UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

VARIABILIDADE DO SISTEMA DE MONÇÕES DE VERÃO DURANTE OS ÚLTIMOS 1.500 ANOS NA REGIÃO DE BONITO – MS, COM BASE EM REGISTROS PALEOCLIMÁTICOS DE ESPELEOTEMAS

Marcos Saito de Paula

Orientador: Prof. Dr. Francisco William da Cruz Júnior

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica

SÃO PAULO
2012

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

VARIABILIDADE DO SISTEMA DE MONÇÕES DE VERÃO DURANTE OS ÚLTIMOS 1.500 ANOS NA REGIÃO DE BONITO – MS, COM BASE EM REGISTROS PALEOCLIMÁTICOS DE ESPELEOTEMAS

Marcos Saito de Paula

Orientador: Prof. Dr. Francisco William da Cruz Júnior

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica

SÃO PAULO
2012

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

Paula, Marcos Saito de
Variabilidade do Sistema de Monções de Verão durante os últimos 1.500 anos na região de Bonito-MS, com base em registros paleoclimáticos de espeleotemas / Marcos Saito de Paula – São Paulo, 2012.
100 p. : il. + 2 anexos

Dissertação (Mestrado) : IGc/USP
Orient.: Cruz Júnior, Francisco William da

1. Paleoclimatologia 2.Espeleotemas 3. Holoceno 4. Sedimentologia 5. Geoquímica

“Tudo o que acontece, acontece.
Tudo o que, ao acontecer, faz com que outra coisa aconteça,
faz com que outra coisa aconteça.
Tudo o que, ao acontecer, faz com que ela mesma aconteça de novo, acontece de novo.
Isso, contudo, não acontece necessariamente em ordem cronológica.”

Douglas Adams – O Guia do Mochileiro das Galáxias: Praticamente Inofensiva

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer aos meus pais Benedito de Paula e Leni Akemi Saito, por desde (muito) cedo me incentivarem (obrigarem) a estudar, e por me ensinarem o valor da disciplina, em qualquer atividade que se realize na vida. Quero agradecer também à Taimá Naomi Furuyama que há mais de 5 anos está comigo em praticamente todas as situações, seja para rir (principalmente) ou para dar bronca (acho que só uma até hoje) e com quem sei que posso contar sempre.

Obrigado especialmente ao meu orientador Chico Bill, inicialmente pela oportunidade de realizar este trabalho, depois pela confiança depositada em mim em vários momentos e, finalmente, pelo apoio (e paciência) ao final desta dissertação. Agradeço também ao Ivo Karmann pelas discussões científicas e pelos incentivos para sempre incluir elementos etílicos ao final delas. Agradeço também ao Prof. Paulo Boggiani pelo apoio.

Muito obrigado aos meus colegadas de trabalho: Eline Alves de Souza Barreto, Thaize Baroni, Joyce Calandro, Maria Carolina Amorim Catunda (Obelix), Jean-Sébastien Moquet (Tião), Priscila Rezende (Perva), Fernando Laureano (Le Gambá), Maria Gracia Bustamante, e, especialmente, a Valdir Felipe Novello (Valdirene), James (Rámis, Jameson, Jeimes etc) Apaéstegui e Christian Millo pela grande ajuda na reta final. Um grande agradecimento também ao Nicolás Misailidis Strikis (Pânico) que desde o primeiro ano da graduação é parceiro de centro acadêmico, trabalhos de campo e de piadas.

Agradeço também aos meus colegas de sala Lucas Padoan de Sá Godinho (Rejeitto) e Bruno Lagler (Escamoso/Meninão) pelos inúmeros momentos de ócio que seriam extremamente propícios ao aprendizado e à pesquisa científica, mas que foram dedicados a atividades aleatórias.

Sou muito grato ao Osmar Antunes Junior e à Maria Helena por todo apoio do Laboratório de Isótopos Estáveis (LIE-CPGEO) do IGc/USP; ao Luís Mancine pelo apoio do laboratório de isótopos estáveis da Universidade Nacional de Brasília (UNB); ao Hai Cheng e Lawrence Edwards pela cooperação dos laboratórios da Universidade de Minnesota (EUA) que possibillitaram as análises geocronológicas.

Este trabalho foi possível graças à bolsa de mestrado e apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

RESUMO

SAITO DE PAULA, M. ***Variabilidade do Sistema de Monções de Verão durante os últimos 1.500 anos na região de Bonito – MS, com base em registros paleoclimáticos de espeleotemas.*** 2012. 100. f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Utilizando registros isotópicos ($\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C$) de alta resolução, razões de elementos-traço em relação ao cálcio e taxas de crescimento de espeleotemas, precisamente datados pelo método U-Th, foi feita uma reconstrução da intensidade do Sistema de Monções Sul-Americano (SMSA) nos últimos 1500 anos na região do município de Bonito, Mato Grosso do Sul.

O estudo do sinal climático, interpretado por meio de variações geoquímicas dos espeleotemas, foi realizado com base em estudos e comparações com dados instrumentais de uma estação meteorológica de Bonito, com dados de monitoramentos do IAEA – GNIP de Campo Grande e Cuiabá e com informações de modelos computacionais que simulam a variação de $\delta^{18}O$ em relação à intensidade das monções na América do Sul, o qual está relacionado com variação regional de pluviosidade. Apesar destes dados mostrarem que o *amount effect* é um dos fatores determinantes na variação das razões isotópicas dos espeleotemas, outros fatores como o *degree of rainout upstream* e a fonte de umidade (Amazônia x oceano Atlântico sul) também devem ser considerados importantes. Assim, a interpretação das razões de $\delta^{18}O$ é atribuída à intensidade do sistema de monções e, desta forma, à atuação da Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZACS), principalmente associada à propagação de chuvas da região Amazônica para o centro-oeste e sudeste brasileiro.

O registro paleoclimático de Bonito mostrou excelente coerência com variados tipos de registros de outros locais da América do Sul, e também com dados do Hemisfério Norte, evidenciando a influência de eventos de escala secular como MCA e LIA na intensidade das monções na América do Sul. A boa correlação entre algumas razões de elementos-traço com a precipitação mostra que o "amount effect" não controla totalmente os registros isotópicos.

Análises de estatísticas de séries temporais aplicadas aos registros isotópicos e aos registros de elementos-traço permitiram a observação de vários eventos de freqüência decadal a multidecadal influenciando as monções da América do Sul. Os principais destes eventos são a NAO (*North Atlantic Oscillation*) e a AMO (*Atlantic Multidecadal Oscillation*), os quais, pelas flutuações de TSM no Atlântico Norte, desencadeiam teleconexões que têm resultados no posicionamento da Zona de Convergência Intertropical (*Intertropical Convergence Zone* – ITCZ) e da ZACS.

Palavras-chave: Mato Grosso do Sul, paleoclima, paleopluviosidade, Monção Sul-Americana, SMSA, espeleotemas, isótopos, NAO, PDO, AMO, MCA, LIA, eventos multidecadais.

ABSTRACT

SAITO DE PAULA, M. ***Summer Monsoon System variability in Bonito – MS, during the last 1.500 years from speleothem paleoclimate records.*** 2012. 100. f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

High-resolution isotope records ($\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C$), growth rates, elemental ratios in precisely dated speleothems by U/Th method are used to reconstruct the intensity of the South American Monsoon System (SAMS) during the 1500 years in Bonito Region, Mato Grosso do Sul.

The interpretations of geochemical variations in speleothems are based on comparative studies with instrumental climatic data and at isotope measurements in rain water at IAEA – GNIP stations in Campo Grande and Cuiabá, as well as from climate model studies using oxygen isotope ratios as tracers of monsoon rainfall intensity. Despite of these data suggest that the "amount effect" is a dominant factor controlling the isotope variations in precipitation, the "degree of rainout upstream" is considered also important because the distal influence of SAMS and South Atlantic Convergence Zone (SACZ) along the moisture transport trajectory from Amazon to SE Brazilian Coast. The other significant factor to isotope composition to precipitation, therefore to speleothems, is the difference in moisture source area from Amazon Region (summer monsoonal precipitation) and Atlantic Ocean (extratropical regime).

Bonito's paleoclimate Record indicate very good coherence with other records in South America and Northern Hemisphere, particularly in the response to the global scale climate events such as Medieval Climate Anomaly (MCA) e Little Ice Age (LIA) on summer precipitation. In these events were evidenced dryer and wetter conditions, respectively, not just from the stable isotope ratios but also from Sr/Ca and Ba/Ca ratios.

Time series statistical analysis in the isotope and trace-element records showed that the SAMS is largely influenced by decadal to multidecadal events. In this regard, the most influent climate modes are the NAO (*North Atlantic Oscillation*) and the AMO (*Atlantic multi Decadal Oscillation*), with significant influence on the precipitation variability. In both cases these changes in precipitation are resulted from teleconection with Atlantic Ocean, which impacts the location of ITCZ and consequently the SACZ activity in Central-West Brazil.

Palavras-chave: Mato Grosso do Sul, , paleoclimate, South America Monsoon, SAMS, speleothems, stable isotopes, NAO, PDO, AMO, MCA, LIA, multidecadal events.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Localização das regiões com estudos de espeleotemas no Brasil. A área 6 corresponde ao local onde foram coletadas amostras de estagmites para estudo paleoclimático dos últimos 1500 anos. 4

Figura 2.2 – Mapa geológico de parte da Faixa Paraguai meridional, nas regiões da Serra da Bodoquena e depressão do Rio Miranda (Campanha et al. 2011). A localização da Caverna Jaraguá, próximo da cidade de Bonito, é marcada por ponto vermelho no mapa. 5

Figura 2.3 – Projeção do contorno da planta baixa da Caverna Jaraguá sobre imagem de satélite do Google Earth (em perspectiva) e estimativa da espessura do reservatório sobre a área onde foram coletados os espeleotemas. 6

Figura 2.4 – **A)** Distribuição espacial da precipitação média anual (mm/ano) na região Centro-Oeste. 8

B) Percentual de chuva acumulada em relação ao total anual durante o verão (DJF), outono (MAM), inverno (JJA) e primavera (SON). Modificado de Alves (2009).

Figura 2.5 – Variações sazonais de temperaturas máximas **(A)** e mínimas **(B)** durante o verão (DJF), outono (MAM), inverno (JJA) e primavera (SON). Modificado de Alves (2009). 9

Figura 2.6 – Localização da cidade de Bonito, da estação meteorológica da Agência Nacional de Águas (ANA), da entrada da caverna Jaraguá e da sede da Fazenda Jaraguá, onde está localizada a caverna. A distância entre a entrada da caverna e a estação da ANA é de aproximadamente 11 km. 10

Figuras 2.7 – Gráficos de médias mensais de precipitação e totais anuais de precipitação na estação Bonito (código 2156000) da Agência Nacional de Águas (ANA). 11

Figura 2.8 – **A)** Distribuição de chuvas na América do Sul nos meses de dezembro a fevereiro, período de maior intensidade das monções sul-americana de verão na América da Sul. Notar que a zona de máxima pluviometria (ZCAS) passa no norte do estado do Mato Grosso do Sul, cujo limites estão traçados em branco. 12

B) Posição da ITCZ, da ZACS e da área de estudo (ponto vermelho). Imagem infravermelho de satélite GOES 13 de 26/01/2012, as 2:45:29 UTC. Fonte: INMET.

Figura 2.9 – Distribuição de TSM em °C baseado em medições de radiação de ondas longas (W/m^2) para os meses de Dezembro a Fevereiro (quadro a esquerda) e de Junho a Agosto (quadro a direita). Notar aumento da TSM do Atlântico equatorial oeste durante o período de pico das monções Sul-americanas. Modificado de Mechoso et al. (2004). 13

Figura 2.10 – Mapas com as médias do total acumulado anual de precipitação média vertical climatológica dos fluxos médios de umidade (proveniente das reanálises do NCEP-NCAR) para os meses de DJF (figura superior) e JJA (figura inferior). Adaptado de Vera et al. (2006). 14

Figura 2.11 – Mapa climático representando a média da quantidade total sazonal de precipitação, obtida entre 1979-2000, proveniente do Climate Prediction Center Merged Analysis. 15

Figura 2.12 – Fases da PDO. Retirado de Ahrens (2009). 20

Figura 2.13 – Fases da NAO. Retirado de Ahrens (2009). 22

Figura 2.14 – Fases da AO. Retirado de Ahrens (2009). 22

Figura 2.15 – Fracionamento isotópico da água da chuva em função do percentual de umidade relativa da atmosfera. O coeficiente angular da linha de água meteórica se aproxima de 8 em regiões de clima úmido. Modificado de Clark e Fritz (1997). 29

Figura 2.16 – Dados de $\delta\ ^{18}O$ e $\delta\ ^{2}D$ do GNIP da estação de Campo Grande - MS que define a "local meoteoric water line" (LMWL) em comparação com a "global meteoric water line" (GMWL). 30

Figura 2.17 – Dados de $\delta\ ^{18}O$ e $\delta\ ^{2}D$ do GNIP da estação de Cuiabá que define a "local meoteoric water line" (LMWL) em comparação com a "global meteoric water line" (GMWL). A boa correlação entre a composição isotópica da chuva com a média das precipitações globais indica que, de modo geral, o fracionamento isotópico ocorre em condições de equilíbrio isotópico na região de Cuiabá. 31

Figura 2.18 – Médias ponderadas de $\delta\ ^{18}O$ x precipitação na estação de Campo Grande. 33

Figura 2.19 – Acumulados mensais e variação de $\delta\ ^{18}O$ para a estação de Campo Grande 33

Figura 2.20 – Médias ponderadas de $\delta\ ^{18}O$ x precipitação na estação de Cuiabá. 33

Figura 2.21 – Acumulados mensais e variação de $\delta\ ^{18}O$ para a estação de Cuiabá. 33

Figura 2.22 – Acumulados mensais e variação de $\delta\ ^{18}O$ para a estação de Porto Alegre. 34

Figura 3.1 – Mapa da Caverna Jaraguá com localização dos pontos onde foram coletadas as amostras JAR 1 (ponto verde) e JAR 4 (ponto vermelho). 36

Figura 3.2 – Estalagmites ALHO6 e JAR1, com os furos para datações, distância do furo em relação ao topo da amostra (números em preto) e idades (números em verde). Ao centro delas está marcado também o perfil para análises isotópicas. 39

Figura 3.3 – Estalagmites JAB2 e JAR4, com os furos para datações, distância do furo em relação ao topo da amostra (números em preto) e idades (números em verde). Ao centro delas está marcado também o perfil para análises isotópicas. 40

Figura 3.4 – Estalagmites CUR1, CUR4 e JAB3, com os furos para datações, distância do furo em relação ao topo da amostra (números em preto) e idades (números em verde). Ao centro delas está marcado também o perfil para análises isotópicas. 41

Figura 3.5 – Estalagmite JAB 1, com os furos para datações, distância do furo em relação ao topo da amostra (números em preto) e idades (números em verde). Ao centro delas está marcado também o perfil para análises isotópicas. 42

Figura 3.6 – Foto do microamostrador Sherline 5400, equipamento utilizado para coleta de carbonato de cálcio em espeleotemas e tubos de amostragem utilizados nas análises isotópicas. 46

Figura 6.1 – Gráfico com os intervalos de idades cobertos pelas amostras datadas para até 32 mil anos. 63

Figura 6.2 – Gráfico com os intervalos de idades cobertos pelas amostras datadas em detalhe para até 2 mil anos (as principais amostras estão marcadas no gráfico). 64

Figura 6.3 – Taxas de crescimento das amostras ALHO 6, JAB 1, JAR 1, JAR 4, CUR 1 e CUR 4. Em geral estas amostras apresentam taxa de crescimento entre 0,1 e 0,4 mm/ano, constituindo registros com resolução melhor que 4 anos, portanto excelentes para o estudo paleoclimático proposto no projeto. 66

Figura 6.4 – Distribuição das datações ao longo das amostras. As barras verticais representam a idade (centro da barra) e o possível alcance considerando-se o erro. Na maior parte das amostras, os erros são muito pequenos para serem notados na escala vertical dos gráficos. 67

Figura 6.5 – Gráficos de $\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C$ para o espeleotema JAR 1. 69

Figura 6.6 – Gráficos de $\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C$ para o espeleotema JAR 4. 70

Figura 6.7 – Gráficos de $\delta^{18}O$ combinados para os espeleotemas JAR 1 e JAR 4. 70

Figura 6.8 – Gráficos de $\delta^{13}C$ combinados para os espeleotemas JAR 1 e JAR 4. 71

Figura 6.9 – Comparação entre $\delta^{18}O$ com acumulados anuais de precipitação na estação ANA – 2156000, Bonito. Notar o eixo de isótopo de oxigênio invertido em relação aos outros gráficos. 72

Figura 6.10 – Comparações entre as taxas de crescimento dos espeleotemas JAR1 e JAR4 e seus respectivos registros de $\delta^{18}O$ 73

Figura 6.11 – Comparação entre razão Ba/Ca e Sr/Ca com $\delta^{18}O$. Notar o eixo Y invertido para as duas razões de elementos-traço. 74

Figura 6.12 – Comparação entre razão Ba/Ca e Sr/Ca com $\delta^{13}C$. Notar o eixo Y invertido para as duas razões de elementos-traço. 75

Figura 6.13 – Comparação entre razão Ba/Ca e Sr/Ca com acumulados anuais de precipitação na estação ANA – 2156000, Bonito. 76

Figura 6.14 – Análise de decomposição espectral (através de transformada de Fourier, pela análise de REDFIT) para os dados de $\delta^{18}O$ do espeleotema JAR4. Os números acima de cada pico são os períodos em anos. Análise realizada através do programa PAST (Hammer e Harper, 2001). 78

Figura 6.15 – Gráfico de ondeletas para $\delta^{18}O$ da JAR4, em comparação com os valores de $\delta^{18}O$. As áreas marcadas com contorno preto representam áreas com 90% de significância. A linha em preto é um cone de influência, abaixo deste cone os resultados podem ter sido influenciados pelos efeitos de "borda" no ajuste da função de ondeleta. 79

Figura 6.16 – Gráfico de ondeletas cruzadas entre $\delta^{18}O$ e a razão Ba/Ca da JAR4. As áreas 80

marcadas com contorno preto representam áreas com 90% de significância. A linha em preto é um cone de influência, abaixo deste cone os resultados podem ter sido influenciados pelos efeitos de "borda" no ajuste da função de ondeleta. Setas para direita representam sinais dos dois conjuntos de dados em fase, setas para esquerda representam sinais em antifase.

Figura 6.17 – Gráfico de ondeletas cruzadas entre $\delta^{18}O$ e a razão Sr/Ca da JAR4. As áreas marcadas com contorno preto representam áreas com 90% de significância. A linha em preto é um cone de influência, abaixo deste cone os resultados podem ter sido influenciados pelos efeitos de "borda" no ajuste da função de ondeleta. Setas para direita representam sinais dos dois conjuntos de dados em fase, setas para esquerda representam sinais em antifase. 81

Figura 6.18 – Gráfico comparando os valores de $\delta^{18}O$ do registro JAR com índices de NAO, AMO e PDO. 82

Figura 7.1 – Gráficos comparando o registro JAR diversos outros registros: Cariaco - Venezuela (conteúdo de titânio), Caverna Wanxiang - China, Laguna Pumacocha – Andes peruanos, Caverna Cristais – São Paulo. 89

LISTA DE ABREVIATURAS

A.P.	Antes do Presente
ALHO	Estalagmites da caverna Pau d'Alho (Rosário do Oeste – MT)
AMO	*Atlantic Multidecadal Oscillation* (Oscilação Multidecadal do Atlântico)
AMOC	*Atlantic Meridional Overturning Circulation (*Célula de Revolvimento Meridional do Atlântico)
ANA	Agência Nacional de Águas
CO	Carbono orgânico
CO_2	Dióxido de carbono
CTD	Carbono total dissolvido
CUR	Estalagmites da caverna Curupira (Rosário do Oeste – MT)
D.C.	Depois de Cristo
DJF	Dezembro, Janeiro e Fevereiro
DOC	*Dissolved Organic Carbon* (carbono orgânico dissolvido)
ENSO	*El-Niño Southern Oscillation* (El Niño Oscilação Sul)
Fe/Ca	Razões entre Ferro e Cálcio
GCMs	*General Circulation Models* (Modelos de Circulação Geral)
GMWL	*Global Meteoric Water Line* (Linha de Água Meteórica Global)
GRIP	*Greenland Ice Core Project* (Projeto de Testemunhos de Gelo da Groenlandia)
IAEA GNIP	*International Agency Energy Agency - Global Network of Isotopes in Precipitation* (Agência Internacional de Energia Atômica – Rede Global de Isótopos em Precipitação)
ICP-MS	*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* (Espectrometria de Massa por Plasma Acoplado Induzido)
IRD	*Ice-rafted debris* (detritos carregados por gelo)
ITCZ	*Intertropical Convergence Zone* (Zona de Convergência Intertropical)
JAB	Estalagmites da caverna Jaboti (Curvelândia – MT)
JJA	Junho, Julho e Agosto
JAR	Estalagmites da caverna Jaraguá (Bonito – MS)
ky	*(kylo) thousands of years* (milhares de anos)
LMWL	*Local Meteoric Water Line* (Linha de Água Meteórica Local)
MAM	Março, Abril e Maio
Mg/Ca	Razões entre Magnésio e Cálcio

NAO	*North Atlantic Oscillation* (Oscilação do Atlântico Norte)
NADW	*North Atlantic Deep Water* (Água Profunda do Atlântico Norte)
NGRIP	*North Greenland Ice Core Project* (Projeto de Testemunhos de Gelo do Norte da Groenlandia)
PDO	*Pacific Decadal Oscillation* (Oscilação Decadal do Pacífico)
R^2	Coeficiente de correlação
Sr/Ca	Razões entre Estrôncio e Cálcio
SMSA	Sistema de Monção Sul-americana
THC	*Thermohaline Circulation* (Circulação Termohalina)
Ti/Ca	Razões entre Titânio e Cálcio
[Ti]	Concentração de Titânio
TSM	Temperatura da Superfície do Mar
U/Th	Urânio-Tório
VBF	Variabilidade de Baixa Freqüência
ZCA	Zona de Convergência dos Alísios
ZCAS	Zona de Convergência do Atlântico Sul
$\delta^{18}O$	Razão dos isótopos de Oxigênio
$\delta^{13}C$	Razão dos isótopos de Carbono

Sumário

1. Introdução 1

1.1. Objetivos da pesquisa 3

2. Área de estudo e climatologia moderna 4

2.1. Localização e Caracterização Geológica 4

2.2. Climatologia moderna 6

2.2.1. Precipitação e Temperatura 7

2.2.2. Circulação Atmosférica da América do Sul 12

2.2.3. Modos e padrões de variabilidade climática 16

2.2.3.1. Definição 16

2.2.3.2. Fenômenos da VBF 19

2.2.3.3. Oscilação Decadal do Pacífico (PDO) 19

2.2.3.4. Modo Anular Sul (SAM) 21

2.2.3.5. Oscilação do Atlântico Norte (NAO) e Oscilação do Ártico (AO) 21

2.2.3.6. Oscilação Multidecadal do Atlântico (AMO) 22

2.2.3.7. Modo Meridional do Atlântico (MMA) 23

2.2.3.8. Interações Entre os Modos da VBF 24

2.3. Distribuição global e regional dos isótopos de oxigênio na precipitação 26

2.3.1. Ciclo hidrológico e fracionamento isotópico 26

2.3.2. Isótopos de oxigênio e precipitação na área de estudo 31

3. Materiais e métodos 35

3.1. Coleta e preparação de amostras 35

3.2. Datação geocronológica pelo método U-Th 42

3.3. Amostragem para isótopos estáveis 45

3.4. Análise estatística de séries temporais 47

3.4.1. Análise espectral 48

3.4.2. Análises de ondeletas (*wavelets*) 49

3.5. Análises de elementos traços 50

4. Conceitos sobre a aplicação das razões isotópicas de oxigênio e carbono em estalagmites na reconstituição da paleopluviosidade 53

4.1. Fatores do sistema cárstico que afetam a composição isotópica da água de gotejamento 53

4.1.1. Influência dos solos e da cobertura vegetal 53

4.1.2. Aqüífero cárstico – efeito reservatório 56

4.1.3. Precipitação de $CaCO_3$ 57

5. Conceitos sobre a variação de elementos traços em espeleotemas 60

6. Apresentação dos resultados 63

6.1. Resultados geocronológicos U-Th 63

6.2. Registros isotópicos de $\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C$ 67

6.3. Análises das razões de elementos-traço sobre o cálcio 73

6.4. Análises estatísticas 76

6.5. Significado paleoclimático das variações de elementos traços e dos isótopos de carbono e oxigênio 84

7. Reconstituição paleoclimática 87

7.1. Eventos seculares dos últimos 2 mil anos (MCA, LIA e CWP) 88

8. Conclusões e Considerações Finais 91

9. Referências bibliográficas 93

ANEXOS – Datações U/Th

1. Introdução

Espeleotemas, formações carbonáticas depositadas em cavernas, vêm se tornando um dos mais importantes registros geológicos para reconstituição dos padrões de circulação regional e, conseqüentemente, das mudanças no regime de precipitação durante o Pleistoceno Tardio e Holoceno (Fairchild et al., 2006; Henderson et al., 2006). Longos registros das razões isotópicas de oxigênio ($\delta^{18}O$) e carbono ($\delta^{13}C$) de espeleotemas têm se revelado muito importantes no estudo das variações no regime de chuvas associado à atividade do Sistema de Monções na América do Sul (Cruz et al., 2005a; Cruz et al., 2005b; Wang et al., 2006; Cruz et al., 2006; Cruz et al., 2007; Wang et al., 2007; Wang et al., 2008). A combinação de registros de $\delta^{18}O$ com razões de Mg/Ca a Sr/Ca de espeleotemas sugere que essa intensificação do Sistema de Monção Sul Americana (SMSA) é a principal causa do aumento da paleopluviosidade média anual na faixa subtropical brasileira (Cruz et al., 2007; Karmann et al., 2007). Nesses trabalhos, foi constatado que a variação de $\delta^{18}O$ em espeleotemas, associada à atividade do SMSA, é condicionada por fases de maior ou menor insolação de verão no hemisfério sul e também por anomalias milenares na circulação do oceano Atlântico. No entanto, existe uma ausência quase completa de estudos em extensas regiões do Brasil diretamente afetadas pelas monções de verão, como a região Centro-Oeste do país.

A boa precisão das idades U/Th de espeleotemas tem resultado em significantes avanços na utilização dessas formações para reconstituição paleoclimática, a partir de registros de mais alta resolução, ou seja, resolução melhor do que dez anos (Tan et al., 2003; Fleitmann et al., 2004).

Os espeleotemas tornaram-se também um dos arquivos de alta resolução mais promissores para o estudo de regime de chuvas em regiões (sub)tropicais, como na área sob o domínio das monções Asiáticas de verão (Dykoski et al. 2005; Wang et al., 2005; Zhang et al., 2008) ou das monções da Índia (Fleitmann et al, 2003; 2004). Estes registros indicam períodos de oscilação abrupta de precipitação, associada a variações da temperatura na superfície dos oceanos/continentes e da cobertura de gelo no Hemisfério Norte, que podem ser também correlacionadas à variação na atividade solar.

Mudanças nos sistemas de monções podem causar alterações abruptas de precipitação também na região sob o domínio do SMSA, como foi constatado durante os eventos Heinrich, cuja periodicidade é de 1500 a 3000 anos. Esses eventos milenares são caracterizados por períodos secos na China (Wang et al., 2001; Wang et al., 2008) e na Venezuela (Peterson et al., 2000), que correspondem a períodos úmidos no sul e sudeste do Brasil (Cruz et al., 2005a e Cruz et al., 2005b); Wang et al; 2006, Wang et al; 2007). No entanto, apesar da intensificação das

chuvas das monções na faixa subtropical do Brasil estar diretamente relacionada com a umidade proveniente da Amazônia (Vera et al, 2006), não se tem ainda um bom conhecimento da variabilidade das chuvas de verão em regiões localizadas mais ao centro de atividade do sistema de monções, como o Centro-Oeste do Brasil. Muito menos se tem idéia da variação das monções em ciclos de mais alta freqüência (periodicidade multidecadal a interanual), além dos registros instrumentais de pluviosidade. O presente trabalho deverá contribuir para a evolução do quadro paleoclimático revelado pelos registros de espeleotemas, assim como dos trabalhos pioneiros em registros de solo e de sedimentos lacustres (Pessenda et al., 1998; Ledru et al., 1993; Gouveia et al., 2002).

A influência de modos e padrões de variabilidade climática com origem nos oceanos Atlântico e Pacífico, como El Niño-Oscilação Sul (ENSO), Oscilação Decadal do Pacífico (PDO) e Oscilação do Atlântico Norte (NAO) (Diaz e Makgraf 2000; Hurrel et al 2003), pode também ser reconhecida nos últimos milênios, durante o Holoceno na América do Sul (Rodbell et al., 1999; Moy et al. 2002; Trouet et al., 2009). No entanto, é necessário conhecer como esses padrões climáticos atuaram no passado, especialmente para entender os mecanismos climáticos responsáveis por eventos de secas drásticas no continente sul-americano, os quais podem ser a causa das migrações de povos antigos (Haug et al., 2003).

O estudo de variações isotópicas de espeleotemas dos últimos 1500 anos poderá fornecer subsídios para o entendimento climático muito além do período das medições das estações metereológicas, e consistir assim, numa ferramenta valiosa para teste dos mesmos modelos climáticos utilizados na previsão do clima do futuro. Nesse contexto, pretende-se contribuir para o conhecimento das variações do SMSA, a partir de dados de alta resolução das razões isotópicas de espeleotemas provenientes da região Centro-Oeste do Brasil. Nessa região a variação no volume acumulado ou *rainfall amount effect*, juntamente com o *degree of rainout upstream* (grau de empobrecimento em isótopos) e a história de transporte da umidade são fatores importantes para variação do $\delta^{18}O$ da chuva e, provavelmente, dos espeleotemas (Vuille et al., 2003; Vuille and Werner, 2005), sendo a intensificação das chuvas de verão representadas por valores mais baixos de $\delta^{18}O$ nos espeleotemas (Cruz et al., 2005).

Dados paleoclimáticos, provenientes da porção central do sistema de monções, são fundamentais para estabelecer relações entre variações de pluviosidade observadas em áreas localizadas mais na fronteira do sistema, como no sul do Brasil e na região dos altiplanos andinos, onde esse tipo de estudo já vem sendo realizado há algum tempo (Seltzer et al., 2000; Cruz et al., 2005; Wang et al, 2006; Wang et al; 2007). Da mesma forma, é importante relacionar os padrões de variação das chuvas de verão com as condições climáticas nos oceanos Atlântico e Pacífico,

durante anomalias em escala global, como observada durante o período relativo aos eventos do MCA e o LIA na América do Sul (Haug et al., 2003; Trouet et al., 2009).

1.1. Objetivos da pesquisa

- Realizar levantamento paleoclimático e paleoambiental, com base em perfis isotópicos de $\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C$ e das razões elementares em estalagmites depositadas na caverna Jaraguá, município de Bonito – MS, região Centro-Oeste do Brasil, durante os últimos 1500 anos.
- Identificar e descrever padrões das variações de paleopluviosidade da região Centro-Oeste em diferentes escalas de tempo, desde eventos de escala secular (Pequena Idade do Gelo e Anomalia Climática Medieval) até escalas multidecadais e decadais, como os modos e padrões de variabilidade de baixa freqüência, como El Niño-Oscilação Sul (ENSO), Oscilação Decadal do Pacífico (PDO) e Oscilação do Atlântico Norte (NAO).
- Discutir mecanismos responsáveis por mudanças da intensidade e posicionamento geográfico dos sistemas climáticos que afetaram a paleopluviosidade da região Centro-Oeste do Brasil, atualmente situada numa faixa de clima tropical úmido. Nesse tópico, atenção especial será dada aos mecanismos associados ao SMSA (Sistema de Monção Sul-americana) e a ZCAS (Zona de Convergência do Atlântico Sul)

2. Área de estudo e climatologia moderna

2.1. Localização e Caracterização Geológica

O estudo foi executado a partir de duas estalagmites coletadas na caverna Jaraguá (coordenadas geográficas da entrada: 21º05'17,32'' S e 56º35'04,83'' W), município de Bonito, Mato Grosso do Sul, região Centro-Oeste do Brasil.

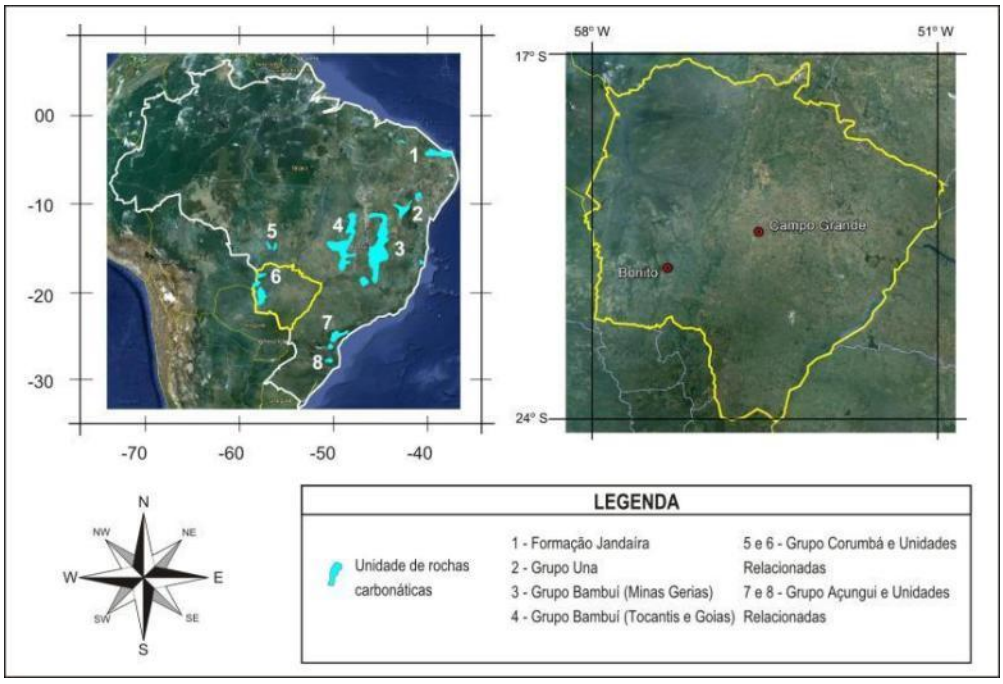


Figura 2.1 *– Localização das regiões com estudos de espeleotemas no Brasil. A área 6 corresponde ao local onde foram coletadas amostras de estagmites para estudo paleoclimático dos últimos 1500 anos.*

A feição geomorfológica mais importante da região é a Serra da Bodoquena, a oeste da área de estudo, desenvolvida sobre rochas das formações geológicas da parte meridional da Faixa Paraguai. A Serra da Bodoquena tem como principais rochas de sua constituição o Grupo Corumbá, que contém, da base para o topo, as formações Cadieus, Cerradinha, Bocaina, Tamengo e Guaicurus (Campanha et al. 2011). A rocha encaixante da Caverna Jaraguá pertence à Formação Bocaina, como pode ser observado pelo mapa da **Figura 2.2**.

A Formação Bocaina é constituída predominantemente por dolomitos com estruturas sedimentares de águas rasas, com estromatólitos e fosforitos no topo. Esta formação caracteriza-se por apresentar pacotes carbonáticos mais espessos, em geral dolomitos silicosos, brancos e maciços, por vezes oolíticos e com ocorrência de estruturas estromatolíticas (Campanha et al. 2011). Ocorre tipicamente na região serrana, a oeste de Bonito, como na região do Abismo

Anhumas, Pedreira Arco-íris e na Gruta do Lago Azul, esta última não muito distante da Caverna Jaraguá.

Não existem na região da caverna medidas de $\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C$ das rochas da Formação Bocaina. As medidas mais próximas foram feitas a aproximadamente 30 km de distância, porém em rochas da Formação Tamengo, na área da Fazenda Ressaca (Prof. Paulo Boggiani, comunicação pessoal).

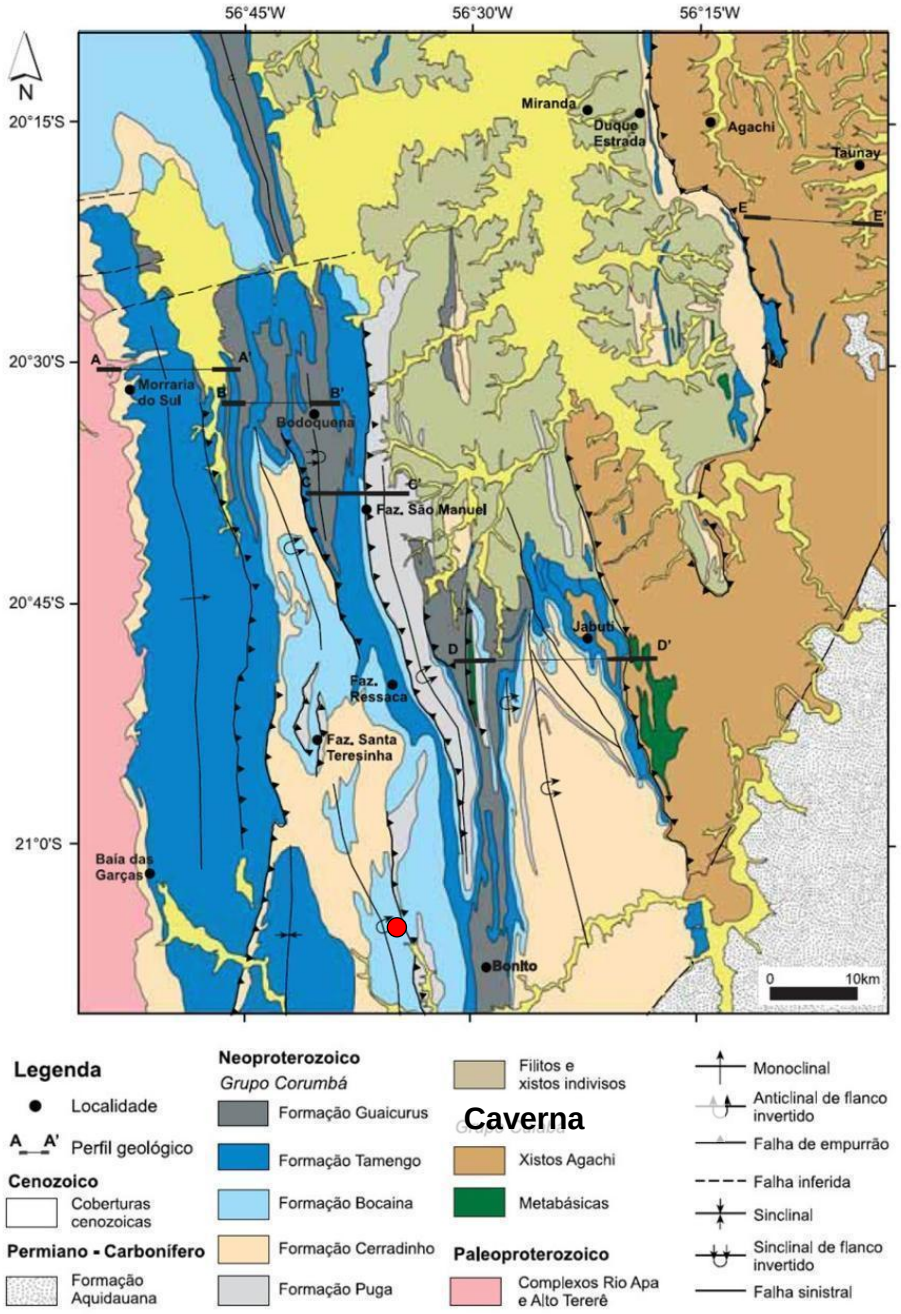


Figura 2.2 *– Mapa geológico de parte da Faixa Paraguai meridional, nas regiões da Serra da Bodoquena e depressão do Rio Miranda (modificado de Campanha et al. 2011). A localização da Caverna Jaraguá, próximo da cidade de Bonito, é marcada por ponto vermelho no mapa.*

Foi feita uma estimativa da espessura do reservatório da Caverna Jaraguá que leva em consideração a localização geográfica da planta da caverna no *software* Google Earth. Pela ferramenta de perfil topográfico deste mesmo *software* foi obtida uma seção em corte para a área da caverna e um dos perfis da caverna foi projetado nesta seção. Na Figura 2.3 pode-se observar que a espessura máxima do pacote de rocha entre o teto da caverna e a superfície é de, aproximadamente, 15 metros.

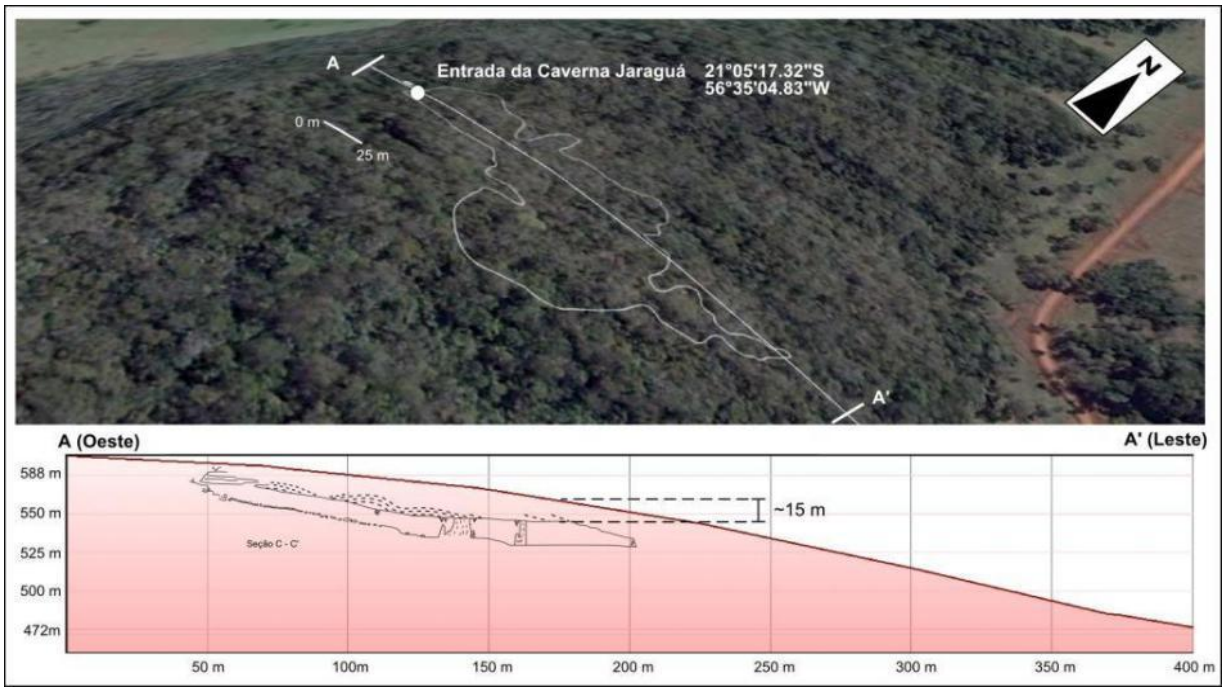


Figura 2.3 *– Projeção do contorno da planta baixa da Caverna Jaraguá sobre imagem de satélite do Google Earth (em perspectiva) e estimativa da espessura do reservatório sobre a área onde foram coletados os espeleotemas.*

2.2. Climatologia moderna

O clima atual da área de estudo será descrito no contexto mais amplo do clima da região Centro-Oeste do Brasil. No capítulo 2.2.1 será descrita a variabilidade climática com relação à temperatura e precipitação.

Posteriormente, esta discussão será levada para a escala continental, com as discussões sobre a circulação atmosférica, nos capítulos 2.2.2 e 2.2.3, onde serão descritos os principais sistemas que atuam sobre o clima da região, como a ITCZ, a ZACS, Jatos de Baixos Níveis e a Alta da Bolívia. No capítulo 2.2.4 serão descritos os modos e padrões de variabilidade climática que afetam ou que tem potencial para afetar o clima da região.

2.2.1. Precipitação e Temperatura

O clima da região Centro-Oeste do Brasil é tropical, com inverno seco e temperaturas amenas (entre maio e setembro) e chuvas e temperaturas altas concentradas no verão e parte do outono (entre outubro e março). Segundo a classificação de Koppen, os tipos de clima predominantes na região são o Cwa (temperaturas moderadas, verões quentes e chuvosos, nas áreas altas de Goiás e sul do Mato Grosso do Sul), Aw (temperaturas elevadas, chuvas no verão e seca no inverno, em toda região) e Am (temperaturas elevadas com altos índices pluviométricos, no norte do Mato Grosso) (Alves, 2009).

A região Centro-Oeste recebe influências de diversos sistemas atmosféricos de origem tropical e subtropical. A interação entre estes vários fenômenos, de várias escalas temporais e espaciais, resulta em grande variabilidade de índices pluviométricos, com médias de acumulados anuais de mais de 2200 mm no norte do estado do Mato Grosso, para uma média em torno de 1300 a 1500 mm no restante da região, atingindo menos de 800 mm anuais em alguns pontos da planície do Pantanal, como pode ser visto no mapa da **Figura 2.4 - A**.

Nos mapas de percentuais de distribuição sazonal de precipitação (**Figura 2.4 - B**), é possível perceber que as duas estações, verão e inverno, são bem definidas com relação às chuvas para o Mato Grosso, Goiás e boa parte do Mato Grosso do Sul. Sendo que o verão e o outono concentram 70% dos acumulados das chuvas anuais, e o inverno, apenas 5%. Porém, para a região de Bonito, verão e primavera somados constituem por volta de 60-65% das chuvas, sendo que o inverno responde por algo em torno de 10 a 12% dos totais anuais e o outono responde por, aproximadamente, 26% dos totais anuais, resultando em cerca de 36 a 38% das chuvas. Isto caracteriza maior contribuição de chuvas do período considerado seco (maio a setembro) do que no resto da região Centro-Oeste, o que é devido a uma contribuição secundária de umidade de outros sistemas climáticos além da ZACS, como será discutido mais adiante. Os valores apresentados servem para fornecer um panorama geral das chuvas na região, pois como será melhor discutido no capítulo 2.2.2, o período chuvoso, que corresponde às monções, ocorre de outubro a abril, englobando parte da primavera, o verão e parte do outono (Gan et al. 2004).

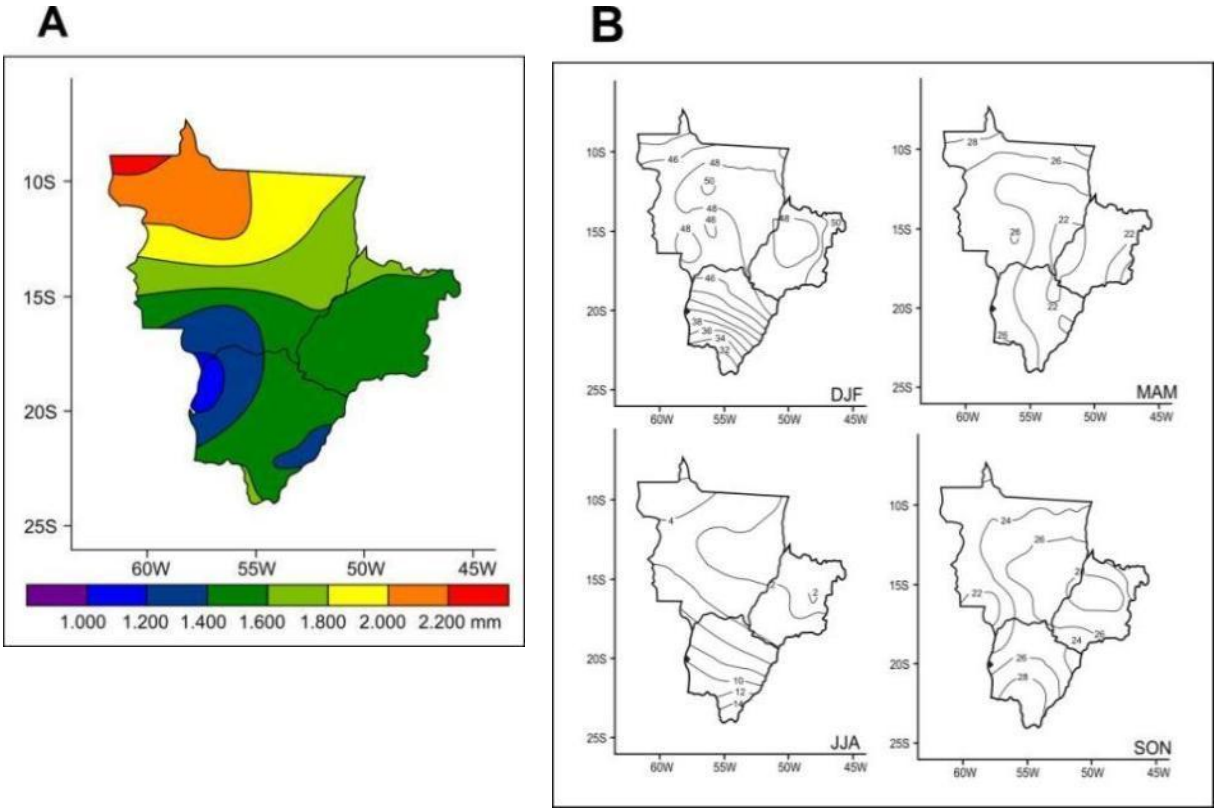


Figura 2.4 *– **A)** Distribuição espacial da precipitação média anual (mm/ano) na região Centro-Oeste. **B)** Percentual de chuva acumulada em relação ao total anual durante o verão (DJF), outono (MAM), inverno (JJA) e primavera (SON). Modificado de Alves (2009).*

A temperatura da região Centro-Oeste é fortemente controlada pela posição geográfica e pelo relevo (altitude) de cada área (**Figuras 2.5**). As áreas em baixa altitude (como a planície do Pantanal) têm temperaturas mais altas, enquanto as áreas altas (como as chapadas de Goiás e Mato Grosso) enfrentam temperaturas mais baixas. As estações que concentram as maiores temperaturas são a primavera e o verão, sendo que, na maior parte da região, a primavera possui as temperaturas mais altas durante o ano.

É importante notar que as baixas temperaturas na região de Bonito durante o inverno estão associadas a entradas de frentes frias vindas da região sul do Brasil, as mesmas que trazem também a umidade responsável pela quantidade razoável de chuvas observadas nos meses de maio a setembro, que estão relacionadas à propagação de ciclones extratropicais do oceano Atlântico para o interior (Vera et al. 2002).

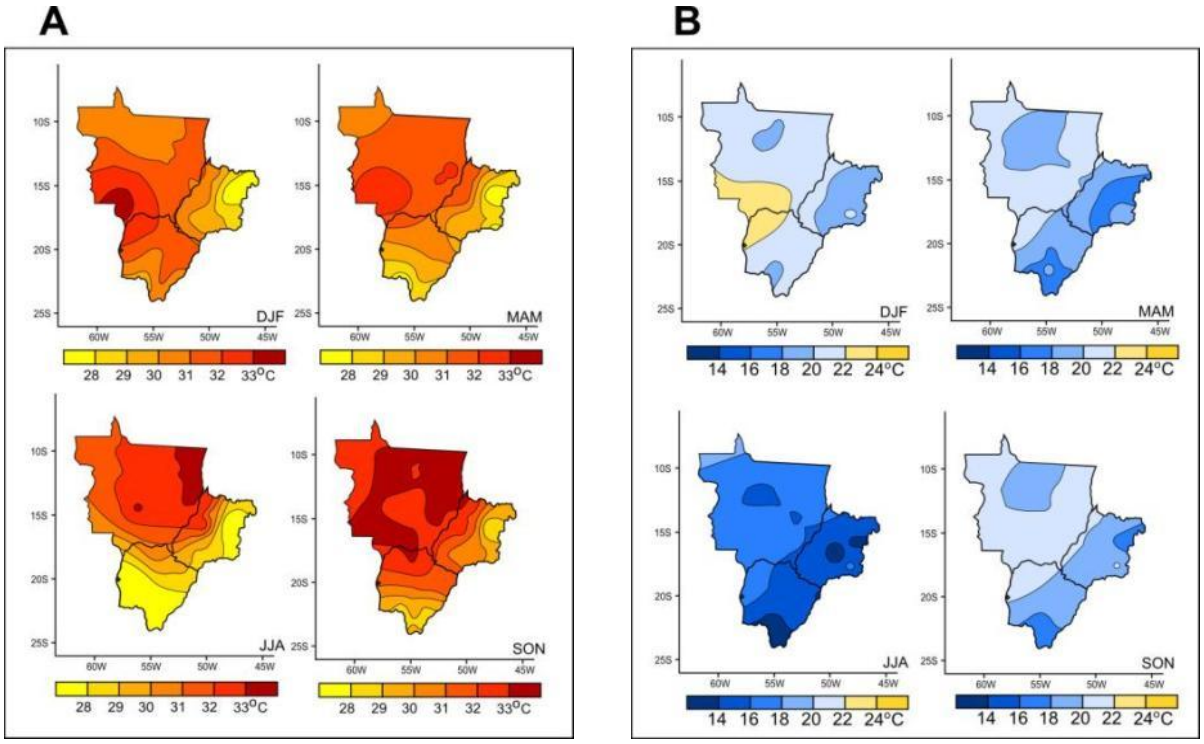


Figura 2.5 *– Variações sazonais de temperaturas máximas* ***(A)*** *e mínimas* ***(B)*** *durante o verão (DJF), outono (MAM), inverno (JJA) e primavera (SON). Modificado de Alves (2009).*

Para o acompanhamento mais preciso da precipitação na área de estudo, foi selecionada uma estação meteorológica da rede da Agência Nacional de Águas (ANA), que disponibiliza dados de precipitação (entre outros) na rede HidroWeb Sistema de Informações Hidrológicas (http://hidroweb.ana.gov.br/).

A fonte de dados climáticos mais próxima da caverna Jaraguá, é a estação de Bonito (código 2156000, operada pelo Serviço Geológico do Brasil, Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais - CPRM), que está a aproximadamente 11 km de distância da entrada da caverna, como pode ser visto na **Figura 2.6**.

Os dados de precipitação contêm registros mensais de 1969 até 2009, porém vários anos estão com registros incompletos, faltando vários meses. Portanto, foram realizados cálculos de interpolação linear onde a lacuna de dados fosse inferior a dois anos contínuos, permitindo assim obter um registro completo com boa confiabilidade. Os trabalhos de tratamento dos dados de precipitação foram realizados pela aluna de iniciação científica Thaize Segura Baroni.

Os resultados foram plotados nos gráficos de médias mensais de precipitação e acumulados anuais de precipitação (**Figuras 2.7**).

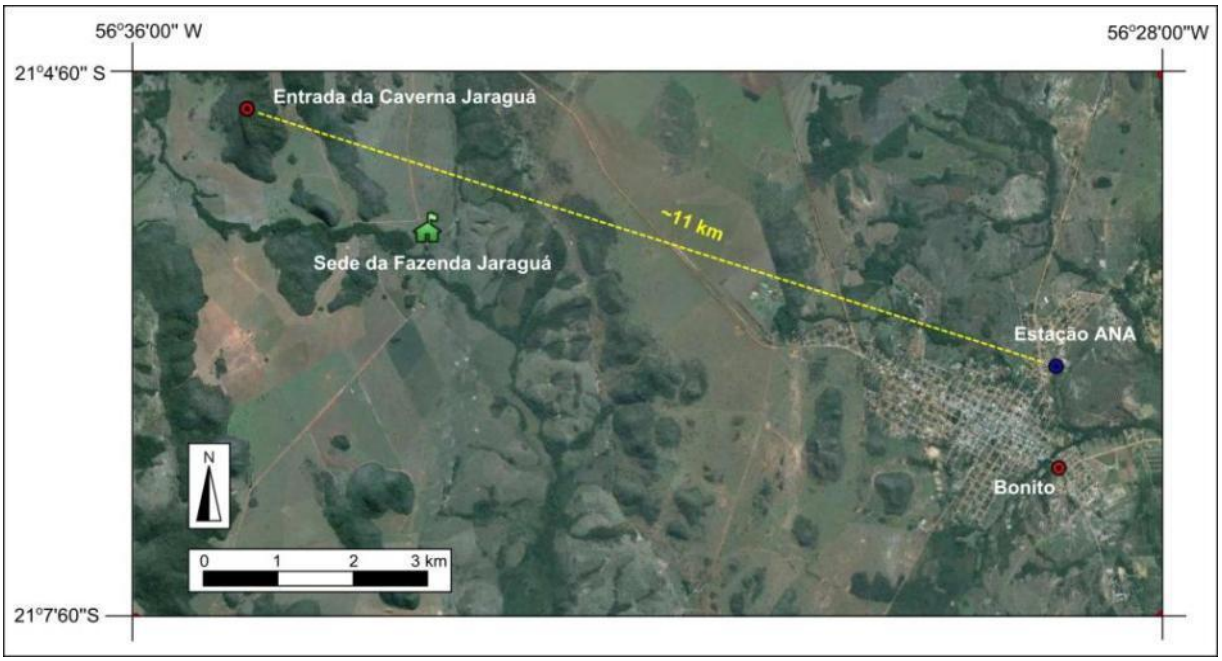
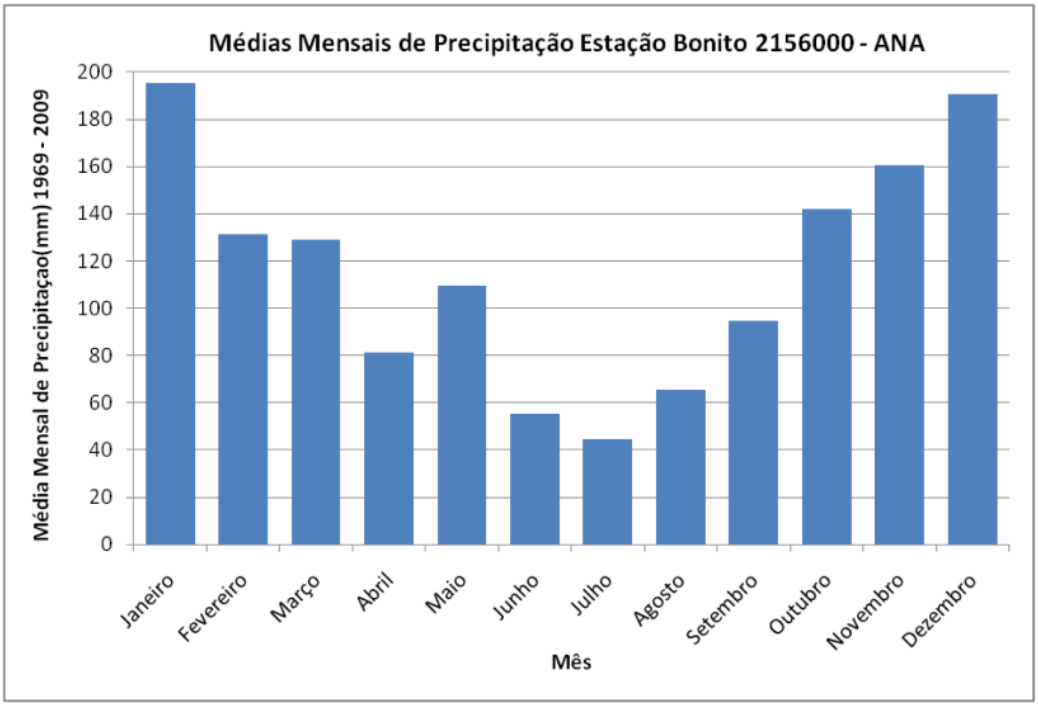
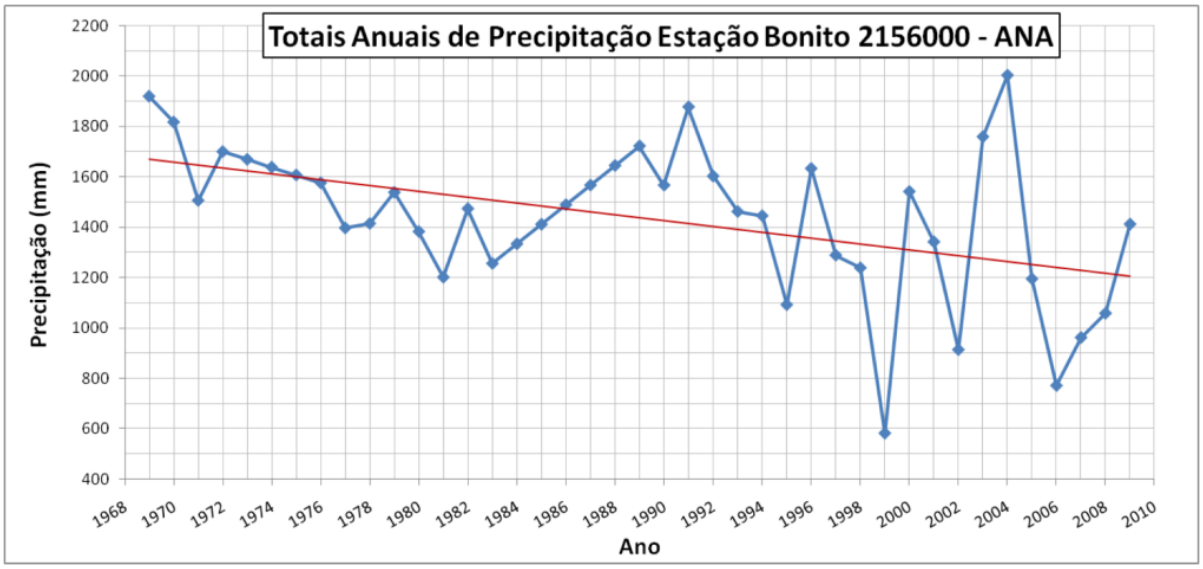


Figura 2.6 *– Localização da cidade de Bonito, da estação meteorológica da Agência Nacional de Águas (ANA), da entrada da caverna Jaraguá e da sede da Fazenda Jaraguá, onde está localizada a caverna. A distância entre a entrada da caverna e a estação da ANA é de aproximadamente 11 km.*

No gráfico de médias mensais de precipitação, o período chuvoso começa na segunda quinzena de outubro e vai até março, com médias em torno de 160 mm por mês de chuvas, e o período seco, de abril a setembro, quando dificilmente as chuvas ultrapassam os 100 mm mensais, ficando na média de 75 mm por mês. Em termos de volume acumulado, o período chuvoso soma 949 mm e o período seco 451 mm, o que significa que o período considerado seco responde por 32% dos totais de chuva anuais. Ou seja, praticamente um terço das chuvas da área de estudo ocorre entre abril e setembro, o que é um volume considerável para o período do ano em que as monções não estão em sua atividade máxima, mas que estão em parte associadas ao regime extratropical (Vera et al., 2002). Esta característica da região será mais bem discutida nos capítulos 2.2.2 e 2.3.2.





Figuras 2.7 *– Gráficos de médias mensais de precipitação e totais anuais de precipitação na estação Bonito (código 2156000) da Agência Nacional de Águas (ANA).*

No gráfico de totais anuais de precipitação é possível notar uma tendência de diminuição de volume de chuvas, apesar de eventos significativos de chuvas, como nos anos 1991, 1996, 2000 e 2004.

2.2.2. Circulação Atmosférica da América do Sul

A pluviosidade na região Centro-Oeste é quase exclusivamente dependente das chuvas associadas à atividade do SMSA durante os meses de outubro a abril, sendo que a zona de maior precipitação desse sistema, também conhecida como Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS), atravessa a região de NW a SE (**Figura 2.8 - A**). Portanto, os registros paleoclimáticos provenientes do Mato Grosso do Sul seriam de importância vital para o estudo da atividade da SMAS no passado. A climatologia de precipitação no estado é caracterizada pela atuação de sistemas tropicais, associados com a monção sul-americana de verão, cuja convecção é alimentada, principalmente, pela umidade proveniente da Bacia Amazônica (Rao et al., 1996). As chuvas ocorrem durante os meses de outubro a abril, com máximos de atividade convectiva de dezembro a fevereiro (**Figura 2.8 - B**), devido em grande parte ao estabelecimento da ZACS. A ZCAS é um fenômeno climático que consiste numa banda de nebulosidade e chuvas que possui características semi-estacionárias por dias seguidos (Rao et al., 1996).

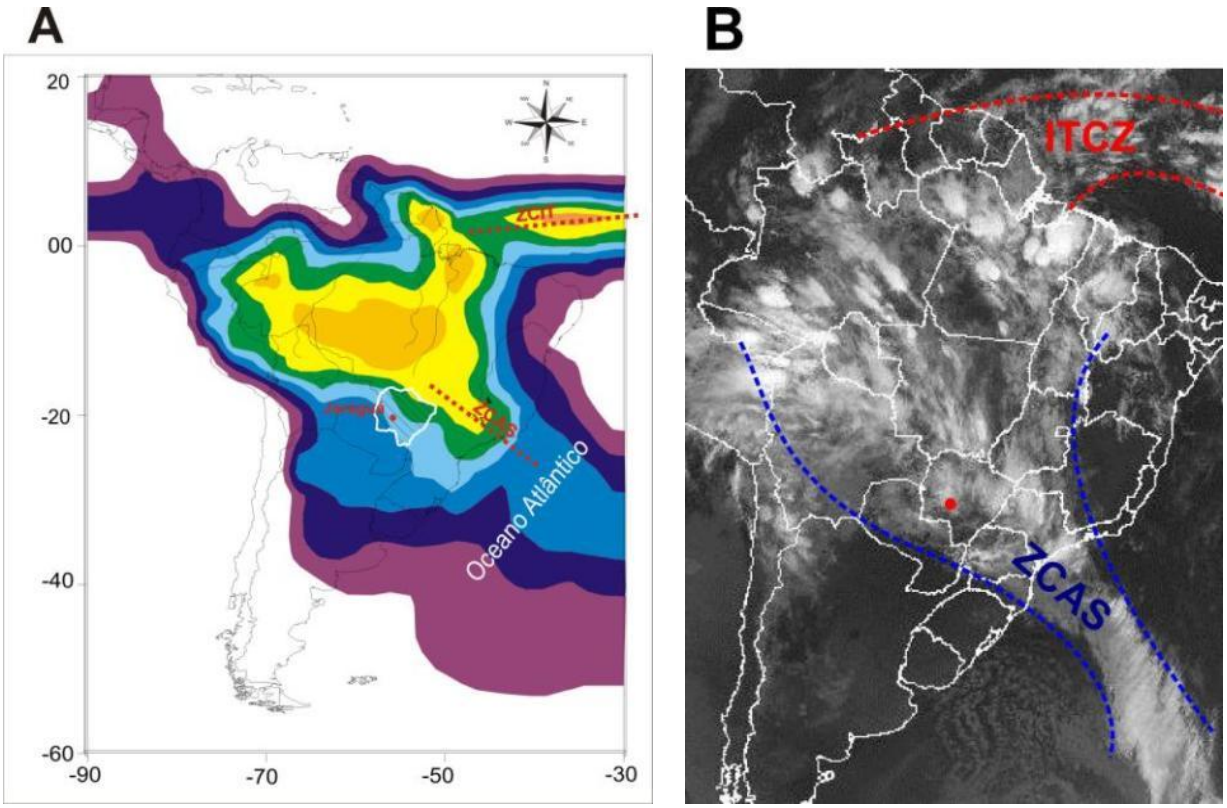


***Figura 2.8** –**A)** Distribuição de chuvas na América do Sul nos meses de dezembro a fevereiro, período de maior intensidade das monções sul-americana de verão na América da Sul. Notar que a zona de máxima pluviometria (ZCAS) passa no norte do estado do Mato Grosso do Sul, cujos limites estão traçados em branco.*

***B)** Posição da ITCZ, da ZACS e da área de estudo (ponto vermelho). Imagem infravermelho de satélite GOES 13 de 26/01/2012, as 2:45:29 UTC. Fonte: INMET.*

Garcia e Kayano (2010) descrevem o começo e o fim do SMSA como variações sazonais de convecção associadas ao Alto da Bolívia, ZCAS e à Zona de Convergência Intertropical (ITCZ), confirmando os modelos de Chao (2000) e Chao & Chen (2001a e 2001b), de que a SMSA seria um resultado do deslocamento para sul da ITCZ.

De modo geral, o início da circulação monçônica da América do Sul está relacionado ao aumento da convergência de umidade do Atlântico equatorial para região amazônica, favorecida pelo maior aquecimento do continente em relação à temperatura da superfície marinha (TSM) da região oceânica adjacente (Vera et al. 2006). Nesse aspecto, a variação do gradiente de TSM do Atlântico equatorial exerce um papel muito importante na intensidade do SMSA, com expressivos aumentos de chuvas relacionados ao aumento relativo da TSM na porção mais ao sul do oceano, como pode ser observado na **Figura 2.9**. A circulação atmosférica é tipicamente anticiclônica, divergente em altos níveis e convergente em baixos níveis, com células ascendentes no interior do continente e descendente nos oceanos (Mechoso et al. 2005; Vera et al. 2006).

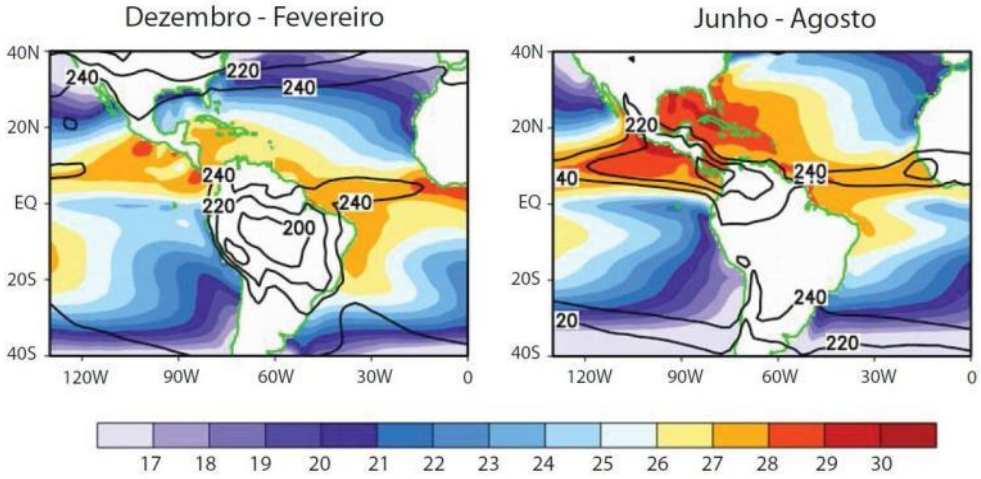


Figura 2.9 *– Distribuição de TSM em °C baseado em medições de radiação de ondas longas (W/m^2) para os meses de Dezembro a Fevereiro (quadro à esquerda) e de Junho a Agosto (quadro à direita). Notar aumento da TSM do Atlântico equatorial oeste durante o período de pico das monções Sul-americanas. Modificado de Mechoso et al. (2004).*

O início dessa circulação ocorre durante a primavera austral (de setembro a dezembro) com níveis máximos de precipitação no sul da Amazônia associados ao ciclo de variação sazonal de insolação (Vera et al. 2006) (**Fig. 2.10 e 2.11**). A fase madura das monções ocorre nos meses de dezembro, janeiro e fevereiro (DJF), quando uma zona de baixa pressão próxima à superfície e um anticiclone em altos níveis se estabelecem entre a Bolívia e o Peru, região conhecida climatologicamente como Alto da Bolívia. De acordo com Zhou e Lau (1998) os ventos alísios de nordeste, responsáveis por transportar umidade a baixos níveis do Atlântico Sul para o interior do

continente, estão fortalecidos durante a maturidade monçônica e se prolonga até o leste da região tropical andina, onde são desviados para a costa sudeste do Brasil.

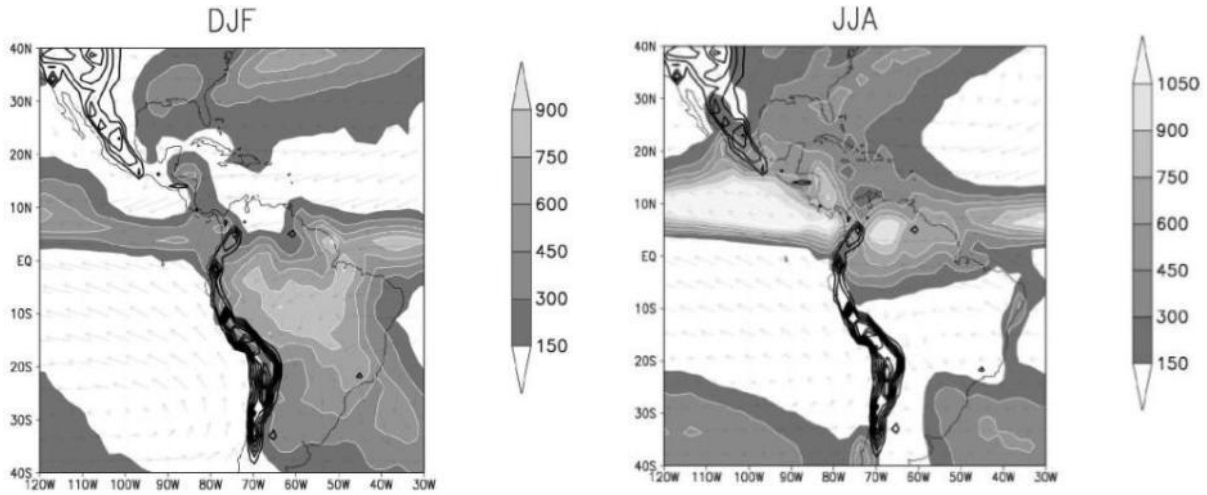


Figura 2.10 *– Mapas com as médias do total acumulado anual de precipitação média vertical climatológica dos fluxos médios de umidade (proveniente das reanálises do NCEP-NCAR) para os meses de DJF (figura superior) e JJA (figura inferior). Adaptado de Vera et al. (2006).*

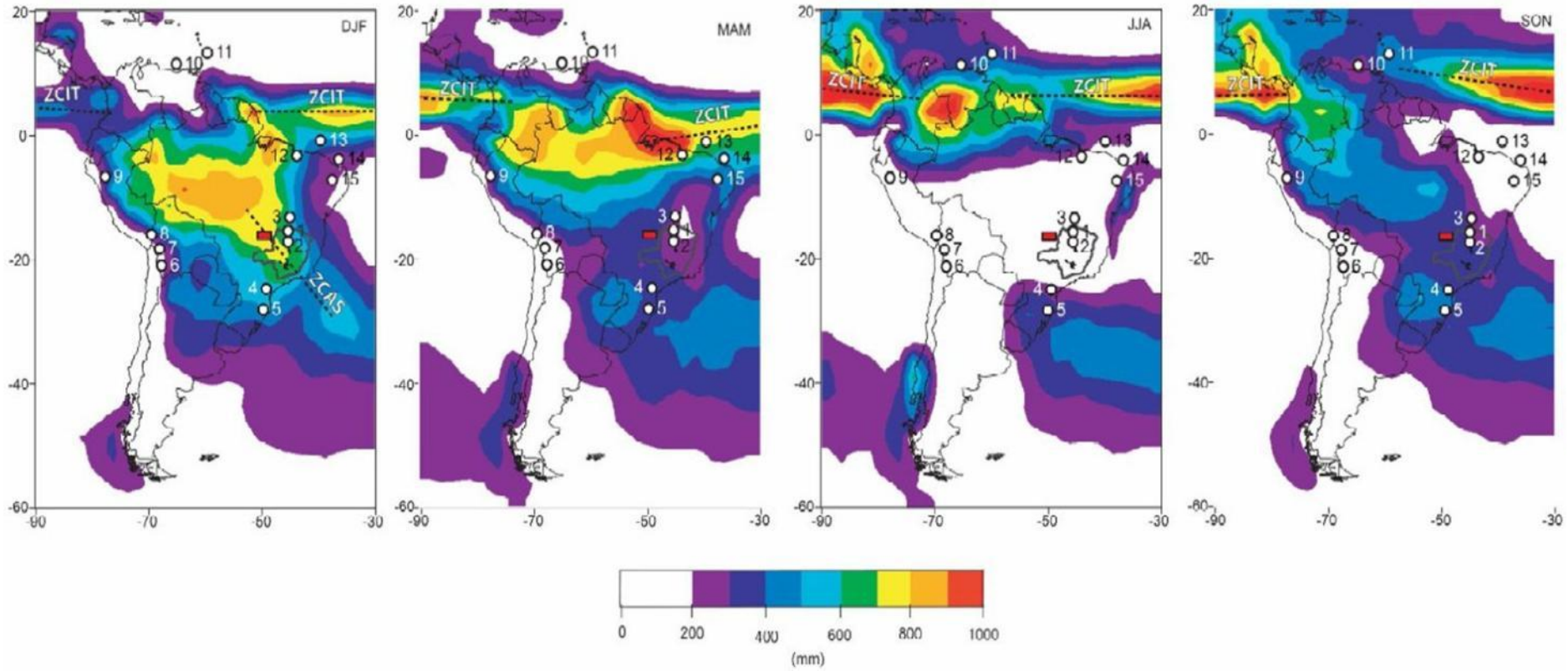


Figura 2.11 *– Mapa climático representando a média da quantidade total sazonal de precipitação, obtida entre 1979-2000, proveniente do Climate Prediction Center Merged Analysis.*

No entanto, pouco ainda se sabe sobre a variabilidade climática em escala decadal a multidecadal, muito menos em ciclos mais longos no continente sul-americano, fator imprescindível para o planejamento de obras (ex.: hidrelétricas) e projeções econômicas de uma forma geral (ex.: atividade agrícola). No capítulo seguinte, será feita uma breve descrição dos modos e padrões de variabilidade decadais a multidecadais existentes, seguida de uma discussão sobre suas atuações com relação ao SMSA.

2.2.3. Modos e padrões de variabilidade climática

Nesta seção serão descritos alguns modos de variabilidade climática conhecidos na literatura. Na seção seguinte, os modos mais relevantes para a área de estudo terão seus mecanismos e processos melhor detalhados.

A circulação atmosférica global varia de acordo com um certo número de padrões ou modos que podem persistir por anos ou décadas. Estes padrões podem ter origens variadas, como mudanças na Pressão ao Nível Médio do Mar (PNMM, que é a pressão atmosférica no nível do mar), Temperatura na Superfície do Mar (TSM), ventos na superfície do mar e também variações na circulação e pressão da própria atmosfera.

A seguir será feita uma breve introdução aos termos e nomenclaturas destes modos e como são definidos. Será feita também uma discussão sobre os principais modos decadais e multidecadais de variabilidade climática: Oscilação do Atlântico Norte (NAO, *North Atlantic Oscillation*), Oscilação Decadal do Pacífico (PDO, *Pacific Decadal Oscillation*), Oscilação do Ártico (AO, *Artic Oscillation*), Oscilação Multidecadal do Atlântico (AMO, *Atlântic Multidecadal Oscilllation*), Modo Anular Sul (SAM, *Southern Annular Mode*).

Ao final do capítulo, será feita uma breve exposição de artigos que têm estudado a influência destes fenômenos VBF sobre o clima da América do Sul.

2.2.3.1. Definição

Os modos ou padrões de variabilidade climática são eventos maiores que os eventos de escala sinótica ou transiente, e se encaixam na categoria de variação planetária da circulação geral da atmosfera, conforme pode ser visto na **Tabela 2.1**. Deste modo, recebem a denominação de variabilidades de baixa frequência (VBF) ou fenômenos na banda de baixa freqüência da atmosfera.

ESCALA	VARIAÇÃO ESPACIAL	VARIAÇÃO TEMPORAL
MICROESCALA	Metros até poucos quilômetros	minutos
PEQUENA ESCALA	0 a 100 km	0,5h até poucas horas
MESOESCALA	100 a 1000 km	6h a 24 h
SINÓTICA	1000 km a 10000 km	Dias até uma semana
PLANETÁRIA	10000 km	Semanas e meses

Tabela 2.1 *- Escalas da variabilidade atmosférica*

A VBF pode ser dividida em: intrasazonal (10-100 dias), interanual (1-10 anos) e interdecadal (mais de 10 anos). A VBF modula eventos na escala sinótica e de mesoescala, sendo de extrema importância para previsões climáticas, tanto a curto como médio e longo prazo.

O estudo da VBF se dá de duas formas principais:

- Descrição de fenômenos envolvidos por meio de estudos observacionais;
- Hipóteses sobre os mecanismos geradores com o uso de modelos numéricos computacionais.

Realizando estudos com modelos numéricos é possível perceber estruturas complexas chamadas padrões de teleconexões. Teleconexões são conexões entre parâmetros climáticos de pontos distantes do globo, sendo que variações ou instabilidades em parâmetros locais podem influenciar outros parâmetros em hemisférios ou oceanos distintos, tanto em fase como em antifase. Podem ser definidas também como ondas estacionárias de circulação atmosférica, com cavados e cristas (ciclones e anticiclones) ocorrendo em lugares determinados do globo.

Teleconexões são melhor estudadas por meio da definição de uma malha ou grade, onde cada ponto contém informações sobre algum parâmetro atmosférico, portanto gerando um padrão de variação espacial daquele parâmetro, como feito por Barnston & Livezey (1987). Em geral utilizam-se técnicas estatísticas como correlações e Funções Ortogonais Empíricas (FOE) ou Análises de Componentes Principais (ACP). Neste resumo não será feita uma revisão sobre estas técnicas, e sim, sobre os conceitos, mecanismos e impactos de alguns principais padrões de variabilidade e suas conexões.

Outro modo bastante conveniente de se estudar os modos e padrões de variabilidade climática é mediante o uso de índices em séries temporais, obtidos pela medição de parâmetros

climáticos em algumas estações consideradas chave para a descrição dos fenômenos que se deseja estudar. Estes índices têm a vantagem de mostrar variações da amplitude e fase dos padrões climáticos ao longo do tempo.

Portanto, o estudo dos modos e padrões de variabilidade climática é feito de forma efetiva aliando-se os estudos das teleconexões por meio de modelos numéricos (malhas de dados) aos índices de variação ao longo do tempo (Trenberth et al. 2007). Um exemplo clássico é a Oscilação Sul (SO, Southern Oscillation), que abrange todo o Pacífico tropical, mas é definida por um simples índice SO (SOI), baseado em diferenças entre anomalias de PNMM entre as estações de Tahiti (Pacífico leste) e Darwin (Pacífico oeste). Desta forma, o estudo da VBF mostra como é importante para o estudo do clima a interação constante entre dados instrumentais, dados de "proxies" ou indicadores paleoclimáticos, modelos numéricos e hipóteses sobre os mecanismos por trás dos processos.

Apenas para breve comparação dos parâmetros utilizados em cada índice, segue abaixo um quadro modificado do 4º Relatório do IPCC de 2007 (Trenberth et al. 2007, p. 287).

Modos definidos por índices:
Índice da Oscilação Sul: diferença entre anomalias de PNMM de Tahiti menos Darwin, normalizado pela média de longo prazo e pelo desvio padrão da diferença de PNMM. Disponível desde 1860, podem ser usados apenas os dados de Darwin, uma vez que são mais consistentes que Tahiti antes de 1935.
Índice da Oscilação do Atlântico Norte: diferença normalizada das anomalias de PNMM entre Lisboa (Portugal) e Stykkisholmur (Islândia) é o índice NAO mais utilizado e vai até 1864, ou 1821 se Reykjavik for usado no lugar de Stykkisholmur e Gibraltar ao invés de Lisboa.
Modos definidos por malhas de dados (modelos numéricos):
Índice do Modo Anular Norte: médias mensais de inverno das anomalias de PNMM do Hemisfério Norte ao norte da latitude 20ºN, definidas por meio de padrões por FOE. Também chamado de Oscilação do Ártico.
Índice do Modo Anular Sul: diferença na média de PNMM entre médias e altas latitudes do Hemisfério Sul (normalmente 45ºS e 65ºS) obtidos por malhas de dados ou estações de medição. Pode ser definido com o uso de FOE ao sul de 20ºS. Conhecido também como Oscilação Antártica.
Índice do Padrão da América do Norte e Pacífico: média normalizada das anomalias na altura de 500 hPa em 20ºN, 160ºW e 55ºN, 115ºW menos os valores de anomalias em 45ºN,

165ºW e 30ºN, 85ºW.
Índice da Oscilação Decadal do Pacífico e do Pacífico Norte: o índice do Pacífico Norte é a média de anomalias de PNMM da Baixa das Aleutas no Golfo do Alaska (30ºN – 65ºN, 160ºE – 140ºW) e é um índice da PDO, que é também definida por FOE de TSM a norte de 20ºN no Pacífico Norte. A PDO que abrange a toda a bacia do Pacífico é conhecida como Oscilação Interdecadal do Pacífico, e tanto esta como a PDO exibem evoluções temporais praticamente idênticas.

2.2.3.2. Fenômenos da VBF

Os fenômenos da VBF (que, como foi visto até aqui, também são chamados de padrões de teleconexões, ou modos e padrões de variabilidade climática) são em grande número e bem estudados na literatura. Porém, apenas combinações de um pequeno número destes fenômenos são responsáveis por boa parte da variabilidade da circulação atmosférica e do clima em geral (Trenberth et al. 2007). Portanto, apenas alguns deles constam neste resumo.

O El-Niño/Oscilação Sul (ENSO) também não consta neste resumo, pois sua freqüência é interanual, aproximadamente de 2-3 a 7-8 anos e, justamente por sua freqüência, possui um corpo muito maior de estudos disponível na literatura tanto meteorológica como paleoclimatológica.

2.2.3.3. Oscilação Decadal do Pacífico (PDO)

Definida por Mantua et al. (1997), é um padrão de variação climática do Oceano Pacífico, que muda de fase com freqüência multidecadal (20 a 30 anos, 50 a 70 anos). Este mesmo estudo descreve a PDO (*Pacific Decadal Oscillation*) como anomalias mensais de TSM ao norte da longitude 20ºN desde 1900, comparável ao ENSO, porém com freqüência diferente e anomalias de TSM e PNMM mais simétricas e menos confinadas em relação ao equador.

A PDO é caracterizada por duas fases: a fase quente é definida por anomalias positivas de TSM na costa oeste da América do Norte e região leste do pacífico equatorial, e anomalias de TSMs negativas no Pacífico Norte central e oeste, o mesmo ocorrendo no hemisfério sul. Na fase fria, o inverso é verdadeiro, águas frias na costa oeste da América do Norte e Pacífico leste equatorial, e no Pacífico central e oeste (nos dois hemisférios) ocorrem águas quentes (**Figura 2.12**).

O índice PDO (*Pacific Decadal Oscillation Index – PDO index*) não é o único utilizado para definir os padrões de variabilidade do Pacífico, outros índices como o Índice do Pacífico Norte (*Northern Pacific Index – NPI*) e a Oscilação Interdecadal do Pacífico (*Inter-decadal*

Pacific Oscillation – IPO) também são utilizados, muitas vezes em conjunto. Neste trabalho será utilizado apenas o PDO, mas sempre se referindo aos padrões do tipo El-Niño do Oceano Pacífico.

Por ocorrerem no mesmo oceano e com padrões similares, a PDO é sempre caracterizada como um evento do tipo El-Niño com frequências mais longas. Mas não é apenas na descrição que os dois modos são comparados, isto ocorre também para os mecanismos geradores.

Embora não seja inteiramente compreendida qual a relação entre a PDO e o ENSO (Newman et al. 2003), e quais as causas da PDO, muitos estudos caminham na direção de formular hipóteses para estas questões. Os próprios autores citados acima sugerem que a PDO pode ser uma variação residual do ENSO em baixa frequência.

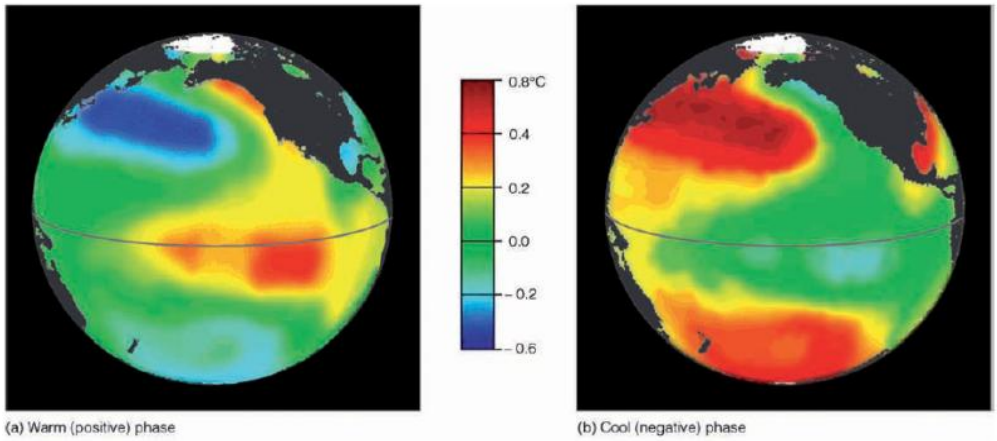


Figura 2.12 *– Fases da PDO. Retirado de Ahrens (2009).*

Garreaud et al. (2009) enumera vários estudos que documentaram aumento de precipitação e vazão de rios no sudeste da América do Sul e sul da Amazônia ao mesmo tempo em que ocorreu diminuição da precipitação no norte da Amazônia, após 1976/77, em relação às duas décadas anteriores. Esta mudança climática é coerente com a mudança de fase da PDO no meio da década de 1970, de fria para quente. Porém, esta mudança não deve ser atribuída a PDO somente, pois os eventos ENSO tornaram-se mais fortes e freqüêntes nas décadas de 80 e 90 em relação às três décadas anteriores.

Kayano et al. (2009) juntamente com outros autores em sucessivos estudos afirma que o ENSO atua tendo a PDO como modulador de fundo em suas teleconexões. Quando os dois modos estão em fase, as correlações entre os dois são fortalecidas, e quando estão fora de fase, ocorre o inverso.

O índice PDO de 1900 a setembro de 2009 mostra dois ciclos bem definidos, com fase fria de 1890 a 1924 e entre 1947 e 1976, sendo que a fase quente predomina entre 1925 e 1946 e de

1977 até o fim da década de 1990. Entre 2000 até o fim do registro não é possível distinguir qual fase está predominando.

2.2.3.4. Modo Anular Sul (SAM)

Também conhecido com Oscilação Antártica (AAO, *Antartic Oscillation*), é o principal modo de variabilidade de baixa freqüência do Hemisfério Sul em latitudes extratropicais. O SAM (*Southern Anular Mode*) é definido utilizando-se o parâmetro meteorológico de altura geopotencial, que é a altura dos níveis de pressões atmosféricas levando-se em conta o nível médio do mar (NMM) e não a elevação local. Anomalias positivas de altura geopotencial indicam a presença de altas pressões ao NMM.

O SAM é caracterizado por anomalias de pressão a sul de 20ºS que ocorrem com sinais invertidos no centro da Antártica e em uma banda que circula o globo ao redor do continente antártico em 40-50ºS. A fase positiva da SAM é associada à diminuição de pressões em superfície e de alturas geopotenciais em latitudes médias sobre a Antártica e à uma intensificação e um deslocamento dos ventos de oeste do Hemisfério Sul em direção ao pólo. Durante a fase negativa ocorre exatamente o inverso destes parâmetros.

2.2.3.5. Oscilação do Atlântico Norte (NAO) e Oscilação do Ártico (AO)

A NAO (*North Atlantic Oscillation*) é caracterizada por oscilações no gradiente de pressão entre a Alta de Açores e a Baixa da Islândia numa escala diária até multidecadal . A NAO é a variação destes dois sistemas de ano para ano e possui duas fases. Em sua fase positiva, tanto o sistema de alta pressão como o de baixa pressão são intensificados, e os ventos de oeste que cruzam o Atlântico também ganham força. As anomalias de variação de TSM (na freqüência de 12 a 14 anos) formam um tripólo: águas frias no Atlântico Norte subpolar e nas latitudes entre 0 e 30ºN do Atlântico leste, e águas quentes nas latitudes entre 20ºN e 45ºN do Atlântico oeste, formando uma faixa de anomalias de TSM positivas que fica mais estreita em direção ao lado leste. Na fase negativa, os dois sistemas de pressão ficam menos intensos e as anomalias de TSM também são inversas (**Figura 2.13**).

Um outro modo de variação intimamente relacionado à NAO é descrito na literatura, com o nome de AO (*Arctic Oscillation*), porém neste modo ocorrem mudanças nos gradientes de pressão entre latitudes polares e subpolares do Hemisfério Norte. Deste modo, a NAO seria uma manifestação regional da AO no Atlântico Norte.

A AO alterna entre fases quentes e frias de anomalias de TSM. Na fase quente ocorrem relativamente baixas pressões em latitudes polares, e pressões relativamente mais altas nas latitudes subpolares. A AO inclui variações norte-sul de pressões e variações leste-oeste de temperatura, ocorrendo um dipólo entre a Península Ibérica e a Groenlândia (**Figura 2.14**). Este mesmo dipólo é que caracteriza a NAO.

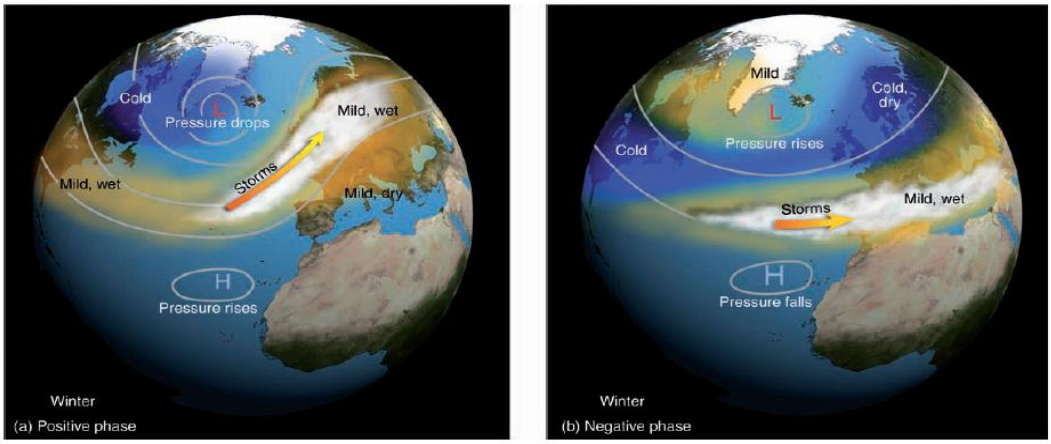


Figura 2.13 *– Fases da NAO. Retirado de Ahrens (2009).*

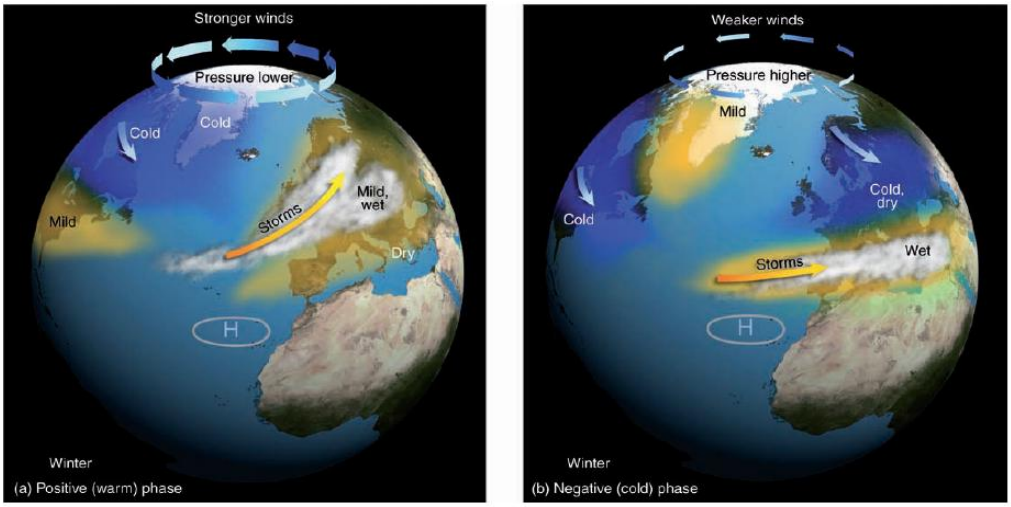


Figura 2.14 *– Fases da AO. Retirado de Ahrens (2009).*

2.2.3.6. Oscilação Multidecadal do Atlântico (AMO)

O termo AMO (*Atlantic Multidecadal Oscillation*) foi proposto por Kerr (2000) mas o estudo que caracterizou o comportamento deste modo foi de Schlesinger & Ramankutty (1994). Segundo estes últimos, os registros instrumentais de TSM desde 1850 mostram um ciclo de variação de 0,4 ºC com freqüência de 65 a 75 anos, com uma fase quente entre 1930 e 1960 e fases frias entre 1905 e 1925 e entre 1970 e 1990. Uma fase quente parece ter se iniciado no meio da década de 1990, com anomalias positivas recordes em 2005.

O AMO está relacionada com a porção do Atlântico Norte da Circulação Termohalina (*Thermohaline Circulation* – THC), que forma águas profundas do Atlântico Norte devido às baixas temperaturas da água e alta salinidade, resultando em maior densidade, daí a subsidência. Devido à forte relação entre salinidade e densidade desta subsidência (com temperaturas próximas do congelamento), pequenas variações de salinidade podem modificar a densidade da água, e portanto, a intensidade da THC. Variações de longo prazo de salinidade da água provavelmente afetam os padrões de TSM da AMO, resultando no caráter multidecadal deste modo climático (Grossman & Klotzbach, 2009).

Na fase positiva da AMO, ocorre máxima intensidade da THC, resultando em anomalias positivas de TSM no Atlântico Norte e negativas no Atlântico Sul. Na fase negativa o padrão é inverso e ocorre mínima intensidade da THC.

Dada a duração do ciclo, os registros instrumentais mostram apenas dois ciclos completos da AMO. Estudos com *proxies* paleoclimáticos foram realizados para melhorar a confiabilidade do ciclo.

Segundo alguns estudos a AMO está associada a anomalias interanuais de precipitação sobre a América do Norte e parece modular teleconexões do ENSO (Trenberth et al. 2007).

Relações entre a NAO e a AMO foram propostas por Walter & Graf (2002): na fase negativa (fria) da AMO a TSM do Atlântico Norte é fortemente correlacionada ao índice NAO, porém, na fase positiva (quente) da AMO o inverso não acontece, o índice NAO é apenas pouco correlacionado à TSM do Atlântico Norte. Chelliah & Bell (2004) definiram um padrão multidecadal tropical relacionando a AMO, a PDO e a NAO de inverno (a NAO é mais intensa no inverno do Hemisfério Norte), com variações coerentes na convecção tropical e temperaturas de superfície sobre a região das monções do oeste africano, no Pacífico central tropical, na Bacia Amazônica e no Oceano Índico tropical.

Vários outros estudos sugerem que a AMO é causadora de variações multidecadais nas secas da região do Sahel, precipitações no Caribe, e variações do clima de verão na América do Norte e Europa, além da concentração de gelo no mar da Groenlândia e sul da Europa (Trenberth et al. 2007).

2.2.3.7. Modo Meridional do Atlântico (MMA)

Historicamente conhecido como Dipólo Atlântico, Modo Interhemisférico, Modo Gradiente do Atlântico Tropical, é caracterizado por variações em TSM e PNMM ao sul e ao norte da Zona de Convergência Intertropical (ITCZ). Na fase positiva ocorrem gradientes anomalamente fortes de TSM entre as porções sul e norte do Atlântico tropical, bem como gradientes anomalamente mais fracos de PNMM entre as mesmas regiões. Porém essas variações

não implicam que a TSM e a PNMM ao sul e ao norte da ITCZ covariam. Durante a fase positiva do AMM (*Atlantic Meridional Mode*) ocorrem fluxos de vento anômalos que cruzam o equador e divergem em porções com direção sudeste a sul do equador. Na fase negativa os ventos cruzam o equador mas divergem em componentes sudoeste a norte do equador (Grossmann & Klotzbach, 2009).

Estes ventos anômalos enfraquecem os alísios de nordeste no oceano Atlântico tropical norte enquanto fortalecem os alísios de sudeste, na bacia do Atlântico tropical sul. A ITCZ, que é sensível à variações do gradiente de TSM através do equador, desloca-se para o lado mais quente do oceano, o qual depende da configuração dos padrões de convergência dos alísios (Grossmann & Klotzbach, 2009).

Cabe aqui apenas uma ressalva: algumas das possíveis definições encontradas na literatura, que consideram que o AMM pode ser tanto um dipolo quanto um gradiente. Um dipolo é caracterizado por situações obrigatoriamente inversas de algum parâmetro entre dois determinados pontos. Um gradiente é apenas uma diferença entre valores de um ponto ao outro, portanto não implica em situações obrigatoriamente inversas, como no dipolo. No caso da ITCZ, existem sérias implicações em se definir dipolos ou gradientes ao sul e ao norte da zona de convergência.

2.2.3.8. Interações Entre os Modos da VBF

Os modos e padrões descritos até aqui não ocorrem isoladamente e muito menos de forma restrita em suas áreas de influência. Muitos estudos têm mostrado que complexas interações surgem quando se analisam registros mais longos, provenientes de *proxies* paleoclimáticos. Por meio de registros mais longos que os instrumentais (mas ainda assim de alta resolução) é possível perceber as relações entre vários modos e fenômenos de diferentes escalas, que jamais seriam passíveis de observação apenas com registros instrumentais.

Serão apresentados alguns estudos com uma breve discussão sobre as interações entre os modos de VBF e mesmo com fenômenos de outras escalas como a Pequena Idade do Gelo (*Little Ace Age – LIA*) ou a Anomalia Climática Medieval (*Medieval Climate Anomaly – MCA*).

Trouet et al. (2009) estudou o índice de NAO com de registros de anéis de crescimento de árvores e espeleotemas bem posicionados em Marrocos e na Escócia respectivamente, ou seja, nos dois extremos do dipólo da NAO. Com estes registros, os autores estenderam o índice de NAO até o MCA, e perceberam que durante o MCA, a NAO estava em uma persistente fase positiva, que leva umidade e temperaturas mais elevadas para a Europa.

Os mesmos autores sugerem também que na transição para a LIA, a NAO foi perdendo força, enquanto que, ao mesmo tempo, prevaleciam condições de La-Niña no Oceano Pacífico, amplificada por sua vez por uma intensificação da Célula Meridional de Revolvimento do Atlântico (*Atlantic Meridional Overturning Circulation – AMOC*).

O El Niño/Oscilação Sul (ENSO) por meio de suas duas fases (El Niño – fase quente e La Niña – fase fria), é uma das maiores fontes de variações climáticas interanuais em várias partes do mundo, inclusive na América do Sul (Kayano & Andreoli, 2007). Ainda segundo estes autores, estudos recentes indicam também que esta influência do ENSO nas variações climáticas da América do Sul está condicionada por modos de VBF como a PDO.

Os modos e padrões climáticos do Oceano Atlântico também têm influência sobre a SMSA. Segundo Knight (2006), a AMO está relacionada a diversas variações multidecadais observadas no clima de algumas porções dos continentes banhados por este oceano. Ainda segundo este mesmo autor, o curto intervalo de tempo coberto pelas observações instrumentais ainda limita a confiança nestas relações.

Ainda no Oceano Atlântico, a NAO pode influenciar do mesmo modo as variações da SMSA (Kayano & Andreoli, 2004).

Outra questão de grande relevância científica, mas ainda quase inexplorada, é sobre a origem das flutuações abruptas de pluviosidade na faixa continental da América do Sul. Não se sabe ao certo qual seria a influência relativa dos padrões de mudanças de TSM nos oceanos Atlântico e Pacífico e os mecanismos associados à variabilidade decadal a multidecadal da pluviosidade dos continentes. O fato é que existe uma significante correlação entre anomalias de TSM no Pacífico equatorial e oceano Atlântico durante eventos ENSO, sendo que a dinâmica dessa relação pode ser modulada de duas maneiras: 1- Por variações na circulação zonal ou tipo Walker, impulsionada pelas condições vigentes no oceano Pacífico (Kayano et al., 2009) ou 2) Pela influência de processos originados em altas latitudes do oceano Atlântico, os quais podem intensificar ou enfraquecer o sistema de alta pressão do Atlântico Norte e conseqüentemente os ventos alísios de nordeste. A intensificação dos alísios de nordeste, por sua vez, seria responsável pelo aumento de evaporação oceânica que leva à diminuição das TSMs na faixa tropical do Atlântico ao norte do equador relativamente à porção do sul do equador. O esfriamento relativo do Atlântico Norte, pode exercer deslocamento da ITCZ mais para sul, o que influenciaria positivamente as chuvas tanto na região nordeste (Nobre e Shukla, 1996), quanto no sudeste do continente (Seager et al., 2010).

Robertson e Mechoso (1998), por exemplo, analisaram o fluxo de diversas drenagens nas porções sudeste e centro-sul da América do Sul para o período de 1911-93 e concluíram que existe um aumento no fluxo associado com anomalias negativas de TSM no Atlântico Norte

tropical, de acordo com o índice NAO. De fato, as variações de TSM do oceano Atlântico contribuem para a maior parte da variabilidade de precipitação observada e modelada no continente, a qual está relacionada à atuação da AMO, sendo observadas anomalias de chuva durante o verão na porção sudeste da América do Sul (*Southeastern South America* - SESA) em fases em que a TSM é anomalamente fria no Atlântico tropical (Seager et al., 2010). Tais flutuações de TSM estão relacionadas, por sua, vez com mudanças na circulação oceânica associadas com a AMOC, cuja periodicidade é de 60-70 anos (Knight et al., 2005, 2006). A atuação da AMOC no transporte de calor e estabelecimento dos padrões de TSM no oceano Atlântico tem sido apontada como causa primária de flutuações multidecadais na pluviosidade da SESA tanto hoje (Seager et al., 2010), como no passado mais remoto (Chiessi et al., 2009).

Fica claro nestes e em outros estudos (por exemplo em Kayano et al. 2009) a necessidade de registros paleoclimáticos que estendam o período coberto pelas observações instrumentais, com alta resolução e ótimo controle temporal. Segundo Mann (2009), um melhor entendimento dos padrões de variações climáticas do passado é muito importante para validar projeções de escala regional, que são essenciais para avaliar impactos de futuras mudanças climáticas.

A melhor compreensão das mudanças de comportamento dos padrões de VBF é de extrema importância, uma vez que eles influenciam variações climáticas regionais. Estas variações, que vão de sazonais a multidecadais têm influência direta na nossa civilização, pois estão sempre associadas a eventos de seca, inundações, tempestades, ondas de frio ou calor. Por sua vez estes eventos podem causar grandes danos à agricultura, pesca, abastecimento de água, podendo também modular a qualidade do ar, riscos de incêndios em matas e demanda energética (Trenberth et al. 2007).

2.3. Distribuição global e regional dos isótopos de oxigênio na precipitação

2.3.1. Ciclo hidrológico e fracionamento isotópico

O fracionamento isotópico ocorre devido a diferenças no fluxo entre isótopos, que por definição possuem massas distintas, gerando intercâmbio isotópico durante mudanças de estado físico em processos de evaporação, condensação, convecção e sublimação. O resultado disso é uma concentração desproporcional de isótopos leves e pesados entre diferentes fases de um mesmo composto. O fracionamento isotópico pode ser expresso por uma constante α que representa a razão entre intercâmbio isotópico de um reagente e um produto de mesma composição química:

Equação 2.1:

$$\alpha = \frac{R_{reagente}}{R_{produto}}$$

Por exemplo:

Equação 2.2:

$$\alpha^{18}O_{\,água-vapor} = \frac{(^{18}O - {}^{16}O)_{\,água}}{(^{18}O - {}^{16}O)_{\,vapor}}$$

A base termodinâmica para o fracionamento isotópico está na diferença da energia de ligação química entre os isótopos leves e pesados de um determinado composto. As diferenças na força das ligações para isótopos se refletem na reatividade química desses isótopos. Quanto mais pesado é um isótopo, maior será a energia potencial necessária para promover a quebra da ligação. A partir daí, conclui-se então que, a energia necessária para romper uma ligação química (condição necessária para que haja intercâmbio isotópico) difere entre moléculas com massas distintas (Clark e Fritz, 1997). A própria força da gravidade pode atuar na segregação entre isótopos de modo a restringir a mobilidade dos isótopos mais pesados.

Em reações que ocorrem em equilíbrio termodinâmico as ligações químicas e intermoleculares são continuamente quebradas e reorganizadas. Do ponto de vista estatístico, é muito mais provável que as ligações químicas mais fortes perdurem por mais tempo em relação às mais fracas, de modo que os isótopos mais pesados serão mais freqüentemente incorporados à fase líquida durante condensação. Portanto, nas fases sólidas das reações de precipitação de minerais ou na fase aquosa das reações de mudança de fase vapor-líquido, a razão de isótopos pesados sobre os leves será maior. Esse é o princípio que rege o fracionamento dos isótopos de oxigênio no ciclo hidrológico (Clark e Fritz, 1997).

Sob condições de equilíbrio isotópico, a razão entre os isótopos de oxigênio do $CaCO_3$ dos espeleotemas, medida pelos valores de $\delta^{18}O$, é controlado basicamente por duas variáveis: variação do $\delta^{18}O$ da água de gotejamento e a temperatura da caverna. A magnitude das variações de $\delta^{18}O$ no ciclo hidrológico, associada ao efeito de intercâmbio isotópico entre as fases vapor e chuva, são comumente maiores que aquelas associadas ao fracionamento por temperatura entre a calcita e a solução gotejante (Fairchild, 2006; Lachniet, 2009). Desse modo, variações na composição isotópica das águas de precipitação geram mudanças mais significativas na

composição isotópica dos espeleotemas do que a variação anual de temperatura, sobretudo nas regiões tropicais.

Em termos gerais, a formação de precipitação sob a forma de chuva ou de neve ocorre em equilíbrio termodinâmico quando a umidade relativa do ar está próxima de 100%. Já partindo de um sistema com temperatura constante e ausência de umidade relativa do ar, o equilíbrio isotópico é alcançado ao final do processo de evaporação, quando a umidade relativa do ar alcança os 100%. Nessas condições de equilíbrio termodinâmico o intercâmbio isotópico passa a ocorrer na mesma taxa em ambos os sentidos das fases vapor-líquido (Clark e Fritz, 1997).

Em virtude do equilíbrio isotópico presente na condensação, a variação entre os isótopos de ^{18}O e ^{2}H (D) das precipitações segue uma relação linear de proporcionalidade, coerente com o modelo previsto estabelecido pela equação 2.3. Uma vez que a temperatura influencia diretamente o gradiente de energia necessário para romper essas ligações, o aumento da temperatura diminui o α:

Equação 2.3:

$$1000 ln\, \alpha_{\,liquido-vapor} = 1{,}137(10^6/T_k^2) - 0{,}415\,(10^3/T_k) - 2{,}0667$$

onde:

T = temperatura em Kelvin (refere-se à temperatura de mudança de fase)

Note que o fator de fracionamento é representado em termos de $1000^{ln\alpha}$ ao invés de ser simplesmente o valor absoluto de uma razão. Essa notação de α facilita muito a leitura do resultado, pois o valor torna-se mais próximo da notação ‰, por exemplo: durante a evaporação de água do mar a 25 ºC (298 K), o fracionamento isotópico em equilíbrio dessa água será de 9.34 ‰ (Lachniet, 2009).

Tomando por base a molécula de H_2O, a diferença na pressão de vapor entre $H_2{}^{18}O$ e ^{2}HHO proporciona um empobrecimento desproporcional dos isótopos pesados ^{2}H (deutério) e ^{18}O em relação ao leves ^{1}H e ^{16}O, na fase líquida e conseqüente enriquecimento da fase vapor durante a evaporação. Segundo Clark e Fritz (1997), em condições de equilíbrio a relação entre H e O se estabelece numa taxa 8 vezes maior de δD em relação a $\delta^{18}O$ na fase vapor. Pelo fato da precipitação ocorrer em condições de equilíbrio termodinâmico, essa relação também é expressa nas precipitações de chuva. A correlação linear entre $\delta^{18}O$ e δD das precipitações que ocorrem no planeta define a linha meteórica global, representada pela sigla GMWL do inglês *global meteoric water line* (**Figura 2.15**). A razão pela qual o coeficiente angular é ≈8 deve-se ao fato do

fracionamento ocorrer em condições de equilíbrio. Nesse caso, a relação entre os fatores de fracionamento de H e O da fase líquido-vapor é:

Equação 2.4:

$$s \approx \frac{10^3 ln\,\alpha\ {}^{2}H_{l-v}}{10^3 ln\,\alpha\ {}^{18}O_{l-v}} = 8{,}2\ a\ 25°C$$

Notar que o fator de fracionamento (α é dado em termos de $10^3\,ln\alpha$, que é uma notação que torna o α mais próximo da notação ‰. A equação mais detalhada da GMWL estabelece a seguinte relação:

$\delta D = (8.2 \pm 0.07) \times \delta^{18}O + (11.27 \pm 0.065)$ (Clark e Fritz, 1997).

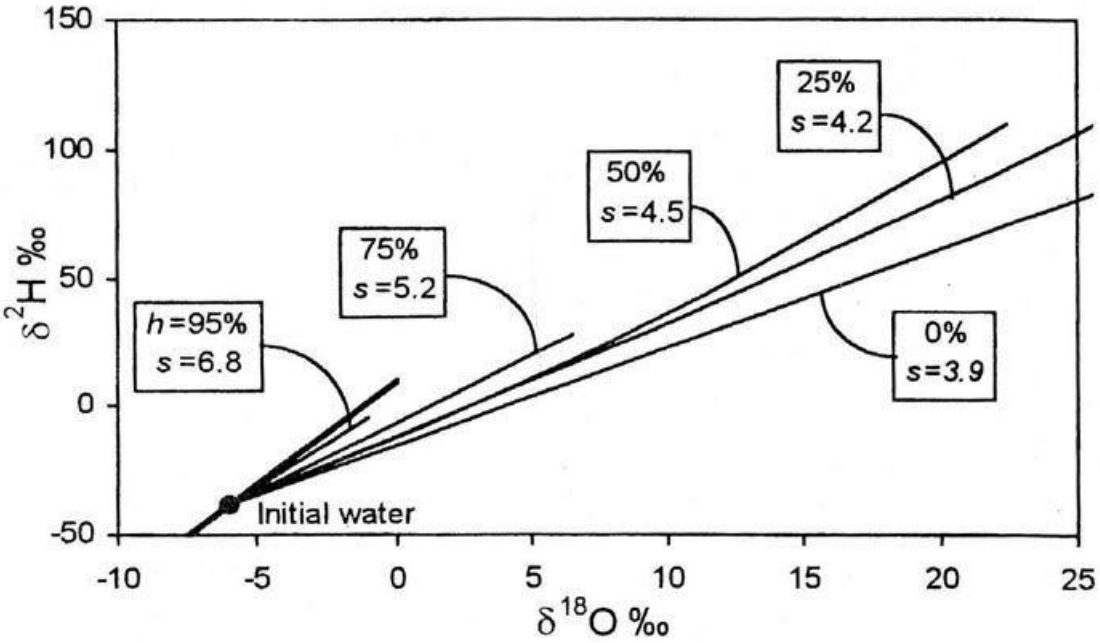


Figura 2.15 *– Fracionamento isotópico da água da chuva em função do percentual de umidade relativa da atmosfera. O coeficiente angular da linha de água meteórica se aproxima de 8 em regiões de clima úmido. Modificado de Clark e Fritz (1997).*

Em contraste com as condições de equilíbrio, quando a evaporação ocorre em ambientes onde a umidade relativa é inferior a 100%, o fracionamento cinético ganha maior participação e conseqüentemente ambos $\delta^{18}O$ e δD são lançados abaixo da GMWL, descrevendo uma reta com coeficiente angular <8 (**Figura 2.15**). No caso onde as fontes de umidade são caracterizadas por pequenos reservatórios a exemplo de lagos, rios ou mesmo solos pouco encharcados, mesmo que não haja fracionamento cinético, o progressivo empobrecimento da fonte em isótopos leves faz com que a composição isotópica do vapor acompanhe a do reservatório.

Para os estudos paleoclimáticos em espeleotemas, a linha de água meteórica local ou *local meteoric water line* (LMWL) deve ser estabelecida previamente, a partir de medições da composição isotópica da chuva no entorno da região estudada. É possível que a LMWL varie em relação à curva GMWL associada a ambientes muito evaporativos ou mesmo à participação de outras fontes de umidade, a exemplo de lagos e rios. Estabelecer a LMWL é crucial para os estudos paleoclimáticos, pois permite avaliar o efeito da evaporação da umidade do solo e/ou da água de gotejamento em relação à precipitação, de modo a estabelecer mais apropriadamente o sinal isotópico da água de gotejamento com as variações sazonais das precipitações e assim estimar a reciclagem da umidade. A LMWL pode ser obtida para diversas localidades do planeta a partir do banco de dados fornecido pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) que disponibiliza os dados coletados nas estações meteorológicas da "Global Network for Isotopes in Precipitation" (GNIP). As figuras **2.16** e **2.17** apresentam a composição isotópica da chuva monitorada pelo GNIP para as estações de Campo Grande – MS e Cuiabá – MT em comparação com a GMWL.

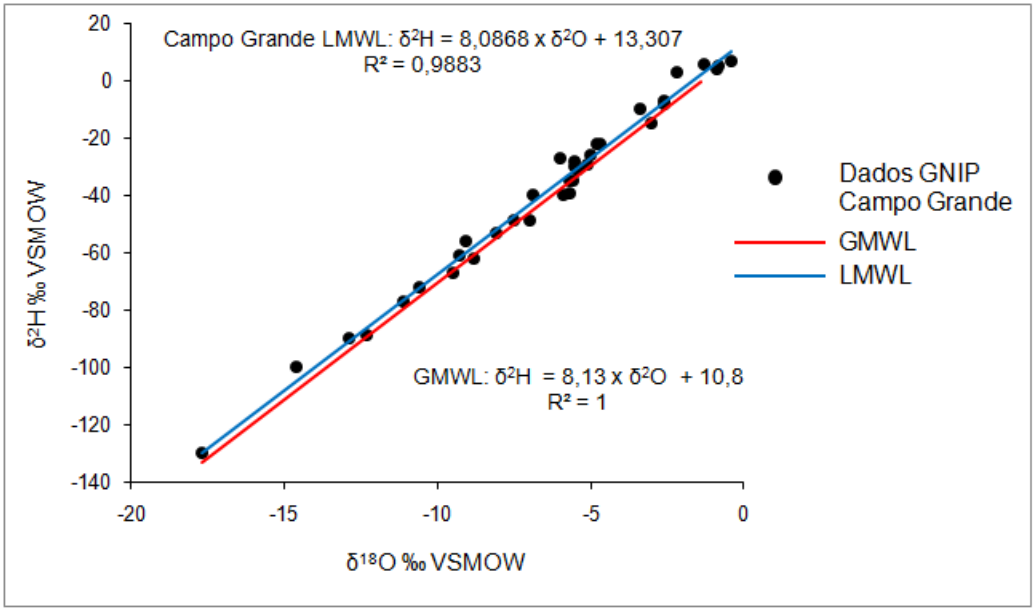


Figura 2.16 *– Dados de $\delta^{18}O$ e $\delta^{2}D$ do GNIP da estação de Campo Grande - MS que define a "local meoteoric water line" (LMWL) em comparação com a "global meteoric water line" (GMWL).*

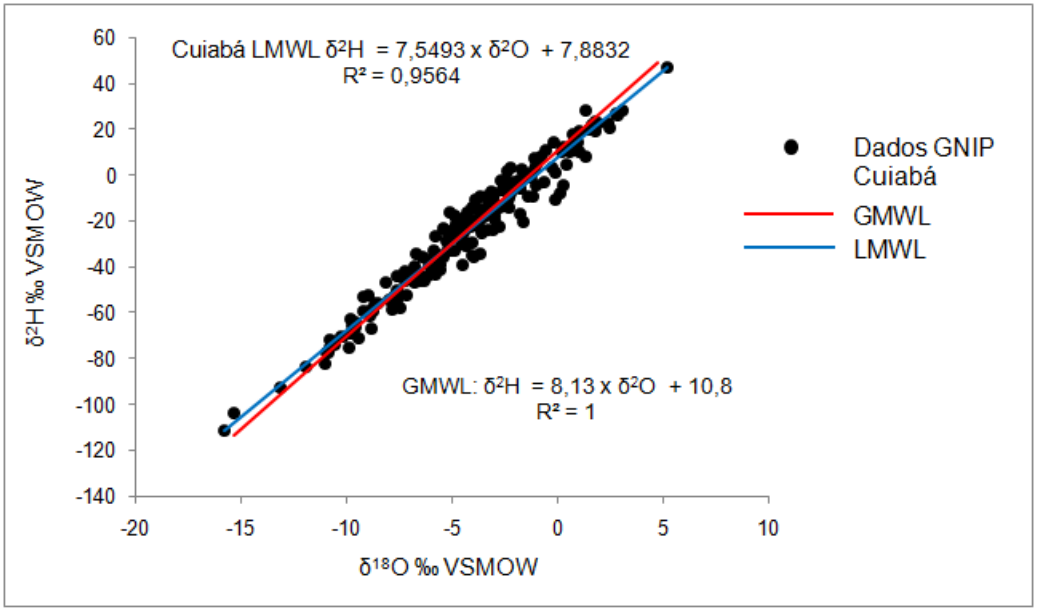


Figura 2.17 *– Dados de $\delta^{18}O$ e $\delta^{2}D$ do GNIP da estação de Cuiabá que define a "local meoteoric water line" (LMWL) em comparação com a "global meteoric water line" (GMWL). A boa correlação entre a composição isotópica da chuva com a média das precipitações globais indica que, de modo geral, o fracionamento isotópico ocorre em condições de equilíbrio isotópico na região de Cuiabá.*

2.3.2. Isótopos de oxigênio e precipitação na área de estudo

A região Centro-Oeste se encontra numa área de influência direta do SMSA. Nessa região a variação no volume acumulado ou "rainfall amount effect" é o principal fator para variação do $\delta^{18}O$ da chuva e provavelmente dos espeleotemas (Vuille et al., 2003; Vuille and Werner, 2005), sendo a intensificação das chuvas de verão representadas por valores mais baixos de $\delta^{18}O$ nos espeleotemas (Cruz et al., 2005).

As **Figuras 2.18 a 2.21** apresentam os dados de análise de conteúdo isotópico ($\delta^{18}O$) de chuvas coletadas em estações do GNIP (*Global Network for Isotopes in Precipitation*) em Campo Grande e Cuiabá. As análises dos dados servem para validar o "amount effect" como fator de variação de $\delta^{18}O$ na região Centro-Oeste.

Estes dados não foram coletados de forma regular ou ininterrupta na estação de Campo Grande, o que diminui a confiabilidade na interpretação do sinal climático embutido na variação da composição isotópica da água da chuva. Na estação de Cuiabá as coletas ocorreram de forma mais regular entre 1961 e 1987, resultando em 16 a 27 anos de dados disponíveis, dependendo do mês, com 189 meses de coleta no total, ao passo que na estação de Campo Grande as coletas ocorreram entre 1973 e 1979, resultando em 4 a 7 anos de coleta dependendo do mês e 35 meses de coleta no total.

Os dados da estação de Campo Grande (**Figura 2.18**) mostram uma baixa correlação entre quantidade de chuva e variação de $\delta^{18}O$ (R^2 = 0,325), com grande dispersão de dados nos meses mais chuvosos, como também pode ser visto na **Figura 2.19**, onde os meses de Janeiro, Fevereiro e Março não estão entre os valores mais negativos de $\delta^{18}O$ durante o ano. Uma das razões para este fato pode ser a pouca quantidade de dados coletados.

Outra razão provável é o fato de que, como discutido por Vuille & Werner (2005), em várias regiões da América do Sul afetadas pelas monções, o *amount effect* não é o único fator determinante no comportamento dos valores de $\delta^{18}O$. O conceito do *amount effect* é o de que quanto maior a quantidade de chuva, mais negativos os valores de $\delta^{18}O$, pois ocorre menos evaporação da água da chuva nos meses chuvosos, ao passo que nos meses menos chuvosos, a taxa de evaporação é alta, resultando em concentração do isótopo mais pesado do oxigênio no solo.

Na estação do IAEA de Porto Alegre, onde *amount effect* não é evidente, as chuvas de monções correspondem a 40% do total acumulado e são caracterizadas por valores relativamente mais negativos de $\delta^{18}O$ (~ -7‰ em média), sendo que as chuvas associadas ao regime extratropical possuem valores significativamente mais altos de $\delta^{18}O$ (~ -3‰ em média), mesmo que seja responsável por cerca de 60% do total anual de chuvas (Cruz et al. 2005a; Vuille & Werner, 2005). A variação na fonte de umidade das chuvas de verão (região amazônica) e inverno (oceano Atlântico) pode explicar porque a correlação entre $\delta^{18}O$ e precipitação é baixa em Porto Alegre (**Figura 2.22**). Além disso, estes aparentes desvios do comportamento esperado para o *amount effect* se devem também ao *degree of rainout upstream* (grau de emprobrecimento em isótopos) e à história de transporte da umidade (Vuille & Werner, 2005). Este último fator lida com o conceito de que, durante o trajeto de uma massa de ar desde Amazônia para a costa sul do Brasil, ocorre empobrecimento em isótopos pesados à medida que ocorrem precipitações, resultando no gradual empobrecimento em ^{18}O da umidade conforme a massa de ar se desloca para áreas distantes da área fonte da umidade com o progresso da estação de monções entre outubro e abril. Como resultado, as chuvas no final da estação podem registrar valores de $\delta^{18}O$ consideravelmente negativos, mesmo que não haja associação com grandes eventos de precipitação.

Já no caso da estação de Campo Grande, as chuvas de monções correspondem a 75% do total acumulado e são caracterizadas por valores relativamente mais negativos de $\delta^{18}O$ (~ -7,36‰ em média), sendo que as chuvas associadas ao regime extratropical ou outros possuem valores significativamente mais altos de $\delta^{18}O$ (~4,33‰ em média).

Os fatos apresentados acima apontam para um papel crucial do *degree of rainout upstream* e da história de transporte da umidade, como também da fonte de chuva, para interpretação de registros de $\delta^{18}O$. Isso implica que a interpretação dos dados de espeleotemas deve sempre ser feita de forma cuidadosa, utilizando-se de forma criteriosa o conceito de *amount effect*.

Outra conclusão importante é que regiões como Bonito, e o estado do Mato Grosso do Sul como um todo podem ter seus registros de $\delta^{18}O$ interpretados como indicadores de intensidade do SMSA, apesar da precipitação local não se refletir totalmente no comportamento dos valores isotópicos.

Para a estação de Cuiabá (**Figura 2.20**), os dados mostram boa correlação entre quantidade de chuva e variação de $\delta^{18}O$ (R^2 = 0,6528), o que indica forte atuação do *amount effect* na região.

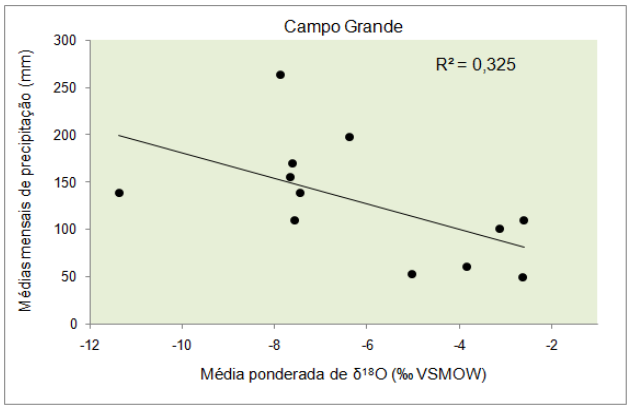


Figura 2.18 *– Médias ponderadas de $\delta^{18}O$ x precipitação na estação de Campo Grande.*

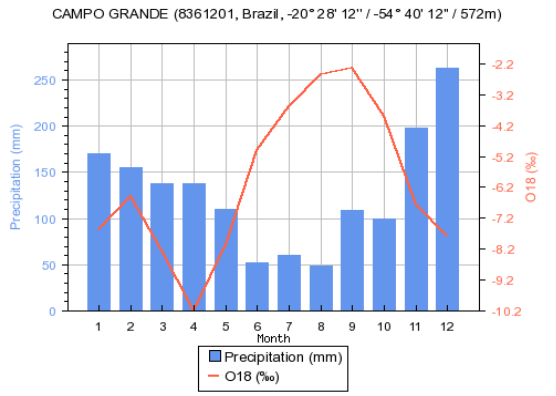


Figura 2.19 *– Acumulados mensais e variação de $\delta^{18}O$ para a estação de Campo Grande*

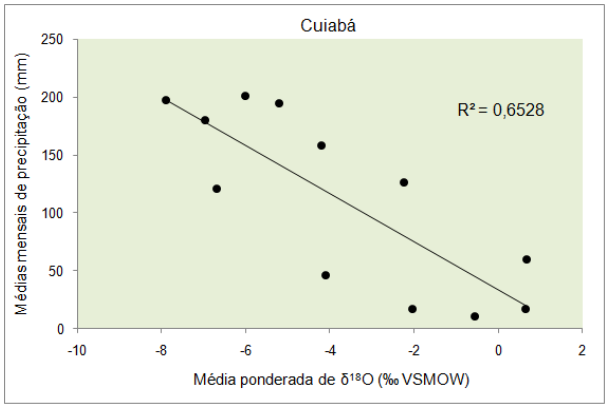


Figura 2.20 *– Médias ponderadas de $\delta^{18}O$ x precipitação na estação de Cuiabá.*

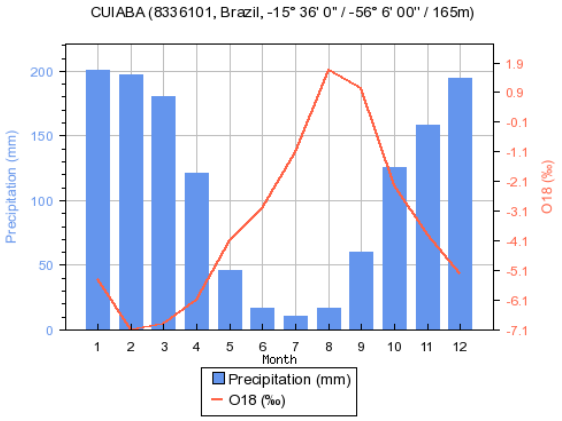


Figura 2.21 *– Acumulados mensais e variação de $\delta^{18}O$ para a estação de Cuiabá.*

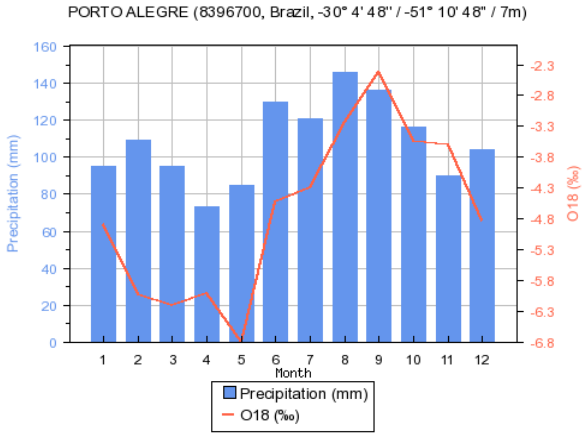


Figura 2.22 *– Acumulados mensais e variação de $\delta^{18}O$ para a estação de Porto Alegre.*

3. Materiais e métodos

3.1. Coleta e preparação de amostras

Para estudos das variações climáticas ocorridas nos últimos dois mil anos foi dada preferência às estalagmites com feições de deposição recente ou que estivessem associadas a gotejamento ativo no momento da coleta. Foram selecionadas amostras sem alterações secundárias como cavidades indicativas de dissolução, formadas por carbonato de coloração clara ou sem presença de lama rica em argilominerais. As estalagmites com formato cilíndrico possuem uma ordenação estratigráfica mais simples, pois o eixo de crescimento está mais bem definido. Variações na posição do eixo de crescimento, além de representarem possíveis hiatos deposicionais, aumentam a necessidade de maior número de datações geocronológicas, fatores estes que além de reduzir a qualidade do registro, consomem mais tempo e recursos.

Para que as variações das razões isotópicas dos espeleotemas possam refletir mudanças do ciclo hidrológico, é necessário que o fracionamento do oxigênio ocorra em condições de equilíbrio isotópico durante a precipitação da calcita. Por isso foram realizadas coletas no fundo da caverna (**Figura 3.1**), onde teoricamente ocorre mínima circulação e alta umidade relativa de ar, de forma a obter amostras cuja deposição ocorreu em condições de equilíbrio isotópico entre a água e a calcita (Clark e Fritz, 1997; Lachniet et al., 2009).

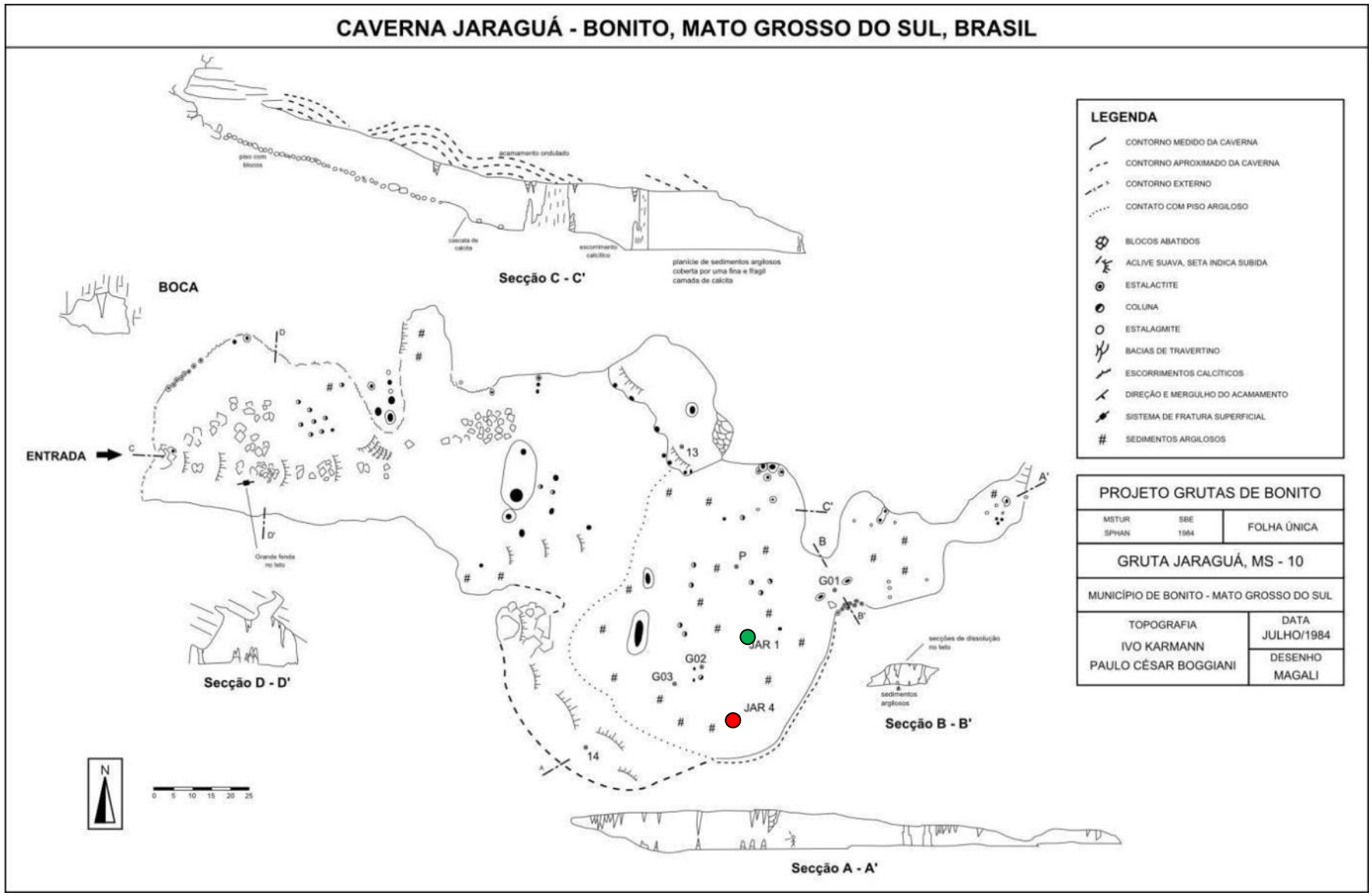


Figura 3.1 *– Mapa da Caverna Jaraguá com localização dos pontos onde foram coletadas as amostras JAR 1 (ponto verde) e JAR 4 (ponto vermelho).*

Assim, foram evitadas as amostras depositadas próximas às entradas da caverna, onde fatores ambientais externos, como a atuação de correntes de ar e a baixa umidade relativa da atmosfera da caverna pudessem induzir a precipitação de $CaCO_3$ sob condições evaporativas ou de rápida degaseificação em locais com baixa pCO_2 da atmosfera. Esse é um importante critério para evitar amostras depositadas sob processos de fracionamento cinético, quando as condições de deposição do $CaCO_3$ ocorrem distantes das condições de equilíbrio termodinâmico, em outras palavras, quando o intercâmbio isotópico entre a água dos gotejamentos e o $CaCO_3$ das estalagmites não segue o fator de fracionamento (α) estimado sob uma temperatura aproximadamente constante (Lachniet et al., 2009). Desse modo, o rigor no procedimento de coleta é condição básica para que os valores de $\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C$ do $CaCO_3$ dos espeleotemas possam ser associados à composição da água meteórica e do carbono orgânico do solo e dessa forma às variações paleoclimáticas.

As estalagmites coletadas foram cortadas longitudinalmente ao longo do seu eixo de crescimento, polidas e imageadas. Para o corte das estalagmites foram utilizados discos de corte com bordas diamantadas de espessura entre 1 e 2 mm. A seleção das amostras leva em consideração os aspectos mineralógicos, texturais e estruturais do espeleotema. Foram selecionadas amostras monominerálicas, sem feições de alterações secundárias e que apresentassem a maior continuidade deposicional possível, em outras palavras, com menor número de hiatos e/ou variações da posição do eixo de crescimento. Para facilitar a visualização das feições texturais e estruturais do espeleotema, as amostras foram polidas com a utilização de uma politriz *Bosch* modelo GPO 12 com prato de velcro e lixas de granulação 220, 320 e por último, 600, para acabamento final.

As estalagmites foram amostradas para datação geocronológica do topo para a base, com detalhamento de trechos localizados entre possíveis hiatos deposicionais e com mudança do eixo de crescimento. Na seleção dos níveis amostrados para datação tenta-se evitar trechos com indicações de processos de dissolução e recristalização, como também camadas amarronzadas a avermelhadas indicativas de maior concentração de materiais terrígenos, fontes de ^{230}Th detrítico, causa dos maiores erros nas datações pelo método U/Th. Esses procedimentos tiveram como objetivo tornar a amostragem geocronológica mais confiável, para fornecer maior exatidão e precisão das idades. A extração de $CaCO_3$ da estalagmite para datação radiométrica foi realizada com auxílio de uma micro retífica de eixo flexível do fabricante *Dremel* modelo 225. Para cada camada amostrada extraiu-se cerca de 0.15 a 0.3 g de calcita e 0.05 a 0.2 g de aragonita, a depender da concentração média de urânio de cada amostra.

As **Figuras 3.2 a 3.5** apresentam a imagem do corte longitudinal de estalagmites coletadas nas cavernas Jaraguá (Bonito – MS), Pau d'Alho e Curupira (Rosário d'Oeste – MT) e Jabuti

(Curvelândia – MT). Ao longo do desenvolvimento do projeto, apenas as amostras da caverna Jaraguá foram utilizadas, por motivos que serão explicados no capítulo 7.2 – Registros isotópicos de $\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C$.

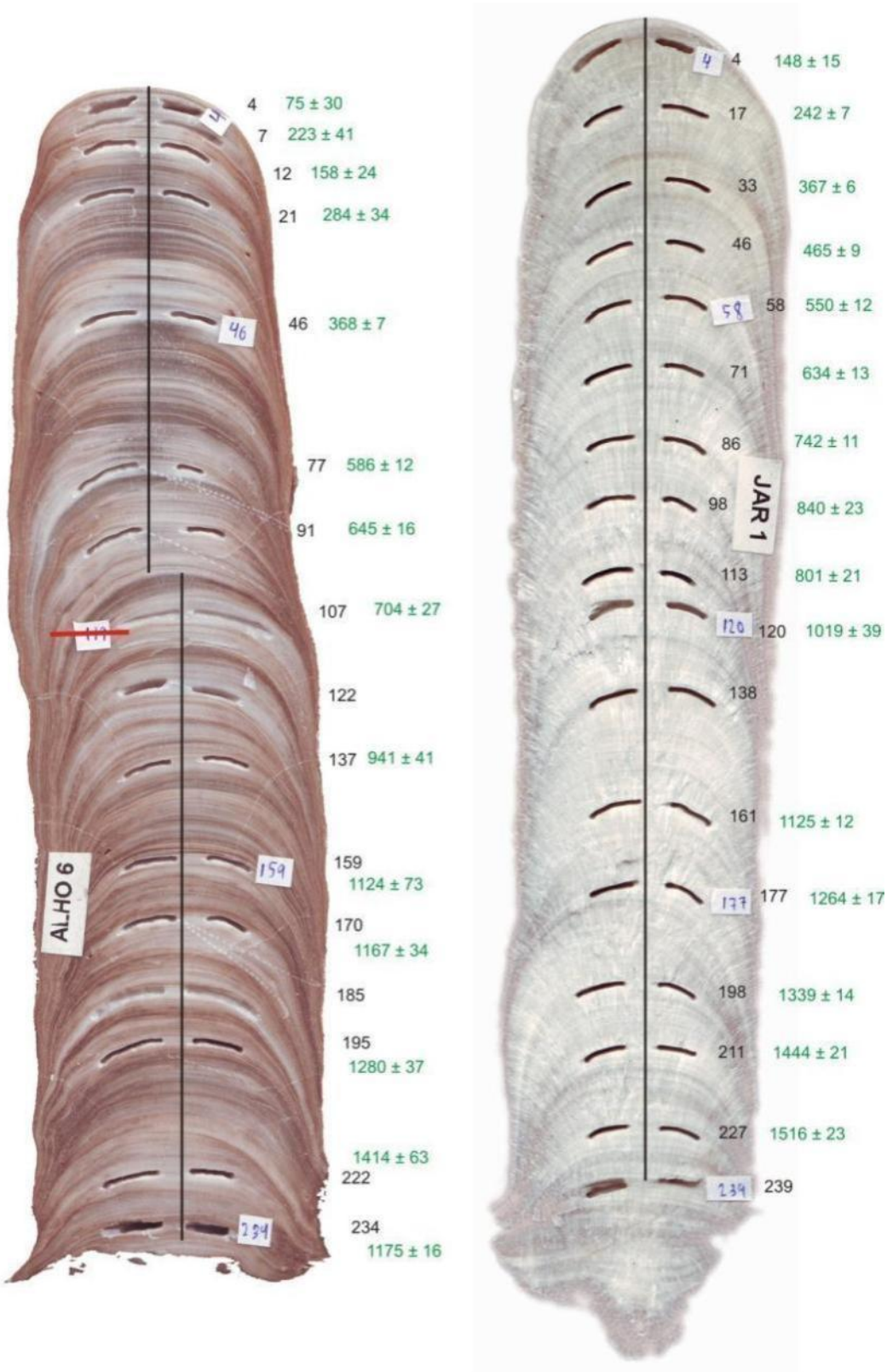


Figura 3.2 *– Estalagmites ALHO6 e JAR1, com os furos para datações, distância do furo em relação ao topo da amostra (números em preto) e idades (números em verde). Ao centro delas está marcado também o perfil para análises isotópicas.*

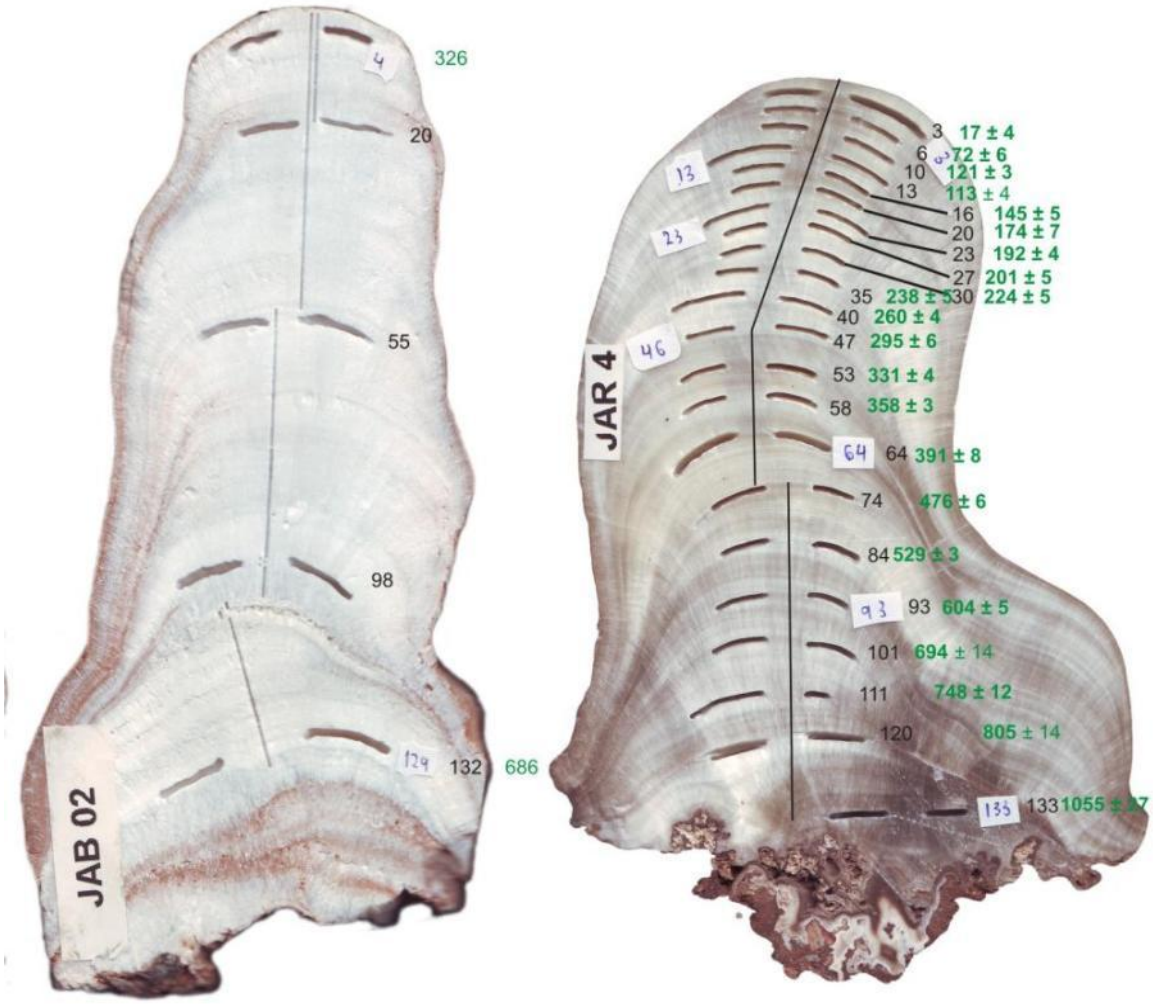


Figura 3.3 *– Estalagmites JAB2 e JAR4, com os furos para datações, distância do furo em relação ao topo da amostra (números em preto) e idades (números em verde). Ao centro delas está marcado também o perfil para análises isotópicas.*

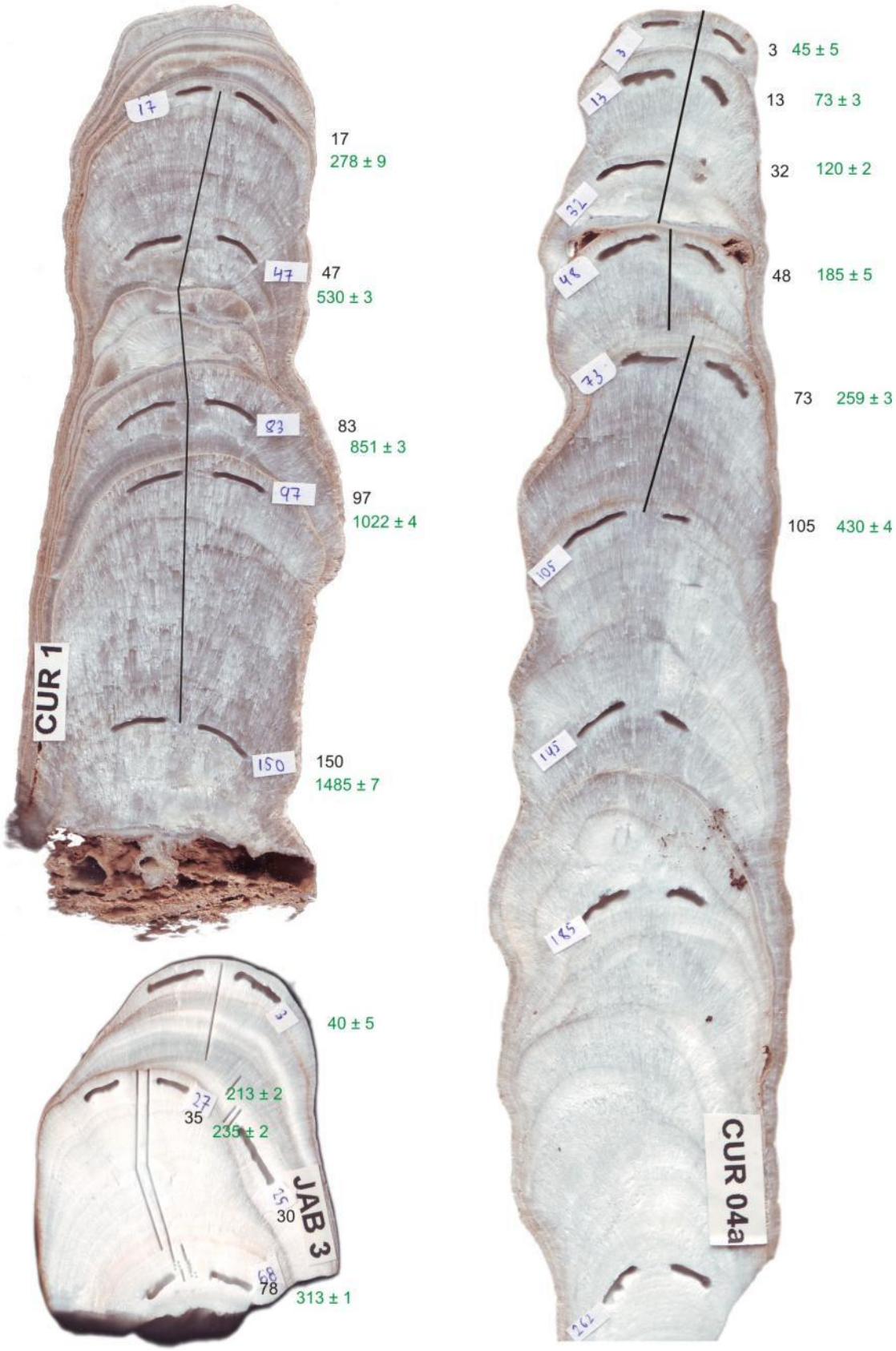


Figura 3.4 *– Estalagmites CUR1, CUR4 e JAB3, com os furos para datações, distância do furo em relação ao topo da amostra (números em preto) e idades (números em verde). Ao centro delas está marcado também o perfil para análises isotópicas.*

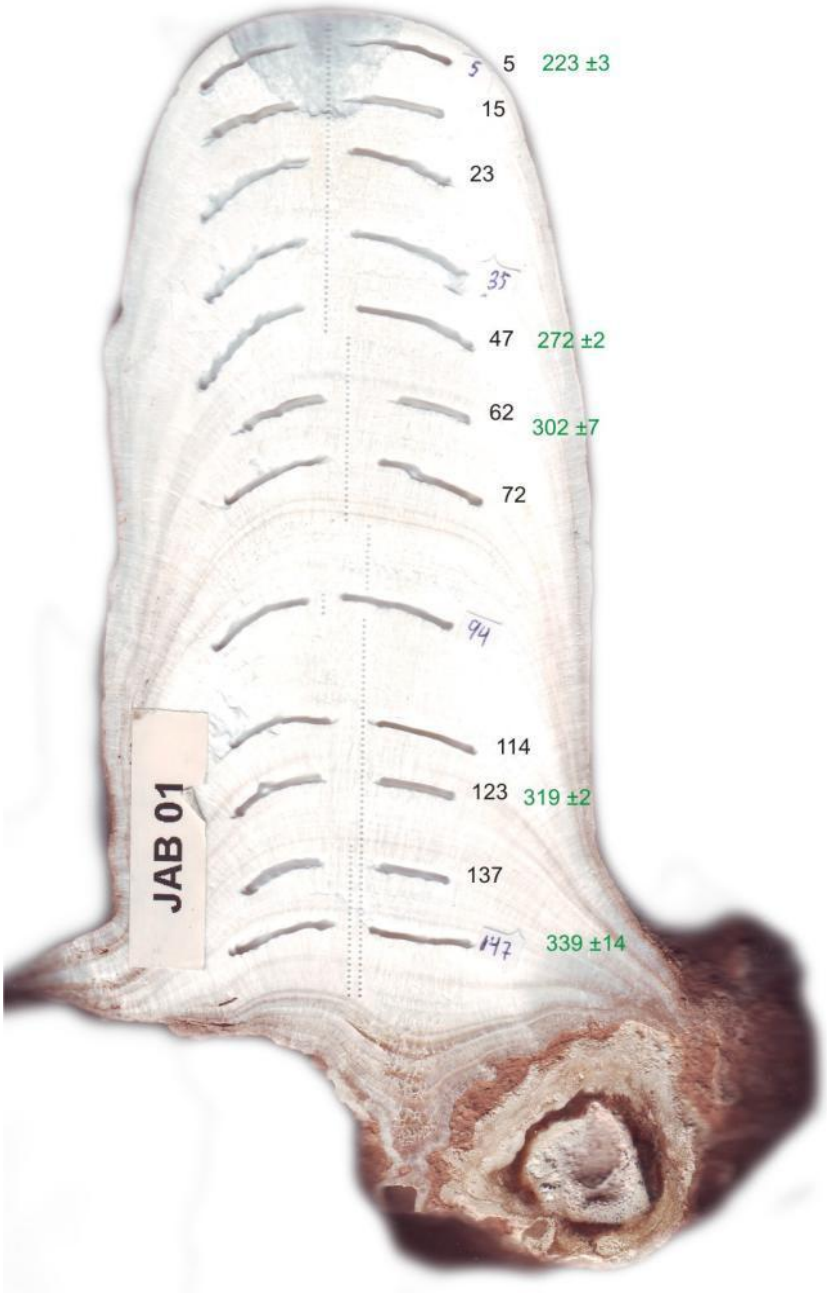


Figura 3.5 *– Estalagmite JAB 1, com os furos para datações, distância do furo em relação ao topo da amostra (números em preto) e idades (números em verde). Ao centro delas está marcado também o perfil para análises isotópicas.*

3.2. Datação geocronológica pelo método U-Th

As datações foram realizadas em visita ao laboratório de geocronologia do Departamento de Geologia e Geofísica da Universidade de Minnesota, nos Estados Unidos, através do espectrômetro de massa do tipo ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*), modelos *Finnigan Elements* e *Finnigan Neptune* de acordo com os procedimentos estabelecidos

por Shen et al. (2002). Os procedimentos laboratoriais para abertura de amostra e concentração de U e Th são detalhados a seguir.

A massa de $CaCO_3$ analisada varia de acordo com a concentração de U estimada para cada estalagmite. Normalmente se utiliza 0.2 g de amostra, mas em casos de amostras contendo altas concentrações de U (> 1 ppm), utiliza-se por volta de 0.1 g. A amostra é posta em um béquer de teflon e em seguida dissolvida com adição de HNO_3 7N. Constatada a completa dissolução da amostra, é adicionado à solução o *spike* contendo ^{236}U-^{233}U-^{229}Th e depois 4 gotas de $HClO_4$. O número de gotas de $HClO_4$ varia de acordo com a relativa quantidade de matéria orgânica presente na amostra. Em algumas amostras as impurezas associadas à matéria orgânica são muito visíveis logo após a dissolução; nesses casos deve ser adicionado por volta de 7 gotas de $HClO_4$. A fim de garantir a completa homogeneização entre a amostra e o *spike*, o béquer de teflon contendo a amostra é tampado e então posto para aquecer por 20 minutos em uma chapa quente. Em seguida a tampa do béquer é removida e a amostra é colocada para secar por completo. Ao final, um precipitado de cor branca é formado no fundo do béquer.

Tendo finalizado o processo de abertura e adição de *spike*, é feita a precipitação de Fe para concentração dos íons pesados e eliminação do Ca da amostra. O precipitado formado é dissolvido com HCl 2N e então a solução é transferia para um tubo de ensaio no qual são previamente adicionados cerca de 2 a 3 gotas de solução rica em ferro. Em seguida é feito o procedimento para precipitação de óxidos de Fe pela adição gradativa de gotas de NH_4OH até que a solução atinja o ponto de saturação. Na seqüência, os tubos são cobertos com parafilme e postos para centrifugar. Após a centrifugação todo o sobrenadante é dispensado e, ao tubo de ensaio, é adicionada água deionizada e então a amostra é posta novamente para centrifugar. Esse procedimento é realizado 3 vezes. Ao término da última centrifugação o precipitado é redissolvido com HNO_3 7N e então é retornado ao béquer de teflon.

Finalizada essa etapa, a amostra é posta para secar por completo em uma chapa quente e ao final do processo um pequeno precipitado com dimensões milimétricas a submilimétricas é depositado no fundo do béquer. O precipitado é então dissolvido com aproximadamente 3 gotas de $HClO_4$ e em seguida posto para secar por completo. A mesma amostra é dissolvida com aproximadamente 2 gotas de HNO_3 14N, retorna à chapa quente até a solução evaporar por completo. Após repetir procedimento com a utilização de algumas gotas de HNO_3 7N ela estará pronta para ser introduzida às colunas de troca aniônica.

Para a separação de U e Th são utilizadas colunas pequenas, com aproximadamente 7 cm de comprimento. As colunas são montadas com a resina SPECTRA/GEL® ION EXCHANGE Ix8.

Antes de receber as amostras as colunas são condicionadas de acordo com os seguintes procedimentos:

- Adiciona-se água deionizada de modo a preencher todo o volume do reservatório superior por duas vezes. Na segunda vez é adicionada uma gota de HNO_3 14N;
- Em seguida adiciona-se HNO_3 7N em duas etapas. Cada uma delas com a adição de cerca de 2/3 do volume do reservatório da coluna.

Finalizada essa etapa, a coluna está pronta para receber a amostra. A amostra é então despejada com cuidado dentro da coluna e a eluição dos reagentes é realizada de acordo com os seguintes passos:

- Após toda a amostra ser adsorvida pela coluna, é adicionado 2/3 do volume do reservatório com HNO_3 7N.
- Em seguida adiciona-se 1/3 do volume do reservatório com HNO_3 7N.
- Após a última adição de HNO_3 7N atravessar toda a coluna, troca-se o béquer usado para a coleta das soluções despejadas por um béquer de teflon devidamente limpo para dar início à coleta de coleta de Th.
- Para a coleta de Th adiciona-se 2/3 do volume reservatório com HCl 6N e em seguida o mesmo procedimento é repetido.
- Após todo HCl 6N ter atravessado a coluna inicia-se a coleta de U.
- Troca-se os béqueres de teflon usados na coleta de Th por aqueles utilizados anteriormente na manipulação da amostra.
- Para a coleta de U adiciona-se água deionizada por quase todo o reservatório da coluna. Em seguida repete-se o procedimento mais uma vez e a coleta de U está finalizada.

Finalizada a coleta de U e Th, são adicionadas 2 gotas de $HClO_4$ ao concentrado que segue para chapa quente para evaporar por completo. Após isso, nota-se a formação de um pequeno precipitado escuro submilimétrico que é dissolvido com 1 a 2 gotas de $HClO_4$ e posto para evaporar por completo. Em duas etapas semelhantes adiciona-se mais 1 a 2 gotas de HNO_3 14N para nova evaporação por completo. Por fim, são adicionadas algumas gotas de solução padrão para análise em ICP-MS (solução preparada em uma garrafa de 1 L formada por uma mistura de água deionizada com 1% HNO_3 14N e algumas gotas de HF). A partir desse ponto os concentrados de U e Th estão prontos para as análises espectrométricas em ICP-MS.

Os cálculos das idades foram, de modo geral, realizados com base nas razões isotópicas medidas e fatores de correção para eliminar efeitos de contaminação de Th detrítico (Edwards et

al. 1986; Richards e Dorale, 2003). As precisões obtidas, na maior parte das datações, foram de ~ 1% ou inferior, segundo estimativa 2σ.

3.3. Amostragem para isótopos estáveis

Após obtenção dos dados geocronológicos foi realizada a seleção das estalagmites a serem submetidas a análises isotópicas em função do intervalo temporal preenchido por cada amostra, de modo que pudesse ser obtido um registro paleoclimático que fosse o mais contínuo possível. As distâncias entre camadas datadas foram medidas digitalmente sobre a imagem das estalagmites, com a utilização do programa *Corel Draw*, segundo o eixo de crescimento das estalagmites. Esses dados foram utilizados nos cálculos das taxas de crescimento e para a estimativa da resolução temporal de cada trecho analisado para isótopos estáveis de O e C.

A amostragem de $CaCO_3$ das estalagmites para análises isotópicas foi realizada com o uso de um microamostrador modelo 5400 da *Sherline*, acoplado a um medidor digital da distância entre os pontos amostrados, o que permite uma resolução máxima de 0.4 mm entre amostras (**Figura 3.6**). São extraídas aproximadamente 200 μg de amostra em pó com a utilização de uma broca de aço carbono de 0.2 mm de diâmetro que é depositado no fundo de um tubo de ensaio com tampa rosqueada. Os tubos de ensaio contendo as amostras são então levados para as análises de isótopos de oxigênio e carbono.

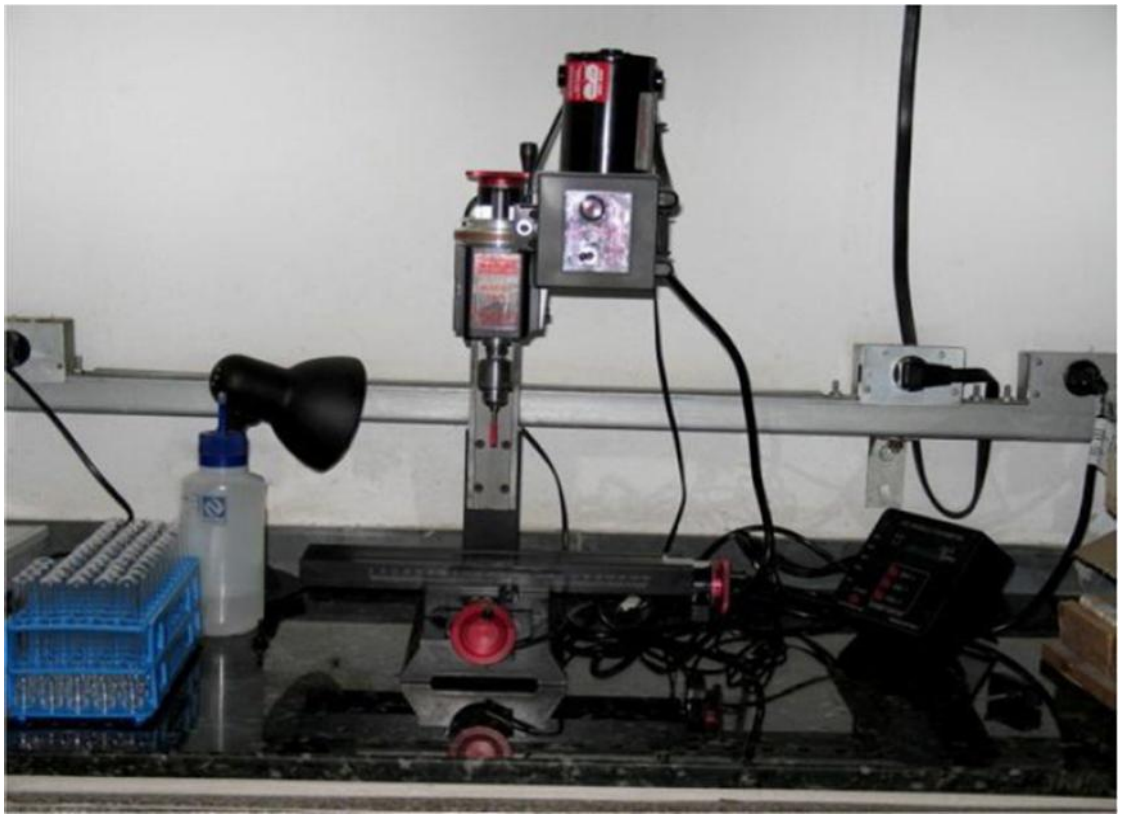


Figura 3.6 *– Foto do microamostrador Sherline 5400, equipamento utilizado para coleta de carbonato de cálcio em espeleotemas e tubos de amostragem utilizados nas análises isotópicas.*

As amostras carbonáticas apresentadas nas figuras 3.2, 3.3 e 3.4 foram todas analisadas no Laboratório de Isótopos Estáveis do Centro de Pesquisas Geocronológicas (LIE-CPGEO) do IGc/USP, com a utilização de um espectrômetro de massa de fonte gasosa, modelo *DeltaPlus Advantage* (*Thermo Finnigan*). Devido a problemas analíticos que causaram imprecisão e falta de acurácia nos valores das razões isotópicas de C e O, foram descartados todos os 2694 dados isotópicos analisados no LIE-CPGEO. Dessa forma, foram refeitas as análises isotópicas das amostras JAR1 e JAR4 no laboratório de isótopos estáveis do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília. Os 638 dados gerados no laboratório de Brasília, foram obtidos com a utilização de um sistema analítico semelhante ao utilizado no LIE-CPGEO.

O princípio básico do procedimento para análise das razões dos isótopos de O e C consiste na extração do dióxido de carbono (CO_2) liberado a partir da hidrólise ácida do $CaCO_3$ com H_3PO_4 a 100%, num reator sob temperatura controlada a 72ºC. O CO_2 é arrastado dos tubos de ensaio através de um fluxo de Hélio para o acessório tipo *Finnigan Gas Bench*, de onde é separado do vapor d'água dentre outros gases, por um sistema de cromatografia gasosa. Esse sistema opera de forma automatizada.

Já dentro do espectrômetro propriamente dito, um sistema composto por triplo coletor de O/C realiza a determinação das razões isotópicas do CO_2 através de uma fonte iônica. Os

resultados analíticos são baseados na análise de nove alíquotas seqüenciais de cada amostra. A precisão analítica é aproximadamente 0.08 ‰ para os valores das razões isotópicas de $^{13}C/^{12}C$ e ± 0.1 ‰ para os valores de $^{18}O/^{16}O$ para as amostras contendo no mínimo 100 µg de carbonato de cálcio.

As razões isotópicas são expressas pela notação delta (δ) de acordo com as equações 2 e 3. As razões isotópicas são expressas como a diferença entra a razão medida da amostra e o padrão de referência. No caso, foi utilizado padrão CM1 produzido pelo LIE-CPGeo calibrado cuja composição foi calibrada em relação ao padrão internacional VPDB (*Vienna Pee Dee Belemnite*), utilizado para rochas carbonáticas.

Ao todo são analisados seqüencialmente 64 amostras de $CaCO_3$ por vez. A razão entre o número de amostras e padrão foi em geral de 1 para 6 amostras. Os valores de $\delta^{18}O$ são expressos em ‰ (parte por mil) em relação ao padrão de referência, o que torna muito mais fácil a leitura e a interpretação das razões entre isótopos estáveis. Assim a expressão da notação δ para os isótopos de C e O fica:

$$\delta 18O = \frac{\left(\frac{^{18}O}{^{16}O}\right) amostra - \left(\frac{^{18}O}{^{16}O}\right) padrão}{\left(\frac{^{18}O}{^{16}O}\right) padrão}$$

Que pode ser escrito como:

$$\delta 18O = \frac{\left(\frac{^{18}O}{^{16}O}\right) amostra}{\left(\frac{^{18}O}{^{16}O}\right) padrão} - 1$$

3.4. Análise estatística de séries temporais

Registros paleoclimáticos de $\delta^{18}O$ dos dois espeleotemas estudados foram tratados para análise estatística de séries temporais.

Os métodos estatísticos utilizados têm os seguintes objetivos: 1) Separar os componentes estruturais dos componentes aleatórios; 2) Caracterizar a dinâmica das séries e 3) Detectar

variações periódicas semelhantes entre os parâmetros analisados com fenômenos climáticos e forçantes climáticas conhecidas. Ou seja, com a análise estatística de séries temporais é possível transformar uma série de dados baseada em tempo (como dados isotópicos anuais) em uma série de dados baseada em freqüência de tempo. Nesta série resultante, baseada em freqüência, perde-se a informação do tempo (não é mais possível identificar os dados em função de sua localização no tempo) mas adiciona-se a informação da periodicidade dos dados (torna-se possível identificar ciclos de repetição no registro).

No caso dos três espeleotemas analisados os objetivos acima citados se resumem em buscar possíveis influências de padrões ou ciclos de variações climáticas decadais a multidecadais, que não são facilmente identificadas em gráficos, como é o caso dos eventos seculares.

A seguir serão descritas brevemente algumas das análises que foram utilizadas na pesquisa.

3.4.1. Análise espectral

A análise espectral, ou função de densidade espectral, trata da decomposição em freqüências da série temporal por meio de uma transformada. Esta transformada pode permitir melhor entendimento dos componentes da série temporal uma vez que eles são bem separados. Segundo Mangin (1984) foi demonstrado que a transformada da série temporal para o domínio das freqüências corresponde à decomposição da variância dos componentes oscilatório da série expressos em freqüência. A decomposição da variância pode ser obtida pela transformada de Fourier expressa pela **Equação 3.1** proposta por Jenkins e Watts (1968).

Equação 3.1:

$$S(f) = 2\left[1 + \sum_{k=1}^{m} D(k)r(k)\cos(2\pi fk)\right]$$

Onde:

S(f) é a densidade espectral;

k é o tempo de deslocamento;

f é a freqüência, $f = {}^{j}/_{2m}$ (j = 1 ... m);

D(k) é uma função de ponderação necessária para assegurar que os valores de S(f) estimados não sejam tendenciosos.

Após o cálculo de S(f), é gerado um gráfico de freqüência versus densidade espectral. Cada pico observado no gráfico indica a presença de um fenômeno periódico. Esta análise é uma maneira útil de avaliar a presença de componentes cíclicos em uma série temporal. As análises de séries espectrais foram realizadas pelo *software PAST v.2.7* (Hammer et al., 2001) por meio da análise de REDFIT desenvolvida por Shulz e Mudelsee (2002) e que utiliza o modelo autoregressivo AR1 para a determinação do *"red noise"* (ruído aleatório do sinal). O sistema de análise espectral empregado pelo REDFIT é uma versão aprimorada do periodograma de Lomb. Para estimar a probabilidade teórica de uma freqüência ser ou não atribuída a um componente aleatório, o espectro de *"red noise"* teórico (definido pelo modelo AR1) é graduado em uma escala de porcentagem composta pela distribuição dos valores de qui-quadrado. Dessa forma é possível estimar a probabilidade de uma freqüência de natureza aparentemente não estocástica ocorrer na série temporal (Schultz e Mudelsee, 2002). As curvas de confiança marcam a amplitude espectral esperada se a série temporal fosse gerada por um processo AR1, em outras palavras, se tivesse uma natureza aleatória (Shultz e Mudelsee, 2002; Thompson, 1990). Dessa forma, os picos do espectro que excedem as curvas de confiança indicam freqüências estatisticamente significativas.

3.4.2. Análises de ondeletas (*wavelets*)

A análise espectral tipo Fourier opera globalmente na série, e com ela não é possível determinar em que ponto determinado evento periódico ocorre no registro, e nem o seu comportamento em diferentes escalas de resolução. Esta limitação pode ser superada com a análise de ondeletas (*wavelets*). Esta ferramenta fornece informação sobre a variabilidade dos processos em diferentes escalas de resolução de forma compacta e concisa (Labat et al., 2000). O objetivo básico do uso de ondeletas é alcançar uma representação completa de fenômenos localizados e transientes que ocorrem em diferentes escalas de tempo, pelo ajuste de uma função "ondeleta" em diferentes escalas na série temporal, e com isso é possível gerar uma representação gráfica da atuação de determinadas freqüências ao longo do tempo abrangido pelo registro, sendo a intensidade do sinal registrada por um índice de cor. Vários tipos de funções de ondeletas podem ser aplicados nesse método; o seu uso depende dos objetivos a serem atingidos na representação. Em estudos de registro paleoclimáticos, a ondeleta mais utilizada é a Morlet, que é uma função não ortogonal de uma onda plana modulada por uma Gaussiana:

Equação 3.2:

$$\psi_0(\eta) = \pi^{-1/4} e^{i\omega_0 \eta} e^{-\eta^2/2}$$

Onde ω0 é uma freqüência não dimensional e η é o tempo não dimensional. A transformada de ondeleta contínua de uma série discreta *Xn* é definida como a convolução de *Xn* com uma versão escalada e transladada de $\psi 0(\eta)$:

Equação 3.3:

$$W_n(s) = \sum_{n=0}^{N-1} x_n \psi^* \left[\frac{(n-n)\delta t}{s}\right]$$

Onde o (*) indica o complexo conjugado. Variando a escala (s) da ondeleta e com a translação ao longo do tempo (n), é possível construir uma figura mostrando a amplitude versus a escala de qualquer feição e como esta amplitude varia no tempo (Torrence e Compo, 1998).

3.5. Análises de elementos traços

Dados de elementos traço foram obtidos através de ELA- ICP-MS (*Excimer Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) pela aluna de iniciação científica Maria Carolina Amorim Catunda (processo FAPESP 2009/11150-8) e pelo Prof. Dr Juan Pablo Bernal no período de janeiro de 2010 em estágio no Laboratório de Estudios Isotopicos (LEI) situado no Centro de Geociências da Universidad Nacional Autonoma de Mexico, localizado na cidade de Queretaro, México.

As duas estalagmites foram cortadas em tabletes (de dimensão máxima 5cm x 2,8cm x 0,8cm) amostrados ao longo de eixo de crescimento de cada um dos espeleotemas. Como a estalagmite é depositada em camadas com concavidade para baixo pode-se afirmar que o carbonato mais jovem está no topo e sua idade aumenta em direção à sua base. Foi então convencionado que os tabletes seriam analisados o mais próximo e paralelo possível aos eixos de

crescimento de cada estalagmite e sempre da sua base para o topo, tanto do espécime quanto do tablete.

O ELA-ICP-MS utilizado foi o modelo Thermo X-Series II ICP-MS, produzido pela Resonetics LLC. Neste, o dispositivo de ablação utiliza um *excimer laser* Lambda–Physic LPX com comprimento de onda de 193nm. Para as referidas análises foi escolhida uma máscara de aproximadamente 199 μm por 22μm, determinadora do diâmetro dos raios laser incididos sobre as amostras. A escolha do diâmetro do laser foi determinada com base na taxa de crescimento média das amostras de modo que a resolução dos dados analíticos fosse subanual. A potência do laser estava em 5-6 J/cm^2.

Para checagem contínua da calibração do equipamento e normalização dos dados foram utilizados dois padrões, ambos analisados antes e depois de cada amostra e sempre na mesma ordem, NIST610 e NIST612 (NIST610, NIST612, amostra, NIST 610 e NIST 612). As incertezas das análises foram calculadas em relação aos padrões e tais valores estão expostos na **Tabela 3.1**.

Antes de cada análise foi feita a pré-ablação dos "caminhos" a serem analisados, nesta situação o equipamento percorria os padrões e a amostra a uma velocidade de 8mm/min com o laser disparando a 50Hz. Todo o material ablacionado é expulso da câmara de análise pelo fluxo de Hélio a 800ml/min, constante durante todo o processo. Após a pré-ablação o ICP-MS é então posto em funcionamento e o laser percorre o material a ser analisado com uma freqüência de amostragem de 5Hz e velocidade de 0,8mm/min.

	Elemento	Erro (%)		Elemento	Erro (%)		Elemento	Erro (%)
NIST 610	Ba	0.053	NIST 612	Ce	0.010	NIST 612	Th	0.002
	Mg	0.058		Cr	0.083		Ti	0.114
	Sr	0.001		Fe	0.039		U	0.002
	SiO_2	0.400		La	0.011		V	0.103
				Li	0.071		Y	0.053
				P	0.118		Zn	0.105
				Pb	0.005		SiO_2	1.000
				Pr	0.024		Na_2O	0.600

***Tabela 3.1**- Valores do erro em porcentagem dos elementos utilizados normatizados com base nos padrões NIST610 e NIST612.*

O equipamento de ICP-MS foi programado para quantificar os seguintes elementos/isótopos: ^{7}Li, ^{23}Na, ^{24}Mg, ^{26}Mg, ^{29}Si, ^{30}Si, ^{31}P, ^{44}Ca, ^{46}Ca, ^{47}Ti, ^{48}Ca, ^{51}V, ^{52}Cr, ^{53}Cr, ^{57}Fe ^{66}Zn, ^{88}Sr, ^{89}Y, ^{137}Ba, ^{138}Ba ^{139}La, ^{140}Ce, ^{141}Pr, ^{206}Pb, ^{208}Pb, ^{232}Th e ^{238}U. Utilizando os dados

dos padrões e os valores obtidos pelo ICP-MS foram calculados todas as relações Elemento/^{46}Ca. Os valores dos isótopos de magnésio, estrôncio, e bário foram normalizados utilizando dados do padrão NIST610, todos os demais com o NIST612; os isótopos de silício foram comparados com ambos.

Com intuito de facilitar a comparação entre as curvas relativas às taxas Mg/Ca, Sr/Ca e Ba/Ca e destas com as de isótopos estáveis, os dados de elementos traço foram normalizados segundo à fórmula:

Equação 3.4:

$$n = \frac{(y + \bar{y})}{\sigma}$$

sendo:

n = dado normalizado

y = dado de (elemento/Ca)

$\bar{y}$ = média dos dados

σ = desvio padrão

4. Conceitos sobre a aplicação das razões isotópicas de oxigênio e carbono em estalagmites na reconstituição da paleopluviosidade

4.1. Fatores do sistema cárstico que afetam a composição isotópica da água de gotejamento

Considerando que os processos climáticos associados à dinâmica atmosférica geram variabilidade na composição isotópica das precipitações, a exemplo do *amount effect*, é fundamental para a paleoclimatologia compreender como esse sinal isotópico pode ser impresso no registro geológico. Os fatores que podem influenciar na composição isotópica de O e C da calcita vão além da variabilidade climática regional. Há basicamente três outros fatores de importância local que podem influenciar o sinal isotópico da água de gotejamento e conseqüentemente da geoquímica dos espeleotemas, como: cobertura de vegetação/solo, aqüífero cárstico (efeito reservatório) e as taxas de precipitação da calcita. Todos esses fatores são independentemente importantes e atuantes desde o princípio da infiltração da água até a formação do espeleotema (Fairchild et al., 2006).

4.1.1. Influência dos solos e da cobertura vegetal

Durante a percolação no solo, pode haver aumento dos valores de $\delta^{18}O$ da água meteórica logo nos primeiros metros que ela atravessa o epicarste devido à evaporação. Parte significativa dessa água pode ser evaporada ou mesma consumida durante a evapotranspiração das plantas. A magnitude da alteração dos valores de $\delta^{18}O$, gerada por esses processos, será relacionada com a umidade relativa dos poros do solo e o volume de água evaporada (Lachniet, 2009).

A evaporação irá resultar em aumento do $\delta^{18}O$ da água do solo, ao passo que evapotranspiração, por não gerar fracionamento isotópico da água, não altera significativamente o sinal isotópico da mesma. Entretanto, pelo fato da cobertura vegetal aumentar a área sombreada, o desenvolvimento de florestas pode reduzir a evaporação de água do solo, conservando o sinal isotópico original da água das precipitações. Portanto, regiões de clima árido e de vegetação esparsa, onde a evaporação é intensa, estão mais sujeitas ao aumento do valor de $\delta^{18}O$ da água do solo (Lachniet, 2009). É possível ainda que, em virtude da intensa evaporação dessas regiões, praticamente toda a água evapore antes mesmo de atingir o conduto cárstico (Lachniet, 2009).

Conseqüentemente o desenvolvimento de espeleotemas pode ter uma componente sazonal muito importante, crescendo apenas nos períodos de chuvas mais freqüêntes ou somente durante eventos climáticos caracterizados por precipitações anomalamente mais altas. Por exemplo, Wang et al. (2004) demonstraram que o crescimento de estalagmites da caverna Toca da Boa Vista,

localizada na região semi-árida do norte da Bahia, ocorreu apenas durante os eventos Heinrich. Esses eventos climáticos são caracterizados por períodos de frio extremo no Hemisfério Norte, originalmente observados em registros de paleotemperatura da superfície do mar do Atlântico Norte e estão diretamente associados com o deslocamento para sul da ITCZ (Cruz et al., 2009b).

O impacto da evaporação de água do solo na composição isotópica do oxigênio e do hidrogênio pode ser avaliado através de estudos de monitoramento da água do solo no transcorrer de um ano. No caso dos valores de δD e $\delta^{18}O$ caírem sobre ou mesmo muito próximos da GMWL significa que a evaporação não foi significativa na modificação da assinatura isotópica da água meteórica (Cruz et al., 2009b).

Com relação à composição isotópica da água de infiltração, o solo e o tipo de vegetação exercem influência principalmente sobre os isótopos de carbono. Em solos ricos em matéria orgânica, a acidificação da água pela formação de H_2CO_3 é maior em função da elevada concentração de CO_2 produzido pela respiração celular das raízes das plantas e pela decomposição da matéria orgânica (Clark e Fritz, 1997; Amundson et al., 1998; Dorale et al., 1998; Kaufmann e Dreybrodt, 2004; Oster et al., 2010).

A origem do carbono orgânico (CO) incorporado aos espeleotemas vem do CO_2 dissolvido na água durante sua percolação pelo solo. A pressão parcial de CO_2 (pCO_2) é muito maior no solo do que na atmosfera e é assim proporcional à produção biogênica relacionada aos processos de decomposição da matéria orgânica e da respiração celular que ocorre nas raízes das plantas (Ford & Williams, 2007). O CO_2 incorporado forma quatro espécies: CO_2(aq), H_2CO_3 (ácido carbônico), HCO_3 - (íon bicarbonato) e CO_3 (íon carbonato), que juntas formam carbono total dissolvido (CTD), sendo o carbono inorgânico dissolvido (CID) sua fração inorgânica. A ocorrência desses compostos é controlada pelo ph, pela temperatura e pela pCO_2 do solo e taxa de dissolução da rocha carbonática encaixante (Clark e Fritz, 1997; Amundson et al., 1998; Kaufmann e Dreybrodt, 2004). A seqüência de reações abaixo ilustra o processo de dissolução do carbonato e a formação dos demais compostos que juntos compõem CTD da água de infiltração:

$$CO_{2(gás)} + H_20 \leftrightarrow H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^- \leftrightarrow 2H^+ + CO_3^-$$

A composição isotópica do carbono orgânico dos solos pode ser função do tipo de vegetação dominante, uma vez que os valores de $\delta^{13}C$ dos vegetais com metabolismo do tipo C3 e C4 variam em intervalos específicos. Os vegetais C4, de modo geral, são representados pelas gramíneas características de clima seco e apresentam valores de $\delta^{13}C$ que oscilam entre -10 a -16‰, com valor médio de –13‰ . Os vegetais C3 são representados pelas plantas de porte

arbóreo em geral e são, portanto, associadas a um clima mais úmido e apresentam valores de $\delta^{13}C$ que variam entre -24‰ a -30‰, com valor médio de -23‰ (Boutton, 1996; Pessenda et al., 1996).

A maneira pela qual a atividade biológica modifica o $\delta^{13}C$ do CTD da água de infiltração inicia-se com a liberação de CO_2 durante a decomposição da matéria orgânica e pela respiração celular que ocorre nas raízes das plantas. A decomposição da matéria orgânica vegetal gerada pelas bactérias libera CO_2 com $\delta^{13}C$ muito próximo do $\delta^{13}C$ da matéria orgânica, que por sua vez, reflete a composição isotópica das plantas dominantes, no caso plantas C3 ou C4. Tomando como exemplo um solo com $\delta^{13}C$ = -27 ‰ (vegetação predominantemente C3) o $\delta^{13}C$ do CO_2(gás) do solo será de ≈-22‰. Nesse caso um fracionamento da ordem de 4 ‰ pode vir a ocorre por difusão gerada pela perda preferencial de 12CO2 para a atmosférica em virtude do gradiente de pCO_2 entre o solo e a atmosfera (Boutton, 1996; Clark e Fritz, 1997; Amundson et al., 1998).

As reações que se processam durante a formação do CTD, desde a dissolução do CO_2 na água ($CO_{2(gás)} \leftrightarrow CO_{2(aq)}$) até a formação dos demais compostos, fracionam o C isotopicamente. O fracionamento mais significativo, da ordem de 10‰, ocorre durante a hidratação do $CO_{2(aq)}$ para a formação do íon HCO_3-. A partir desse ponto pouca coisa ocorre em termos de fracionamento isotópico do C até a precipitação da calcita, exceto nos casos em que a precipitação da calcita não ocorra em equilíbrio isotópico ou associado a processos de destilação Rayleigh durante a precipitação de calcita nos condutos (Clark e Fritz, 1997; Fairchild, 2006). O valor de $\delta^{13}C$ nos espeleotemas é geralmente da ordem de –16‰ a +2‰ e depende da proporção entre CO e CID do carbono total dissolvido na água de percolação, assim como da variação na composição isotópica da matéria orgânica, por exemplo, do percentual relativo entre plantas C3 e C4 ao longo do tempo (Fairchild, 2006). Entretanto os valores do $\delta^{13}C$ da calcita são também gerados por fracionamento isotópico em condições de desequilíbrio no momento da deposição do espeleotema. Apesar da composição isotópica do carbono ser comumente relacionada a variações no tipo de vegetação (Dorale et al., 1998), outros fatores como a produtividade de CO_2 biogênico no solo ou mesmo a erosão do solo podem modular o $\delta^{13}C$ dos espeleotemas (Cruz et al., 2006b). O melhor exemplo disso é observado nos estudos paleoclimáticos de regiões onde não ocorrem plantas C4, como na Austrália (Desmarchelier et al., 2000) e na Nova Zelândia (Williams et al., 2005; Hellstrom e McCulloch, 2000). Nesse contexto, fatores climáticos relacionados a variações da disponibilidade hídrica ou mesmo variações de temperatura podem afetar a produtividade do CO_2 biogênico no solo e conseqüentemente a composição isotópica das águas de infiltração (Cruz et al., 2006b).

4.1.2. Aqüífero cárstico – efeito reservatório

As mudanças na composição isotópica da água de gotejamento devido a ocorrência de eventos de chuva podem ser atenuadas ou mesmo se tornarem pouco distintas em virtude da mistura com águas mais antigas na zona vadosa. Isso, em tese, poderia resultar em variações espaciais do $\delta^{18}O$ entre espeleotemas de uma mesma caverna alimentados por gotejamentos com características hidrológicas distintas, como diferentes razões de mistura entre águas de infiltração mais antigas e mais novas. Em cavernas rasas, nas quais a espessura da zona vadosa é pequena, esse problema é minimizado, justamente porque os reservatórios de água do aqüífero suspenso são pequenos e o tempo de percolação da água desde o solo até caverna é mais curto (Cruz et al., 2009b).

De modo geral, a água de infiltração em direção à cavernas mais rasas apresenta período de residência mais curto, o que as tornam ideais para estudos paleoclimáticos de alta resolução, ao passo que as cavernas mais profundas são indicadas para estudos paleoclimáticos em mais longa escala temporal. Nessas últimas, os gotejamentos são mais constantes ao longo do tempo, o que pode proporcionar a formação de espeleotemas com crescimento mais contínuo e que abrangem um intervalo maior de tempo (Cruz et al., 2009b). Nesse contexto, o efeito reservatório parece não ser tão significante na interpretação do sinal climático dos registros isotópicos das caverna Jaraguá visto que a camada de rocha carbonática que compõe o reservatório vadoso não ultrapassa 15 m de espessura.

Em regiões tropicais de clima úmido, estudos de monitoramento isotópico e geoquímico das águas de gotejamento sugerem curtos períodos de residência da água meteórica nos condutos cársticos; em geral menores que 6 meses (Lachniet, 2009; Karmann et al., 2007). Em alguns casos, estudos de monitoramento da água de gotejamento indicam que o fluxo de água subterrânea dentro da zona vadosa ocorre segundo o efeito pistão, exercida pela coluna d`água após intenso período de chuva. Um exemplo clássico do efeito pistão é a variação sazonal da composição isotópica da água de gotejamento de forma semelhante em pontos distintos da caverna Santana (sudeste do estado de São Paulo) que apresentam espessuras de cobertura carbonática variande entre e 100 e 350m. Isso indica que variações de espessura do reservatório podem não obliterar o sinal isotópico produzido pela variação mensal de chuvas devido ao efeito pistão sobre a hidrologia dos gotejamentos (Cruz et al., 2005b).

4.1.3. Precipitação de $CaCO_3$

Para que os valores de $\delta^{18}O$ reflitam as variações do ciclo hidrológico é necessário que, durante a precipitação da calcita, o fracionamento do oxigênio ocorra em condições de equilíbrio isotópico. A precipitação da calcita pode ser descrita pela seguinte relação:

$$Ca^{2+} + 2HCO_3^- \leftrightarrow CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$

A precipitação do $CaCO_3$ pode tanto ocorrer sob condições de equilíbrio isotópico, como em condições de desequilíbrio, associados a processos de fracionamento cinético. O fracionamento em equilíbrio isotópico ocorre quando a solução atinge o ponto de equilíbrio termodinâmico, possibilitando o intercâmbio isotópico entre o oxigênio do $CaCO_3$ com o da molécula de H_2O no gotejamento. Nessas condições o $\delta^{18}O$ do $CaCO_3$ será estabelecido de acordo com o fator de fracionamento α que varia de modo inversamente proporcional com a temperatura, como pode ser observado pela **Equação 4.5**:

Equação 4.5:

$$1000ln\,\alpha_{calcita-água} = 18{,}03(10^3/T) - 32{,}42$$

O fracionamento em equilíbrio também depende da mineralogia do carbonato, por exemplo, no caso dos polimorfos calcita e aragonita (normalmente formada em soluções com maior teor de Mg). Como a aragonita apresenta um fator de fracionamento ligeiramente maior do que o da calcita seu valor de $\delta^{18}O$ será ≈0.8 ‰ maior que o da calcita em condições de equilíbrio a 25 ºC (Lachniet, 2009).

Em casos em que a formação da calcita é induzida por processos que aceleram a reação de precipitação do $CaCO_3$, as condições de equilíbrio químico deixam de existir, pois o intercâmbio isotópico entre o $CaCO_3$ e a água não segue a constante de fracionamento definida. Nessas condições operam os processos de fracionamento cinético, caracterizado pelo deslocamento do equilíbrio químico para o lado dos produtos, que no caso da evaporação resulta em valores mais altos de $\delta^{18}O$ da calcita pelo enriquecimento de ^{18}O no gotejamento. Os dois principais processos que podem induzir a precipitação de $CaCO_3$ são: a desidratação e a degaseificação rápida. A desidratação ocorre pela retomada das condições de equilíbrio termodinâmico através da formação H_2O em função da baixa pressão de vapor na atmosfera da caverna. A degaseificação atua através da liberação de CO_2 da solução de gotejamento de forma gradual, em condições de equilíbrio isotópico. No entanto, ela pode ser acelerada em virtude do baixo pCO_2 da atmosfera da

caverna, o que também induz ao fracionamento cinético. Portanto, os processos de fracionamento cinético associados à desidratação e a degaseificação ocorrem principalmente em cavernas que apresentam baixa umidade relativa do ar ou baixa pCO_2, as quais dificultam as interpretações paleoclimáticas nos estudos com espeleotemas. Nessas cavernas, a relação do clima com a composição isotópica dessas formações é obliterada no momento que a composição isotópica do gotejamento passa a não depender simplesmente da variação do $\delta^{18}O$ da chuva, mas de outros fatores relacionados ao ambiente da caverna (Fairchild et al., 2006; McDermott, 2004).

Nesse contexto, variações da concentração isotópicas de C podem decorrer também de alterações sazonais da circulação atmosférica no interior da caverna associada às variações de temperatura, que podem ocorrer de forma independente do fracionamento dos isótopos de oxigênio (Spötl et al., 2005, Boch et al., 2011). Tendo a vista que a composição do ar no interior da caverna modula a degaseificação, por perda de CO_2 entre a água de gotejamento e a atmosfera, alterações da concentração de CO_2 induzida por mudanças do gradiente térmico entre a caverna e o ambiente externo podem afetar a composição isotópica do espeleotemas (Spötl et al., 2005; Boch et al., 2011).

De acordo com Dreybrodt (2008) e Mickler et al. (2004) o efeito do fracionamento cinético na composição isotópica do oxigênio é mais brando quando comparado com o carbono em função do contínuo processo de hidratação do H_2CO_3, como pode ser visto nas reações abaixo, o que conseqüentemente, leva a um tamponamento do processo de enriquecimento isotópico de oxigênio. Assim, ao passo que o $\delta^{13}C$ do HCO_3- experimenta considerável enriquecimento isotópico associado

a um processo de destilação Rayleigh gerado pelo escape de CO_2, o $\delta^{18}O$ sofre pouca ou nenhuma alteração em função da hidratação do H_2CO_3 (Dreybrodt, 2008; Lachniet, 2009). Nesse momento, é importante levarmos em consideração que a concentração de moléculas de H_2O em relação às moléculas de H_2CO_3 e HCO_3^- na solução em questão é pelo menos 10 mil vezes maior, criando um efeito reservatório que oblitera o efeito da destilação Rayleight sobre os isótopos de oxigênio (Dorale e Liu, 2009; Dreybrodt, 2008; Lachniet, 2009; Mickler et al., 2004).

$$H_2CO_3 \leftrightarrow H_2O + CO_2$$
$$HCO_3^- \leftrightarrow OH^- + CO_2$$

Em casos aonde a deposição de calcita venha a ocorrer lentamente, haverá também maior intercâmbio isotópico de oxigênio do $H_2CO_3^-$ com o H_2O da solução, possibilitando que o HCO_3^- atinja o equilíbrio isotópico com as moléculas de H_2O (Dreybrodt, 2008; Lachniet, 2009;).

Uma maneira de avaliar o efeito do fracionamento cinético nas razões isotópicas de oxigênio e carbono, sobretudo nas razões de oxigênio, é o teste de Hendy. Amplamente citado na literatura, o teste de Hendy consiste na comparação dos valores de $\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C$ da calcita ao longo do eixo de crescimento do espeleotema e ao longo de uma mesma camada (Hendy, 1971). Condições de fracionamento cinético podem ser indicadas quando a correlação estatística positiva entre $\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C$ de amostras tomadas ao longo do eixo for alta ou mesmo quando há variação dos valores de $\delta^{18}O$ ao longo de uma mesma camada. Quando a deposição de calcita ocorre em condições desequilíbrio, o processo cinético atua tanto no fracionamento dos isótopos de O como nos de C, apesar de que de ser geralmente mais intenso nos isótopos de carbono (Dreybrodt 2008; Dorale e Liu, 2009). Segundo Lachniet (2009) apesar do teste de Hendy ser amplamente utilizado para averiguar as condições de equilíbrio isotópico, há condições em que o teste pode falhar como caso em que os isótopos de C e O co-variam em função de aspectos climáticos relacionados ao ciclo hidrológico.

5. Conceitos sobre a variação de elementos traços em espeleotemas

Em geral, as variações dos teores de elementos traços nos espeleotemas são relacionadas a parâmetros ambientais e climáticos, comumente associados a variações do ciclo hidrológico (Fairchild e Treble, 2008). Dentre os fatores que mais influenciam variações na concentração dos elementos traços nas soluções de percolação que formam as estalagmites estão: mudanças da temperatura da caverna, alterações da taxa de crescimento dos espeleotemas, deposição de calcita na rede de condutos vadosos ou na ponta das estalactites, variações da taxa de dissolução da rocha carbonática e variações da produtividade orgânica dos solos (Fairchild e Treble, 2008; Karmann et al., 2007, Johnson et al., 2006). Os elementos traços podem ser incorporados da solução para os espeleotemas por diferentes mecanismos. A incorporação ocorre mais usualmente entre cátions bivalentes na solução, a exemplo do Sr^{2+}, Mg^{2+} e Ba^{2+} (juntamente com Mn^{2+} e Fe^{2+} nas soluções mais reduzidas), que substituem o Ca^{2+} do retículo cristalino dos carbonatos. Outros elementos, a exemplo do U, que apresenta um raio iônico muito maior, podem ser incorporados no retículo cristalinos dos minerais calcíticos sob a forma de materiais detrítico finos, bem como colóides microscópicos (Fairchild e Treble 2008).

Dentre as análises de elementos traços recentemente aplicadas em estalagmites para reconstituição da variação do regime hidrológico, as variações de Mg/Ca e Sr/Ca estão entre as que apresentam os sinais mais robustos quando comparadas com os índices isotópicos de $\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C$ (Karmann et al., 2007; Fairchild et al., 2000; Fairchild e Treble, 2008; Huang e Fairchild, 2001, Cruz et al., 2007). No ambiente cárstico, há quatro fatores que basicamente controlam os processos responsáveis por gerar variações nas razões elementares de Mg/Ca e Sr/Ca: 1) dissolução preferencial de calcita em relação à dolomita, de modo a possibilitar o aumento da concentração de Mg da solução percolante. Porém para que haja uma dissolução preferencial de Mg em relação a Ca nos dolomitos é necessário um longo período de interação entre a água de infiltração e a rocha encaixante. 2) o mecanismo do "*prior calcite precipitation"* (PCP) que consiste na precipitação de calcita nos condutos, de modo a aumentar a disponibilidade de íons de Mg^{2+}, Sr^{2+} e Ba^{2+} na solução. 3) dissolução incongruente de dolomita que, de acordo com Fairchild et al. (2000), é pouco significante na concentração Mg e Sr da solução. 4) lixiviamento seletivo de Mg^{2+} e Sr^{2+} em relação ao Ca gerado pela dissolução incongruente da calcita (Sinclair, 2010). Esse fenômeno pode vir a ocorrer, por exemplo, quando o Ca é sequestrado sob a forma de precipitados durante um processo de congelamento ou quando a precipitação é induzida por condições muito secas.

Normalmente, os mecanismo que regem as variações das razões elementos/Ca nos espeleotemas levam em conta diferenças no coeficiente de partição (D) dos cátions envolvidos, a

exemplo dos íons de Sr (DSr = $(Sr/Ca)_{calcita}/(Sr/Ca)_{solução}$) e Mg (DMg = $(Mg/Ca)_{calcita}/(Mg/Ca)_{solução}$), cujo os valores de D são menores que 1. Nesse contexto temos o fenômeno do PCP, que é fortemente controlado pela variação do nível d'água (N-A) no aqüífero vadoso sobre a caverna. Em períodos mais secos o aumento da espessura da zona vadosa, gerada por rebaixamento do N-A, aumenta a aeração nos condutos induzindo a deposição de calcita por degaseificação ainda durante a fase de percolação da solução no perfil solo-caverna (Fairchild et al., 2000; Huang e Fairchild, 2001). Uma vez que o Ca é preferencialmente incorporado no retículo cristalino da calcita em relação a outros elementos da família dos alcalinos terrosos, ocorre aumento das razões de Mg/Ca e Sr/Ca da solução de infiltração e conseqüentemente dos carbonatos depositados nos espeleotemas induzido pelo PCP (Cruz et al., 2009b; Fairchild e Treble, 2008; Huang e Fairchild, 2001; Karmann et al., 2007). Mesmo em regiões de clima tropical úmido, as variações sazonais de precipitação podem ser suficientes para gerar alterações significativas das razões elementares de Mg/Ca e Sr/Ca na água de gotejamento, como foi demonstrado por Karmann et al. (2007), no estudo de monitoramento realizado na área da caverna Santana, sul do estado de São Paulo.

A exemplo do que ocorre durante a PCP nas fases secas, a variação da concentração de Mg pode ocorrer associada a processos de evaporação, como observado por Railsback et al. (1994) em estudos de elementos traços em estalagmites coletadas na caverna Drotsky, no noroeste de Botsuana, África. Como constatado pelos autores, o aumento da razão Mg/Ca gerado durante esse processo permitiu inclusive alterações mineralógicas do espeleotema, com alternâncias de níveis de aragonita e calcita depositada durante as fases mais secas e úmidas, respectivamente. Num processo reverso ao observado durante o PCP, a incorporação preferencial de Sr e Mg nas soluções de percolação podem estar relacionadas a uma maior taxa de dissolução do carbonato encaixante ou mesmo aumento da mobilidade de íons associado ao aumento da acidificação da água de infiltração (Fairchild et al., 2000; van Beynen, 2008).

O principal fator condicionante da remoção preferencial de íons de Mg^{2+} e Sr^{2+}, entre outros, durante a dissolução incongruente da calcita ainda é controverso, sobre tudo em cavernas localizadas em regiões tropicais, onde trabalhos sobre o tema são ainda escassos. De acordo com McGillen e Fairchild (2005), a razão fluído/rocha é o principal fator que age na dissolução incongruente da calcita. Entretanto, segundo Fairchild (2000) o aumento das razões de Sr/Ca e Mg/Ca nas águas de infiltração, associadas a processos de dissolução incongruente da calcita, pode ser relacionado com a mobilização preferencial de espécies solúveis de Mg e Sr produzidas durante o intemperismo do epicarste. Van Beynen et al. (2008) relaciona tanto o aumento das concentrações de Sr em espeleotemas da caverna Briars, Flórida quanto à diminuição das razões de $\delta^{13}C$ ao aumento da produtividade dos solos. O aumento da produtividade dos solos aumenta a

concentração de ácido carbônico que, por sua vez, promove tanto o aumento das taxas de dissolução da rocha carbonática encaixante como também a solubilidade de cátions como o Sr^{2+}, por exemplo.

A decomposição da matéria orgânica no solo também pode aumentar a incorporação de outros elementos aos espeleotemas, dentre ele o P e o U que normalmente se alojam nos defeitos do retículo cristalino da calcita (Treble et al., 2003; Baldini et al., 2002). O HPO_4^{2-} hidrolisado, produzido durante a decomposição da matéria orgânica de origem vegetal, é facilmente solubilizado pelas águas de infiltração em condições de ph neutro, como normalmente ocorre nos ambientes em questão. Variações do conteúdo de P em espeleotemas freqüentemente exibem variações sazonais relacionadas à mudanças da produtividade dos solos em resposta às variações do volume de precipitação (Fairchild et al., 2001). Variações das concentrações de U por sua vez podem ser relacionadas às variações do conteúdo de P, uma vez que o radical uranila (UO_2) é susceptível a formação de complexos fosfatados (Treble et al., 2003). A própria mobilização do radical uranila sob a forma de colóides orgânicos pode gerar co-variações positivas entre as concentrações de U e P nos espeleotemas, tendo a vista que o aumento da produtividade orgânica leva ao aumento de HPO_4^{2-} nos solos.

Variações das razões de elementos traços podem também ser relacionadas a fatores que controlam a extensão do coeficiente de partição. Por exemplo, ao passo que o coeficiente de partição do Mg é sensível a variações de temperatura (D_{Mg} = 0.031 a 25ºC e cai para 0.019 a 15ºC) o coeficiente de partição do Sr (D_{Sr})e mesmo do Ba (D_{Ba}) são influenciados por mudanças na taxa de crescimento (Huang e Fairchild, 2001; Roberts et al., 1998). Um aumento da taxa de crescimento ao redor de uma ordem de magnitude pode levar a mudanças no (D_{Sr}) em torno de 15%. No entanto, para que ocorram variações significativas de Sr/Ca e Mg/Ca devido a mudanças de temperatura são necessárias variações muito expressivas desse parâmetro. Por isso, é pouco provável que variações da razão de Mg/Ca venham a ocorrer por mudanças de temperatura em cavernas do Centro-Oeste, uma vez que a variação desse parâmetro é muito pequena no interior de cavernas em regiões tropicais.

6. Apresentação dos resultados

6.1. Resultados geocronológicos U-Th

Para o início do projeto, 28 estalagmites eram consideradas como tendo potencial para estudo. Após a análise dos resultados geocronológicos, 6 estalagmites foram selecionadas, como base no intervalo de tempo coberto por cada uma e pela qualidade dos dados. Destas, 2 espeleotemas foram efetivamente utilizados, mas desta vez por análise dos dados de registros isotópicos, e serão explicados os motivos no capítulo seguinte.

Ao longo do projeto foram obtidas 133 idades de 28 estalagmites coletadas na região Centro-Oeste do Brasil (**Figuras 6.1 e 6.2**). Destas, 3 idades (estalagmite FTC 11) não foram consideradas no planejamento do projeto e não estão incluídas nos gráficos, por serem muito antigas para o período em estudo (ver *Anexo 1*). As idades restantes cobrem o intervalo de 17 até 31.786 anos. Todas foram obtidas através do método de ICP-MS e possuem precisão de aproximadamente 2% ou melhor (estimativa de erro 2 sigma). A planilha com todas as idades encontra-se disponível no *Anexo 1*.

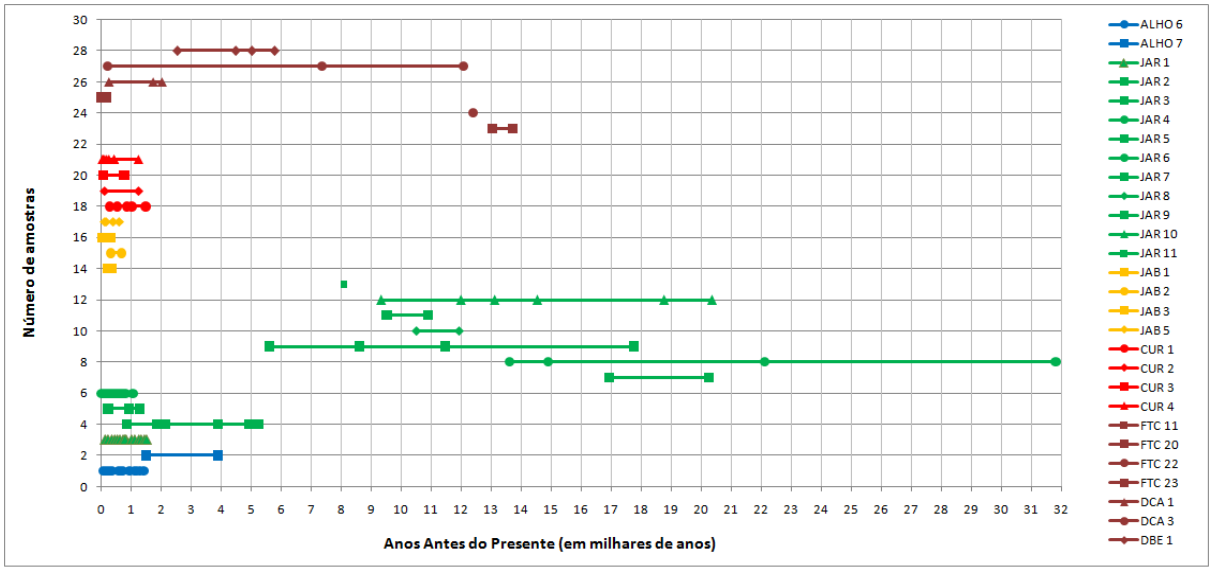


Figura 6.1 *– Gráfico com os intervalos de idades cobertos pelas amostras datadas para até 32 mil anos.*

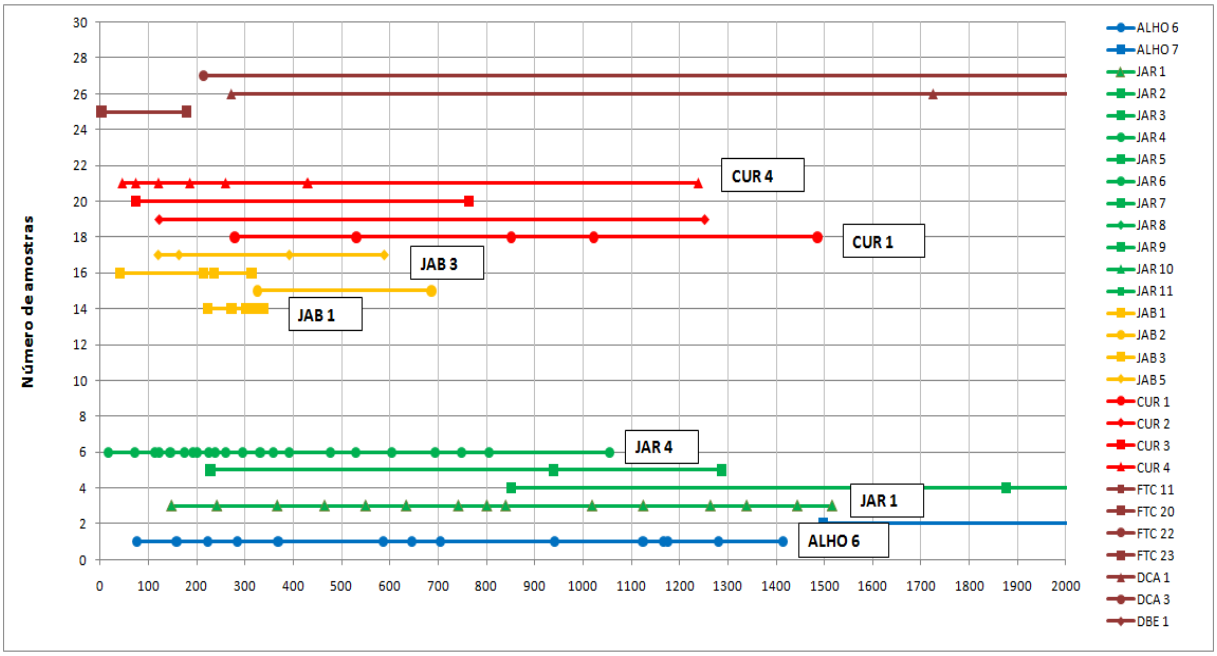


Figura 6.2 *– Gráfico com os intervalos de idades cobertos pelas amostras datadas em detalhe para até 2 mil anos (as principais amostras estão marcadas no gráfico).*

Na **Figura 6.1** são mostrados os intervalos de tempo cobertos pelas idades obtidas em cada amostra. Na **Figura 6.2** consta o mesmo gráfico da **Figura 6.1** porém com detalhe nos últimos dois mil anos e as principais amostras em destaque.

No geral as amostras são de excelente qualidade para datação pelo método U/Th, devido alta concentração de urânio e conteúdo de tório detrítico facilmente corrigível ou insignificante, especialmente no caso da amostras das cavernas Jaraguá, Jabuti e Curupira. As amostras entre 5 e 32 mil anos A.P. serão estudadas em outros projetos, num futuro próximo.

Foram calculadas também as taxas de crescimento (TC) das amostras, as quais correspondem à velocidade média de crescimento (em mm/ano) do espeleotema em determinado trecho. Os valores de das TC são calculados com base na razão entre a diferença de idades e a diferença de distância entre dois determinados pontos da amostra. Assim, quanto mais datações em uma amostra, maior o detalhe e a precisão das TCs, levando a uma interpretação melhor do histórico de formação do espeleotema.

As taxas de crescimento foram calculadas em planilhas e plotadas em gráficos (**Figura 6.3**). Através dos gráficos pode-se avaliar a resolução temporal de cada amostra, o que influencia diretamente a qualidade do registro paleoclimático obtido. As amostras ALHO 6, JAB 1, JAR 1, JAR 4, CUR 1 e CUR 4 apresentam em geral taxas de crescimento entre 0,05 e 0,55 mm/ano, com

idades do presente até aproximadamente 1.500 anos. Estes dados caracterizam excelentes amostras para estudos paleoclimáticos de alta resolução com foco no Holoceno recente.

Outro ponto de qualidade destas amostras é o registro contínuo no período citado. Em geral espeleotemas apresentam hiatos de deposição e portanto contém lacunas no registro paleoclimático. No caso deste conjunto estudado, estão disponíveis pelo menos seis estalagmites que podem fornecer registros de alta resolução, sem hiatos significantes nos últimos 1.500 anos.

O detalhamento geocronológico das amostras deve ser feito de forma bem distribuída ao longo das estalagmites, para obter a melhor aproximação possível das taxas de crescimento, assegurar que não existem hiatos de deposição (ou se existirem, devem ter sua localização definida) e conseqüentemente para que todas as análises subsequentes (como análises isotópicas e de elementos traços) sejam baseadas em dados bem datados. Na **Figura 6.4** estão apresentados os gráficos com a distribuição das datações ao longo das amostras. Através deles é possível notar que as datações foram bem espaçadas ao longo das estalagmites, cobrindo o trecho amostrado em intervalos regulares.

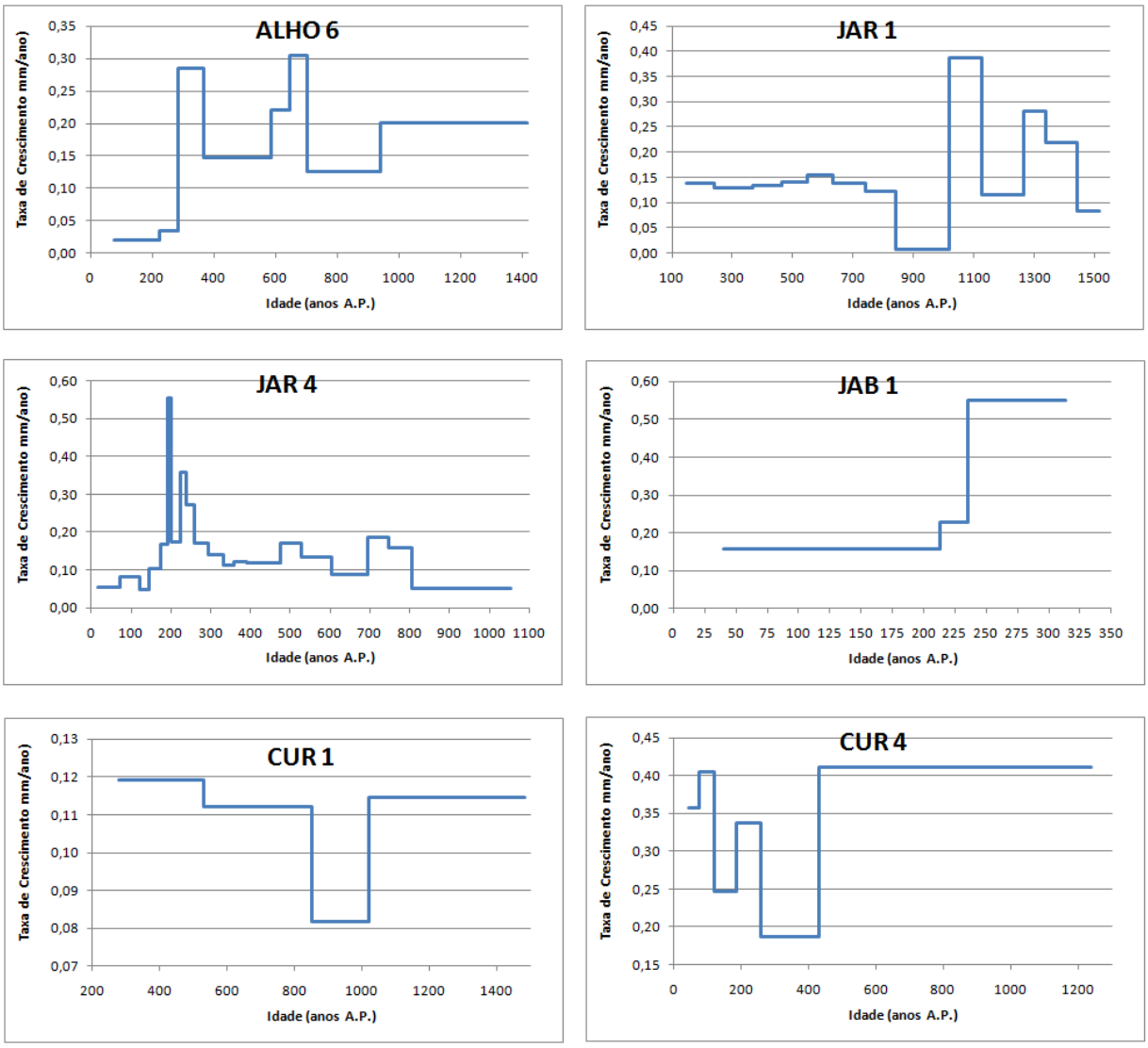


Figura 6.3 *– Taxas de crescimento das amostras ALHO 6, JAB 1, JAR 1, JAR 4, CUR 1 e CUR 4. Em geral estas amostras apresentam taxa de crescimento entre 0,1 e 0,4 mm/ano, constituindo registros com resolução melhor que 4 anos, portanto excelentes para o estudo paleoclimático proposto no projeto.*

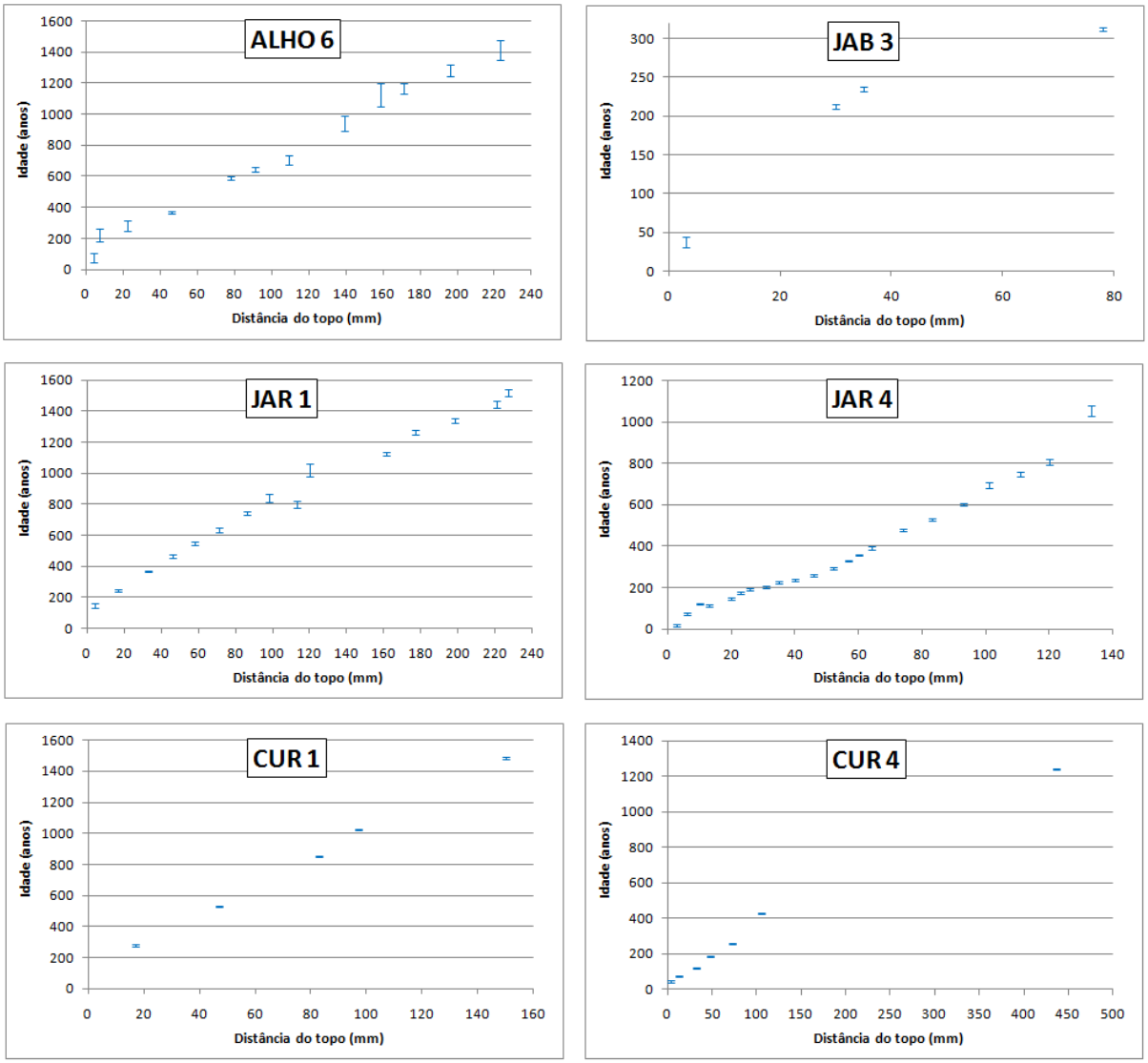


Figura 6.4 *– Distribuição das datações ao longo das amostras. As barras verticais representam a idade (centro da barra) e o possível alcance considerando-se o erro. Na maior parte das amostras, os erros são muito pequenos para serem notados na escala vertical dos gráficos.*

6.2. Registros isotópicos de $\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C$

De acordo com o que foi discutido e demonstrado no capítulo anterior, 6 estalagmites apresentaram excelente potencial para estudos paleoclimáticos na região de estudo. Todas elas foram amostradas para análise de registros isotópicos de $\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C$ (2694 análises no total), no Laboratório de Isótopos Estáveis do Centro de Pesquisas Geocronológicas (LIE – CPGEO) do Instituto de Geociências da USP.

Os sets de amostragem das 6 estalagmites acima descritas continham 76 vials para análise, sendo 64 vials contendo pó retirado da estalagmite (conforme método de amostragem descrito no capítulo 4.3) e 12 vials contendo alíquotas de diferentes padrões. Ao longo do ano de 2011, os sets

de amostragem tiveram várias configurações diferentes para os 12 vials de padrões, como por exemplo 3, 4 ou 6 vials de 4, 3 ou 2 padrões diferentes, respectivamente. Estes 12 vials de padrões são sempre colocados em intervalos regulares ao longo dos 64 vials de amostra.

Porém, por problemas no espectrômetro utilizado, vários dados deste e de outros projetos produzidos a partir de janeiro de 2011 apresentaram inconsistências e problemas de reprodutibilidade. Do trabalho aqui apresentado, foram descartados todos os 2694 dados analisados entre janeiro e junho de 2011.

Os problemas de reprodutibilidade referem-se ao fato de que diferentes sets de amostragem, de uma mesma seção da mesma estalagmite (ou seja, perfis de amostragem paralelos na face de um mesmo espeleotema) não apresentaram resultados coerentes entre si. O que resulta em dúvida com relação à qual medida está correta, e em que momento o espectrômetro estava operando em condições ideais.

As inconsistências observadas nos perfis de amostragem foram observadas também com relação à medição dos valores de $\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C$ dos padrões internacionais utilizados. Os valores medidos das diferentes alíquotas de um mesmo padrão internacional apresentaram variações aleatórias ao longo de uma mesma corrida (set) de análise no espectrômetro de massa. Estas variações não eram lineares ao longo do tempo (portanto não caracterizam deriva ao longo do tempo e não pode ser aplicado um fator de correção ao longo do tempo) e muitas vezes não apresentavam melhoras com aplicação da correção por não linearidade através da correção de amplitude.

Após realizar controles e testes mais detalhados, foi verificado que a provável causa das inconsistências era a entrada de ar atmosférico no sistema de preparação de amostras automática Gas Bench, acoplado ao espectrômetro. Tanto o oxigênio como o carbono do ar atmosférico podem interferir nas análises pois, uma vez dentro do sistema, não há como saber a quantidade nem que tipo de isótopos estão sendo do ar estão sendo analisados junto com os padrões e as amostras.

As inconsistências resultantes da entrada de ar no espectrômetro, além de não apresentarem um padrão que pudesse ser corrigido, eram demasiado altas para serem utilizadas em um trabalho como este, pois chegaram a alcançar valores de 1 a 2‰, entre alíquotas de um mesmo padrão. Estas variações excedem o valor especificado pela fabricante do espectrômetro (Thermo Finnigan), que é de ±0,1‰.

Considerando que as variações na escala de estudo (até 2 mil anos) podem ser da ordem de 1 a 2‰, com alguns eventos podendo ser representados por variações menores que 1‰, como 0,5 ou 0,7‰, torna-se inviável utilizar amostras que podem ter flutuações de 1 a 2‰ somente por conta de instabilidade do equipamento de medição. Como os vials de padrões são analisados em

intervalos regulares entre os vials de espeleotema, conclui-se que uma variação nas alíquotas de padrões indica uma variação também nas amostras de espeleotema, resultando em um erro alto ao final do processamento dos dados isotópicos.

Após as análises foi finalmente constatado que não era possível corrigir de forma confiável e efetiva os dados analisados para as 6 estalagmites citadas no capítulo anterior (e também para outros espeleotemas de outros projetos). Considerando-se que as análises perdidas equivalem a 42 sets de amostragem (42 dias de análise) e que em condições de trabalho normal esta mesma quantidade de análise levaria de 3 a 5 meses para ser feita (pois outras amostras de outros projetos também precisam ser analisadas), concluiu-se que o tempo restante para conclusão do projeto era curto para analisar novamente todas os espeleotemas. Foi então decidido que as estalagmites JAR 1 e JAR 4 seriam reamostradas e enviadas para o Laboratório de Isótopos Estáveis da Universidade de Brasília (UNB). Os dados apresentados a seguir são provenientes deste último laboratório.

Foram analisados dois espeleotemas, JAR 1 e JAR 4, da Caverna Jaraguá, no município de Bonito. 312 análises foram feitas na amostra JAR 1 e 326 na amostra JAR 4, totalizando 638 análises isotópicas. Destas, 28 análises foram descartadas por não apresentarem qualidade aceitável, restando 294 análises para a JAR1 e 316 para a JAR4, resultando em 610 análises utilizadas.

Nas **Figuras 6.5 e 6.6** estão os gráficos de $\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C$ para as duas estalagmites.

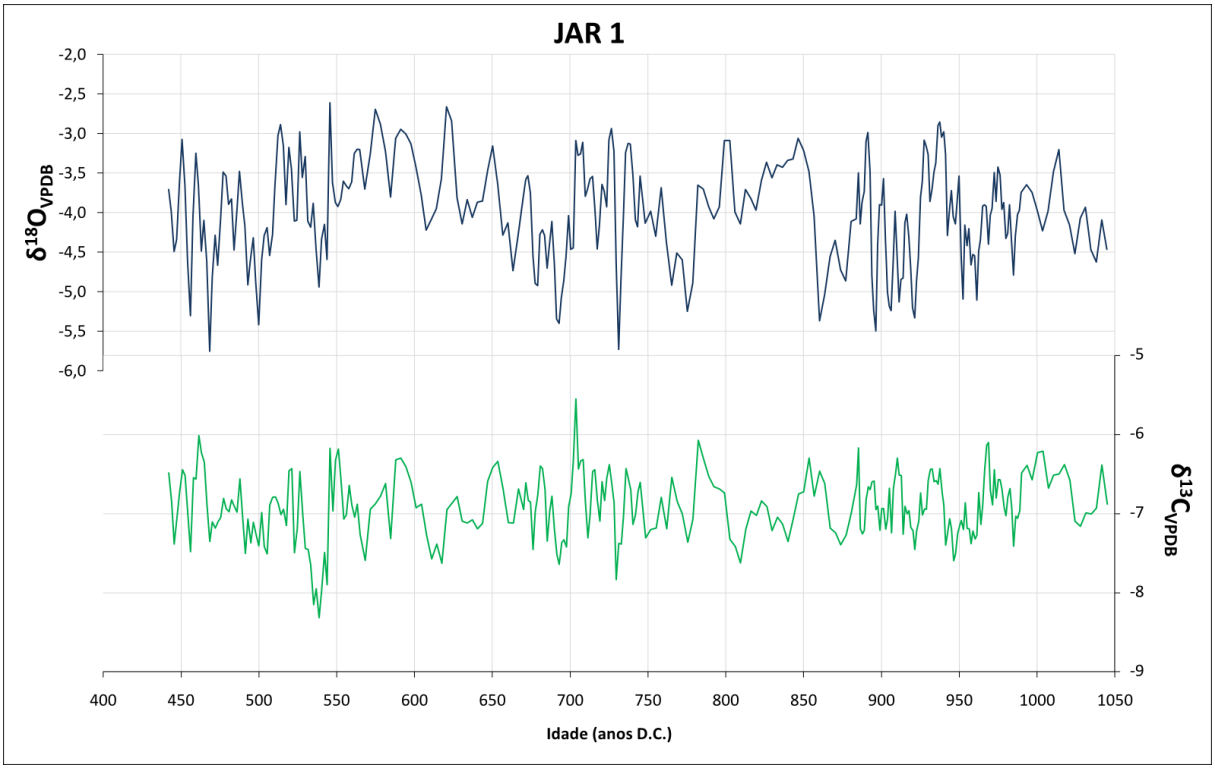


Figura 6.5 *– Gráficos de $\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C$ para o espeleotema JAR 1.*

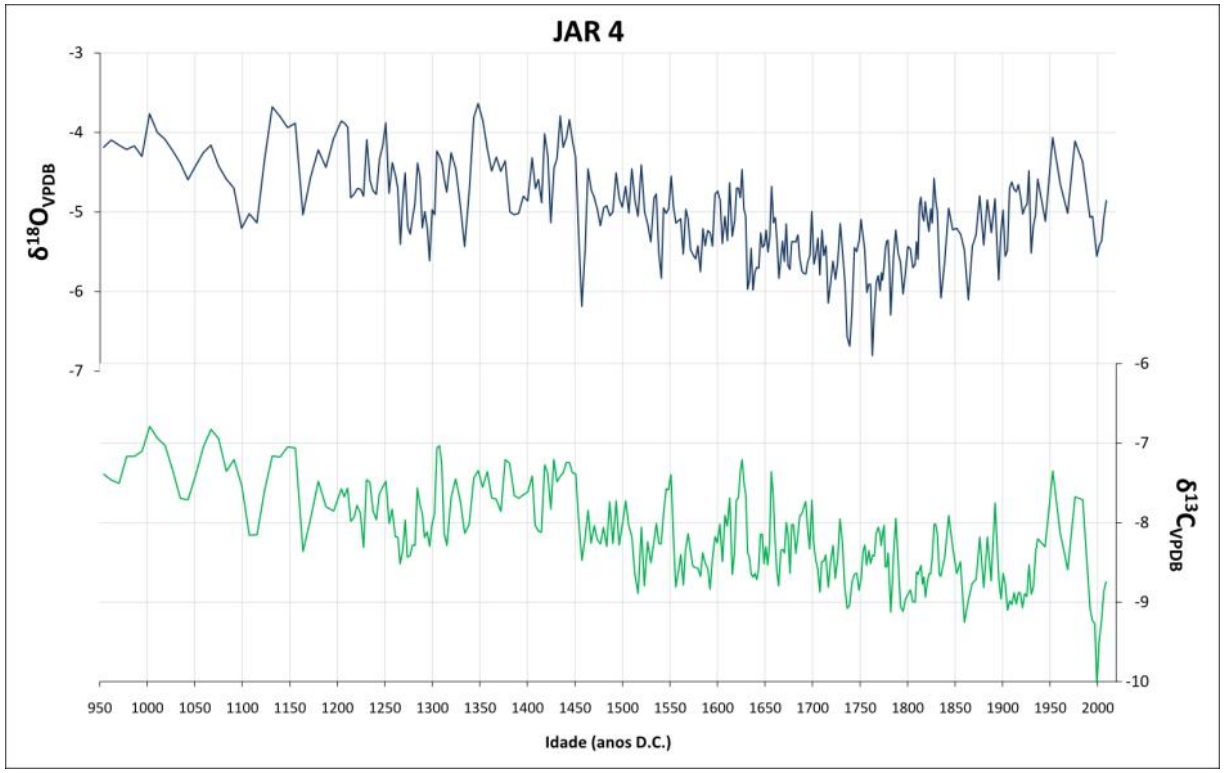


Figura 6.6 *– Gráficos de $\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C$ para o espeleotema JAR 4.*

Para efeito de análise e comparação com dados de elementos-traço e com dados diversos de outros estudos paleoclimáticos, os dois registros foram combinados, constituindo um registro que será denominado a partir deste ponto como registro da caverna Jaraguá – JAR.

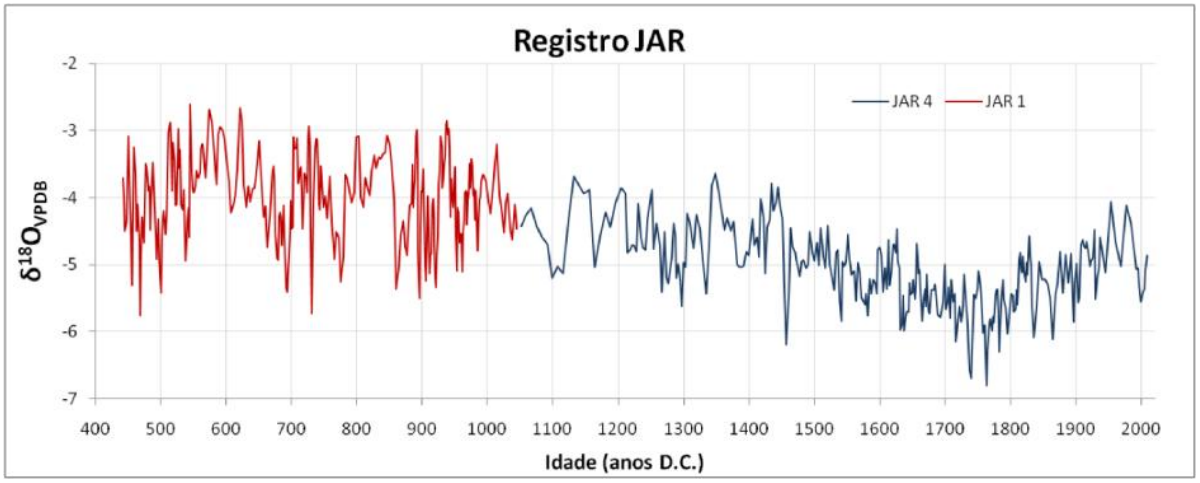


Figura 6.7 *– Gráficos de $\delta^{18}O$ combinados para os espeleotemas JAR 1 e JAR 4.*

O registro JAR apresenta variações de $\delta^{18}O$ (**Figura 6.7**) entre -2.5‰ e -6‰, com pelo menos quatro patamares bem definidos: entre 450 e 1050 (média de -4,00‰), entre 950 e 1400 (média de -4,52‰), entre 1450 e 1900 (média de -5,35‰) e entre 1900 e o fim do registro, em 2009 (média de -4,94‰).

Estes patamares nos valores de $\delta^{18}O$ podem ser associados a pelo menos dois fenômenos climáticos importantes do último milênio: o MCA e o LIA. Não existe uma idade exata para estas duas anomalias na literatura paleoclimatógica, mas em geral considera-se o período de 1300/1400 até 1850/1900 para o LIA e 900 a 1300 para o MCA (Jones & Mann, 2004). O LIA é bem marcado no registro JAR, com início entre 1450/1500 e término entre 1850/1900, quando tem início o período chamado de CWP (*Current Warm Period* – Período Quente Atual), entre 1900 e o fim do registro. Na JAR4 o MCA mostra claramente um patamar de valores de $\delta^{18}O$ menos negativos (-4,52‰) do que durante o LIA (-5,35‰) e mais próximos dos valores do CWP (-4,94‰). As diferenças de $\delta^{18}O$ entre estes três períodos são consideráveis, sendo 0,83‰ entre o MCA e o LIA e 0,42‰ entre o LIA e o CWP. Porém, na JAR1, os valores de $\delta^{18}O$ mostram-se estáveis desde o início do registro, em comparação com as variações atribuídas ao LIA e ao CWP no registro da JAR4.

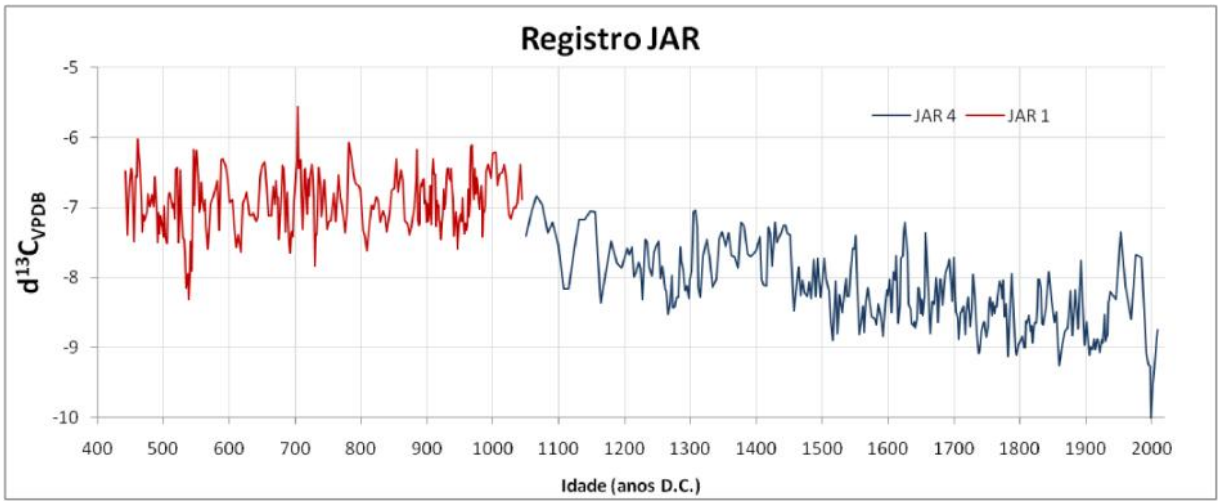


Figura 6.8 *– Gráficos de $\delta^{13}C$ combinados para os espeleotemas JAR 1 e JAR 4.*

Os valores de $\delta^{13}C$ (**Figura 6.8**) do registro JAR apresentam variações em geral entre -6‰ e -9‰, sendo que os valores da JAR1 apresentam-se estáveis em valores menos negativos (-6,92‰ em média) que os valores da JAR4. Para os períodos relacionados ao MCA, ao LIA e ao CWP, os valores de $\delta^{13}C$ (JAR4) não apresentam diferenças tão marcantes quanto os registros de $\delta^{18}O$, sendo as médias as seguintes: MCA, -7,67‰; LIA, -8,36‰ e CWP, -8,76‰. Ou seja, existe uma diferença maior entre o MCA e o LIA (0,69‰) do que entre o LIA e o CWP (0,40‰), sendo que este último apresenta os valores mais negativos de todos.

Na **Figura 6.9** é feita a comparação entre o registro de $\delta^{18}O$ do espeleotema JAR4 e os dados de precipitação da estação meteorológica de Bonito (apresentados e descritos no capítulo 2.2.1). Notar o eixo do isótopo de oxigênio invertido em relação aos outros gráficos. É possível notar uma boa correlação negativa entre os registros de 1968 até 1992, mesmo com a baixa

resolução de $\delta^{18}O$ para este trecho, o que significa que para baixos volumes de chuva, os valores $\delta^{18}O$ são menos negativos. De 1992 até o fim do registro, é difícil notar alguma correlação, pois como demonstrado no capítulo 2.2.1, a tendência geral da precipitação é de diminuição, e os valores de isótopos de oxigênio parecem mostrar uma tendência a valores mais negativos. A tendência a partir de 2006 parece ser inversa a do período de 1968 a 1992.

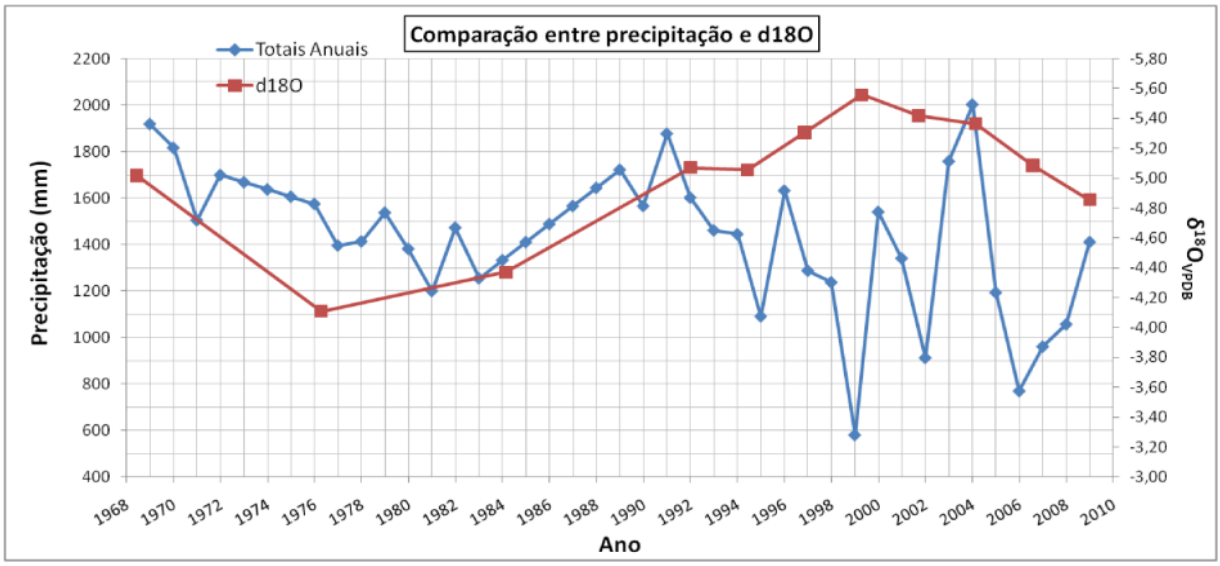


Figura 6.9 *– Comparação entre $\delta^{18}O$ com acumulados anuais de precipitação na estação ANA – 2156000, Bonito. Notar o eixo de isótopo de oxigênio invertido em relação aos outros gráficos.*

Na **Figura 6.10** são apresentados os gráficos comparando as taxas de crescimento (apresentadas no capítulo 6.1) em comparação com os registros isotópicos dos espeleotemas JAR1 e JAR4. Para a JAR1 é difícil notar alguma relação direta entre os dois conjuntos de dados, pois os valores de $\delta^{18}O$ se mantém relativamente constantes. No espeleotema JAR4 a relação entre isótopos de oxigênio e taxa de crescimento é mais concreta, pois os períodos de maiores taxas de crescimento coincidem com aqueles de valores mais negativos de $\delta^{18}O$, sendo que no restante do registro, onde os valores de isótopos de mantém relativamente estáveis em valores menos negativos, o mesmo ocorre para a taxa de crescimento, que se mantém estável me valores mais baixos. Portanto é possível notar uma boa correlação negativa entre os dois conjuntos de dados, quanto maior a taxa de crescimento, mais negativos os valores de $\delta^{18}O$, sendo que o inverso também é verdadeiro.

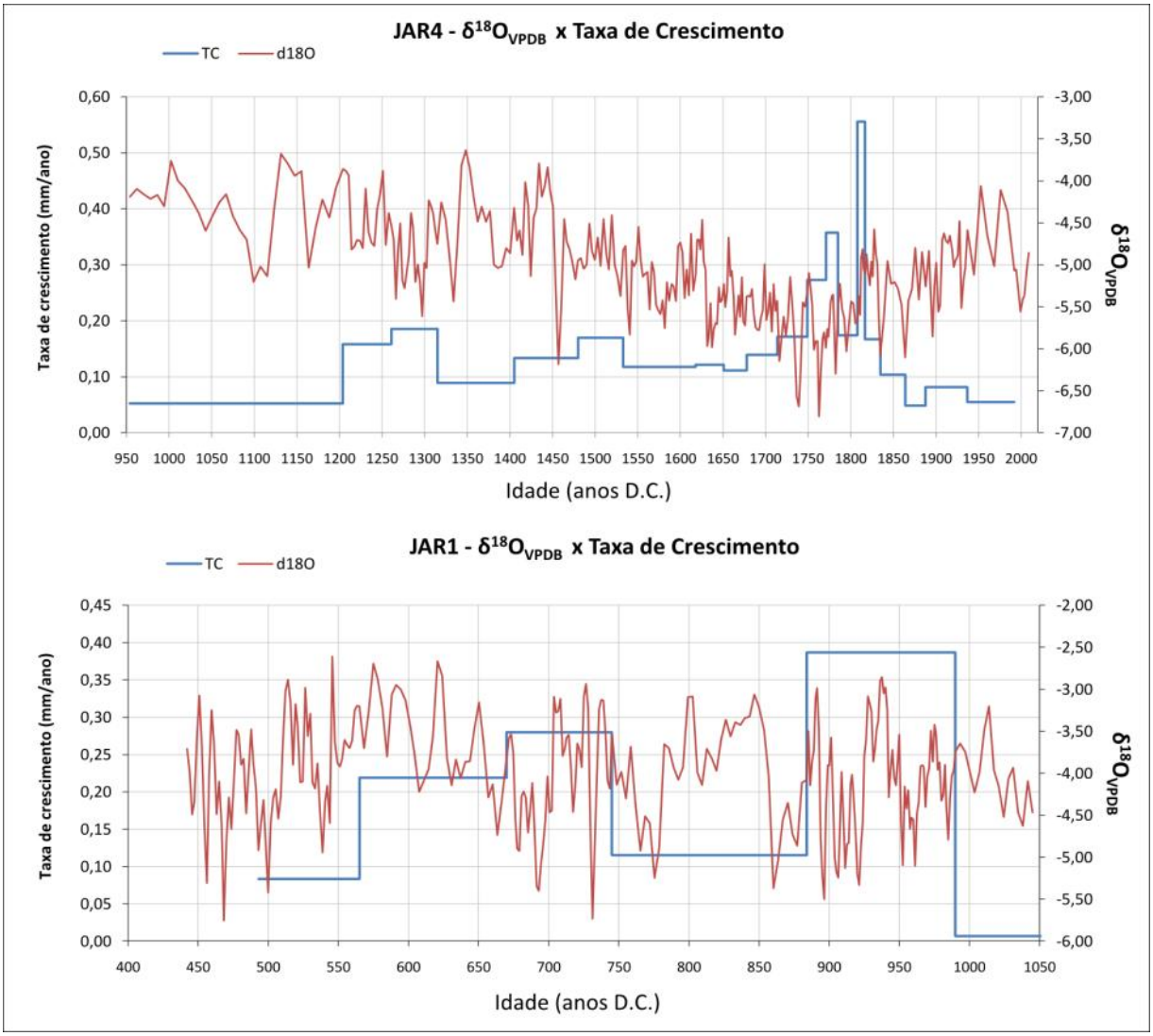


Figura 6.10 *– Comparações entre as taxas de crescimento dos espeleotemas JAR1 e JAR4 e seus respectivos registros de* $\delta^{18}O$.

6.3. Análises das razões de elementos-traço sobre o cálcio

A seguir são apresentados os dados da estalagmite JAR 4. A estalagmite foi analisada por ELA-ICP-MS (Excimer Laser Ablation - Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer) para elementos traços.

Foram analisadas em detalhe 8 razões (Sr/Ca, Mg/Ca, Ba/Ca, Fe/Ca, P/Ca, Pb/Ca, U/Ca e Zn/Ca), mas serão apresentadas aqui as razões de Ba/Ca e Sr/Ca, por serem mais comumente descritas na literatura e por apresentarem resultados mais significativos. Outro fator foi o tempo disponível para comparações entre estes dados e os dados de isótopos, por motivos apresentados no capítulo 6.2.

Os dados obtidos foram plotados em função da idade interpolada para cada ponto e foi ajustada uma curva de média móvel entre 50 pontos, para melhor visualização das variações das razões elementares.

Foram realizadas 28085 análises para cada elemento ao longo do eixo de crescimento principal da estalagmite, as razões elementares são apresentados por média móvel, que consiste numa normalização de dados segundo a equação descrita na metodologia. Os resultados dos elementos traços foram comparados aos dados de variação das razões isotópicas de $\delta^{18}O$, em função da idade (**Figura 6.11**).

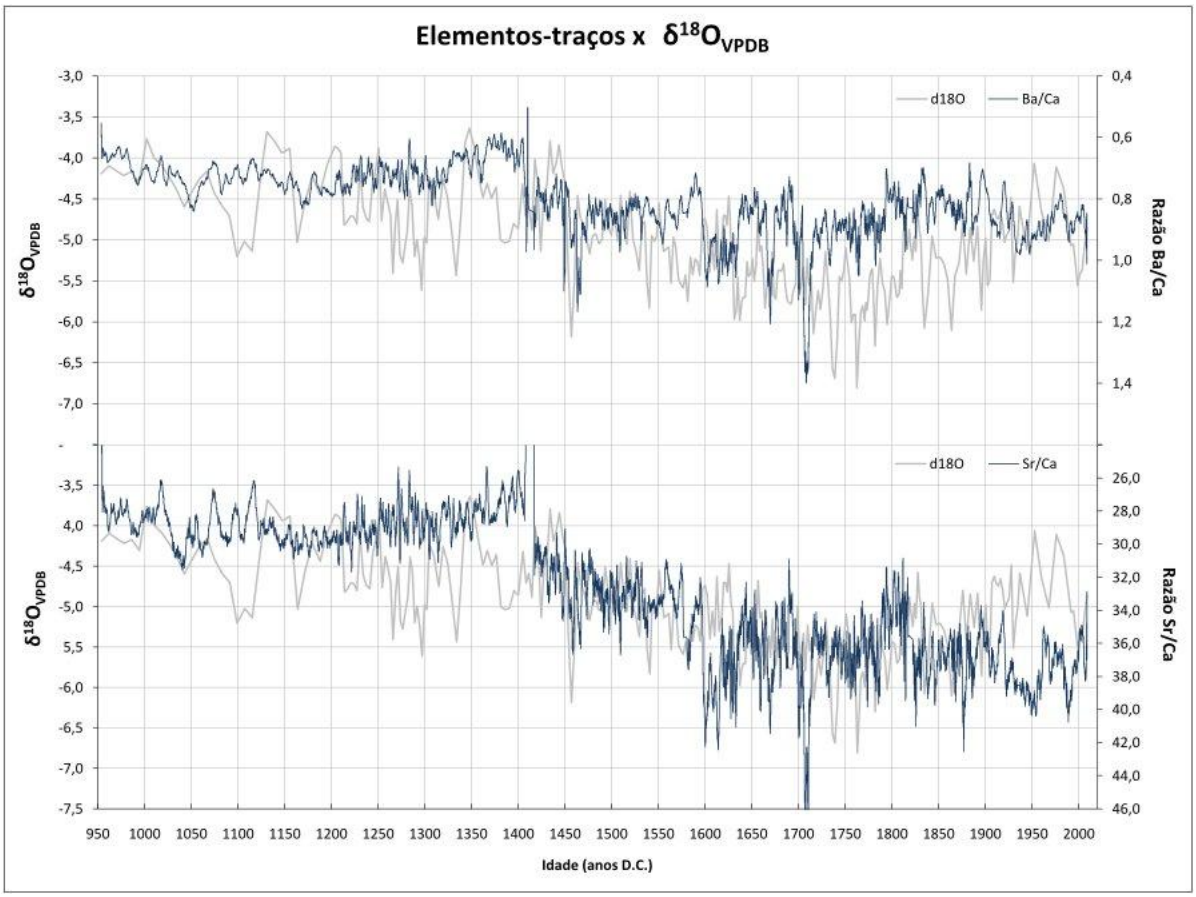


Figura 6.11 *– Comparação entre razão Ba/Ca e Sr/Ca com* $\delta^{18}O$. *Notar o eixo Y invertido para as duas razões de elementos-traço.*

A razão de Ba/Ca apresenta variações em geral entre 0,6 e 1,1 e a razão Sr/Ca apresenta variações entre 26 e 42. Notas que nas comparações com os isótopos, os eixos das razões de elementos-traço estão invertidos (valores maiores para baixo).

Os valores das razões Ba/Ca são consistentes com a tendência geral definida pelos dados de $\delta^{18}O$. O mesmos são inversamente proporcionais aos dados $\delta^{18}O$, sendo caracterizados por valores mais baixos das razões de oxigênio durante o MCA e CWP comparativamente aos valores observados durante o evento LIA. Do início do registro até 1400 a média de Ba/Ca é 0,714, entre 1400 e 1900 é 0,869 e de 1900 até o fim do registro é 0,876. Isto indica que a razão Ba/Ca

responde bem à variações consideráveis de precipitação como indicado nos registros de $\delta^{18}O$ para o MCA e o LIA, mas não responde a variações de mais alta freqüência como ocorreu na transição do LIA para o CWP.

Da mesma forma, os valores de Sr/Ca apresentam variação semelhante aos valores de Ba/Ca, com médias de 28,738 para o período entre 950 e 1400, 35,146 entre 1400 e 1900 e 37,540 entre 1900 e 2009. Porém existe uma clara tendência a valores maiores de Sr/Ca a partir de 1400 até o presente, sendo que os valores correspondentes ao CWP são os maiores, em situação similar ao que ocorre nos registros de $\delta^{13}C$ (**Figura 6.12**). É importante lembrar que, como os elementos-traço apresentam correlação negativa em relação aos isótopos, nos registros de $\delta^{13}C$ o CWP corresponde ao período de valores mais negativos.

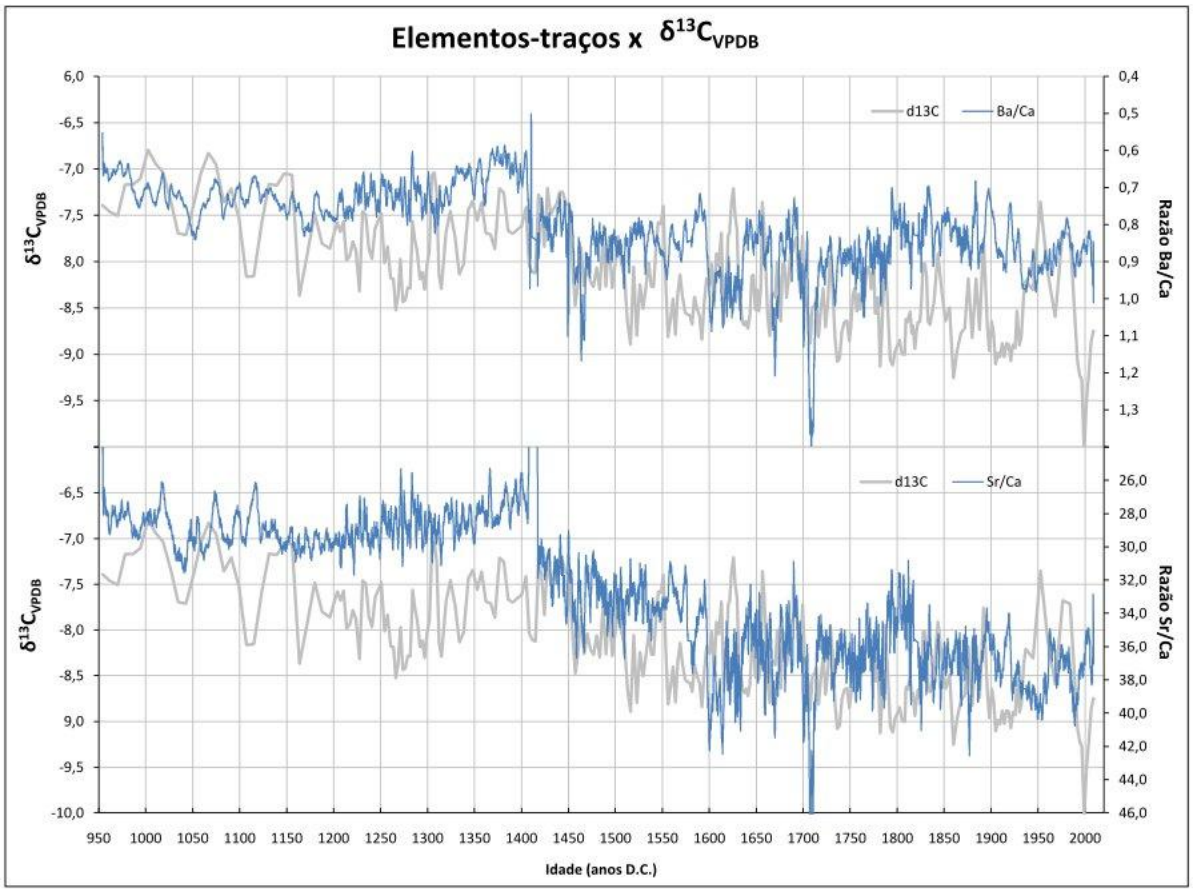


Figura 6.12 *– Comparação entre razão Ba/Ca e Sr/Ca com* $\delta^{13}C$*. Notar o eixo Y invertido para as duas razões de elementos-traço.*

Na comparação as razões Ba/Ca e Sr/Ca com os dados de precipitação (**Figura 6.13**) da estação meteorológica de Bonito (descritos no capítulo 2.2.1), há certa correlação entre os dados entre 1968 e 1980, e boa correlação entre 1981 e 1995. A partir de 1996 não é possível identificar um padrão claro de correlação entre os conjuntos de dados.

Aparentemente, a relação entre razões de elementos-traço sobre cálcio e precipitação, e entre $\delta^{18}O$ e precipitação segue o mesmo padrão geral de comportamento, com correlação entre os dados de razoável a boa entre 1968 e 1995, e correlação baixa deste ponto até o fim do registro, exceção feita ao Sr entre 1995 e 2003 onde parece haver boa correlação.

O fato de os elementos-traço apresentarem melhor resolução que os valores de $\delta^{18}O$ permite observar maior acoplamento entre os dados em uma escala interanual, como no caso da comparação entre Ba/Ca e precipitação, de 1968 a 1983, com pelo menos 4 eventos de certa periodicidade sendo notados nos dois registros.

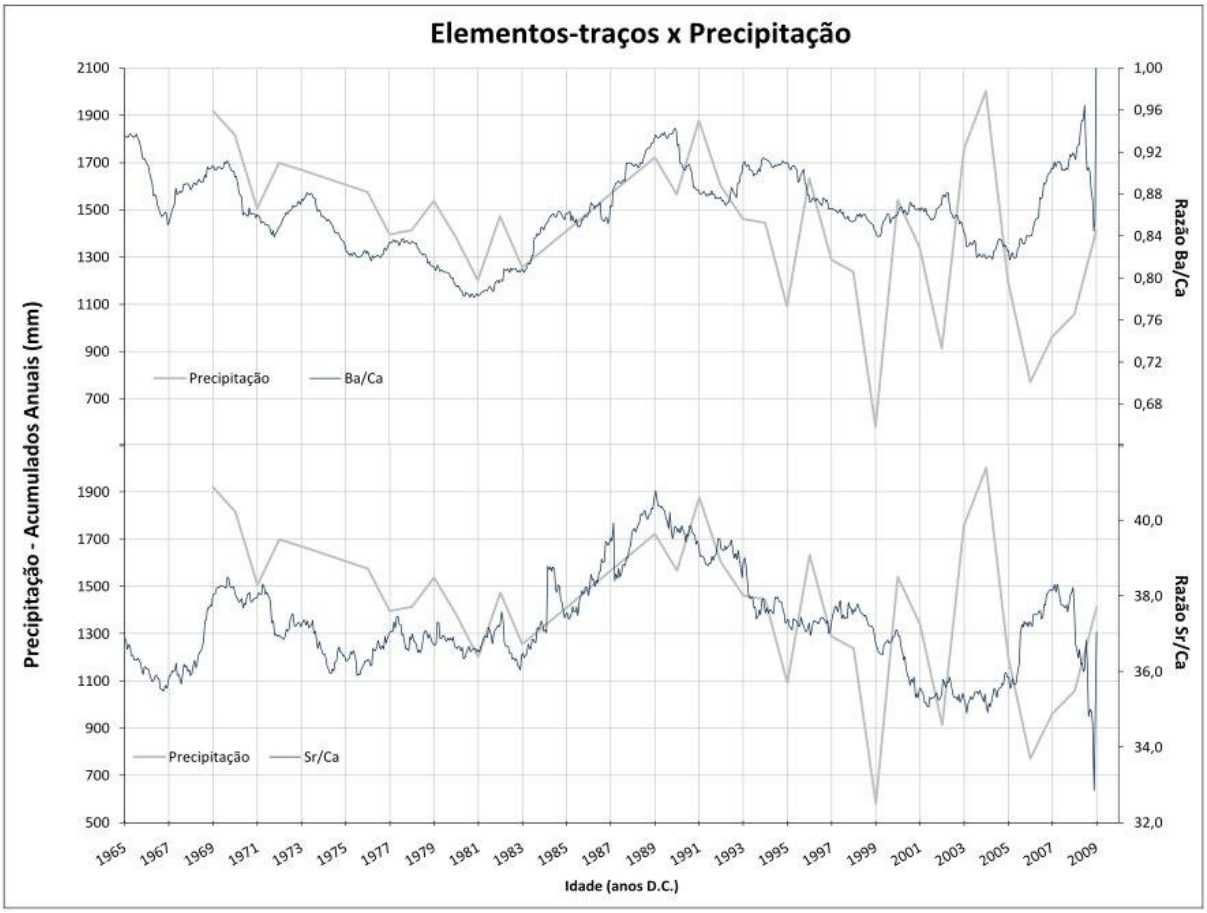


Figura 6.13 *– Comparação entre razão Ba/Ca e Sr/Ca com acumulados anuais de precipitação na estação ANA – 2156000, Bonito.*

6.4. Análises estatísticas

A seguir são apresentados resultados das análises estatísticas de séries temporais aplicadas ao registro $\delta^{18}O$ do espeleotema JAR 4. Foram feitos dois tipos de análises: decomposição espectral por frequência (através de transformada de Fourier, análise de REDFIT) e análise de ondeletas (*wavelets*). Primeiramente será feita uma breve descrição do panorama geral das duas amostras, em seguida será feita uma análise mais detalhada de cada amostra.

Como descrito no capítulo 3.4, as análises de decomposição espectral por freqüência e de ondeletas necessitam de dados em intervalos regulares, fato que não ocorre nos registros de espeleotemas. No caso da JAR4, as resoluções variam de 1,8 a 8,6 anos de intervalo entre os dados, com média de 3,5 anos. O procedimento adotado foi o de interpolar todos os dados para intervalos de 1 ano. Assim os dados ficam em intervalos regulares e não são criados dados novos, apenas ocorre uma interpolação entre os dados existentes. Porém, como a resolução original ainda gira em torno de 3 a 4 anos, apenas eventos decadais (no mínimo 10 a 12 anos) a multidecadais podem ser avaliados, pois são necessários 3 pontos para definir um evento. Portanto, nos gráficos de ondeletas, os eventos marcados nas freqüências em torno de 8 anos e menores não devem ser considerados como significativos.

Na decomposição espectral foram traçadas curvas de significância de 90%, 95% e 99%, sendo que os dados acima da curva de 90% foram considerados significativos (fato depois confirmado nos gráficos de ondeletas). Através da **Figura 6.14** pode-se perceber que os principais eventos destacados pela análise são os de periodicidade 60, 51, 46, 33, 31, 23, 18, 16, 15, 13 e 10 anos, todos acima da linha de 90% de significância. Também se observa que todos os eventos de periodicidade abaixo de 33 anos possuem significância acima de 99%, com aumento progressivo desta significância para eventos de maior a periodicidade. Importante ressaltar que alguns eventos (freqüências) na análise espectral podem aparecer simplesmente por serem múltiplos de eventos de periodicidade menor. Por exemplo, os eventos com periodicidade abaixo de 20 anos podem aparecer como eventos da ordem de 30, 40, 50 ou 60 anos de periodicidade por simples repetição do mesmo evento. Um evento de 13 anos pode se repetir e ser representado na análise de REDFIT por outro de 23 (2 x 13 = 26) e depois por outro de 51 (4 x 13 = 52), os números não necessariamente serão exatos, uma vez que vários sinais influenciam continuamente o registro.

Outro ponto importante a ser destacado é que estes eventos (tanto os que são múltiplos de eventos de periodicidade menor como os outros) podem se sobrepor, se somando ou subtraindo seus efeitos, que a depender da conjuntura podem ocasionar eventos extremos de precipitação. Por exemplo, quando dois fenômenos que causam aumento na precipitação se sobrepõem, provavelmente ocorre um aumento ainda maior das chuvas. O mesmo pode ser atribuído aos eventos que causam diminuição de precipitação como para eventos de polaridades distintas, como um evento de maior precipitação ocorrendo simultaneamente a outro de menor precipitação.

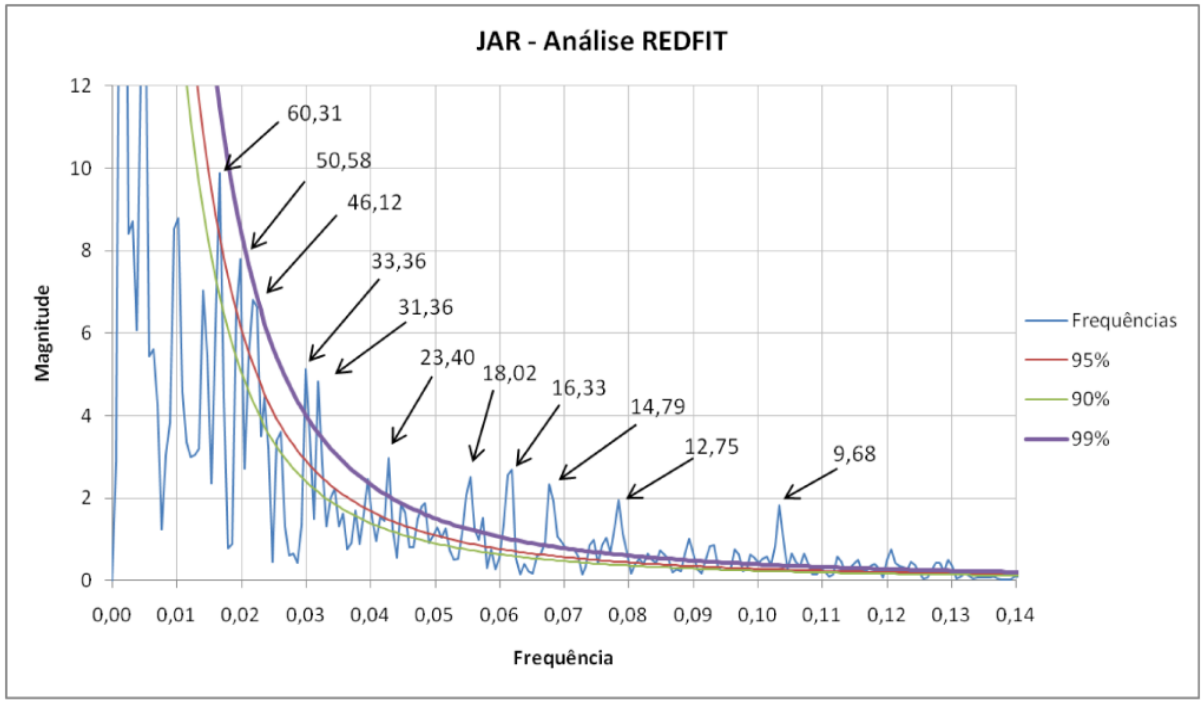


Figura 6.14 *– Análise de decomposição espectral (através de transformada de Fourier, pela análise de REDFIT) para os dados de $\delta^{18}O$ do espeleotema JAR4. Os números acima de cada pico são os períodos em anos. Análise realizada através do programa PAST (Hammer e Harper, 2001).*

A análise de decomposição espectral, por definição (capítulo 3.4.1), mostra a significância estatística de ciclos ou freqüências embutidas em uma série de dados em detrimento do controle temporal. Desta forma, os eventos destacados na análise de REDFIT da **Figura 6.14** não podem ser localizados no tempo até que seja feita uma análise de ondeletas (**Figura 6.15**). A análise de ondeletas é na verdade uma análise em três dimensões, pois mostra no eixo X o tempo, no eixo Y a periodicidade dos eventos e nas cores (que pode ser entendido como um eixo Z) a intensidade destes eventos.

A **Figura 6.15** mostra a comparação entre esta análise de ondeletas e o registro de $\delta^{18}O$. De forma coerente com o que foi encontrado através da análise de decomposição espectral, existem vários eventos de periodicidade entre 10 e 60 anos com significância acima de 90% (contorno preto). A maior concentração destes eventos parece se dar a partir de 1500 DC, com concentração um pouco menor a partir de 1860/1870.

O fato da análise de ondeletas não detectar muitos eventos do início do registro até 1500 não significa que estes eventos não ocorreram, apenas que não foram detectados. Um dos motivos é a resolução temporal dos registros do espeleotema, que é função direta da taxa de crescimento. Como visto nos capítulos 6.1 e 6.2, a taxa de crescimento da JAR4 atinge seus valores máximos entre ~1600 e ~1800 anos DC, facilitando a identificação de eventos com periodicidade decadais a multidecadais. Ainda assim, períodos como os últimos 100 anos e por volta de 1000 e 1100 DC

apresentam eventos significativos, o que pode indicar que realmente o período entre 1150 e 1500 DC não foi ativo em termos de eventos decadais a multidecadais.

Todos os eventos marcados com a cor vermelha, acima da periodicidade de 64 anos, não apresentam significância, pois podem ser, como discutido anteriormente, apenas múltiplos dos eventos de periodicidade menor ou sinais que realmente existem mas que não são representativos de algum evento. Por exemplo, a tendência linear do registro inteiro (ou seja, o registro como um todo) pode ser identificada pela análise de ondeletas como um único grande evento, ou ainda, dois ou mais grandes eventos repetidos.

Finalizando a descrição da análise de ondeletas para o registro de $\delta^{18}O$ do espeleotema JAR4, pode-se identificar uma grande concentração de eventos de periodicidade em torno de 50 anos e em torno de 16 anos entre 1500 e 1750 DC, sendo que estes eventos se misturam nas periodicidades de 16 a 32 anos entre 1800 e 1900 anos. Entre 1900 e o tempo atual, parece haver nova separação entre eventos em torno de 16 e 32 anos, sendo estes últimos intensos. Eventos isolados, com períodos de 16 a 32 anos, ocorrem por volta de 1000 e 1100 anos DC, e são bem menos intensos que os eventos de 1500 anos em diante. As maiores intensidades parecem ocorrer nos eventos em torno de 50 e 32 anos de periodicidade, mas, como discutido anteriormente, podem ser apenas múltiplos de eventos menores, com periodicidade entre 10 e 20 anos, ou superposição de vários eventos de periodicidade mais curta.

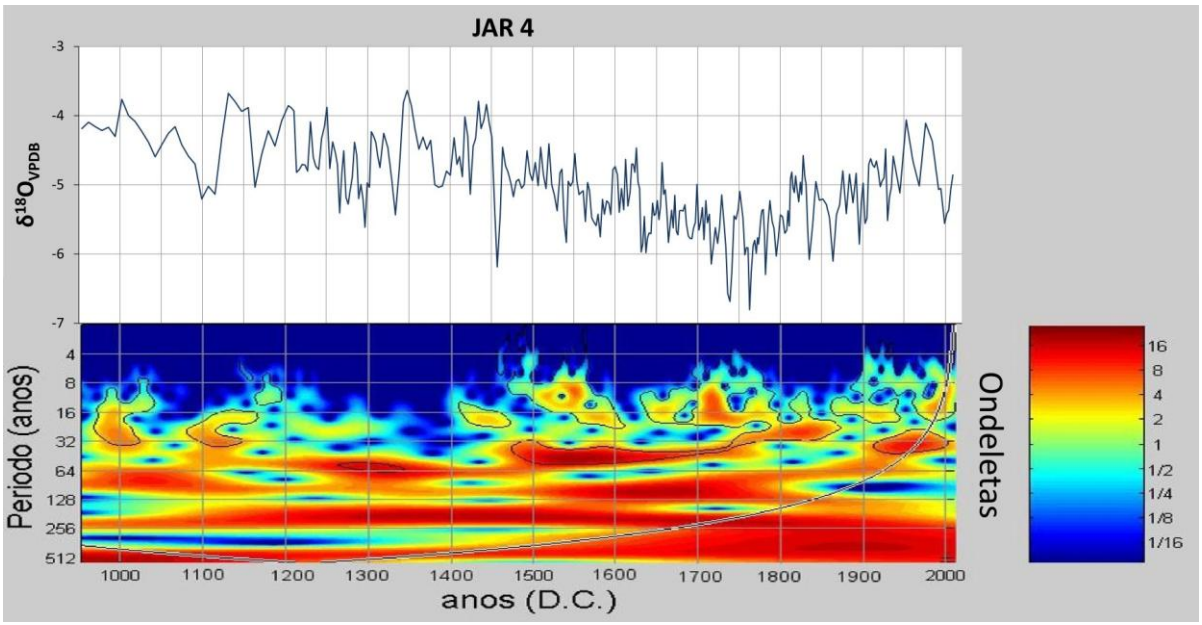


Figura 6.15 *– Gráfico de ondeletas para $\delta^{18}O$ da JAR4, em comparação com os valores de $\delta^{18}O$. As áreas marcadas com contorno preto representam áreas com 90% de significância. A linha em preto é um cone de influência, abaixo deste cone os resultados podem ter sido influenciados pelos efeitos de "borda" no ajuste da função de ondeleta.*

As **figuras 6.16 e 6.17** apresentam gráficos de análise de ondeletas cruzadas (*cross wavelets*) entre razões de Ba/Ca e Sr/Ca e o registro de $\delta^{18}O$ do espeleotema JAR4. As ondeletas cruzadas são similares as ondeletas, com a diferença de que neste caso, as cores representam intensidade de correlação entre dois conjuntos de dados, não necessariamente representando eventos significativos encontrados nos dois conjuntos. As setas pretas representam sinais em fase ou antifase: para direita, sinais em fase, para esquerda, sinais em antifase.

O gráfico entre Ba/Ca e $\delta^{18}O$ (**Figura 6.16**) reflete de forma consistente o que foi observado na análise de ondeletas dos isótopos de oxigênio: eventos intensos e significativos de periodicidade entre 50 e 10 anos de 1500 a 1850 anos DC. Para os últimos 100 anos de registro apenas aparecem como significativos os eventos em torno de 16 anos de periodicidade. Praticamente não há eventos significativos do início do registro até 1400/1450 anos DC. Estas informações mostram que os valores da razão Ba/Ca contém eventos significativos entre 1500 e 1850 anos DC, e que estes eventos também são significativos nos registros isotópicos. Os eventos intensos e significativos mostrados pelo $\delta^{18}O$ nos últimos 100 anos não tem a mesma importância nos registros de Ba/Ca, indicando que os períodos de maior taxa de crescimento do espeleotema favoreceram a captação dos mesmos sinais climáticos tanto pelos isótopos como pela razão Ba/Ca.

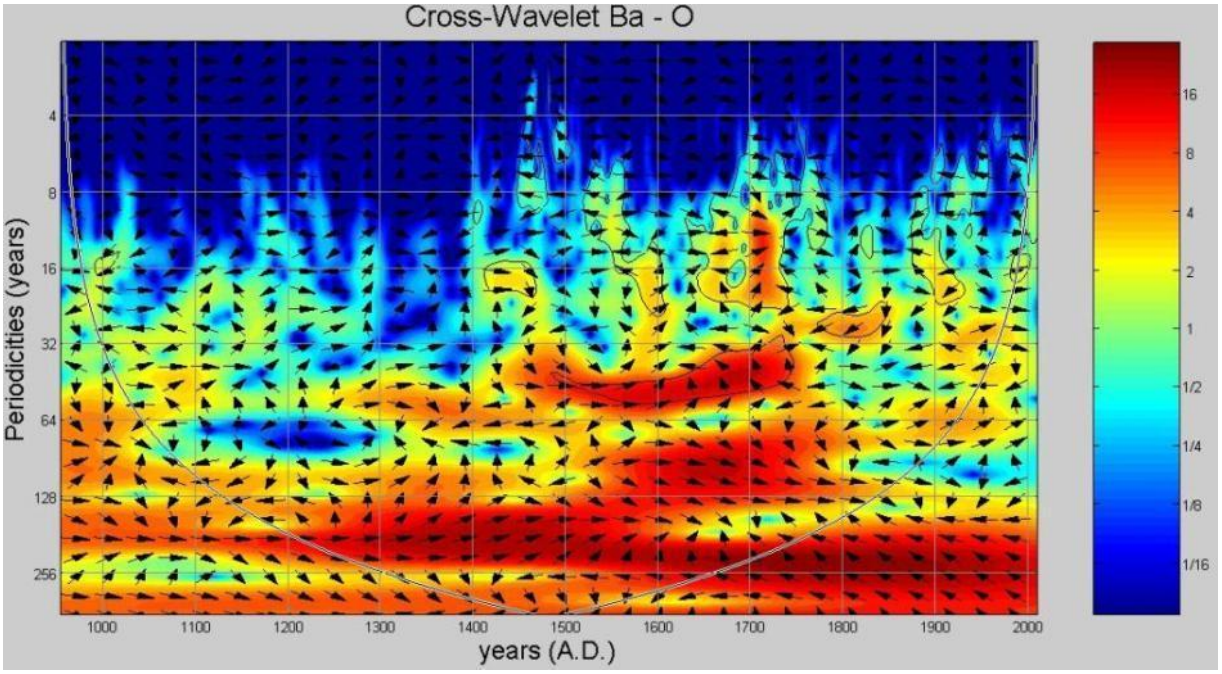


Figura 6.16 *– Gráfico de ondeletas cruzadas entre $\delta^{18}O$ e a razão Ba/Ca da JAR4. As áreas marcadas com contorno preto representam áreas com 90% de significância. A linha em preto é um cone de influência, abaixo deste cone os resultados podem ter sido influenciados pelos efeitos de "borda" no ajuste da função de ondeleta. Setas para direita representam sinais dos dois conjuntos de dados em fase, setas para esquerda representam sinais em antifase.*

No gráfico entre Sr/Ca e $\delta^{18}O$ (**Figura 6.17**), os eventos intensos e significativos discutidos anteriormente para o período de 1500 a 1850 DC ocorrem apenas de forma esparsa e pouco intensa, sendo representados apenas por eventos de periodicidade por volta de 10 a 30 anos, o mesmo ocorrendo para os últimos 100 anos do registro.

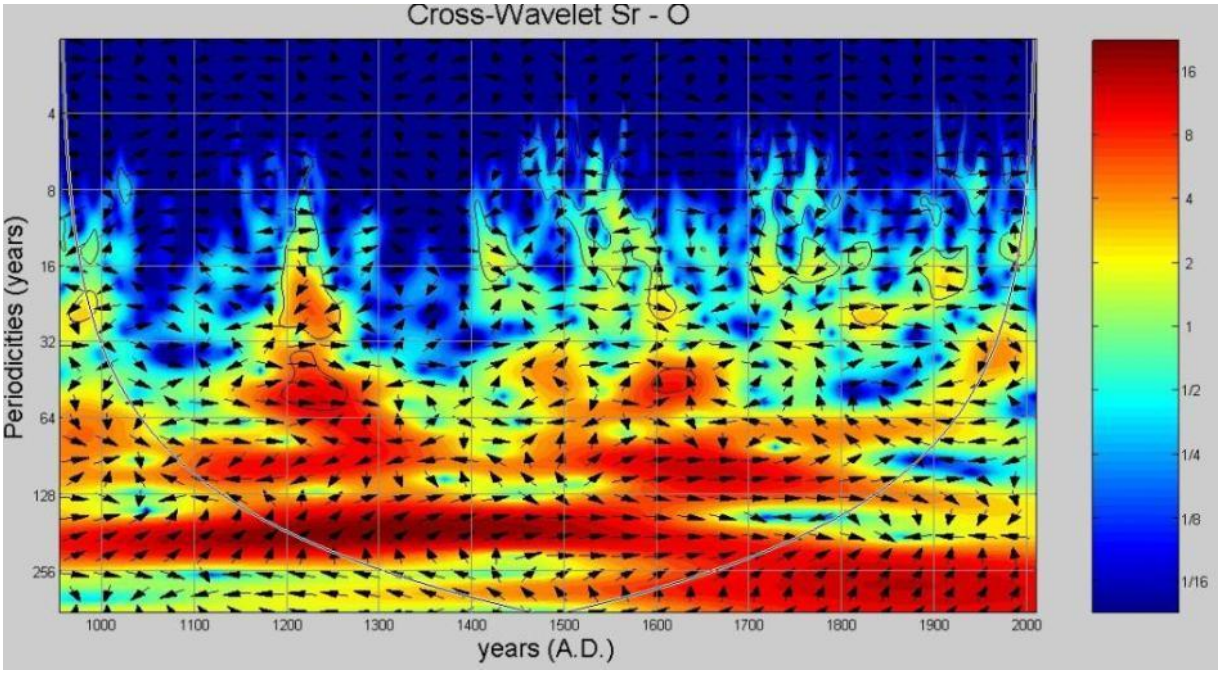


Figura 6.17 *– Gráfico de ondeletas cruzadas entre $\delta^{18}O$ e a razão Sr/Ca da JAR4. As áreas marcadas com contorno preto representam áreas com 90% de significância. A linha em preto é um cone de influência, abaixo deste cone os resultados podem ter sido influenciados pelos efeitos de "borda" no ajuste da função de ondeleta. Setas para direita representam sinais dos dois conjuntos de dados em fase, setas para esquerda representam sinais em antifase.*

A partir destas análises e das comparações com os gráficos da **Figura 6.18**, pode-se esboçar algumas interpretações sobre o sinal climático de modos e padrões decadais a multidecadais embutidos no registro do espeleotema JAR4.

Os modos ou padrões que melhor se encaixam nas informações fornecidas pelas nas análises de decomposição espectral, ondeletas e ondeletas cruzadas são a PDO (periodicidade entre 20 a 30 e entre 50 a 70 anos), a NAO (12 a 14 anos) e a AMO (65 a 75 anos).

O gráfico da **Figura 6.18** apresenta o registro isotópico da caverna Jaraguá (JAR1 + JAR 4), em comparação com índices obtidos de reconstruções para os modos acima citados. O índice NAO foi reconstituído por Trouet (2009) para os últimos 1100 anos, com base em dados de anéis de crescimento de árvores do Marrocos e dados de isótopos estáveis de espeleotemas da Escócia. Já os índices PDO e AMO foram apresentados por Mann (2009), com base em reconstruções a

partir de modelos climáticos incorporando dados de uma rede de indicadores (*proxies*) climáticos com mais de mil registros terrestres e marinhos (entre anéis de crescimento de árvores, testemunhos de gelo, corais, sedimentos etc) dos dois hemisférios.

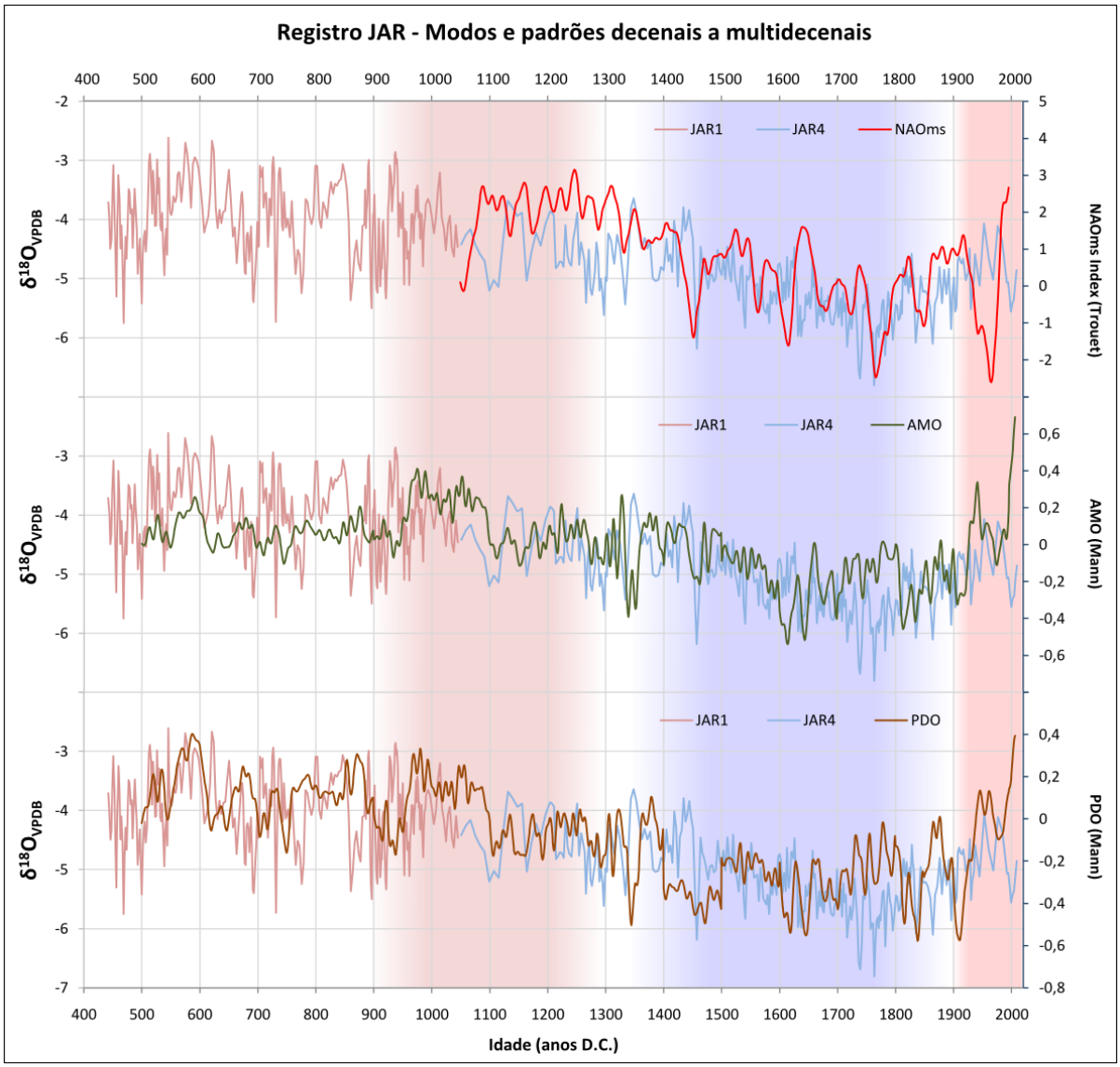


Figura 6.18 *– Gráfico comparando os valores de $\delta^{18}O$ do registro JAR com índices de NAO, AMO e PDO.*

O que se pode notar em uma primeira análise dos gráficos é o fato de que, no geral, os índice NAO, AMO e PDO apresentam boa correlação positiva com os valores de $\delta^{18}O$ do registro JAR, e todos os conjuntos de dados mostram a ocorrência do MCA, do LIA e do CWP.

De 450 a 1100 DC os valores são relativamente estáveis em um patamar menos negativo (isótopos) ou positivo (índices), com uma mudança de tendência entre 1200 e 1300 anos DC, um pouco antes do início do LIA. Durante o LIA todos os conjuntos de dados sofrem significativo

decréscimo de seus valores, e no começo do CWP há uma forte tendência de subida, tendência esta que não ocorre de forma clara no registro JAR.

O índice PDO apresenta ótima correlação com a porção relativa ao espeleotema JAR1, com algumas variações multidecadais sendo simultâneas nos dois conjuntos de dados, como entre 500 e 600 DC. A partir de 1100/1200 DC não há correlação tão boa em escala multidecadal, talvez com exceção do período de 1180 a 1300 anos, mas a tendência geral em relação ao registro do espeleotema JAR4 é similar.

O índice AMO apresenta boa correlação ao longo de todo registro JAR e boa correlação em escala multidecadal em torno de 500 a 600 anos, 900 a 1000, 1100 a 1200 e 1800 a 1900 anos DC. Já o índice NAO foi reconstruído somente para os últimos mil anos, mas pode ser comparado com a parte jovem do registro do espeleotema JAR4, com o qual apresenta boa correlação ao longo do registro, mas não necessariamente em escala decadal a multidecadal. É importante notar alguns picos localizados nos dois gráficos que ocorrem de forma simultânea, como os que estão indicados por setas por volta de 1350, 1450, 1750 e ~1820 anos D.C.

Com base na análise de decomposição espectral de $\delta^{18}O$, fica evidente a importância de eventos de periodicidade como de 60, 51, 46, 33, 31, 23, 18, 16, 15, 13 e 10 anos, significativos estatisticamente. Os mesmos também estão presentes na análise de ondeletas, ondeletas cruzadas e das comparações com índices da NAO (12 a 14 anos), AMO (65 a 75 anos) e PDO (20 a 30 e 50 a 70 anos). Pode-se concluir que o registro de $\delta^{18}O$ da caverna Jaraguá apresenta evidências concretas de que esses modos climáticos impactaram significativamente a pluviosidade da região em boa parte dos últimos 1500 anos.

A análise de ondeletas $\delta^{18}O$ e de ondeletas cruzadas com Ba/Ca e Sr/Ca ressalta que o LIA foi um importante evento de escala secular que intensificou os modos decadais a multidecadais de forma considerável, sendo que os modos que parecem ter mais relação com este período são a NAO e a AMO. Trouet (2009) discute que uma fase positiva persistente da NAO pode ter contribuído para o clima mais quente durante o MCA, pois os ventos de oeste intensificaram a AMOC, gerando anomalias de TSM e salinidade através do equador no Atlântico tropical, causando uma movimentação para norte da ITCZ.

Uma persistência de fase negativa da NAO durante o LIA pode ter contribuído para o deslocamento para sul da ITCZ, resultando em maior intensidade do SMSA. A fase negativa do índice AMO de Mann (2009) neste mesmo período pode significar menor intensidade da circulação termohalina (THC), resultando em maior calor retido no oceano Atlântico Sul, contribuindo para que mais umidade seja levada para o continente sul-americano, a qual intensificará as chuvas associadas a SMSA, assim como acontece em tempos modernos (Seager et al., 2010).

6.5. Significado paleoclimático das variações de elementos traços e dos isótopos de carbono e oxigênio

Como discutido no capítulo 2.3.2, a interpretação dos registros de $\delta^{18}O$ da área de estudo devem levar em conta fatores como *degree of rainout upstream* e a história de transporte da umidade, juntamente com o *amount effect*. Disto resulta a correlação negativa entre a intensidade do SMSA e os valores de $\delta^{18}O$. Ou seja, quanto mais intensa a atividade das monções, mais negativos os valores de isótopos de oxigênio, pois os sistemas convectivos estão mais ativos, e mais umidade é transportada que alimenta a ZCAS é transportada pelos jatos de baixos níveis desde fontes distais na região Amazônia até a área da caverna Jaraguá. O inverso também é verdadeiro, quando as monções diminuem suas atividade, menos umidade é transportada, e os valores de $\delta^{18}O$ apresentam-se menos negativos.

O fato observado na comparação entre $\delta^{18}O$ e precipitação (**Figura 6.11**), de que os dois registros não apresentam uma boa correlação em tempos modernos ou pelo menos para a maior parte do registro indica que uma interpretação baseada nos conceitos expostos acima está correta. Ou seja, uma interpretação dos valores de $\delta^{18}O$ inteiramente baseada somente no *amount effect* não seria muito precisa para boa parte do sinal registrado.

Portanto, em termos de intensidade do SMSA, o registro de $\delta^{18}O$ da caverna Jaraguá apresenta a menor intensidade das atividades monçônicas entre 950 e 1400 anos DC (incluindo o MCA), um aumento considerável de atividade durante o LIA, entre 1450/1500 e 1850/1900 e nova diminuição de intensidade do início do CWP (1900) até os dias atuais. A intensificação das monções implica num provável aumento relativo das chuvas durante a estação de verão, mas que não pode ser traduzido em valores absolutos.

No caso dos registros de elementos-traço, a oscilação da composição química de estalagmites é condicionada por fatores hidrogeoquímicos relacionados ao gotejamento no aquífero cárstico. Os quais estão indiretamente associados a variação de pluviosidade. A semelhança de comportamento das razões elementares Ba/Ca e Sr/Ca indicam que a variação dos seus valores estão possivelmente condicionados pelos mesmos mecanismos hidrogeoquímicos. Porém, diferentemente dos trabalhos realizados na água e espeleotemas da caverna Santana, Iporanga-SP (Karmann et al., 2007), os dados presentes neste relatório não indicam que o mecanismo de *Prior Calcite Precipitation* (PCP) (Fairchild e Treble, 2009) é preponderante na variação da composição química da água que forma os espeleotemas.

O PCP é um mecanismo atuante em períodos de nível baixo do aquífero vadoso, localizado sobre a caverna, comum em períodos mais secos. O escape de CO_2 da solução para atmosfera (com menor pCO_2) em fraturas e pequenos condutos parcialmente preenchidas por água, induz a precipitação da calcita no próprio reservatório, aumentando proporcionalmente as

razões de outros cátions dissolvidos na água, como o Mg, Sr e Ba. O contrário também é válido para períodos chuvosos, quando ocorre menor precipitação de carbonato na zona vadosa, pois a maior parte do aquífero fraturado e de condutos está totalmente preenchido por água (Fairchild e Treble, 2009).

Caso o mecanismo atuante principal sobre a caverna fosse o PCP, as curvas das razões elementares e das razões isotópicas estariam em fase, (Cruz *et al*., 2007; Griffiths *et al.*, 2009), sendo que as maiores razões elementares corresponderiam valores menos negativos de $\delta^{18}O$, que indicam os períodos de menor pluviosidade.

Entretanto a análise dos últimos 1050 anos DC registrados pela JAR 4, registra comportamento oposto ao esperado na relação entre as razões isotópicas e elementares (caso essas fossem controladas pelo PCP) como pode ser observado principalmente no intervalo entre 1400 e 1900 anos DC, onde as variações estão em fase. Esses registros indicam, portanto, que algum outro mecanismo hidrogeoquímico é predominante no sistema cárstico no qual a caverna Jaraguá está integrada.

Variações na produtividade do solo poderiam explicar a correlação antifásica entre a razão isotópica $\delta^{13}C$ e as razões elementares de Sr e Ba (Beynen, *et al*., 2008). O aumento da atividade de microrganismos e da respiração de raízes presentes no solo sobre a rocha, a partir de onde a caverna se formou, aumentaria a produtividade biogênica do ácido carbônico, resultando na diminuição dos valores de $\delta^{13}C$ na calcita depositada na caverna (Baker *et al*., 2000). Esse aumento de ácido carbônico ocasionado pela maior produção biogênica de CO_2 no solo, seria acelerado nos períodos mais chuvosos, ocasionando assim maior dissolução de cátions como Mg, Sr e Ba presentes no solo ou na rocha sobre a caverna, aumentando concentração deles na água de gotejamento da caverna, e consequentemente, as razões elementares desses cátions em relação ao cálcio na calcita depositada (Hellstrom e McCulloch, 2000). Para que isso ocorra é necessário haver uma dissolução preferencial dos elementos em relação ao cálcio, no mecanismo conhecido como "incongruent calcite dissolution" (ICD), que é função coeficiente de partição entre desses entre a rocha e a solução percolante próximo à superfície, na zona epicárstica (Sinclair, 2010). Assim, valores mais negativos do $\delta^{13}C$ são coerentes com maiores valores das razões elementares, como foi observado nos resultados deste relatório.

Tendo sido estabelecida a relação entre as razões elementares e a razão isotópica de $\delta^{13}C$, é necessário compreender como elas se relacionam à razão isotópica de $\delta^{18}O$. A variação de $\delta^{13}C$ parece estar relacionada à cobertura vegetal sobre o sistema cárstico, já que quanto maior a atividade de microbactérias e respiração de raízes, maior a quantidade de carbono orgânico (^{12}C) no solo, o carbono mais leve. Por exemplo, uma cobertura mais rala, com poucos arbustos, árvores baixas, e presença de gramíneas altas, típicas de regiões mais secas, tende a apresentar

valores mais altos de $\delta^{13}C$ associados ao espeleotemas (entre -6 e +2‰) devido a menor atividade no solo, já as matas mais densas e fechadas, com grande variedade de espécies, caracterizadas por maior umidade e temperaturas possuem maior atividade no solo e, portanto apresentam valores mais negativos de $\delta^{13}C$ (entre -14 e -6‰), (Fairchild *et al.*, 2006). A presença de cada uma dessas vegetações está diretamente relacionada à quantidade de chuvas, o que explicaria a correlação positiva entre as razões isotópicas de $\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C$.

Provavelmente, a concentração desses elementos na solução de percolação no sistema cárstico e, conseqüentemente, nos espeleotemas é dominantemente controlado pela intensidade com que a rocha carbonática encaixante da caverna é dissolvida na zona epicárstica, em resposta ao aumento da produção biogênica no solo sobre a caverna, processo que é mais intenso em épocas de maiores índices pluviométricos.

7. Reconstituição paleoclimática

Após analise e discussão do significado paleoclimático do registro JAR, é necessário se fazer uma comparação com outros registros da América do Sul e de outras regiões tropicais. Nessa comparação foram escolhidos os seguintes registros de paleopluviosidade dos últimos 2 mil anos: conteúdo de titânio e ferro na Bacia de Cariaco, costa da Venezuela; registros de $\delta^{18}O$ da caverna Wanxiang, China central; registros de $\delta^{18}O$ de sedimentos laminados da Laguna Pumacocha, Andes peruanos e registro de $\delta^{18}O$ da caverna Cristais, sul do Estado de São Paulo.

Haug et al. (2001) analisou a concentração de titânio e ferro do ambiente anóxico da Bacia de Cariaco, que podem ser usados para inferir variações no ciclo hidrológico do norte da América do Sul. A Bacia de Cariaco apresenta posição privilegiada para estudos da movimentação da ITCZ ao longo do tempo, pois está situada a aproximadamente 10º de latitude a norte do Equador. Neste local, uma pequena variação da posição da ITCZ reflete-se em maior ou menor quantidade de chuva na costa adjacente a Bacia de Cariaco. Os rios que carregam sedimento da costa da Venezuela deságuam nesta bacia, despejando material terrígeno em suspensão. Entre estes elementos, o titânio e o ferro são ideais para estudos paleoclimáticos, pois o aumento na concentração dos mesmos está diretamente associado aos períodos com eventos de chuvas mais intensos, que refletem a atividade da ITCZ na região.

A Caverna de Wanxiang, em uma região semi-árida no centro da China, foi estudada por Zhang et al. (2008). O registro de $\delta^{18}O$ de um dos espeleotemas desta caverna tem correlação negativa com a precipitação América do Sul (Strikis et al., 2011), além do fato da caverna estar posicionada na borda da área de influência das monções de verão (Monções Asiáticas). Isto se traduz em um sinal sensível às variações das monções daquele continente.

Taylor (2010) e Vuille et al. (2012) apresentaram dados de $\delta^{18}O$ do espeleotema CR1, da Caverna Cristais, no sul do Estado de São Paulo. Esta área sofre influência dos principais sistemas climáticos responsáveis pelas chuvas em boa parte da América do Sul: o Sistema de Monções Sul-Americano (SMSA) e a Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZACS). Porém, recebe ainda contribuições de chuvas de inverno, alimentada sistemas extratropicais que trazem umidade proveniente do Atlântico sul.

Isótopos de oxigênio presentes nos sedimentos laminados da Laguna Pumacocha, parte central dos Andes Peruanos, foram estudados por Bird et al. (2011) e são similares aos registros da Caverna Cristais com relação às monções e a ZACS. Neste caso, porém, estão sob influência exclusivamente destes sistemas, não recebendo praticamente chuvas de inverno e sendo portanto representativos de intensificação da atividade de monções na América do Sul.

Em comum entre todos estes estudos está a indicação de que os dados por eles apresentados registram condições climáticas ou sistemas climáticos (como as monções) sob influência do posicionamento da ITCZ, em alguns momentos deslocada para norte, em outros momentos deslocada para sul. Por ser uma banda de umidade ao redor do planeta, a ITCZ é um importante agente na distribuição desta umidade para os sistemas de monções de vários continentes.

Quando a ITCZ se posiciona mais a sul na região da América do Sul, menos umidade chega até a região da Bacia de Cariaco, diminuindo as chuvas, ao mesmo tempo em que mais umidade é transportada para a SASM, resultando em aumento de precipitação, ou intensificação da SASM, fatos que são registrados nas razões isotópicas da Laguna Pumacocha e da Caverna Cristais. Se a ITCZ se posiciona mais a norte de sua posição média, situações inversas as que foram descritas acima são verdadeiras nos três locais.

A mesma variação para norte ou para sul que a ITCZ pode afetar o regime pluviométrico tanto na região tropical da América do Sul como também na Ásia, influenciando as Monções Asiáticas e sul-americanas ao mesmo tempo. No entanto, as variações de pluviosidade registrados na Caverna Wanxiang são também inversamente proporcionais ao observadas nos registros da Caverna Cristais e Laguna Pumacocha, mesmos que esses registrso estejam localizados em diferentes regiões do continente sul-americano. Por outro lado, a caverna Wanxiang está localizada no Hemisfério Norte, o que coloca seus registros em fase com as variações de Fe e Ti da Bacia de Cariaco, situada em latitude próxima a 10°N e portanto em antifase que os registros de $\delta^{18}O$ de Pumacocha, Jaraguá e Cristais.

7.1. Eventos seculares dos últimos 2 mil anos (MCA, LIA e CWP)

A seguir é apresentado o gráfico (**Figura 7.1**) de comparação entre todos os registros descritos e o registro JAR.

Observando-se os gráficos, a primeira característica notável é o fato de os registros representativos de áreas do Hemisfério Norte serem antifásicos em relação aos registros do Hemisfério Sul. Como foi discutido, esta relação é atribuída a mudança no posicionamento da ITCZ e sua influência sobre os sistemas de monções ao redor do planeta é esperada. Quando, por exemplo, a ITCZ se posiciona mais a sul, mais umidade é direcionada para as monções da América do Sul, ao mesmo tempo em que os sistemas de monções da China recebem menos umidade e a região da Bacia de Cariaco (sob influência direta da umidade da ITCZ) recebe menos chuva. Esta característica do clima em regiões dependentes da ITCZ nos dois hemisférios ocorre em várias escalas temporais, como já foi observado para mudanças de escalas orbitais em

registros do sul do Brasil (Cruz et al. 2005b) e da China (Yuan et al. 2004) e agora torna-se aparente em eventos seculares do Holoceno Tardio.

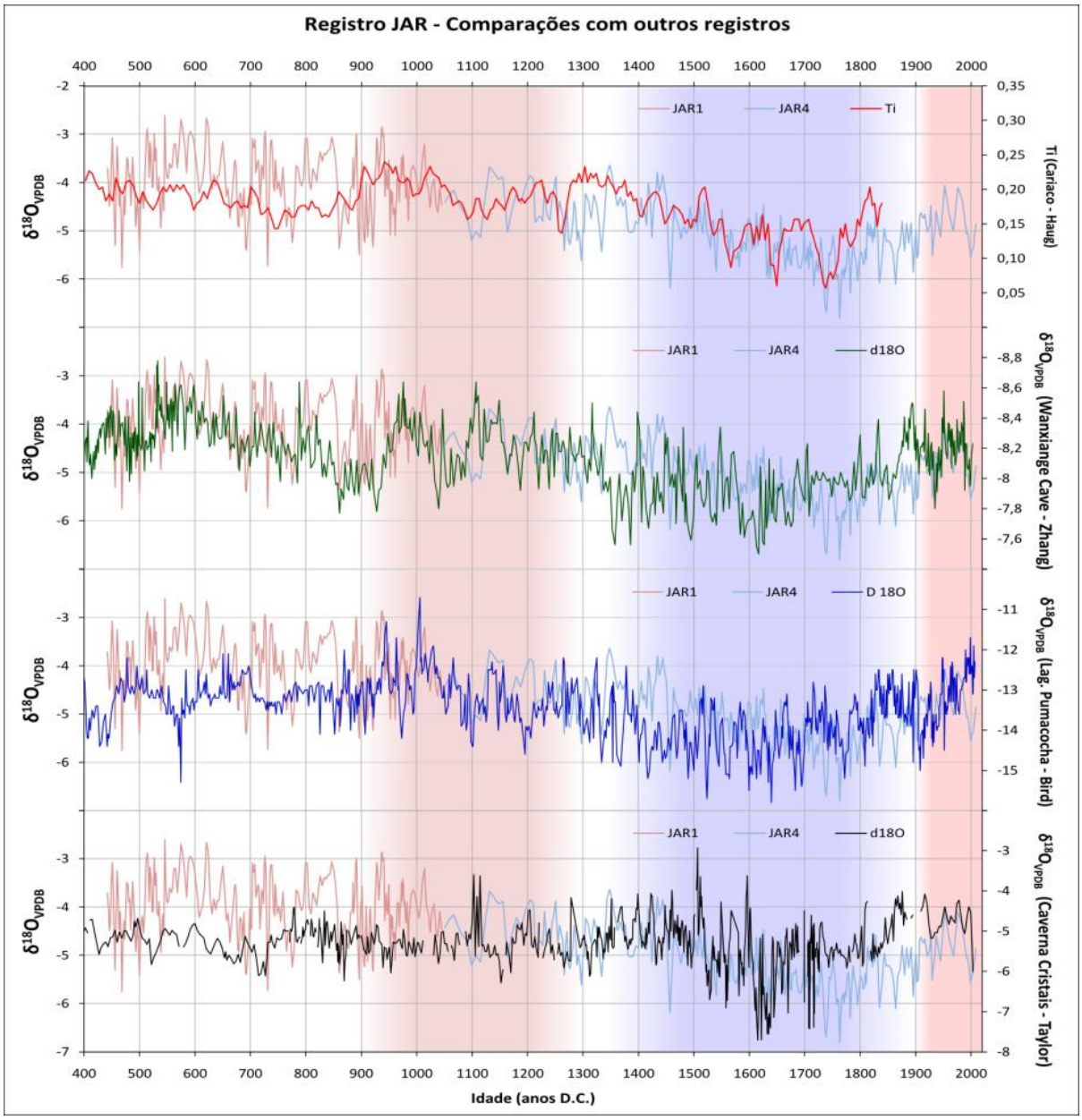


Figura 7.1 *– Gráficos comparando o registro JAR diversos outros registros: Cariaco - Venezuela (conteúdo de titânio), Caverna Wanxiang - China, Laguna Pumacocha – Andes peruanos, Caverna Cristais – São Paulo.*

Na análise de eventos de escala secular, três eventos principais podem ser destacados ao longo de todos os registros: MCA (*Medieval Climate Anomaly* – Anomalia Climática Medieval), LIA (*Little Ice Age* – Pequeno Idade do Gelo) e CWP (*Current Warm Period* – Período Quente Atual). O MCA é caracterizado por registros de temperaturas acima da média na Europa entre 900 e 1300 anos DC, a LIA, ao contrário foi um período de temperaturas abaixo da média, também na Europa, entre 1400 e 1850 anos DC, enquanto o CWP é a atual tendência de aquecimento e

temperaturas acima da média em praticamente todos o planeta que caracteriza o clima o último século.

O MCA e a LIA são originalmente descritos como eventos de mudanças de temperaturas em áreas fora dos domínios de sistemas climáticos tropicais, mas os mesmo podem exercer influência nestes sistemas através de modificações no padrão de circulação oceânica e atmosférica que se propaga desde o Atlântico Norte até o Brasil. Estas mudanças nos padrões de circulação afetam o posicionamento da ITCZ, que modifica a distribuição de umidades para regiões de monções pelo globo, assim exemplificado na comparação feita entre registros das mudanças de pluviosidade no domínio dos sistemas de monções da América do Sul e da Ásia.

Através dos gráficos é possível perceber que no Hemisfério Sul (Cristais e Pumacocha) o MCA equivale a períodos de chuvas menos intensos ou monções mais fracas, e o LIA equivale a períodos mais chuvosos, provavelmente devido a períodos de monções mais intensas. O padrão antifásico dos registros do Hemisfério Norte permite concluir que o efeito destes eventos neste hemisfério é exatamente o oposto. O fato de o registro JAR estar em fase com Cristais e Pumacocha e fora de fase com os registros de Cariaco e de Wanxiang indica boa representação dos sinais climáticos da área de estudo nos registros isotópicos dos espeleotemas estudados.

8. Conclusões e Considerações Finais

Reconstituições paleoclimáticas dos último 1500 anos realizadas a partir de espeleotemas da região Centro-Oeste, no município de Bonito – MS, representam importantes contribuições no entendimento do Sistema de Monções Sul-Americanas (SMSA) e suas variações ao longo do tempo. A partir das análises de registros de $\delta^{18}O$ e elementos traços foi possível avaliar o impacto de variações climáticas de escala secular, como o LIA (*Little Ace Age* – Pequena Idade do Gelo), e dos modos de variabilidade climática de escala decadal a multidecadal, como a NAO (*North Atlantic Oscillation* – Oscilação do Atlântico Norte) e AMO (*Atlantic Multidecadal Oscilation*).

Interpretações paleoclimáticas dos registros de $\delta^{18}O$ da área de estudo devem levar em conta fatores como *degree of rainout upstream* e a história de transporte da umidade, juntamente com o *amount effect*. Disto resulta a correlação negativa entre a intensidade do SMSA e os valores de $\delta^{18}O$.

Análises das razões de elementos-traço Ba/Ca e Sr/Ca indicaram que estes registros mostram tendências de escala secular que são semelhantes as encontradas nos registros isotópico de oxigênio e carbono. Registros dos elementos-traço também mostraram melhor acoplamento aos dados de medições instrumentais do que os dados de $\delta^{18}O$, em parte pela melhor resolução. As variações das razões de elementos traços são atribuídas a maior dissolução da rocha encaixante em períodos mais úmidos. Essa interpretação é apoiada pela coincidência de altos valores de Ba/Ca e Sr/Ca; valores mais negativos de $\delta^{13}C$ e altas taxas de crescimento (TC) de espeleotemas durante o LIA. Os altos valores de TC são indicativos de maior dissolução da rocha próximo a superfície e os baixos valores de $\delta^{13}C$ sugerem que o processo foi impulsionado pelo aumento na contribuição de CO_2 biogênico no solo nesses períodos de aumento de chuvas.

Com relação as análises de ondeletas do registro de $\delta^{18}O$, as freqüências de maior significância foram as de 60, 51, 46, 33, 31, 23, 18, 16, 15, 13 e 10 anos. Análises de ondeletas cruzadas entre $\delta^{18}O$ e Ba/Ca e entre $\delta^{18}O$ e Sr/Ca mostraram que os fenômenos destas periodicidades estiveram mais atuantes durante o LIA, sendo essas oscilações consistentes com dois dos principais modos climáticos atuantes no clima da região, como a NAO e a AMO (*Atlantic Multidecadal Oscillation* – Oscilação Multidecadal do Atlântico), em suas fases negativas. Nas análises de ondeletas de $\delta^{18}O$, o CWP (*Current Warm Period* – Período Quente Atual) também aparece como um importante período de atividade dos eventos de alta freqüência. Por outro lado, os eventos de periodicidade decadal a multidecadal não estiveram tão ativos no período que as monções foram enfraquecidas durante o MCA.

Comparações entre os valores de $\delta^{18}O$ do registro JAR com diferentes registros do Hemisfério Sul e do Hemisfério Norte, mostraram relações de fase e antifase, respectivamente,

condizentes com a influência do posicionamento da ITCZ na intensidade dos sistemas de monções. Em períodos de ITCZ deslocada para sul, mais umidade foi transportada para o SMSA, resultando em maior atividade deste sistema e valores de $\delta^{18}O$ mais negativos no registro JAR. Por outro lado, em períodos de ITCZ deslocada para norte, o SMSA recebeu menos umidade e esteve menos intenso, resultando em valores menos negativos de $\delta^{18}O$, enquanto outros registros do Hemisfério Norte mostravam maior precipitação (Cariaco) ou maior atividade de monções (Wanxiang).

Os resultados apresentados neste trabalho mostram que o SMSA é sensível a mudanças climáticas de escala secular descritas inicialmente no Hemisfério Norte, como o LIA e o MCA. Além disso, o LIA intensificou os modos decadais e multidecadais. Uma provável persistência de fase negativa da NAO durante o LIA pode ter contribuído para o deslocamento para sul da ITCZ, resultando em maior intensidade do SMSA. Uma provável fase negativa da AMO neste mesmo período significa menor intensidade da circulação termohalina (THC – *Thermo Haline Circulation*). Se a THC diminui sua intensidade, maior quantidade de calor fica retido no oceano Atlântico Sul, e o gradiente de temperatura gerado na superfície do Oceano Atlântico vai favorecer o transporte de umidade para dentro do continente sul-americano, intensificando a chuvas no domínio da SMSA.

Os 1500 anos de dados do registro JAR destacam o acoplamento entre fenômenos climáticos de diferentes freqüências temporais, desde a escala decadal (NAO) até a escala secular (LIA), passando pela escala multidecadal (AMO). Pode-se afirmar que, neste caso, variações de TSM e de circulação do oceano Atlântico durante o LIA são os maiores fatores na intensificação do SMSA em escala decadal a multidecadal.

9. Referências bibliográficas

AHRENS, C. D. *Meteorology Today: An introduction to Weather, Climate, and the Environment*. 9ª Ed. Belmont: Brooks/Cole, Cengage Learning, 2009. 549 p.

ALVES, L.M. Clima da Região Centro-Oeste do Brasil. In: CAVALCANTI, I.F.A.; FERREIRA, N.J.; SILVA, M.G.A.J.; DIAS, M.A.F.S. (Org.) *Tempo e Clima no Brasil*. São Paulo: Oficina de Textos, 2009. p. 235-241.

AMUNDSON, R.; STERN, L.; BAISDEN, T.; WANG, Y. The isotope composition of soil and soilrespired CO2. *Geoderma*, v. 82, p. 83-114, 1998.

BAKER, A.; GENTY, D.; FAIRCHILD, I.J. Hydrological Characterisation of stalagmite dripwaters at Grotte de Villars, Dordgne, by the analysis of inorganic species and luminescent organic matter. *Hydrology and Earth Systems Science*, 4(3), 439-449, 2000.

BALDINI, J.U.L.; McDERMOTT, F.; FAIRCHILD, I.J. Structure of the 8200-Year Cold Event Revealed by a Speleothem Trace Element Record. *Science*, v. 296, p. 2203-2206, 2002.

BARNSTON, A. G.; B. E. LIVEZEY. Classification, seasonality, and persistence of low-frequency atmospheric circulation patterns. *Mon. Wea. Rev*, 115: 1083-1126, 1987.

BEYNEN, P.E.; SOTO, L.; PACE-GRACZYK, K. Paleoclimate reconstruction derived from speleothem strontium and $\delta\ ^{13}C$ in Central Florida. *Quaternary International*, 187, 76–83, 2008.

BIRD, B. W.; ABBOTT, M. B.; VUILLE, M.; RODBELL, D. T.; ROSENMEIER, M. F.; STANSELL, N. D. A 2300-year-long annually resolved record of the South American summer monsoon from the Peruvian Andes. *P. Natl. Acad. Sci*., 108, 8583–8588, 2011.

BOCH, R.; SPÖTL, C.; FRISIA, S.; Origin and palaeoenvironmental significance of lamination in stalagmites from Katerloch Cave, Austria. *Sedimentology*, v.58, p. 508-531, 2011.

BOUTTON, T.W. Stable carbon isotope ratios of soil organic matter and their use as indicators of vegetation and climate change. In: Boutton, T.W., Yamasaki, S.I. (Eds.*), Mass Spectrometry of Soils. Marcel Dekker*. New York, p. 47–82, 1996.

CAMPANHA, G.A.C.; BOGGIANI, P.C.; SALLUN FILHO, W.; SÁ, F.R.; ZUQUIM, M.P. S.; PIACENTINI, T. A Faixa de Dobramento Paraguai na Serra da Bodoquena e Depressão do Rio Miranda, Mato Grosso do Sul. *Geologia USP. Série Científica*, v. 11, p. 79-96, 2011.

CHAO, W.C. Multiple quasi equilibria of the ITCZ and the origin of monsoon onset. *Journal of Atmospheric Science* 57:641–651, 2000.

CHAO, W.C.; CHEN, B. Multiple quasi equilibria of the ITCZ and the origin of monsoon onset, part II: rotational ITCZ attractors. *Journal of Atmospheric Science* 58:2820–2831, 2001a.

CHAO, W.C.; CHEN, B. The origin of monsoons. *Journal of Atmospheric Science* 58:3497–3507, 2001b.

CHIESSI, M. C.; MULITZA, S.; PÄTZOLD, J.; WEFER, G.; MARENGO, J. A. Possible impact of the Atlantic Multidecadal Oscillation on the South American summer monsoon. *Geophysical Research Letters*, v. 36, L21707, doi:10.1029/2009GL039914, 2009.

CLARK, I.; P. FRITZ. Environmental Isotopes in Hydrology. CRC Press, Boca Raton, 1997, 328 p.

CRUZ JR., F.W.; KARMANN, I.; VIANA JR., O.; BURNS, S.J.; FERRARI, J.A.; VUILLE, M.; MOREIRA, M.Z.; SIAL, A.N. Stable isotope study of cave percolation waters in subtropical Brazil: implications for paleoclimate inferences from speleothems. *Chemical Geology*, 220, 245-262, 2005a.

CRUZ JR., F.W.; BURNS, S.J.; KARMANN, I.; SHARP, W.D.; VUILLE, M.; CARDOSO, A.O.; FERRARI, J.A.; SILVA DIAS, P.L.; VIANA JR., O. Insolation-driven changes in atmospheric circulation over the past 116 ky in subtropical Brazil. *Nature*, 434, 63-66, 2005b.

CRUZ, F.W.; BURNS, S. J; KARMANN, I.; SHARP, W.D.; VUILLE, M. 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, 2006a.

CRUZ, F.W.; BURNS, S.J.; KARMANN, I.; SHARP, W.D.; VUILLE, M.; FERRARI, J.A. A stalagmite record of changes in atmospheric circulation and soil processes in the Brazilian subtropics during the Late Pleistocene. *Quaternary Science Reviews*, v. 25, p. 2749- 761, 2006b.

CRUZ JR, F.W.; BURNS, S.J.; JERCINOVIC, M.; KARMANN, I.; SHARP, W.D.; VUILLE, M. Evidence of rainfall variations in southern Brazil from trace-element ratios (Mg/Ca and Sr/Ca) in a Late Pleistocene stalagmite. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 71, 2250–2263, 2007.

CRUZ, F.W.; WANG, X.; AULER. A.; VUILLE. M.; BURNS.; S.J.; EDWARDS, L.R.; KARMANN, I.; CHENG, H. Orbital and millennial-scale precipitation changes in Brazil from speleothem records. In FRANCOISE, V. et al. (Eds.). *Past Climate Variability in South America and Surrounding Regions*. Paris: Springer, 2009b.

DESMARCHELIER, J.M.; GOEDE, A.; AYLIFFE, L.K.; MCCULLOCH, M.T.; MORIARTY, K. Stable isotope record and its palaeoenvironmental interpretation for a late Middle Pleistocene speleothem from Victoria Fossil Cave, Naracoorte, South Australia. *Quaternary Science Reviews*, v. 19, p. 763–774, 2000.

DIAZ H. F.; MARKGRAF V. (Eds.) *El Niño and the Southern Oscillation Multiscale Variability and Global and Regional Impacts*. Cambridge: Cambridge University Press, 2000. 512 p.

DORALE, J.A.; EDWARDS, R.L.; ITO, E.; GONZÁLEZ, L.A. Climate and vegetation history of the midcontinent from 75 to 25 ka: A speleothem record from Crevice Cave, Missouri, USA. *Science*, v. 282, p. 1871–1874, 1998.

DORALE, J.A.; LIU, Z. Limitations of Hendy test criteria in Judging the paleoclimate suitability of speleothems and the need of replication. *Journal of Cave and Karst Studies*, v. 71, p. 73–80, 2009.

DREYBRODT, W. Evolution of the isotopic composition of carbon and oxygen in a calcite precipitating H2O–CO2–CaCO3 solution and the related isotopic composition of calcite in stalagmites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 72, p. 4712-4724, 2008.

DYKOSKI C. A. et al. A higth- resolution, Holocene and deglacial Asian monsoon record from Dongge Cave, China. *Earth and Planetary Science Letters*, 233,71-86, 2005.

EDWARDS, R.L.; CHEN, J.H.; WASSERBURH, G.J. 238U – 234U – 230Th-232 Th systematics and the precise mearurement of time over the past 500.000 years. *Earth Planetary Science Letters*, v. 81, p. 175-192, 1986.

FAIRCHILD I.J.; BORSATO A.; TOOTH A.F.; FRISIA S.; HAWKESWORTH C.J.; HUANG Y.; MCDERMOTT F.,; SPIRO, B. Controls on trace element (Sr-Mg) compositions of carbonate cave waters: implications for speleothem climatic records. *Chemical Geology*, 166:255-269, 2000.

FAIRCHILD, I.J.; BAKER, A.; BORSATO, A.; FRISIA, S.; HINTON, R.W.; MCDERMOTT, F.; TOOTH, A.F.; Annual to sub-annual resolution of multiple trace-element trends in speleothems. *Journal of the Geological Society*, London 158, 831–841, 2001.

FAIRCHILD, I.J.; SMITH, C.L.; BAKER, A.; FULLER, L.; SPÖTL, C.; MATTEY, D.; MCDERMOTT, F.; E.I.M.F. Modification and preservation of environmental signals in speleothems. *Earth-Science Reviews*, 75, 105-153, 2006.

FAIRCHILD, I.J.; TREBLE, P.C. Trace elements in speleothems as recorders of environmental change. *Quaternary Science Reviews*, v. 28, p. 449-468, 2008.

FLEITMANN, D.; BURNS, S.J.; NEFF, U.; MANGINI, A.; MATTER, A. Changing moisture sources over the last 330,000 years in Northern Oman from fluid-inclusion evidence in speleothems. *Quaternary Research*, 60, 223-232, 2003.

FLEITMANN, D. et al. Palaeoclimatic interpretation of high-resolution oxygen isotope profiles derived from annually laminated speleothems from Southern Oman. *Quaternary Science Reviews*, 23: 935-945, 2004.

FORD, D.C.; WILLIAMS, P. *Karst Hydrogeology and Geomorphology*. Edição Revisada. Chichester, England: John Wiley & Sons. 2007, 562 p.

GAN, M.A.; KOUSKY, V.E.; ROPELEWSKI, C.F. The South American monsoon circulation and its relationship to rainfall over West-Central Brazil, *J. Clim.* 17, 47–66, 2004.

GARCIA, S. R.; KAYANO M. T. Some evidence on the relationship between the South American monsoon and the Atlantic ITCZ. *Theor. Appl. Climatol*, 99:29–38, 2010.

GARREAUD, R.D.; VUILLE, M.; COMPAGNUCCI, R.; MARENGO, J. Present-day South American climate, *Paleogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol*., 281: 180–195, 2009. doi:10.1016/j.palaeo.2007.10.032

GOUVEIA, S.E.M.; PESSENDA, L.C.R.; ARAVENA, R.; BOULET, R.; SCHEEL-YBERT, R.; BENDASSOLI, J.A.; RIBEIRO, A.S.; FREITAS, H.A. Carbon isotopes in charcoal and soil in studies of paleovegetation and climate changes during the late Pleistocene and the Holocene in the southeast and centerwest regions of Brazil. *Global and Planetary Change*, 33(1-2), p. 95-106, 2002.

GRIFFITHS, M.L.; DRYSDALE, R.N.; GAGAN, M. K.; ZHAO, J.X.; AYLIFFE, L.K.; HELLSTROM, J.C.; HANTORO, W.S.; FRISIA, S.; FENG, Y.X.; CARTWRIGHT, I.; PIERRE, E. S.T.; FISCHER, M.J.; SUWARGADI, B.W. Increasing Australian-Indonesian monsoon rainfall linked to early Holocene sea-level rise. *Nature*, v. 2, p. 636-639, 2009.

GROSSMANN, I.; P. J. KLOTZBACH. A review of North Atlantic modes of natural variability and their driving mechanisms, *J. Geophys. Res*., 114, 2009. D24107, doi:10.1029/2009JD012728.

HAMMER, Ø.; HARPER, D. A. T.; RYAN, P. D. PAST: Paleontological Statistics software package for education and data analysis, *Paleontological Eletronics*, v. 4, p. 1-9, 2001.

HAUG, G.H.; HUGHEN, K.A.; SIGMAN, D.M.; PETERSON, L.C.; RÖHL, U. Southward migration of the intertropical convergence zone through the Holocene. *Science*, v. 293, p. 1304- 1308, 2001.

HAUG, G.H.; GUNTHER, D.; PETERSON, L.C.; SIGMAN, D.M.; HUGHEN, K.A.; AESCHLIMANN, B. Climate and the Collapse of Maya Civilization. *Science*, 299, 1731 – 1735, 2003.

HELLSTROM, J.C.; MCCULLOCH, M.T. Multi-proxy constraints on the climatic significance of trace element records from a New Zealand speleothem. *Earth and Planetary Letters* 179, 287–297, 2000.

HENDERSON, G.M. Caving In to New Chronologies. *Science*, 313, 620 – 622, 2006.

HENDY, C.H. The isotopic geochemistry of speleothems. 1. The calculation of the effects of different modes of formation on the isotopic composition of speleothems and their applicability as paleoclimatic indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 35, p. 801–824, 1971.

HUANG, Y.; FAIRCHILD, I.J. Partitioning of Sr^{2+} and Mg^{2+} into calcite under karst-analogue experimental conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 65, p. 47–62, 2001.

HURREL J. W.; KUSHINR Y.; OTTERSEN G.; VISBECK M. (Eds.) *The North Atlantic Oscillation-Climate Significance and Environmental Impact Geophysical*. Washington D. C: American Geophysical Unions, Monograph 134, 2003. 279 p.

HURREL J. W. Decadal Trends in the North Atlantic Oscillation: Regional Temperatures and Precipitation. *Science*, 269: 676 – 679, 1995.

JENKINS, G.; WATTS, D. *Spectral Analysis and Its Applications*, Nova Iorque: Holden-Day, 1968.

JONES, P. D.; M. E. MANN. Climate over past millennia, *Rev. Geophys*., 42, 2004.

JOHNSON, K.R.; HU, C.; BELSHAW, N.S.; HENDERSON, G.M. Seasonal trace-element and stable-isotope variations in a Chinese speleothem: The potential for high-resolution paleomonsoon reconstruction. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 244, p. 394-407, 2006.

KARMANN, I.; CRUZ JR., F. W.; VIANA JR., O.; BURNS, S. J. Climate influence on trace element geochemistry of waters from Santana–Pérolas cave system, Brazil. *Chemical Geology*, 244, 232-247, 2007.

KAUFMANN, G.; DREYBRODT, W. Stalagmite growth and palaeoclimate: an inverse approach. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 224, p. 529–545, 2004.

KAYANO, M. T.; ANDREOLI, R. V. Decadal variability of northern northeast Brazil rainfall and its relation to tropical sea surface temperature and global sea level pressure anomalies, *J. Geophys. Res.*, 109, 2004. C11011.

KAYANO, M. T.; ANDREOLI, R. V. Relation of South American Summer rainfall interannual variations with the Pacific Decadal Oscillation. *International Journal of Climatology*, 27:531-540, 2007.

KAYANO, M. T.; OLIVEIRA, C.P.; ANDREOLI, R. V. Interannual relations between South American rainfall and tropical sea surface temperature anomalies before and after 1976. *Int. J. Climatol.* 29: 1439–1448, 2009.

KERR, R. A North Atlantic climate pacemaker for the centuries. *Science*, 288, 1984–1985, 2000.

KNIGHT, J. R.; ALLAN, R. J.; FOLLAND, C. K.; VELLINGA, M.; MANN, M. E. A signature of persistent natural thermohaline circulation cycles in observed climate. *Geophys. Res. Lett.* v. 32, L20708, 2005.

KNIGHT, J. R.; FOLLAND, C. K.; SCAIFE A. A. Climate impacts of the Atlantic Multidecadal Oscillation. *Geophysical Research Letters*, v. 33, 2006. L17706.

LABAT, D.; ABABOU, R.; MANGIN, A. Rainfall-runoff relation for karst springs. Part II: continuous wavelet and discrete orthogonal multi-resolution analyses. *Journal of Hydrology*, 238: 149-178, 2000.

LACHNIET, M. Climatic and environmental controls on speleothem oxygen-isotope values. *Quaternaty Science Reviews*, v. 28, p. 412-432, 2009.

LEDRU, M.P. Late Quaternary environmental and climatic changes in Central Brazil. *Quaternary Research*, 39: 90-98, 1993.

MANGIN, A. Pour une meilleure connaissance des syste`mes hydrologiques a` partir des analyses corre´latoires et spectrales. *J. Hydrol*. 67, 25–43, 1984.

MANN, M.E. ; ZHANG, Z.; RUTHERFORD, S.; BRADLEY, R.S.; HUGHES, M.K.; SHINDELL, D.; AMMANN, C.M.; FALUVEGI, G.; NI, F. Global signatures and dynamical origins of the little ice age and medieval climate anomaly. *Science*, **326**(5957): 1256–1260, 2009.

MANTUA, N. J.; HARE, S. R.; ZHANG Y.; WALLACE, J. M.; FRANCIS, R. C. A Pacific Interdecadal Climate Oscillation with Impacts on Salmon Production. *Bulletin of the American Meteorological Society* 78: 1069 – 1079, 1997.

MCDERMOTT, F. Palaeo-climate reconstruction from stable isotope variations in speleothems: a review. *Quaternary Science Reviews* 23, 901–918, 2004.

McGILLEN, M.R.; FAIRCHILD, I.J. An experimental study of incongruent dissolution of $CaCO_3$ under analogue glacial conditions. *Journal of Glaciology*, v. 51, p. 383-390, 2005.

MICKLER, P.; BANNER, J.L.; STERN, L.; ASMEROM, Y.; EDWARDS, R.L.; ITO, E. Stable isotope variations in modern tropical speleothems: Evaluating equilibrium vs. kinetic isotope effects. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 68, p. 4381–4393, 2004.

MOY, C.M.; SELTZER, G.O.; RODBELL, D.T.; ANDERSON, D.M. Oscillation activity at millennial timescales during the Holocene epoch. *Nature*, 420, 162 – 165, 2002.

NEWMAN, M.; COMPO, G. P.; ALEXANDER, M. A. Enso-Forced Variability Of The Pacific Decadal Oscillation. *Journal of Climate* 16: 3853 – 3857, 2003.

NOBRE, P.; SHUKLA, J. Variations of sea surface temperature, wind stress and rainfall over the tropical Atlantic and South America. *Journal of Climate*, v. 9, p. 2464-2479, 1996.

OSTER, J.L.; MONTAÑES, I.P.; GUILDERSON, T.P.; SHARP, W.D.; BANNER, J.L. Modeling speleothem d13C variability in a central Sierra Nevada cave using 14C and 87Sr/86Sr. *Geochemica et Cosmochemica Acta*, v. 74, p. 5228-5242, 2010.

PESSENDA, L.C.R.; ARAVENA, R.M.; MELFI, A.J. The use of carbon isotopes (C-13, C-14) in soil to evaluate vegetation changes during the Holocene in central Brazil. *Radiocarbon*, v. 38, p. 191–201, 1996.

PESSENDA, L.C.R.; GOMES, B.M.; ARAVENA, R.; RIBEIRO, A.S.; BOULET, R., GOUVEIA, S.E.M. The carbon isotope record in soils along a forest-cerrado ecosystem transect: implications for vegetation changes in the Rondonia state, southwestern Brazilian Amazon region. *The Holocene*, 8(5): 631-635, 1998.

PETERSON, L.C.; HAUG, G.H.; HUGHEN, K.A.; ROHL, U. Rapid Changes in the Hydrologic Cycle of the Tropical Atlantic During the Last Glacial. *Science*, 290, 1947 – 1951, 2000.

RAILSBACK, L. B.; BROOK, G.A.; CHEN, J.; KALIN, R.; FLEISHER, C.J. Environmental controls on the petrology of a Late Holocene speleothem from Botswana with annual layers of 121 aragonite and calcite:*Journal of Sedimentary Research*, v. A64, p. 147-155, 1994.

RAO, V. B.; CAVALCANTI, I. F. A.; HADA, K. Annual variation of rainfall over Brazil and water vapor characteristics over South America. *J. Geophys. Res.*, 101, 26,539 – 26,551, 1996.

RICHARD, D.A.; DORALE, J.A. Uranium-series chronology and environmental applications of speleothem. In: BOURDON, B. et al. (Eds.), Uranium-series Geochemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 52, p. 407-460, 2003.

ROBERTS, M.S.; SMART, P.L; BAKER, A. Annual trace element variations in a Holocene speleothem. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 154, p. 237–246, 1998.

ROBERTSON, A.W.; MECHOS, C.R. Interannual and Decadal Cycles in River Flows of Southeastern South America. *Journal of Climate*, v. 11, 2570 2581, 1998.

RODBELL, D.T.; SELTZER, G.O.; ANDERSON, D.M.; ABBOTT, M.B.; ENÞELD, D.B.; NEWMAN, J.H. An 15,000-Year Record of El-Niño Driven Alluviation in Southwestern Ecuador. *Science*, 283, 516 – 520, 1999.

SEAGER, R. , N. NAIK, W. BAETHGEN, A. ROBERTSON, Y. KUSHNIR, J. NAKAMURA AND S. JURBURG. Tropical oceanic causes of interannual to multidecadal precipitation variability across southeast South America over the past century. *Journal of Climate*, 23, 5517-5539, 2010.

SCHULZ, M.; MUDELSEE, M. REDFIT: estimating red-noise spectra directly from unevenly spaced paleoclimatic time series. *Computers & Geosciences*, v. 28, p. 421- 426, 2002.

SELTZER, G.; RODBELL, D.; BURNS, S.J. Isotopic evidence for Late Glacial and Holocene hydrologic change in tropical South America. *Geology*, 28, 35-38, 2000.

SHEN, C-C., EDWARDS, R.L., CHENG, H., DORALE, J.A., THOMAS, R.B., MORAN, S. B., WEINSTEIN, S.E., EDMONDS H.N. Uranium and thorium isotopic and concentration measurements by magnetic sector inductively coupled plasma mass spectrometry: *Chemical Geology*, v. 185, p. 165-178, 2002.

SINCLAIR, D.J. Two mathematical models of Mg and Sr partitioning into solution during incongruent calcite dissolution, *Chem. Geol*, 2010.

SPÖTL, C.; FAIRCHILD, I.J.; TOOTH, A.F. Cave air control on dripwater geochemistry, Obir Caves (Austria): Implications for speleothem deposition in dynamically ventilated caves. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 69, p. 2451–2468, 2005

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.; AULER, A. S. Abrupt variations in South American monsoon rainfall during the Holocene based on a speleothem record from Central-Eastern Brazil. *Geology*, 39, 1075–1078, 2011.

TAYLOR, B. L. A speleothems-based high resolution reconstruction of climate in Southeastern Brazil over the past 4100 years. Dissertação de Mestrado, 97 f. University of Massachusetts, 2010.

TAN, M. et al. Cyclic rapid warming on centennial-scale revealed by a 2650-year stalagmite record of warm season temperature. *Geophysical Research Letters*, 30, 2003.

THOMPSON, D.J.. Time series analysis of Holocene climate data. *Philosophical Transactions of the Royal Society of Londons*, série A 330, v. 330, p. 601–616, 1990.

TORRENCE, C. E.; COMPO, G. P. A Pratical Guide to Wavelet Analysis. *Bull. of the American Meteorological Society*. Vol. 79, No 1:p. 61-78, 1998.

TREBLE, P.; SHELLEY, J.M.G.; CHAPPELL, J. High resolution subannual records of trace elements in a modern (1911–1992) speleothem from southwest Australia. Earth and Planetary Science Letters 16, 141–153, 2003.

TRENBERTH, K.E., et al. Observations: Surface and Atmospheric Climate Change. In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis*. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2007.

TROUET, V.; ESPER, J.; GRAHAM, N.E.; BAKER, A.; SCOURSE, J.D.; FRANK, D.C.; Persistent Positive North Atlantic Oscillation Mode Dominated the Medieval Climate Anomaly. *Science*, 324, 78 – 80, 2009.

VERA, C.S.; VIGLIAROLO, P.K.; BERBERY, E.H. Cold season synopticscale waves over subtropical South America. *Mon.Weather Rev*. 130, 684–699, 2002.

VERA, C. et al. Toward a unified view of the American Monsoon Systems. *American Meteorological Society - Journal Of Climate - Special Section*, 19, 4977 – 5000, 2006.

VUILLE, M.; BRADLEY, R.S.; WERNER, M.; HEALY, R.; KEIMIG, F. Modeling δ18O in precipitation over the tropical Americas: 1. Interannual variability and climatic controls. *Journal of Geophysical Research*, 108, 2003. D6 4174, doi:10.1029/2001JD002038.

VUILLE, M.; WERNER, M. Stable isotopes in precipitation recording South American summer monsoon and ENSO variability: observations and model results. *Climate Dynamics*, 25, 401–413, 2005. DOI 10.1007/s00382-005-0049-9

VUILLE, M.S.; BURNS, J.; TAYLOR, B.L., CRUZ, F.W.; BIRD, B.W., ABBOTT. M.B., KANNER,L.C.; CHENG, H. A review of the South American Monsoon history as recorded in stable isotopic proxies over the past two millennia. *Climate of the Past* (no prelo).

WALTER, K.; GRAF, H.F. On the changing nature of the regional connection between the North Atlantic Oscillation and sea surface temperature. *J. Geophys. Res*., **107**, 4338, 2002. doi:10.1029/2001JD000850.

WANG, Y. J.; CHENG, H.; EDWARDS, R. L.; AN, Z. S.; WU, J. Y.; SHEN, C.C.; DORALE, J. A. A high-resolution absolute-dated late Pleistocene monsoon record from Hulu Cave, China. *Science*, v. 294, p. 2345-2348, 2001.

WANG, X.; AULER, A.S.; EDWARDS, R.L.; CHENG, H.; CRISTALLI, P.S.; SMART, P.; RICHARDS, D.A.; SHEN, C. Wet periods in northeastern Brazil over the past 210 kyr linked to distant climate anomalies. *Nature*, v. 432, p. 740-743, 2004.

WANG, Y.; CHENG, H.; EDWARDS, R.L.; HE, Y.; KONG, X.; AN, Z.; WU, J.; KELLY, M.J.; DYKOSKI, C.A.; LI, X. The Holocene Asian Monsoon: Links to Solar Changes and North Atlantic Climate. *Science*, 308, 854 – 857, 2005.

WANG, X.; AULER, A.S.; EDWARDS, R. L.; HAI, C.; ITO, E.; MANIKO, S. Interhemispheric anti-phasing of rainfall during the last glacial period. *Quaternary Science Reviews, 25*, 3391-3403, 2006.

WANG, X.; AULER, A. S.; EDWARDS, R. L.; CHENG, H.; ITO, E.; WANG, Y. J.; KONG, X.G.; SOLHEID, M. Millennial-scale precipitation changes in southern Brazil over the past 90,000 years, *Geophysical Research Letters*, 34, 2007. L23701, doi:10.1029/2007GL031149

WANG, Y.J. et al. Millennial- and orbital-scale changes in the East Asian monsoon over the past 224,000 years. Nature, 451: 1090-1093, 2008.

WILLIAMS, P.W.; KING, D.N.T., ZHAO, J.-X.; COLLERSON, K.D. Late Pleistocene to Holocene composite speleothem 18O and 13C chronologies from South Island, New Zealand—did a global Younger Dryas really exist? *Earth and Planetary Science Letters*, v. 230, p. 301–317, 2005.

YUAN, D.X.; CHENG, H.; EDWARDS, R.L.; DYKOSKI, C.A.; KELLY, M.J.; ZHANG, M.; QIN, J.; LIN, Y.; WANG, Y.; WU, J.; DORALE, J.A.; AN, Z.; CAI, Y. Timing, duration, and transitions of the last interglacial Asian monsoon. *Science*, 304:575–578, 2004.

ZHANG, P.; CHENG, H.; EDWARDS, R.L.; CHEN, F.; WANG, Y.; YANG, X.; LIU, J.; TAN, M.; WANG, X.; LIU, J.; AN, C.; DAI, Z.; ZHOU, J.; ZHANG, D.; JIA, J.; JIN, L.; JOHNSON, K.R. A Test of Climate, Sun, and Culture Relationships from an 1810-Year Chinese Cave Record. *Science*, 322, 940 – 942, 2008.

ANEXOS – Datações U/Th

Sample Number	^{238}U (ppb)		^{232}Th (ppt)		^{230}Th / ^{232}Th (atomic x10^{-6})		$\delta^{234}U$* (measured)		^{230}Th / ^{238}U (activity)		^{230}Th Age (yr) (uncorrected)		^{230}Th Age (yr) (corrected)		$\delta^{234}U_{Initial}$** (corrected)	
ALHO 6-4	3206.1	± 12.8	10287	± 40	0.00199	± 0.000	644.6	± 3.1	10	± 1	132	± 10	**75**	**± 30**	644.7	± 3.1
ALHO 6-7	1187,1	± 5,8	5237	± 18	0,00455	± 0,00	646,8	± 4,3	17	± 1	301	± 11	**223**	**± 41**	647,2	± 4,3
ALHO 6 12	5336,5	±15,1	10317	±208	25	±1	676,1	±2,5	0,0029	±0,0000	192	±1	**158**	**±24**	676	±3
ALHO 6-22	3196,8	±9,5	8900	±180	30	±1	664,6	±3,3	0,0051	±0,0000	332	±2	**284**	**±34**	665	±3
ALHO 6 46	3848,2	±10,1	2125	±43	172	±4	669,8	±2,6	0,0058	±0,0000	378	±2	**368**	**±7**	670	±3
ALHO 6-78	3856,4	±7,9	3544	±71	165	±3	667,2	±2,2	0,0092	±0,0000	602	±2	**586**	**±12**	668	±2
ALHO 6 91	6413,1	±18,5	8156	±164	134	±3	692,4	±2,6	0,0103	±0,0000	667	±3	**645**	**±16**	694	±3
ALHO 6-109	24042,3	± 115,6	66334	± 209	0,01164	± 0,00	693,7	± 4,3	70	± 1	751	± 14	**704**	**± 27**	695,1	± 4,3
ALHO 6 139	4388,3	±12,1	17805	±359	62	±1	655,3	±2,8	0,0153	±0,0001	1012	±5	**941**	**±51**	657	±3
ALHO6-159	3683	±11	21570	±436	52	±1	661	±3.3	0.0186	±0.0001	1227	±6	**1,124**	**±073**	663	±3
ALHO6-171	3631	±12	10044	±203	112	±2	691	±3.6	0.0187	±0.0001	1215	±6	**1,167**	**±034**	694	±4
ALHO6-196	3585	±13	10282	±208	115	±2.36	644	±3.5	0.0200	±0.0001	1331	±7	**1,280**	**±037**	647	±3
ALHO6-223	4136	±17	20448	±417	74	±1.55	630	±3.8	0.0223	±0.0001	1502	±10	**1,414**	**±063**	633	±4
ALHO 6-234	3257.6	± 14.7	3970	± 14	0.01868	± 0.00	710.0	± 3.4	253	± 3	1,196	± 13	**1,175**	**± 16**	712.3	± 3.4
ALHO 7B 10	95,7	±0,1	1220	±24	26	±1	206,2	±1,6	0,0198	±0,0005	1805	±47	**1497**	**±223**	207	±2
ALHO 7B 380	78,5	±0,1	3572	±72	20	±0	204,9	±1,5	0,0541	±0,0006	5004	±60	**3901**	**±783**	207	±2
JAR1-4	968,3	±1,3	681	±14	40	±2	114,4	±1,5	0,0017	±0,0001	166	±7	**148**	**±15**	114	±1
JAR1-17	1066	±2	209	±4	211	±6	111	±2	0.0025	±0.0001	247	±5	**242**	**±007**	111	±2
JAR 1-33	1467,0	±4,9	390	±8	238	±5	117,8	±2,4	0,0038	±0,0000	374	±4	**367**	**±6**	118	±2
JAR1-46	850	±2	221	±5	305	±8	118	±2	0.0048	±0.0001	471	±7	**465**	**±009**	118	±2
JAR 1-58	792,8	±2,1	253	±5	298	±8	129,0	±2,4	0,0058	±0,0001	558	±11	**550**	**±12**	129	±2
JAR1-71	800	±8	161	±3	538	±13	123	±12	0.0066	±0.0001	639	±12	**634**	**±013**	123	±12
JAR 1-86	964,9	±2,3	450	±9	274	±6	125,0	±2,1	0,0078	±0,0001	754	±7	**742**	**±11**	125	±2
JAR 1-98	780	±1	878	±18	131	±3	125	±2	0.0089	±0.0001	869	±11	**840**	**±023**	125	±2
JAR 1-113	903	±2	540	±14	231	±8	125	±2	0.0084	±0.0002	816	±18	**801**	**±021**	125	±2

Sample Number	^{238}U (ppb)		^{232}Th (ppt)		^{230}Th / ^{232}Th (atomic x10^{-6})		$\delta^{234}U$* (measured)		^{230}Th / ^{238}U (activity)		^{230}Th Age (yr) (uncorrected)		^{230}Th Age (yr) (corrected)		$\delta^{234}U_{Initial}$** (corrected)	
JAR1-120	559,5	±0,7	1120	±22	91	±2	132,6	±1,5	0,0111	±0,0001	1071	±13	**1019**	**±39**	133	±2
JAR1-161	761	±1	232	±5	637	±14	137	±2	0.0118	±0.0001	1133	±10	**1,125**	**±012**	137	±2
JAR 1-177	580,1	±1,3	419	±8	303	±7	135,5	±2,2	0,0133	±0,0001	1283	±10	**1264**	**±17**	136	±2
JAR1-198	882	±2	496	±10	409	±9	129	±2	0.0139	±0.0001	1353	±10	**1,339**	**±014**	130	±2
JAR1-221	966	±2	991	±20	243	±5	128	±2	0.0151	±0.0001	1470	±8	**1,444**	**±021**	128	±2
JAR1-227	685	±1	732	±15	245	±5	131	±2	0.0159	±0.0001	1543	±11	**1,516**	**±023**	131	±2
JAR 2-6	409	± 2	1348	± 7	46,6	± 2,2	86,9	± 6,5	0,00933	± 0,00045	939,3	± 45,4	**851,0**	**± 63,2**	87,1	± 6,5
JAR 2 40	2203,2	±5,4	300	±6	2253	±46	90,2	±2,2	0,0186	±0,0001	1880	±8	**1876**	**±8**	91	±2
JAR 2 96	4181,8	±9,4	271	±6	5358	±110	87,4	±1,6	0,0210	±0,0001	2129	±8	**2127**	**±8**	88	±2
JAR 2 138	784,1	±4,1	462	±10	1156	±24	172,2	±8,0	0,0413	±0,0003	3908	±39	**3894**	**±41**	174	±8
JAR 2 273	4594,2	±13,3	380	±8	9618	±197	89,7	±2,0	0,0483	±0,0002	4939	±21	**4937**	**±21**	91	±2
JAR 2-405	4376	± 26	663	± 7	5569,0	± 62,6	88,7	± 5,1	0,05122	± 0,00041	5.246,8	± 49,9	**5.242,8**	**± 49,9**	90,1	± 5,2
JAR 3-1	75.3	±0.1	317	±6	199.1	±1.9	0.0060	±0.0002	24	±1	550	±22	**228**	**±38**	199	±2
JAR3-2	699.7	±1.7	1411	±28	310.3	±2.5	0.0118	±0.0001	96	±2	984	±7	**939**	**±32**	311	±3
JAR 3-3	197.8	±0.3	2377	±48	199.1	±1.9	0.0663	±0.0004	91	±2	6193	±36	**1287**	**±47**	202	±2
JAR4-3	2122,0	± 7,7	329	± 4	0,00027	± 0,00	425,7	± 3,9	28	± 5	20	± 4	**17**	**± 4**	425,8	± 3,9
JAR 4 6	1538,1	±2,7	329	±7	78	±6	454,4	±2,0	0,0010	±0,0001	76	±5	**72**	**±6**	454	±2
JAR 4-10	2531,5	±7,1	288	±6	240	±8	461,0	±2,9	0,0017	±0,0000	124	±3	**121**	**±3**	461	±3
JAR 4 13	1891,6	±3,6	351	±7	139	±4	463,6	±11,3	0,0016	±0,0000	117	±3	**113**	**±4**	464	±11
JAR 4-20	2708,2	±8,7	730	±15	121	±3	433,5	±3,2	0,0020	±0,0000	150	±3	**145**	**±5**	434	±3
JAR 4 23	1593,3	±3,0	578	±12	114	±4	513,8	±2,1	0,0025	±0,0001	181	±4	**174**	**±7**	514	±2
JAR 4-26	1517,1	±4,0	159	±3	420	±12	503,5	±3,4	0,0027	±0,0000	194	±3	**192**	**±4**	504	±3
JAR 4 31	1454,5	±2,6	219	±5	308	±9	501,2	±2,0	0,0028	±0,0001	204	±4	**201**	**±5**	502	±2
JAR 4-35	1571,0	±4,0	361	±7	222	±6	476,7	±3,5	0,0031	±0,0001	228	±4	**224**	**±5**	477	±3
JAR 4 40	1488,7	±2,9	165	±4	481	±14	467,5	±2,1	0,0032	±0,0001	240	±5	**238**	**±5**	468	±2
JAR 4 46	1951,3	±4,1	157	±3	703	±17	427,6	±2,1	0,0034	±0,0000	262	±3	**260**	**±4**	428	±2

Sample Number	^{238}U (ppb)		^{232}Th (ppt)		^{230}Th / ^{232}Th (atomic x10^{-6})		$\delta^{234}U$* (measured)		^{230}Th / ^{238}U (activity)		^{230}Th Age (yr) (uncorrected)		^{230}Th Age (yr) (corrected)		$\delta^{234}U_{Initial}$** (corrected)	
JAR 4-52	1770,7	±3,5	645	±13	188	±4	496,2	±2,5	0,0041	±0,0001	303	±4	**295**	**±6**	497	±2
JAR 4 57	1762,9	±3,4	328	±7	394	±9	448,9	±1,9	0,0044	±0,0000	335	±4	**331**	**±4**	449	±2
JAR 4 60	1793,2	±3,3	96	±2	1532	±38	516,8	±2,0	0,0050	±0,0000	359	±3	**358**	**±3**	517	±2
JAR4-64	1621,7	± 4,7	444	± 4	0,00548	± 0,00	509,0	± 3,5	330	± 7	396	± 8	**391**	**± 8**	509,5	± 3,5
JAR 4 74	1654,1	±3,0	628	±13	278	±6	448,7	±1,8	0,0064	±0,0000	484	±3	**476**	**±6**	449	±2
JAR 4 83	2024,0	±4,6	101	±2	2380	±53	489,9	±2,2	0,0072	±0,0000	530	±3	**529**	**±3**	491	±2
JAR 4-93	1377,0	±2,4	195	±4	966	±21	492,3	±2,3	0,0083	±0,0001	607	±4	**604**	**±5**	493	±2
JAR 4 101	1466,5	±2,7	1435	±29	166	±3	512,0	±2,1	0,0099	±0,0001	713	±4	**694**	**±14**	513	±2
JAR 4 111	1583,4	±3,8	247	±25	215	±4	467,4	±2,3	0,0102	±0,0001	764	±4	**748**	**±12**	468	±2
JAR4-120	1420,6	± 2,9	1105	± 5	0,01089	± 0,00	450,8	± 2,6	231	± 3	821	± 11	**805**	**± 14**	451,8	± 2,6
JAR 4-133	1334,5	±22,2	1624	±33	189	±4	417,5	±13,2	0,0140	±0,0002	1080	±21	**1055**	**±27**	419	±13
JAR 5-7	1224	± 5	820	± 6	3869,6	± 31,4	91,8	± 4,9	0,15747	± 0,00087	16.933,0	± 131,0	**16.915,2**	**± 131,1**	96,2	± 5,1
JAR 5-190	2146	± 8	717	± 6	9040,7	± 80,3	78,5	± 3,7	0,18336	± 0,00089	20.255,3	± 132,5	**20.246,4**	**± 132,5**	83,1	± 3,9
JAR 6 A-24	1088,4	± 4,4	585	± 7	6638	± 84	828,0	± 7,9	0,21668	± 0,00116	13.621	± 99	**13.612**	**± 99**	860,4	± 8,2
JAR 6B 92	3145,9	±6,6	703	±14	16837	±341	771,4	±2,4	0,2282	±0,0006	14895	±50	**14891**	**±50**	805	±3
JAR 6B 370	2319,7	±4,1	752	±15	16881	±341	784,7	±2,2	0,3320	±0,0008	22109	±65	**22104**	**±65**	835	±2
JAR 6 C-180	913,1	± 4,5	962	± 6	7236	± 53	793,5	± 9,3	0,46289	± 0,00272	31.803	± 287	**31.786**	**± 287**	868,0	± 10,2
JAR 7 A-5	1013,4	± 4,7	184	± 5	5300	± 134	167,1	± 5,4	0,05854	± 0,00038	5.600	± 46	**5.595**	**± 46**	169,7	± 5,5
JAR 7B 4	2195,1	±4,7	732	±15	4600	±93	224,2	±2,2	0,0931	±0,0003	8604	±31	**8596**	**±32**	230	±2
JAR 7B 470	1057,3	±2,1	485	±10	4774	±97	322,9	±2,1	0,1327	±0,0004	11481	±41	**11471**	**±41**	334	±2
JAR 7D-167	2494,2	±4,5	555	±11	14085	±285	259,1	±1,8	0,1900	±0,0005	17742	±55	**17737**	**±55**	272	±2
JAR 8 1	1406,6	±3,0	231	±5	11850	±248	282,2	±2,2	0,1180	±0,0004	10492	±41	**10488**	**±41**	291	±2
JAR 8 3	1331,0	±1,9	199	±4	15100	±315	318,1	±1,5	0,1372	±0,0003	11932	±31	**11929**	**±32**	329	±2
JAR 9 10	1171,1	±1,8	846	±17	2494	±50	302,2	±1,8	0,1093	±0,0002	9531	±26	**9514**	**±28**	310	±2
JAR 9 97	828,0	±1,0	553	±11	3219	±65	364,3	±1,7	0,1303	±0,0003	10904	±26	**10890**	**±28**	376	±2
JAR 10 A-7	1634,9	± 9,4	648	± 6	4483	± 43	310,9	± 7,0	0,10788	± 0,00072	9.325	± 83	**9.316**	**± 83**	319,2	± 7,2

Sample Number	^{238}U (ppb)		^{232}Th (ppt)		^{230}Th / ^{232}Th (atomic x10^{-6})		$\delta^{234}U$* (measured)		^{230}Th / ^{238}U (activity)		^{230}Th Age (yr) (uncorrected)		^{230}Th Age (yr) (corrected)		$\delta^{234}U_{Initial}$** (corrected)	
JAR 10A 358	1120,1	±1,9	1435	±29	1979	±40	349,4	±1,9	0,1538	±0,0004	13127	±38	**13100**	**±43**	363	±2
JAR 10B 175	1645,3	±2,9	7271	±146	829	±17	292,2	±2,0	0,2223	±0,0006	20441	±67	**20343**	**±96**	310	±2
JAR 10C 155	1621,5	±3,6	616	±12	6250	±128	377,7	±2,2	0,1440	±0,0006	11984	±54	**11976**	**±54**	391	±2
JAR 10C 315	1684,7	±2,8	244	±5	18274	±374	280,0	±1,8	0,1603	±0,0004	14526	±42	**14522**	**±42**	292	±2
JAR 10 C-5	1641,4	± 6,9	776	± 6	7158	± 62	292,2	± 5,3	0,20556	± 0,00126	18.755	± 151	**18.745**	**± 151**	308,1	± 5,6
JAR 11-3	4187,6	± 27,8	1624	± 8	3744	± 25	228,5	± 5,9	0,08813	± 0,00072	8.092	± 80	**8.083**	**± 80**	233,8	± 6,0
FTC11-1	134,1	±0,2	603	±12	2161	±43	131,8	±1,6	0,5890	±0,0011	78707	±269	**78594**	**±280**	165	±2
FTC11-2	150.4	± 0.2	50	± 3	0.60512	± 0.00	122.2	± 2.6	29931	± 1953	82,916	± 588	**82,908**	**± 588**	154.5	± 3.3
FTC11-3	132,9	±0,2	84	±2	15936	±336	124,4	±2,0	0,6081	±0,0012	83326	±341	**83310**	**±341**	157	±2
FTC 20 3	43,1	±0,1	541	±11	183	±4	148,9	±1,6	0,1390	±0,0015	14025	±166	**13708**	**±279**	155	±2
FTC 20 123	52,3	±0,1	179	±4	626	±14	141,6	±1,4	0,1297	±0,0013	13115	±138	**13029**	**±151**	147	±1
FTC 22 30	52,0	±0,1	358	±7	301	±7	150,7	±1,5	0,1255	±0,0013	12563	±138	**12390**	**±185**	156	±2
FTC23-1	106,2	± 0,2	662	± 3	0,00359	± 0,00	173,1	± 2,9	9	± 2	334	± 57	**179**	**± 96**	173,2	± 2,9
FTC23-2	75,5	± 0,1	3719	± 10	0,03654	± 0,00	170,4	± 4,4	12	± 1	3.453	± 188	**2.222**	**± 646**	171,5	± 4,4
JAB1-1	5518.1	±20.9	4261	±87	251	±5	4661.8	±9.9	0.0118	±0.0001	227	±1	**223**	**±3**	4665	±10
JAB1-4	5307	±22	574	±12	2243	±47	4887	±10.3	0.0147	±0.0001	273	±2	**272**	**±2**	4891	±10
JAB1-5	5353	±114	611	±13	2213	±46	4523.6	±50.9	0.0153	±0.0003	303	±7	**302**	**±7**	4527	±51
JAB1-8	4590.0	±14.4	507	±10	2472	±51	4657.9	±8.3	0.0166	±0.0001	320	±2	**319**	**±2**	4662	±8
JAB1-6	5056	±18	357	±7	3903	±179	4375.4	±8.3	0.0167	±0.0007	340	±14	**339**	**±014**	4380	±8
JAB 2-1	7125,2	±17,1	1690	±34	706	±14	2386,4	±4,2	0,0102	±0,0000	328	±1	**326**	**±2**	2389	±4
JAB 2-2	12942,2	±41,7	622	±13	7720	±158	2584,1	±4,9	0,0225	±0,0001	686	±3	**686**	**±3**	2589	±5
JAB 3-1	4414,1	±15,1	252	±66	32	±1	2315,2	±6,9	0,0014	±0,0000	47	±0	**40**	**±5**	2315	±7
JAB3-2	9059	±43	880	±18	1103	±24	2323.5	±7.3	0.0065	±0.0000	214	±2	**213**	**±2**	2325	±7
JAB3-3	5133	±18	579	±12	1055	±22	2328.8	±6.1	0.0072	±0.0000	236	±1	**235**	**±2**	2330	±6
JAB 3-4	5034,6	±11,6	619	±13	1339	±27	2473,0	±4,6	0,0100	±0,0000	314	±1	**313**	**±1**	2475	±5
JAB 5A-1	4645,6	±8,1	2475	±50	56	±1	516,6	±2,1	0,0018	±0,0000	130	±2	**120**	**±7**	517	±2

Sample Number	^{238}U (ppb)		^{232}Th (ppt)		^{230}Th / ^{232}Th (atomic x10^{-6})		$\delta^{234}U$* (measured)		^{230}Th / ^{238}U (activity)		^{230}Th Age (yr) (uncorrected)		^{230}Th Age (yr) (corrected)		$\delta^{234}U_{Initial}$** (corrected)	
JAB5A-2	927.6	±3.5	79	±2	410	±9	390.9	±3.3	0.0021	±0.0000	165	±1	**163**	**±002**	391	±3
JAB5B-1	236.7	±0.2	1068	±21	25	±1	588.7	±2.8	0.0069	±0.0004	474	±25	**392**	**±063**	589	±3
JAB 5B-2	147,7	±0,2	253	±5	84	±5	529,1	±2,2	0,0087	±0,0005	621	±36	**589**	**±42**	530	±2
CUR 1-17	2178,8	±6,3	2967	±60	98	±2	2043,1	±5,6	0,0081	±0,0000	291	±2	**278**	**±9**	2045	±6
CUR 1 47	2703,3	±6,2	659	±13	976	±20	1964,5	±3,8	0,0144	±0,0001	532	±2	**530**	**±3**	1967	±4
CUR 1 83	2067,2	±3,8	592	±12	1399	±28	2115,5	±3,3	0,0243	±0,0001	854	±3	**851**	**±3**	2121	±3
CUR 1 97	1828,3	±4,1	519	±10	1686	±34	2099,6	±4,2	0,0290	±0,0001	1025	±4	**1022**	**±4**	2106	±4
CUR 1-150	1937,0	±4,9	1078	±22	1168	±24	1899,5	±4,8	0,0394	±0,0001	1491	±6	**1485**	**±7**	1907	±5
CUR 2-3	1753,2	±2,9	3042	±61	39	±1	2287,9	±3,6	0,0042	±0,0000	138	±1	**122**	**±11**	2289	±4
CUR 2-116	2250,3	±4,1	811	±16	1607	±33	2068,9	±3,4	0,0352	±0,0001	1255	±4	**1251**	**±4**	2076	±3
CUR 3-4	2690,2	±11,3	1417	±29	63	±1	1760,6	±6,1	0,0020	±0,0000	80	±1	**74**	**±4**	1761	±6
CUR 3-126	2662,8	±5,2	1387	±28	576	±12	1584,8	±2,9	0,0182	±0,0001	770	±2	**764**	**±5**	1588	±3
CUR 4A-3	3550,0	±11,9	2591	±53	31	±1	1889,5	±5,7	0,0014	±0,0000	52	±1	**45**	**±5**	1890	±6
CUR 4A 13	2893,0	±7,4	1241	±25	77	±2	1824,2	±3,8	0,0020	±0,0000	78	±1	**73**	**±3**	1825	±4
CUR 4A 32	2654,2	±6,3	638	±13	220	±5	1849,9	±3,6	0,0032	±0,0000	123	±1	**120**	**±2**	1851	±4
CUR 4A 48	3171,3	±8,7	1792	±36	135	±3	1643,1	±3,9	0,0046	±0,0000	191	±1	**185**	**±5**	1644	±4
CUR 4A 73	4452,4	±13,5	1680	±34	281	±6	1675,2	±4,0	0,0064	±0,0000	263	±1	**259**	**±3**	1676	±4
CUR 4A 105	1233,7	±2,2	376	±8	594	±13	1767,0	±3,5	0,0110	±0,0001	433	±3	**430**	**±4**	1769	±3
CUR4A105REP	1502,8	±2,7	349	±7	774	±17	1767,0	±3,3	0,0109	±0,0001	430	±3	**428**	**±4**	769	±3
CUR 4B-142	3149,1	±9,7	18311	±370	96	±2	1869,3	±4,9	0,0340	±0,0002	1298	±6	**1239**	**±42**	1876	±5
DCA1-1	329,4	±0,5	266	±5	65	±4	199,1	±1,9	0,0032	±0,0002	291	±17	**271**	**±22**	199	±2
DCA1-2	112,5	±0,1	726	±15	58	±2	339,7	±2,1	0,0227	±0,0007	1864	±55	**1724**	**±113**	341	±2
DCA1-3	150,9	±0,2	411	±8	153	±5	336,4	±2,3	0,0252	±0,0006	2074	±46	**2015**	**±62**	338	±2
DCA3-1	149.9	± 0.4	14987	± 49	0.02892	± 0.00	152.8	± 4.5	5	± 1	2,767	± 298	214	± 1324	152.9	± 4.5
DCA3-2	482.3	± 1.0	11231	± 43	0.10042	± 0.00	446.9	± 3.1	71	± 1	7,809	± 168	7,343	± 287	456.3	± 3.2
DCA3-3	182.4	± 0.4	33659	± 144	0.19441	± 0.00	425.8	± 4.5	17	± 1	15,858	± 644	12,072	± 2028	440.5	± 5.3

Sample Number	^{238}U (ppb)		^{232}Th (ppt)		^{230}Th / ^{232}Th (atomic x10^{-6})		$\delta^{234}U$* (measured)		^{230}Th / ^{238}U (activity)		^{230}Th Age (yr) (uncorrected)		^{230}Th Age (yr) (corrected)		$\delta^{234}U_{Initial}$** (corrected)	
DBE1-1	63,3	±0,1	825	±17	56	±1	756,4	±2,5	0,0439	±0,0005	2756	±31	**2541**	**±155**	762	±3
DBE1-2	19.8	± 0.0	133	± 2	0.07552	± 0.00	824.0	± 7.7	185	± 6	4,593	± 148	**4,487**	**± 157**	834.5	± 7.8
DBE1-3	50.7	± 0.2	988	± 3	0.08237	± 0.00	711.5	± 12.0	70	± 1	5,357	± 117	**5,027**	**± 202**	721.7	± 12.2
DBE1-4	59,8	±0,1	816	±16	121	±3	864,7	±3,8	0,1001	±0,0007	5995	±43	**5784**	**±155**	879	±4