 71:4061–4069.
- Pessenda, L.; Gouveia, S.; Ribeiro, A.; Oliveira, P. and Aravena, R.. 2010. Late Pleistocene and Holocene vegetation changes in northeastern Brazil determined from carbon isotopes and charcoal records in soils. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 297(3-4):597608.
- Pessenda, L.C.R. and Camargo, P.B.. 1991. Datação radiocarbônica de amostras de interesse arqueológico e geológico por espectrometria de cintilação líquida de baixa radiação de fundo. *Química Nova*. 14(2):98–103.
- Pessenda, L.C.R.; Valencia, E.P.E.; Camargo, P.B.; Telles, E.C.C.; Martinelli, L.A.; Cerri, C.C.; Aravena, R. and Rozanski, K.. 1996. Natural radiocarbon measurements in Brazilian soils developed on basic rocks. *Radiocarbon*. 38(2):203–208.
- Plummer, M.A; Phillips, F.M.; Fabryka-Martin, J.; Turin, H.J.; Wigand, P.E. and Sharma, P.. 1997, Chlorine-36 in fossil rat urine: An archive of cosmogenic nuclide deposition during the past 40,000 years: *Science*, v. 277, p. 538–541. doi: 10.1126/science.277.5325.538.
- Reis, N. R.; Shibatta, O.A.; Peracchi, A.L.; Pedro, W.A. and Lima, I.P.. 2007. Sobre os morcegos brasileiros. In: N. R. Reis, A.L. Peracchi, W.A. Pedro and I.P. Lima (ed). *Morcegos do Brasil*. Cap. 01. pp: 7-26.UEL: Londrina.
- Sasowsky, I.D.. 2007. Clastic sediments in caves. Imperfect recorders of processes in Karst. In: Kranjc, A., Gabrovsek, F., Culver, D.C., Sasowsky, I.D. (Eds.). *Time in Karst*. Karst Waters Institute Special Publication. vol. 12. pp.143–149.
- Stevenson, R.J. and Rollins, S.L.. 2006. Ecological Assessments with Benthic Algae. Chapter 34, 785-804. In: F. R.Hauer and G.A. Lamberti (ed). *Methods in Stream Ecology*. 2 ed. Elsevier.
- Wentworth, C.K.. 1922. A Scale of Grade and Class Terms for Clastic Sediments. *The Journal of Geology*. 30(5):377-392.
- Wong, C.I. & Breecker, D.O.. 2015. Advancements in the use of speleothems as climate archives. *Quaternary Science Reviews*. 127:1-18.