UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Instituto de Geociências

**Atividade do Sistema de Monção Sul-americana na porção central
do Brasil durante o último período glacial a partir da aplicação de
isótopos de oxigênio em espeleotemas**

Nicolás Misailidis Stríkis

Orientador: Prof. Dr. Francisco William da Cruz Júnior

Tese de Doutorado

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOQUÍMICA E GEOTECTÔNICA

São Paulo

2015

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

Stríkis, Nicolás Misailidis

Atividade do Sistema de Monção Sul-americana na porção central do Brasil durante o último período glacial a partir da aplicação de isótopos de oxigênio em espeleotemas. / Nicolás Misailidis Stríkis. – São Paulo, 2015.

265 p. : il.

Tese (Doutorado) : IGc/USP

Orient.: Cruz Júnior, Francisco William

1.	Paleoclima,	Paleopluviosidade	2.
Espeleotemas	3.	Quaternário	4.
Isótopos estáveis	I. Título	Glaciação	5.

Á minha família

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a minha companheira, Daniele Monteiro Demarchi, aos meus pais Pedro Carlos Stríkis e Maria Laura Misailidis Lerena e aos meus irmãos Nadejda, Frederico, Yadza e Laura. Muito obrigado pelo apoio incondicional que vocês sempre me deram.

Agradeço ao meu orientador e amigo, prof. Dr. Chico Bill por tudo que me ensinou e por todas as oportunidades que me deu na área de paleoclimatologia.

Agradeço ao grande amigo espeleólogo do norte de Minas Gerais prof. Ronaldo Sarmento. Agradeço especialmente ao grande amigo biólogo Hamilton dos Reis Sales pelo empenho e dedicação que tornaram possível o monitoramento das cavernas do norte de Minas Gerais.

Agradeço ao amigo e professor Dr. Ivo Karmann pelas discussões científicas que certamente contribuíram para o resultado final desse trabalho.

Agradeço aos amigos e grandes parceiros Valdir Felipe Novello, James Apaéstegui, Eline Alvez Barreto, Maria Gracia Bustamante, Veronica Ramirez Ruiz, Jean-Sebastiën Moquet, Christian Millo, Luciana Prado e Adriana Perreti.

Agradeço ao professor Dr. Cristiano Chiessi pela grande contribuição às discussões dos eventos milenares do último período Glacial.

Agradeço aos técnicos do Laboratório de Isótopos Estáveis do CPGeo Osmar Antunes e Alyne Barros pela dedicação às análises isotópicas em carbonato. Aos técnicos do Laboratório de Estudos Geocronológicos, Geodinâmicos e Ambientais da UNB Luis Mancini e Eduardo Carvalho pela dedicação às análises isotópicas em água. A todos vocês meu muito obrigado.

Por fim, agradeço aos meus queridos amigos e colegas Lucas Warren, Fernanda Quaglio, Lucas Padoan de Sá Godinho (Rejeito), Paulo César Boggiani, Carlos Grohmann (Guano), Marlei Chamani (Trilô), Suellyn Emerik, João Garbelim (Bundinha) e Narubia Gonçalves.

Resumo

Estudos paleoclimáticos com base em registros isotópicos em espeleotemas apontam para um forte controle da insolação e das variações da circulação oceânica sob o transporte de umidade pela Zona de Convergência do Atlântico Sul, com grande impacto sobre a distribuição de chuvas na região do Brasil central. No entanto, pouco se sabe sobre as mudanças paleoclimáticas em áreas diretamente afetadas pela Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS). De fato, reconstituições paleoclimáticas de alta resolução na América do Sul, relacionadas a variações do regime hidrológico limitam-se a regiões localizadas na borda do Sistema de Monções Sul-americano (SMSA), próximos às zonas costeiras e junto às regiões dos Altiplanos bolivianos e Amazônia peruana.

Esta tese apresenta uma contribuição ao estudo paleoclimático do Sistema de monção Sul-americana a partir da reconstituição da paleoprecipitação do Brasil central com base em registros isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ em estalagmites da região norte de Minas Gerais, precisamente datas pelo método U-Th. As estalagmites analisadas foram coletadas nas cavernas Lapa Grande, Lapa dos Anjos e Lapa Sem Fim. A reconstituição paleoclimática abrange a maior parte dos últimos 85 mil anos. Além disso, foram realizados estudos de monitoramento geoquímico-isotópico nas cavernas Lapa Sem Fim e Lapa dos Anjos com objetivo de aumentar a confiabilidade das interpretações paleoclimáticas e paleoambientais dos registros isotópicos de espeleotemas. O monitoramento isotópico envolveu a análise comparativa dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ da água da chuva com o das soluções de gotejamento de estalactites e de amostras de carbonato depositada em vidros de relógio posicionado abaixo dos gotejamentos.

Avaliações sistemáticas do fator de fracionamento isotópico realizadas com bases nos dados de $\delta^{18}\text{O}$ dos gotejamentos e do carbonato precipitado indicam que a composição isotópica $\delta^{18}\text{O}$ da calcita depositada em estalagmites é, em parte, controlada por efeitos de fracionamento cinéticos. As variações do fator de fracionamento tem relação com alterações das taxas de degaseificação, por sua vez, controladas por oscilações da concentração de CO_2 da atmosfera da caverna. Apesar das variações observadas no fator de fracionamento isotópico, variações sazonais e interanuais do $\delta^{18}\text{O}$ dos gotejamentos encontram boa correspondência com o $\delta^{18}\text{O}$ medido nos carbonatos dos vidros de relógio.

Na escala de tempo orbital, as flutuações climáticas registradas no centro-leste do Brasil apresentam um acoplamento parcial com a forçante de insolação. Ao longo dos últimos 85 mil anos, a relação entre a paleoprecipitação registrada a partir dos dados de $\delta^{18}\text{O}$ de espeleotemas da área de estudo e a curva de insolação é restrita ao intervalo entre 60 e 85 mil

anos AP. A fraca relação entre a paleoprecipitação e a forçante de insolação registrado na região centro-leste do Brasil é discutida no contexto de uma provável influência das condições de contorno do clima no período glacial e a relação com a intensidade e posição da ZCAS. Na escala de tempo milenar, foi analisada a variabilidade do sistema de monções na porção leste da ZCAS e a sua relação com oscilações climáticas de escala milenar registradas nas regiões de altas latitudes do Hemisfério Norte durante o último período glacial. Particularmente, durante o Estagio Marinho Isotópico 3 variações na intensidade das monções na região da ZCAS mimetizam as oscilações abruptas de temperatura determinadas pelas transições entre os eventos estadiais (frios) e interestadiais (quentes) registrados na estratigrafia isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ dos testemunhos de gelo da Groenlândia.

Por fim, foram discutidos eventos abruptos e de curta duração de aumento de chuvas identificados nos dados de alta resolução de $\delta^{18}\text{O}$ da estalagmite ao longo do último milênio. Os quais apresentaram boa relação com eventos de maior deposição de sulfetos de aerossóis vulcanogênicos registrados em testemunhos de gelo do Hemisfério Norte. Os resultados indicam uma alta suscetibilidade das chuvas de monções do Brasil central à ocorrência de erupções vulcânicas de grande magnitude. Estes eventos úmidos teriam sido impulsionados pelo deslocamento para sul da Zona de Convergência Intertropical, em resposta ao esfriamento da temperatura da superfície do mar do Atlântico norte, o que aumenta convergência de umidade na região sob o domínio do sistema de monção Sul-americano.

Palavras-chave: paleoclima, paleopluviosidade, espeleotemas, Quaternário, Glaciação, isótopos estáveis.

Abstract

Paleoclimatic studies based on speleothem isotope records suggest that variation in insolation and ocean circulation plays an important role in controlling the moisture transport along the South Atlantic Convergence Zone (SACZ), causing important impacts for rainfall distribution over central Brazil. However, little is known about paleoclimate changes in regions directly affected by the SACZ close to its modern axis. Indeed, on South America, high resolution paleoclimate reconstructions related to changes in the hydrologic regime are concentrated in the border of monsoon system, near the coastal areas, in the Bolivian Altiplano and in the Peruvian Amazon Forest.

This thesis presents a paleo-precipitation reconstruction for central-eastern Brazil using $\delta^{18}\text{O}$ time series from speleothems precisely dated by U-Th method. The speleothems used in this study were collected in three distinct caves located in northern Minas Gerais state: Lapa Sem Fim, Lapa dos Anjos and Lapa Grande. The paleo-precipitation reconstruction presented here covers most of the last 85 kyr. In addition isotopic monitoring program were performed at Lapa Sem Fim and Lapa dos Anjos cave sites in order to provide a better understanding of the paleoclimatic and paleoenvironmental information recorded in the speleothem stable isotope time series. The isotopic monitoring comprised the comparative analysis of $\delta^{18}\text{O}$ from rain water with those from cave dripwaters and also from samples of modern carbonate precipitated in watch glasses underneath dripping sites.

Systematic evaluation of the isotopic fractionation factor based on $\delta^{18}\text{O}$ from the dripping water solution and from the carbonate recently deposited suggests that the $\delta^{18}\text{O}$ of calcite deposited in the stalagmites is, in part, controlled by kinetics isotopic effects. The fluctuations of the fractionation factors are related to seasonal changes in the degassing rate that are controlled by the oscillations in the atmospheric CO_2 concentration of the monitored caves. Despite of the variations of the isotopic fractionation factor, seasonal and interannual variations of $\delta^{18}\text{O}$ recorded from drippings present good correspondence with $\delta^{18}\text{O}$ recorded in the carbonate from watch glasses.

During the last 85 kyr BP monsoon precipitation reconstructed from the $\delta^{18}\text{O}$ speleothem records from central-eastern Brazil show a mismatch with the insolation precession curve, except for the interval between 60 and 85 kyr BP. The limited coupling observed between orbital forcing and monsoon precipitation over central-eastern Brazil is attributed to an additional forcing by the glacial boundary conditions that significantly influence the position and strength of the SACZ. It also was investigated the precipitation

variability on the millennial time-scales during the last glacial period over the eastern portion of the South Atlantic Convergence Zone region. The present results indicated a strong association with climate events recorded at high latitude areas of North Hemisphere. Particularly during the Marine Isotope Stage 3, variations in the intensity of SACZ mimics abrupt oscillations pacing by the transitions of stadial (cold) and interstadial (warm) events recorded in the oxygen isotope stratigraphy of Greenland ice cores.

During the last millennium, abrupt events of increase in monsoon precipitation recorded in the high resolution $\delta^{18}\text{O}$ record from Anjos1 stalagmite appear to be in good agreement with episodes of large volcanic eruptions and sulfate emissions occurred in the Northern Hemisphere. Indeed, the $\delta^{18}\text{O}$ results indicate a strong sensitivity of the South American monsoon system to large volcanic eruptions, because of radiative cooling of the Northern Hemisphere. As a result the Intertropical Convergence Zone is displaced southward, enhancing moisture influx into the South American monsoon domain.

Key words: paleoclimate, paleoprecipitation, speleothems, Quaternary, glacial, stable isotopes.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1 – Coluna cronoestratigráfica do Cenozoico sancionada pela IUGS (2013). _____ 5
- Figura 2.2 – Variações climáticas do Quaternário com base na série isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ de foraminífero bentônicos cibicoides (Raymo et al., 1989). Valores maiores de $\delta^{18}\text{O}$ são atribuídos a períodos nível do mar baixo, associados à expansão de gelo durante as fases de glaciação. _____ 7
- Figura 2.3 – Comparação entre as variações de temperatura dos oceanos e atmosfera com a insolação de acordo com o ciclo de Milankovitch: (a) curva isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ de foraminífero bentônico Cibicoides (Raymo et al., 1989); (b) Curva de insolação calculada de acordo com (Berger & Loutre (1991); (c) série isotópica de testemunho de gelo da Groenlândia NGRIP (North Greenland Ice Core Project members, 2004). As barras em cinza e amarelo marcam os MIS. Os números de 1 a 25 marcam os eventos milenares Greenland Interstadial (GI) de acordo com a revisão estratigráfica de Rasmussen et al. (2014). _____ 8
- Figura 2.4 – Registros de paleoprecipitação monçônica dos trópicos da América do Sul e China ao longo dos últimos dois ciclos glaciais-interglaciais: a) o registro de $\delta^{18}\text{O}$ de foraminíferos bentônicos marcam os eventos glaciais do Hemisfério Norte (Lisiecki & Raymo, 2005); b) curva de insolação média dos meses de junho para a latitude 60°N ; (c) compilação dos dados isotópicos de espeleotemas da China: caverna Dongge (vermelho escuro), Hulu (vermelho claro), Sanbao (verde) (Cheng et al., 2012); (d) curva de insolação média dos meses de janeiro para a latitude 30°S (Cruz et al., 2006); (e) Registro isotópico de espeleotemas das cavernas Santana-SP (preto) e Botuverá -SC (azul) (Cruz et al., 2006). As linhas tracejadas marcam os períodos dos dois últimos eventos glaciais. _____ 10
- Figura 2.5 – Comparação entre as curvas isotópicas de espeleotemas das regiões nordeste e sudeste do Brasil. (a) Rio Grande do Norte $\sim 5^{\circ}\text{S}$ (Cruz et al., 2009); (b) curva isotópica da Chapada Diamantina, Bahia, 12°S (Barreto, 2010); (c) curva isotópica da estalagmite BT2 de Santa Catarina $\sim 27^{\circ}\text{S}$ (Cruz et al., 2005a). A linha laranja representa a curva de insolação média para os meses de dezembro, janeiro e fevereiro na latitude 0° (Berger & Loutre, 1991). _____ 11
- Figura 2.6 – Diagrama esquemático que ilustra o padrão de precipitação de América do Sul durante o verão austral (DJF) e as mudanças da célula de Walker e Hadley durante os períodos correspondentes a) alta insolação de verão no Hemisfério Sul no último 4 mil anos (Holoceno Superior) e b) baixa insolação de verão no Hemisfério Sul entre 9.0 e 6.0 mil anos (Holoceno Inferior e Médio). Modificado de Cruz et al. (2009). _____ 12
- Figura 2.7 – Comparação entre curvas isotópicas de espeleotemas América do Sul e a insolação de verão austral. (a) curva de $\delta^{18}\text{O}$ isotópica de espeleotemas da Chapada Diamantina, Bahia, 12°S (Barreto, 2010); c) curva de $\delta^{18}\text{O}$ de espeleotemas das cavernas El Condor (preto) e Diamante (verde), flanco leste dos Andes Peruanos, 5°S (Cheng et al., 2013a); (e) curva isotópica da estalagmite BT2 de Santa Catarina $\sim 27^{\circ}\text{S}$ (Cruz et al., 2005a); b), d) e f) representam a curva de insolação média para os meses de dezembro, janeiro e fevereiro na latitude 0° (Berger & Loutre, 1991). _____ 13

Figura 2.8 – Oscilações de $\delta^{18}\text{O}$ e Ca^{2+} dos testemunhos de gelo da Groenlândia durante o último glacial: GRIP (vermelho), GISP2 (verde) e NGRIP (azul). As siglas GI e GS se referem aos eventos Greenland Interstadial e Greenland Stadial respectivamente. A escala temporal foi ajustada para o ano de 2000 AD. Modificado de Rasmussen et al. (2014).	15
Figura 2.9 – Comparação entre: a) série isotópica de testemunho de gelo da Groenlândia NGRIP (North Greenland Ice Core Project members, 2004); b) reconstituição de temperatura de verão da superfície do mar da costa da Ibéria com base em análise faunística de foraminífero, testemunho MD95-2040 (Salgueiro et al., 2010); c) curva de porcentagem de IRD medida em sedimento marinho da costa da Ibéria, testemunho MD95-2040 (Salgueiro et al., 2010).	18
Figura 2.10 – Comparação entre os registros isotópicos de Santa Catarina e São Paulo (curvas preto e vermelho respectivamente) de Cruz et al. (2005, 2006), os intervalos de deposição de estalagmites da caverna Toca da Boa Vista, Bahia (ponto verdes) de Wang et al. (2004) com os eventos Heinrich e demais picos de IRD (linha azul) determinados no testemunho marinho ODP980 (McManus et al., 1999). A curva de insolação para a latitude 30 °S (linha laranja) calculada pelo ciclo orbital de Milankovitch (Berger & Loutre, 1991).	20
Figura 2.11 – Comparação entre a reconstituição de paleoprecipitação no norte da Venezuela (em azul) com base na análise de reflectância de sedimentos da bacia de Cariaco (Deplazes et al., 2013) com a série de variação de temperatura atmosférica do Ártico (em preto) com base em análises de $\delta^{18}\text{O}$ em testemunho de gelo da Groenlândia (North Greenland Ice Core Project members. 2004). As siglas GS e GI marca os eventos Greenland Stadial e Greenland Interstadia, respectivamente de acordo com a revisão estratigráfica de Rasmussen et al. (2014).	21
Figura 2.12 – Comparação entre curvas de reconstituição da paleoprecipitação na América do Sul com série de paleotemperatura da atmosfera do Ártico: a) curva de $\delta^{18}\text{O}$ de testemunho de gelo da Groenlândia NGRIP (North Greenland Ice Core Project members. 2004); b) reflectância de sedimentos da bacia de Cariaco (Deplazes et al., 2013); c) curva de $\delta^{18}\text{O}$ de espeleotemas das caverna El Condor (Cheng et al., 2013a); d) curva de $\delta^{18}\text{O}$ de espeleotema da caverna Pacupahuain, Andes Peruanos (Kanner et al., 2012); e) curva de $\delta^{18}\text{O}$ de espeleotemas da caverna Santana, São Paulo (Cruz et al., 2006).	22
Figura 2.13 – Esquema simplificado do sistema global de circulação por células de revolvimento. Modificado de Rahmstorf (2002).	24
Figura 2.14 – Impacto dos eventos Bond no SMSA e nas monções asiáticas: (a) índice de IRD com base na porcentagem da fração composta por grãos de quartzo manteados por hematita (HSG) (Bond et al., 1997); (b) série isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ de espeleotemas de Minas Gerais (Stríkis et al., 2011); (c) curva de variação do nível do lago Titicaca com base em análises isotópicas de $\delta^{13}\text{C}$ de matéria orgânica (Baker et al., 2005); (d) série isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ destendenciada de espeleotemas do sudeste da China (Wang et al., 2005). As barras cinzas delimitam os eventos Bond.	30
Figura 2.15 – Anomalias de precipitação em mm/dia (relativas às médias de chuvas entre 1950-2004) observadas entre outubro de 1991 e setembro de 1992 sobre as áreas continentais. Modificado de Trenberth & Dai (2007).	32

<i>Figura 2.16 – Comparação entre a série histórica de precipitação construída a partir da integração dos acumulados dos anos hidrológicos de oito estações meteorológicas do entorno de Januária e a ocorrência de eventos de erupção com VEI ≥ 5.</i>	33
<i>Figura 2.17 – Definição dos intervalos referentes à Anomalia Climática Medieval (ACM) e Pequena Idade do Gelo (LIA, da sigla em inglês para Little Ice Age).</i>	35
<i>Figura 2.18 – Comparação entre os registros de monção na América do Sul, Caribe e Ásia durante o último milênio: (a) Série isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ de espeleotema da caverna Wangshiang, sul da China (Zhang et al., 2008); (b) Curva de variação de Ti do testemunho ODP 1002 (Haug et al., 2001); (c) Série isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ do espeleotema DV-2, caverna Diva de Moura, região central da Bahia (Novello et al., 2012); (d) Série isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ do espeleotema PAL4, caverna Palestina, Peru (Apaéstegui et al., 2014); (e) Série isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ de carbonatos do lago Pumacochas, Andes peruanos (Bird et al, 2011).</i>	36
<i>Figura 3.1 – Localização das áreas de estudo dentre as formações carbonáticas do Brasil.</i>	37
<i>Figura 3.2– Estimativa de espessura do reservatório da zona vadosa sobre a Lapa Grande. O contorno em verde representa a projeção da planta baixa sobre o relevo. Fonte Google Earth março/2011.</i>	38
<i>Figura 3.3 – Mapa da Lapa dos Anjos. Os pontos em vermelho representam os sítios de monitoramento de temperatura e umidade. Os pontos em verde representam os sítios de monitoramento hidrogeoquímico e isotópico. O ponto em azul a localização do medidor de CO_2.</i>	39
<i>Figura 3.4– Mapa Lapa Sem Fim. Os pontos de monitoramento hidrogeoquímico isotópico estão representados pelos pontos P1 e P2 em azul.</i>	41
<i>Figura 4.1 – Mapa de precipitação média anual. Em azul estão localizadas as estações utilizadas neste trabalho para o cálculo da precipitação média anual da região norte de Minas Gerais, próxima ao município de Januária. Modificado de Embrapa, 2010.</i>	44
<i>Figura 4.2 – (a) distribuições pluviométricas das médias dos acumulados mensais das estações meteorológicas da região norte de Minas Gerais. Dados pluviométricos obtidos pela ANA (www2.ana.gov.br); (b) mapas com as médias do total acumulado anual de precipitação (proveniente das reanálises do NCEP-NCAR) para os meses de DJF (figura superior) e JJA (figura inferior). Adaptado de Vera et al. (2006).</i>	45
<i>Figura 4.3 – Condições oceânicas e atmosféricas do Pacífico tropical durante anos neutro (esquerda) e durante os eventos de El-Niño (direita). Modificado de NOAA/PMEL/TAO (http://www.pmel.noaa.gov/tao/).</i>	47
<i>Figura 4.4 – Comparação entre as séries de anomalia do acumulado trimestral de setembro outubro e novembro (SON) do norte de Minas Gerais (em preto) e anomalia de TSM do pacífico equatorial leste (região do Niño 3.4) (em vermelho) (Hadley Centre SST data).</i>	48
<i>Figura 4.5 – Comparação entre as séries de anomalia do acumulado trimestral de dezembro, janeiro e fevereiro (DJF) do norte de Minas Gerais (em preto) e anomalia de TSM do pacífico equatorial leste (região do Niño 3.4) (em vermelho) (Hadley Centre SST data).</i>	49
<i>Figura 4.6 – Diferença entre o número de eventos extremos de chuvas nos anos de El-Niño em comparação com os anos neutros nos meses de novembro (painel direito) e janeiro (painel esquerdo). Os</i>	

eventos extremos foram definidos de acordo com o valor de média móvel de dias de chuva acima de 90 %.	
Diferenças positivas acima de 90% do nível de confiança são representadas pela cor vermelha e diferenças negativas em azul. Modificado de Marengo et al. (2012).	50
Figura 4.7 – Índice de AMO calculado a partir da série destendenciada das anomalias de TSM provenientes do banco de dados HadiSST1. Modificado de Knight et al. (2005).	51
Figura 4.8 – Simulação do impacto sazonal do OMA na circulação extratropical durante os meses de março abril e maio: a) pressão média no nível do mar (PMNM); b) precipitação. Modificado de Knight et al. (2006).	53
Figura 4.9 – Comparação entre os índices de OMA reconstituídos por Mann et al. (2009) (a) e Gray et al. (2004) (b) com a série isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ do espeleotema DV-2, caverna Diva de Moura, região central da Bahia (Novello et al., 2012) (c) e Série isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ de carbonatos do lago Pumacochas, Andes peruanos (Bird et al, 2011) (d).	54
Figura 5.1 – Esquema ilustrativo da decomposição do amount effect em cinco diferentes contribuições. As diferentes contribuições são separadas por cores: laranja – evaporação da superfície (e.g. umidade dos oceanos); ciano – umidade da camada subnuvem; azul escuro – ar ambiente das adjacências; roxo – corrente convectiva; verde – corrente descendente. Cada uma das contribuições corresponde a um único ou a um conjunto de processos físicos. Modificado de Rise et al. (2008).	58
Figura 5.2 – Sensibilidade do δD nas precipitações em relação à taxa de precipitação ($d\delta\text{D}_p/dP$) e suas contribuições de diferentes processos em função da taxa de precipitação. Modificado de Rise et al. (2008).	59
Figura 5.3 – Ilustração das contribuições de vapor para a camada subnuvem. O fluxo das massas de ar das diferentes fontes são representadas pelas setas coloridas: umidade da superfície (laranja); corrente de ar descendente insaturada (verde claro); subsidência da massa de ar do ambiente (azul); reevaporação da chuva (verde escuro). A proporção de água incorporada a camada subnuvem de cada uma das contribuições esta indicado em (%), assim como a composição isotópica do δD (‰). Modificado de Rise et al. (2008).	60
Figura 5.4 – a) ilustração da formação das espécies químicas de carbono inorgânico em solução aquosa; b) importância relativas das espécies de carbono inorgânico dissolvido em soluções em função do pH. Modificado de Fairchild & Baker (2012).	62
Figura 5.5 – Trajetória das concentrações de $\text{CO}_2^{\text{solto}}$ e de Ca^{2+} nas soluções de infiltração para os seguintes casos: sistema aberto em relação à CO_2 (A-B_0); sistema fechado em relação à CO_2 ($\text{A-B}'_f\text{-B}''_f$); para um sistema inicialmente aberto(A-B_{of}) e, finalmente fechado ($\text{B}_{\text{of}}\text{-B}'_{\text{of}}\text{-B}''_{\text{of}}$). As setas verticais representam as trajetórias de degaseificação do CO_2 dissolvido depois da solução entrar na caverna, $P_{\text{CO}_2} = 0.0004 \text{ atm}$ (400 ppm). A solução é saturada em relação calcita no ponto indicado pelos círculos branco e preto (B''_f , B''_f e B_0). Modificado de Drybrodt & Scholz (2011).	63
Figura 5.6 – Relação entre $1000\ln\alpha_{\text{calcita-água}}$ e a temperatura com diferentes concentrações de HCO_3^- . Retirado de Kim & O'Neil (1997).	67

<i>Figura 5.7 – Relação entre o fator de fracionamento isotópico do oxigênio durante a deposição de calcita ($1000\ln\alpha$) e a taxa de crescimento. Retirado de Dietzel et al. (2009).</i>	67
<i>Figura 5.8 – comparação entre as curva de $\alpha_{\text{calcita-água}}$ em função da temperatura obtidas em experimentos de laboratório com os resultados calculados a partir de estudos de monitoramento isotópico em cavernas. A linha traceja representa o ajuste linear dos dados obtidos nos estudos de monitoramento. Retirado de Johnston et al. (2013).</i>	68
<i>Figura 6.1 – Estalagmites amostradas na Lapa dos Anjos durante as últimas etapas de campo: a) estalagmite Anjos 1; b) estalagmite Anjos 2 e c) estalagmite Anjos 3.</i>	72
<i>Figura 6.2 – Estalagmites amostradas na Lapa sem Fim durante as últimas etapas de campo.</i>	73
<i>Figura 6.3 – Microamostradores utilizados para coleta de carbonato de cálcio em espeleotemas: a direita encontra-se o microamostrador Sherline 5400. A esquerda encontra-se a imagem do microamostrado modelo MicroMill NW-100056</i>	74
<i>Figura 6.4 – Imagens tomadas durante a coleta de água de gotejamento realizada pelo observador local MSc Hamilton dos Reis Sales.</i>	79
<i>Figura 6.5 – Direita: Coletor de chuva instalado na estação meteorológica do INMET de Januária. Ao lado direito esta o observador local MSc. Hamilton dos Reis Sales que realiza as coletas periódicas de água. Esquerda: Coletor de chuva pluviógrafo e termohigrógrafo instalados na fazenda próxima a entrada da Lapa Sem Fim.</i>	80
<i>Figura 6.6 – Imagem dos pontos de coleta de calcita para os gotejamentos da Lapa dos Anjos (a; b; c) e Lapa Sem Fim (d; e).</i>	82
<i>Figura 6.7 – Demonstrativo da localização do medidor de CO_2 e do banco de baterias instalado na Lapa dos Anjos.</i>	83
<i>Figura 7.1 – Intervalos de deposição das estalagmites da Lapa Grande. As idades U-Th estão destacadas para cada amostra de estalagmite plotada no eixo Y somando um total de 168 datações.</i>	87
<i>Figura 7.2 – Intervalos de deposição das estalagmites da Lapa Sem Fim. As idades U-Th estão destacadas para cada amostra de estalagmite plotada no eixo Y somando um total de 136 datações.</i>	88
<i>Figura 7.3 – Comparação entre os intervalos de deposição das estalagmites da Lapa Sem Fim com a reconstituição de paleotemperatura da Groenlândia (North Greenland Ice Core Project members. 2004).</i>	89
<i>Figura 7.4 – Intervalos de deposição das estalagmites da Lapa dos Anjos. As idades U-Th estão destacadas para cada amostra de estalagmite lançadas no eixo Y somando um total de 27 datações.</i>	89
<i>Figura 7.5 – Taxa de crescimento (TC) (preto) das estalagmites da Lapa Grande em comparação com o sinal isotópico de $\delta^{18}\text{O}$ (azul) e $\delta^{13}\text{C}$ (verde). Note que a TC é apresentada na escala logarítmica.</i>	91
<i>Figura 7.6 – Taxa de crescimento (TC) (preto) das estalagmites da Lapa Sem Fim em comparação com o sinal isotópico de $\delta^{18}\text{O}$ (azul) e $\delta^{13}\text{C}$ (verde). Note que a TC é apresentada na escala logarítmica.</i>	92
<i>Figura 7.7 – a) Intervalos de deposição das estalagmites da Lapa dos Anjos. As idades U-Th estão destacadas para cada amostra de estalagmite lançadas no eixo Y somando um total de 27 datações; b) linha de crescimento da estalagmite Anjos2.</i>	94

Figura 7.8 – Comparação da umidade relativa medida em 3 pontos diferentes da Lapa dos Anjos com as medições no ambiente externo realizadas pela estação de meteorológica de Januária (83386) do INMET.

95

Figura 7.9 – Série de monitoramento de temperatura da Lapa dos Anjos: (a) temperatura dos pontos P1 & P2 (em preto), P3 (em ciano) e salão externo (em azul); (b) comparação entre a série de monitoramento de temperatura da Lapa dos Anjos com as medições locais do ambiente externo efetuadas pela estação do INMET de Januária (83386). As linhas pontilhadas marcam o intervalo do ano hidrológico.

96

Figura 7.10 – Comparação entre as séries de temperatura da Lapa dos Anjos registradas nos termohigrógrafos instalados com as séries de temperatura mensal registradas na estação do INMET de Januária (83386): a) série mensal de temperatura média; b) série mensal de temperatura máxima média; c) série mensal de temperatura mínima média. Fonte: estação do INMET de Januária (83386).

97

Figura 7.11 – Comparação entre: a) série de umidade relativa medido na Lapa Sem Fim; b) série de precipitação semanal registrada no pluviômetro da Fazenda; c) série mensal de temperatura mínima média registrada no termohigrógrafo da Fazenda.

99

Figura 7.12 – Série de monitoramento de temperatura da Lapa Sem Fim: (a) temperatura dos pontos P1 & P2 (preto) e salão externo (azul); (b) comparação entre a série de monitoramento de temperatura da Lapa Sem Fim com as medições locais do ambiente externo efetuadas na sede da fazenda. As linhas pontilhadas marcam o intervalo do ano hidrológico

100

Figura 7.13 – Comparação entre a série de temperatura da Lapa Sem Fim registrada no termohigrógrafos do conduto Tiradentes com as séries de temperatura mensal registradas no termohigrógrafo da Fazenda: a) série mensal de temperatura média; b) série mensal de temperatura máxima média; c) série mensal de temperatura mínima média.

101

Figura 7.14 – Gráficos comparativos entre a vazão dos gotejamentos e os eventos de recarga meteórica representados pela série de precipitação baseada nos acumulados semanais de chuva. Fonte: estação do INMET de Januária (83386).

103

Figura 7.15 – Curvas de vazão dos gotejamentos da Lapa dos Anjos em comparação com os eventos de recarga meteórica representados pela série de precipitação baseada nos acumulados semanais de chuva. Fonte: estação do INMET de Januária (83386).

104

Figura 7.16 – a) variação da vazão de gotejamento monitorada na Lapa dos Anjos em comparação com o acumulado semanal de chuva; b) comparação entre a vazão de gotejamento e a pressão atmosférica medida pela estação meteorológica do INMET de Januária (83386).

105

Figura 7.17 – Análise de wavelets da série temporal de vazão de gotejamento da Lapa dos Anjos entre o período de entre 03 de junho a 20 de agosto 2012 (dados com intervalos de 4 horas). Os valores com a periodicidade dos eventos estão representados no eixo y, enquanto sua intensidade espectral é indicada pela escala de cor (Torrence & Campo, 1998).

106

Figura 7.18 - Curvas de vazão do gotejamento do ponto P1 da Lapa Sem Fim em comparação com os eventos de recarga meteórica representados pela série de precipitação baseada nos acumulados semanais de chuva medida no pluviógrafo da Fazenda	107
Figura 7.19 – a) série de pH medida nas soluções de gotejamento da caverna Lapa dos Anjos; b) histograma apresentando a distribuição estatística das medidas de pH.	108
Figura 7.20 – Série de alcalinidade total medida em mg/l HCO_3^- em gotejamentos da caverna Lapa dos Anjos.	109
Figura 7.21 – Comparação entre a concentração de CO_2 medido na caverna Lapa dos Anjos com a série mensal de temperatura mínima média medida na estação do INMET de Januária (83386).	110
Figura 7.22 – $\delta^{18}\text{O}$ e δD da água de chuva coletadas na estação do INMET de Januária e na sede da Fazenda em Luislândia. A regressão linear calculada para os pontos definem a linha de água meteórica local: $\delta^{18}\text{O} = 7.7 (\pm 0.12) \times \delta\text{D} + 10.3 (\pm 0.74)$.	112
Figura 7.23 – Comparação entre o $\delta^{18}\text{O}$ da chuva com os acumulados registrados entre as amostragens: a) dados coletados na estação do INMET de Januária; b) dados coletados da sede da Fazenda em Luislândia.	113
Figura 7.24 – Correlação entre o $\delta^{18}\text{O}$ ponderado da água de chuva com o acumulado de precipitação mensal.	114
Figura 7.25 – a) Gráfico comparativo da variação dos acumulados de chuva semanal (barras em ciano) com a isotopia da água da chuva e dos gotejamentos da Lapa dos Anjos; b) o mesmo que em (a) porém com adequação da escala dos valores isotópicos (eixo Y do gráfico) dos dados de gotejamento.	116
Figura 7.26 – $\delta^{18}\text{O}$ e δD da água de gotejamento da Lapa dos Anjos e da água da chuva coletada na estação do INMET de Januária.	117
Figura 7.27 – Comparação entre os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e a variação de vazão monitorada na Lapa dos Anjos.	118
Figura 7.28 – a) Gráfico comparativo da variação dos acumulados de chuva semanal (barras em ciano) com a isotopia da água da chuva e dos gotejamentos da Lapa Sem Fim; b) o mesmo que em (a) porém com adequação da escala dos valores isotópicos (eixo Y do gráfico) dos dados de gotejamento.	120
Figura 7.29 – $\delta^{18}\text{O}$ e δD da água de gotejamento da Lapa Sem Fim e da água da chuva coletada na sede da Fazenda em Luislândia.	121
Figura 7.30 – Gráficos comparativos das séries temporais de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ do carbonato depositado nos vidros de relógio instalados na Lapa dos Anjos com os dados de vazão dos respectivos gotejamentos.	123
Figura 7.31 – Comparação entre os dados de $\delta^{18}\text{O}$ do carbonato depositado sob os vidros de relógio instalados na Lapa dos Anjos com os dados de $\delta^{18}\text{O}$ dos respectivos gotejamentos e com a série de acumulado semanal de precipitação.	124
Figura 7.32 – Gráficos comparativos da série temporal de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ do carbonato depositado nos vidros de relógio instalados na Lapa Sem Fim.	126
Figura 7.33 – Comparação entre os dados de $\delta^{18}\text{O}$ do carbonato depositado sob os vidros de relógio instalados na Lapa Sem Fim com os dados de $\delta^{18}\text{O}$ dos respectivos gotejamentos.	127

<i>Figura 7.34 – Curvas de massa de carbonato (medida em g) e taxa de deposição (em mg/dia) medidas nos vidros de relógio instalados na Lapa dos Anjos e Lapa Sem Fim.</i>	129
<i>Figura 7.35 – Série isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ da estalagmite Anjos1: Na imagem da direita é exibido a série completa analisada dos últimos 3 mil anos. Na imagem da esquerda é apresentado com maior detalhe os eventos do último milênio. As barras azuis delimitam o evento frio da Pequena Idade do Gelo (LIA). A barra em vermelho delimita o período da Anomalia Climática Medieval (ACM).</i>	131
<i>Figura 7.36 – Comparação entre as curvas isotópicas de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ da estalagmite Anjos1 durante a Pequena Idade do Gelo.</i>	132
<i>Figura 7.37 – Comparação entre a composição isotópica do carbono da estalagmite Anjos1 (em preto) e a composição isotópica de $\delta^{13}\text{C}$ da atmosfera (em azul) (Francey et al., 1999).</i>	133
<i>Figura 7.38 – Registro isotópico de $\delta^{13}\text{C}$ (a) e $\delta^{18}\text{O}$ (b) das estalagmites da Lapa Grade e Lapa Sem Fim. As barras de erro representam a localização e o erro analítico das datações U-Th das respectivas estalagmites.</i>	135
<i>Figura 7.39 – Comparação entre as variações isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ (em preto), $\delta^{13}\text{C}$ (em verde) da estalagmite LSF13 com a série de $\delta^{18}\text{O}$ do testemunho de Gelo NGRIP. As siglas GS e GI representam os eventos Greenland Stadial e Greenland Interstadial, respectivamente. A numerações dos eventos segue a revisão estratigráfica proposta de Rasmussen et al. (2014).</i>	136
<i>Figura 7.40 – Comparação entre as curvas de $\delta^{18}\text{O}$ da Lapa Grande (em azul) e Lapa Sem Fim (em preto). Note que apesar da diferença nos intervalos dos eixos Y, a escala de variação foi mantida.</i>	138
<i>Figura 8.1 – Perfil isotópico de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ dos vidros de relógio instalados na Lapa dos Anjos coletados entre agosto e outubro de 2012.</i>	140
<i>Figura 7.6 – Comparação entre a taxa de deposição de carbonato nos vidros de relógio da Lapa dos Anjos e a concentração de HCO_3^- das soluções de gotejamento.</i>	142
<i>Figura 8.3 – Comparação entre as taxas de deposição de carbonato (mg/dia) nos vidros de relógio instalados na Lapa dos Anjos e a concentração de CO_2 da atmosfera da caverna.</i>	143
<i>Figura 8.4 – Série temporal de $1000\ln\alpha_{\text{calcita-água}}$ calculado para as cavernas Lapa Sem Fim (superior) Lapa dos Anjos e Lapa dos Anjos a partir dos resultados isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ dos gotejamentos e do carbonato depositado nos vidros de relógio.</i>	145
<i>Figura 8.5 – Comparação entre as flutuações de temperatura médias mínimas mensais do ambiente externo e o $1000\ln\alpha_{\text{calcita-água}}$ calculado para os pontos de monitoramento da Lapa dos Anjos. Notar que a escala de temperatura está invertida para facilitar comparação de dados.</i>	146
<i>Figura 8.6 – Comparação entre o $\delta^{18}\text{O}$ medido no carbonato depositado nos vidros de relógio da Lapa dos Anjos com o $\delta^{18}\text{O}$ teórico.</i>	148
<i>Figura 8.7 – Comparação entre os registros isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ da estalagmite Anjos1 com a estalagmite DV2 (Novello et al., 2012).</i>	149
<i>Figura 8.8 – Comparação entre a curva de $\delta^{18}\text{O}$ da estalagmite Anjos1 com o registro da atividade vulcânica dos últimos 1500 anos, medida a partir da concentração de aerossóis vulcanogênicos a partir</i>	

da concentração de sulfetos medidos nos testemunhos de gelo do Hemisfério norte (1 Tg = 1012g) (Gao et al., 2008). _____ 150

Figura 8.9 – Comparação entre as curvas isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ da estalagmite Anjos1 com os eventos de mínimo solar. _____ 151

Figura 8.10 – Comparação entre: (a) curva destendenciada do Índice OMA com base na reconstituição de anomalia de TSM do Atlântico Norte (Mann et al., 2009). (b) série de anomalia de $\delta^{18}\text{O}$ da estalagmite Anjo1. O contorno mais forte em preto representa a curva de média móvel de 5 anos. As barras em azul e salmão representam fases de OMA positivo e negativo respectivamente. As linhas tracejadas marcam os valores do desvio padrão calculados a partir das séries de anomalia. _____ 152

Figura 8.11 – a) registro de $\delta^{18}\text{O}$ do testemunho de gelo NGRIP (North Greenland Ice Core Project members, 2004); b) registro de $\delta^{18}\text{O}$ em espeleotemas das cavernas Lapa Grande e Lapa Sem Fim, centro-leste do Brasil (presente estudo); c) registro de $\delta^{18}\text{O}$ em espeleotemas das cavernas El Condor (em preto) e Diamante (em verde), Andes peruanos (Cheng et al., 2013); d) registro de $\delta^{18}\text{O}$ em espeleotema da caverna Botuverá, Santa Catarina (Cruz et al., 2005a); e) curva dos estágio marinho isotópicos (MIS) baseada em $\delta^{18}\text{O}$ em foraminíferos bentônicos (Lisiecki & Raymo, 2005); f;g;h) curva de insolação média de dezembro a fevereiro para a latitude 10 °S (Berger & Loutre, 1991). As barras de erro representam a localização e o erro analítico das datações U-Th das respectivas estalagmites. Os números em vermelho referem-se à numeração dos eventos Greenland Interstadial (GI) de acordo com a revisão estratigráfica de Rasmussen et al. (2014). _____ 154

Figura 8.12 – Reconstituição dos últimos 28 mil anos da atividade do SMSA: a) registro de $\delta^{18}\text{O}$ em espeleotemas de caverna do Rio Grande do Norte (Cruz et al., 2009); b) registro de $\delta^{18}\text{O}$ em espeleotemas da caverna da Paixão, Chapada Diamantina, Bahia (Barreto, 2010); c) registro de $\delta^{18}\text{O}$ em espeleotemas das cavernas Lapa Grande e Lapa Sem Fim, centro-leste do Brasil; registro de $\delta^{18}\text{O}$ em espeleotemas da caverna Botuverá, Santa Catarina (Cruz et al., 2005a); e;f;g) curva de insolação média de dezembro a fevereiro para a latitude 10 °S (Berger & Loutre, 1991). Note a inversão do eixo Y da escala de insolação em (g) _____ 155

Figura 8.13 – Comparação entre os registros isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ de espeleotemas do centro leste do Brasil, cavernas Lapa Grande e Lapa Sem Fim (presente trabalho) e nordeste, região da Chapada Diamantina, Gruta Marota (Barreto, 2010), com a série isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ do testemunho de gelo da Groenlândia NGRIP (em preto) (North Greenland Ice Core Project members, 2004). A barra de erro em preto determina a idade e o erro da datação de amostra de crosta de calcita subaquática coletada na Lapa Grande. A barra em azul indica excursão isotópica associada com o período de deposição da camada de IRD H4. _____ 157

Figura 8.14 – Imagem da crosta da calcita subaquática depositada na rocha encaixante da parede do conduto principal da Lapa Grande. _____ 158

Figura 8.15 – Comparação entre a) registro de $\delta^{18}\text{O}$ do testemunho de gelo NGRIP (North Greenland Ice Core Project members, 2004); b) registro de Ca^{2+} do testemunho de gelo NGRIP (North Greenland Ice Core Project members, 2004); c) acumulação de IRD em sedimentos marinho da margem da Ibéria

(testemunho MD95-2040) (Abreu et al., 2003); d) temperatura de verão da superfície do mar (TSM) da margem da Ibéria baseada no sensu de foraminíferos bentônicos (testemunho MD 95-2042) (Salgueiro et al., 2010); e) reconstrução do aporte de material terrígeno na bacia de Cariaco com base na análise de reflectância do sedimento (testemunho MD03-2621) (Deplazes et al., 2013); f e g) reconstrução da paleopluviosidade do centro-leste e nordeste do Brasil com base em análises de $\delta^{18}\text{O}$ de espeleotemas das cavernas Lapa Grande (LG), Lapa Sem Fim (LSF) e Marota Gigante (MAG) (Barreto, 2010). _____ 161

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 4.1- Localização das estações meteorológicas do norte de Minas Gerais utilizadas neste estudo.</i>	43
<i>Tabela 6.1- Valores isotópicos dos padrões utilizados no LIE do CPGeo</i>	75
<i>Tabela 7.1- Relação dos valores médios, máximos e mínimos de temperatura medidos na Lapa dos Anjos.</i>	96
<i>Tabela 7.2- Relação dos valores médios, máximos e mínimos de temperatura medidos na Lapa Sem Fim.</i>	100
<i>Tabela 7.3- Medidas de CO₂ tomadas na Lapa Sem Fim.</i>	110
<i>Tabela 7.4- Resumo dos resultados isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ das amostras de água da chuva</i>	111
<i>Tabela 7.5- Resumo das análises isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ e δD dos gotejamentos da Lapa dos Anjos e da água da chuva na região de Januária.</i>	115
<i>Tabela 7.6- Resumo das análises isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ e δD dos gotejamentos da Lapa Sem Fim e da água da chuva na região de Luislândia.</i>	119
<i>Tabela 7.7- Resumo das análises isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ dos carbonatos depositados nos vidros de relógio da Lapa dos Anjos e dos dados de vazão dos respectivos gotejamentos.</i>	122
<i>Tabela 7.8- Resumo dos dados isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ dos carbonatos depositados nos vidros de relógio da Lapa Sem Fim.</i>	125
<i>Tabela 7.9- Taxa de deposição mensal média dos carbonatos depositados nos vidros de relógio instalados na Lapa dos Anjos e Lapa Sem Fim.</i>	128
<i>Tabela 7.10- Resumo dos resultados analíticos de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ das estalagmites das cavernas Lapa Grande e Lapa Sem Fim.</i>	134
<i>Tabela 8.1- Resumo dos valores do fator $100\ln\alpha$ calculados para o carbonato depositado nos vidros de relógio instaladas na Lapa dos Anjos e Lapa Sem Fim.</i>	144

LISTA DE ABREVIATURAS

- $\delta^{13}\text{C}$ – relação entre isótopos de carbono ^{13}C e ^{12}C
- $\delta^{18}\text{O}$ – relação entre isótopos de oxigênio ^{18}O e ^{16}O
- ACM – Anomalia Climática Medieval
- AMOC – sigla em inglês para *Atlantic Meridional Overturning Circulation*
- ANA - Agência Nacional de Águas
- Anjos – Lapa dos Anjos
- AP – Antes do presente
- DIC - Carbono orgânico dissolvido
- DJF – Dezembro, Janeiro e Fevereiro
- EC – Era comum
- ENOS – El-Niño Oscilação Sul
- GI – sigla em inglês para *Greenland Interstadial*
- GISP2 – sigla em inglês para *Greenland Ice Sheet Project 2*
- GMWL – sigla em inglês para *Global Meteoric water Line*
- GRISP – sigla em inglês para *Greenland Ice Core Project*
- GS – sigla em inglês para *Greenland Stadial*
- HS – Heinrich Stadial
- IAEA-GNIP – sigla em inglês para *International Atomic Energy Agency - Global Network of Isotopes in Precipitation*
- IRD - sigla em inglês para *Ice-rafted debris*
- JJA – Junho, Julho e Agosto
- LIA – sigla em inglês para *Little Ice Age*
- LG – Lapa Grande
- LSF – Lapa Sem Fim
- MIS – sigla em inglês para *Marine Isotope Stage*
- NADW – sigla em inglês para *North Atlantic Deep Water*
- NGRIP – sigla em inglês para *North Greenland Ice Core Project*
- SAPD – sigla em inglês para *South American precipitation dipole*
- SMSA – Sistema de monção Sul-americano
- SON – Setembro, Outubro e Novembro
- TSM – Temperatura da Superfície do Mar
- ZCAS – Zona de Convergência do Atlântico Sul
- ZCIT – Zona de Convergência Intertropical

ÍNDICE

Agradecimentos.....	i
Resumo	ii
Abstract.....	iv
1. Considerações Iniciais.....	1
1.1 Introdução	1
1.2 Objetivos	2
1.2.1 Objetivos Gerais	2
1.2.2 Objetivos específicos.....	2
2. Paleoclimatologia: Glaciações do Quaternário e mudanças climáticas nos trópicos da América do Sul.....	4
2.1 Glaciações do Quaternário e as mudanças climáticas na escala orbital	4
2.2 Oscilações climáticas de escala milenar.....	13
2.3 Eventos climáticos do Holoceno: Oscilações climáticas de escala secular e multidecenal.....	26
3. Área de Estudo.....	37
3.1 Caverna Lapa Grande	37
3.2 Caverna Lapa dos Anjos.....	38
3.3 Caverna Lapa Sem Fim	40
4. Climatologia da Área de estudo	43
4.1 Oscilações climáticas de escala interanuais	46
4.2 Oscilações Multidecenais do Atlântico – (OMA)	50
5. Registros isotópicos de oxigênio aplicados à reconstituição de paleoprecipitação	55
5.1 $\delta^{18}\text{O}$ nas precipitações das regiões tropicais	55
5.2 $\delta^{18}\text{O}$ das águas e carbonatos no sistema cárstico.....	61
5.2.1 Dissolução e precipitação de CaCO_3 no sistema cárstico	61
5.2.2 Fracionamento isotópico de Oxigênio e Carbono no sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCO}_3$	64

6. Materiais e Métodos	71
6.1 Coleta de espeleotemas	71
6.2 Análises isotópicas.....	73
6.3 Datação radiométrica (U-Th).....	75
6.4 Monitoramento hidrogeoquímico-isotópico	77
6.4.1 Amostragem de água de gotejamento e água de chuva para análises isotópicas	78
6.4.2 Amostragem de Calcita para análise isotópica	81
6.4.3 Monitoramento das condições ambientais	82
6.4.4 Monitoramento da hidrologia dos gotejamentos.....	84
6.4.5 Medição da alcalinidade Total	85
7. Resultados	87
7.1 Datações.....	87
7.2 Monitoramento ambiental e isotópico	94
7.2.1 Parâmetros ambientais: Temperatura e umidade relativa	94
7.2.2 Hidrologia: vazão do gotejamento	102
7.2.3 pH e Alcalinidade.....	108
7.2.4 CO ₂ atmosférico	109
7.2.5 ¹⁸ O e δD da chuva	111
7.2.6 ¹⁸ O e δD das soluções de gotejamento	114
7.2.7 ¹⁸ O e δ ¹³ C do carbonato.....	121
7.2.8 Massa de calcita depositada	127
7.3 Reconstituições isotópicas de δ ¹⁸ O e δ ¹³ C em estalagmites	130
7.3.1 Paleopluviosidade do Holoceno Superior	130
7.3.2 Variabilidade climática de escala orbital e milenar durante o último glacial	133
8. Discussão	139
8.1 Efeitos isotópicos durante a deposição.....	139

8.2	Variações climáticas do último milênio com base em $\delta^{18}\text{O}$ de espeleotemas do centro-leste do Brasil	149
8.3	Variações climáticas do último glacial com base em $\delta^{18}\text{O}$ de espeleotemas do centro-leste do Brasil	153
9.	Considerações Finais	162
10.	Referências	164

ANEXOS

ANEXO I

Mapa da Caverna Lapa Grande

ANEXO II

Tabela de datações geocronológicas U-Th

ANEXO III

Dados de $\delta^{18}\text{O}$, δD e $\delta^{13}\text{C}$ do monitoramento isotópico das cavernas Lapa dos Anjos e Lapa Sem Fim.

ANEXO IV

Artigo 1: STRÍKIS, N.M.; CRUZ, F.W.; PRADO, L.F.; VUILLE, M.; WAINER, I.; CHENG, H.; MOQUET, J-S.; NOVELLO, V.F.; APAÉTEGUI, J.; KARMANN, I.; R. EDWARDS, L.; SANTOS, R.V.; SALES, H.dosR. Evidence for volcanic forcing of abrupt changes in the South American Monsoon System. *Submetido à PNAS*, 2015.

Artigo 2: STRÍKIS, N.M.; CHIESSI, C.M.; CRUZ, F.W.; VUILLE, M.; CHENG, H.; BARRETO, E.A.deS.; MOLLENHAUER, G.; KASTEN, S.; KARMANN, I.; R. EDWARDS, L. BERNAL, J.P.; SALES, H.dosR. Timing and structure of Mega-SACZ events during Heinrich Stadial 1. *Geophysical Research Letters*, v.45, p.1-8, 2015

Artigo 3: STRÍKIS, N.M., CRUZ, F.W., BARRETO, E.A.deS., VUILLE, M.; CHENG, H.; KARMANN, I.; R. EDWARDS, L.; SALES, H.dosR.; AULER, A.S. Glacial boundary condition modulating the imprint of millennial scale-variability over South America Monsoon. *Em preparação*, 2015.

1. Considerações Iniciais

1.1 Introdução

Em função da boa distribuição geográfica e preciso controle cronológico os espeleotemas, depósitos minerais secundários formados no interior das cavernas, têm sido amplamente utilizados nos últimos anos em estudos de reconstituição paleoclimáticos na América do Sul (Wang et al., 2004; Cruz et al., 2005; Cruz et al., 2009; Stríkis et al., 2011, 2015a; Mosblech et al., 2012; Cheng et al., 2012; 2013; Kanner et al., 2013). Atualmente, a vasta maioria das reconstituições paleoclimáticas realizadas em espeleotemas é baseada na análise isotópica de oxigênio em calcita (Fairchild et al., 2006; Lachniet et al., 2009). Nas regiões de médias latitudes e, sobretudo nos trópicos, as interpretações baseadas nos valores de $\delta^{18}\text{O}$ em espeleotemas são fortemente direcionadas às reconstituições da paleopluviosidade.

As reconstituições paleoclimática do continente Sul-americano, realizadas a partir de espeleotemas, trouxeram constatações importantes a cerca da variabilidade do Sistema de Monções Sul-americano (SMSA) frente às oscilações climáticas de escala global registradas ao longo dos ciclos de glaciação do Quaternário (Wang et al., 2004; Cruz et al. 2005, 2006, 2009; Kanner et al., 2012; Mosblech et al., 2012; Stríkis et al., 2011, 2015; Cheng et al., 2013). Dentre as contribuições inéditas fornecidas pelo registro isotópico de espeleotema, destacam-se o acoplamento do SMSA à forçante de insolação descrita pelo ciclo de precessão da Terra e o forte controle dos eventos oceânicos milenares do último glacial na variabilidade das chuvas de monções na América do Sul (Stríkis & Novello, 2014).

A Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS) é a feição climática mais importante do SMSA (Vera et al., 2006; Marengo et al., 2012). Caracteriza-se por um sistema convectivo transiente formado pelo deslocamento, via jatos de baixos níveis, do excedente de umidade da região oeste da Amazônia para o sudeste do Brasil, constituindo uma banda de nebulosidade de direção NW-SE que se estende até o oceano Atlântico subtropical Sul (Carvalho et al., 2004). Responsável pela maior parte das precipitações do SMSA a reconstituição paleoclimática das regiões influenciadas pela ZCAS é peça fundamental em projetos multidisciplinares que visam compreender o impacto das mudanças climáticas no regime hidrológico do Brasil, bem como em estudos de biogeografia, que buscam compreender os

mecanismos de especiação das regiões tropicais (Costa, 2003; Wang et al., 2004; Cheng et al., 2013).

Ao passo que novos registros são produzidos, deve-se também progredir no entendimento da assinatura isotópica dos carbonatos dos espeleotemas, o qual não é apenas função direta da variação do volume de chuva. De fato, existem outros fatores que afetam a assinatura isotópica do oxigênio dos espeleotemas, relacionados às variações no fator de fracionamento isotópico durante a formação de espeleotemas (Mincker et al., 2006; Copen, 2007; Dreybrodt & Scholz, 2011; Kluge et al., 2013). Variações do fator de fracionamento isotópico decorrem de mudanças na cinética de deposição de calcita e podem ter implicações nas variações de $\delta^{18}\text{O}$ registradas nos espeleotemas (Mincker et al., 2006; Dreybrodt & Scholz, 2011; Fairchild & Baker, 2012). A análise do fator de fracionamento isotópico obtido em estudos de monitoramento é de fundamental importância para compreensão dos possíveis efeitos dos efeitos cinéticos na composição isotópica dos espeleotemas e suas eventuais implicações nas interpretações paleoclimáticas (Kluge et al., 2013).

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivos Gerais

- Realizar a reconstituição paleoprecipitação da região centro-leste do Brasil durante o último período glacial a partir de dados de $\delta^{18}\text{O}$ em estalagmites da região norte, norte Minas Gerais.
- Realizar monitoramento geoquímico e isotópico das águas de gotejamento em caverna do norte de Minas Gerais, bem como dos eventos de chuvas da referida região.

1.2.2 Objetivos específicos

- Discutir os mecanismos responsáveis pelas mudanças climáticas, tais como a intensidade e o posicionamento geográfico dos sistemas climáticos atuantes em toda a região centro-leste do Brasil. Nesse sentido, pretende-se avaliar a variabilidade espacial do SMSA durante os ciclos de precessão em escala continental a partir da comparação do registro isotópico do centro-leste do Brasil com outros registros no restante da América do Sul. Para isso, serão realizadas

intercomparações entre o registro paleoclimático produzidos neste estudo com os obtidos em estalagmites na região Nordeste, Sul e Sudeste do Brasil e em outras regiões das zonas (sub)tropicais, bem como com outros tipos de registros geológicos e/ou biológicos permitindo, assim, análises paleoclimáticas e paleoambientais mais amplas e completas.

- Definir a estrutura dos eventos Heinrich a partir do detalhamento geocronológico do registro isotópico do centro-leste do Brasil, em conjunto com a expansão do registro isotópico de estalagmites já parcialmente datadas.
- Discutir o papel da circulação oceânica na precipitação monçônica do centro-leste do Brasil a partir da comparação do registro isotópico produzidos com as curvas de reconstituição de temperatura da superfície do mar do oceano Atlântico.
- Identificar e discutir a ocorrência de variações periódicas de alta frequência, a exemplo das variações de escala secular a decenal no registro de paleoprecipitação de centro-leste do Brasil durante o último milênio.
- Estudar em maior detalhe a variação do sinal isotópico atualmente nas águas e carbonatos recém precipitados nas cavernas do norte de Minas com o objetivo de identificar possíveis processos de fracionamento cinético, através do monitoramento geoquímico e isotópico das águas de gotejamento. Em complemento, pretende-se também avaliar a magnitude das variações isotópicas da chuva no norte de Minas Gerais em relação à variação de pluviometria para melhor avaliação do efeito *ainfall amount* na área de estudo.

2. Paleoclimatologia: Glaciações do Quaternário e mudanças climáticas nos trópicos da América do Sul

Neste tópico são discutidos os eventos climáticos do Pleistoceno superior mais conhecidos, com enfoque para mudanças no regime hidrológico das regiões tropicais e para os mecanismos mais atuantes desde sua origem até propagação. A fundamentação teórica busca fornecer ao leitor um melhor esclarecimento da evolução do conhecimento no tópico da paleoclimatologia, além de expor as principais terminologias e conceitos empregados nessa área de estudo. O texto a seguir serviu como base para uma revisão sobre mudanças paleoclimáticas com base em estudos isotópicos em espeleotemas publicada por Strikis & Novello (2014).

2.1 Glaciações do Quaternário e as mudanças climáticas na escala orbital

O Quaternário é um período geológico que teve início com o desenvolvimento de geleiras permanentes do Hemisfério Norte. Junto com o desenvolvimento dessas geleiras houve uma série de eventos glaciais relacionados a fases de expansão e retração das calotas polares. Com base na definição ratificada pelo comitê executivo da União Internacional de Ciências Geológicas (IUGS, da sigla em inglês para *International Union of Geological Science*), o período Quaternário teve início em 2.58 Ma AP, juntamente com o início da época do Pleistoceno, na base da idade do Gelasiano (Gibbard et al., 2010) (Figura 2.1). A idade do Gelasiano, por sua vez, teve início no Estágio Marinho Isotópico 103 (comumente referido por MIS, da sigla em inglês para *Marine Isotopic Stage*), cuja idade foi ajustada com base na curva de insolação calculada de acordo com parâmetros astronômicos atribuídos aos ciclos orbitais de Milankovitch. Formalmente a unidade estratigráfica que determina a base do Quaternário acha-se em meio às sequências de sapropel e margas do *Monte San Nicola*, sul da Sicília, Itália.

Fronteira / Eon	Era / Era	Sistema / Período	Série / Época	Estágio / Idade	GSSP	Idade Numérica (Ma) presente
Cenozoico	Quaternário	Holoceno				
				Superior		0.0117
		Pleistoceno		Médio		0.126
				Calabrian		0.781
				Gelasiano		1.806
				Piacenziano		2.588
	Neogeno	Plioceno		Zanclean		3.600
				Messiniano		5.333
		Mioceno		Tortoniano		7.246
				Serravalliano		11.62
				Langhiano		13.82
				Burdigalian		15.97
				Aquitano		20.44
						23.03

Figura 2.1 – Coluna cronoestratigráfica do Cenozoico sancionada pela IUGS (2013).

Os ciclos de expansão e retração do gelo polar do Hemisfério Norte durante o Quaternário são fortemente modulados por parâmetros orbitais de Milankovitch, a saber: excentricidade, obliquidade e precessão. Esses ciclos são detalhados a seguir.

Ciclo de excentricidade é gerado pela alteração da excentricidade da orbital da Terra de um formato mais circular a elíptica em razão da influencia gravitacional gerada pelos planetas de orbita externa, como Júpiter e Saturno (Berger, 1980). Ao alterar a razão entre o periélio e o afélio, a excentricidade modula também a amplitude da precessão dos equinócios (Imbrie & Imbrie, 1980). Ao longo dos últimos 5 milhões de anos a excentricidade variou de valores da ordem 0.06 a 0.00048, gerando variações de insolação da ordem de +0.014 a – 0.17% respectivamente (Berger, 1977). As variações da excentricidade da órbita são centradas em duas frequências principais. A primeira, e mais importante, ocorre com uma ciclicidade média próxima de 100 mil anos. O segundo ciclo corresponde a um período de menor frequência, com periodicidade ao redor de 413 mil anos (Ruddiman, 2008).

O ciclo de obliquidade é gerado pela variação de inclinação do eixo de rotação da Terra, que ocorre em um curto intervalo entre 22.2° e 24.5°. Atualmente, o ângulo de inclinação é 23.5°, próximo da inclinação média e em decréscimo, rumo a 22.2°. A mudança de inclinação do eixo de rotação ocorre com periodicidade média de 41 mil anos. A variação da inclinação do eixo de rotação amplifica ou reduz o efeito da sazonalidade anual de temperatura, em outras palavras, modula a amplitude das diferenças sazonais, tendo maior impacto nas zonas de altas latitudes. Ao aumentar o ângulo de inclinação do eixo de rotação a obliquidade amplifica a insolação de verão do hemisfério correspondente e diminui por sua

vez a insolação durante o inverno. O contrário ocorre com a diminuição da obliquidade (Ruddiman, 2008).

Por fim, o ciclo de precessão corresponde ao “bamboleio” do eixo de rotação da Terra, causado pela revolução do eixo de rotação em torno dele mesmo. Uma revolução completa do eixo de rotação dura, em média, 23 mil anos. A precessão altera o ponto orbital onde ocorrem os solstícios e equinócios, por conseguinte, os efeitos desse ciclo orbital sobre o clima ocorrem por conta da excentricidade da órbita. Ao posicionar o solstício de verão do hemisfério correspondente no periélio o ciclo de precessão, então modulado pela excentricidade, aumenta a insolação da estação, o contrário é observado no caso do solstício cair no afélio.

O papel dos eventos orbitais no controle das glaciações do Quaternário passou a ser mais bem compreendido a partir das séries de $\delta^{18}\text{O}$ realizadas em foraminífero bentônico coletados de testemunhos marinho. Esse índice paleoclimático fornece medidas quantitativas de um efeito combinado gerado pela mudança de temperatura dos oceanos, da salinidade e do volume de gelo (Emiliani, 1955; Hays et al., 1976). As séries isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ em sedimentos marinhos reconstituídas por Emiliani (1995) pode ser considerado um marco nos estudos paleoceanográficos. A partir das variações relativas entre as excursões de $\delta^{18}\text{O}$, Emiliani delimitou períodos conhecidos como Estágios Marinhos Isotópicos (MIS), que consistem de períodos de variações de temperatura na superfície dos oceanos. De modo geral, as excursões positivas de $\delta^{18}\text{O}$ (períodos quentes) são denominadas por números ímpares e as excursões negativas (períodos frios) por números pares. Essas variações de temperatura observadas durante o Pleistoceno Tardio foram relacionadas a variações de insolação na latitude 65°N provocadas pelos ciclos orbitais de Milankovitch. Contudo, Hays et al (1976) atribuíram um significado mais complexo aos valores de $\delta^{18}\text{O}$ de Emiliani (1955) e considerou a variação do volume de gelo como um componente significativo na composição isotópica de oxigênio do reservatório marinho. A partir de análises estatísticas de séries temporais da curva isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ marinha de Emiliani (1955), Hays e colaboradores (1976) produziram um estudo considerado referencial na paleoclimatologia, que comprova a influência dos ciclos orbitais de Milankovitch no volume de gelo dos últimos 300 mil anos.

Em 1989 Raymo e colaboradores publicam a primeira série isotópica contínua de $\delta^{18}\text{O}$ de longa duração, realizada em foraminíferos bentônicos, em adição com dados de IRD (da sigla em inglês *ice rafted debris*) para os últimos 3.2 milhões de anos. Raymo et al. (1989) ressaltam a ocorrência de níveis de IRD a partir de 2.75 milhões de anos, concomitantemente ao estabelecimento de variações sazonais de esfriamento e expansão de gelo (valores mais positivos de $\delta^{18}\text{O}$ na fauna bentônica) com frequência próxima de 41 mil anos. O aparecimento

de níveis de IRD a partir de 2.75 milhões de anos serve como indício do estabelecimento de calotas glaciais perenes no Hemisfério Norte, um dos critérios para definição do início do Pleistoceno (Gibbard et al., 2010) (Figura 2.2). A aproximadamente 900 mil anos AP e, mais evidentemente, a 600 mil anos AP, a frequência dos eventos glaciais, outrora de 41 mil anos, muda e assume progressivamente uma ciclicidade de aproximadamente 100 mil anos. Os ciclos mais longos de glaciações do Pleistoceno Superior, definidos por períodos de máximo $\delta^{18}\text{O}$, são marcados pela maior expansão de gelo e acentuada queda do nível do mar, seguidos por fases abruptas de deglaciações, referidas como *Terminations*. Ao todo, para os últimos 600 mil anos são reconhecidos seis *Terminations*.

Figura 2.2 – Variações climáticas do Quaternário com base na série isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ de foraminífero bentônicos cibicoides (Raymo et al., 1989). Valores maiores de $\delta^{18}\text{O}$ são atribuídos a períodos nível do mar baixo, associados à expansão de gelo durante as fases de glaciação.

Na atmosfera os efeitos dos ciclos de Milankovitch são ainda mais evidentes, como pode ser observado na comparação com as séries de reconstituição de paleotemperatura com base nos dados de $\delta^{18}\text{O}$ de testemunhos de gelo da Groenlândia (Dansgaard et al., 1984, North Greenland Ice Core Project members. 2004). Como é possível observar na Figura 2.3 as variações de temperatura medidas nos testemunhos de gelo são sincrônicas as variações de insolação descrita pela combinação dos efeitos de precessão, obliquidade e excentricidade.

Figura 2.3 – Comparação entre as variações de temperatura dos oceanos e atmosfera com a insolação de acordo com o ciclo de Milankovitch: (a) curva isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ de foraminífero bentônico *Cibicidoides* (Raymo et al., 1989); (b) Curva de insolação calculada de acordo com (Berger & Loutre (1991); (c) série isotópica de testemunho de gelo da Groenlândia NGRIP (North Greenland Ice Core Project members. 2004). As barras em cinza e amarelo marcam os MIS. Os números de 1 a 25 marcam os eventos milenares *Greenland Interstadial* (GI) de acordo com a revisão estratigráfica de Rasmussen et al. (2014).

Já, nas regiões tropicais as mudanças climáticas de escala orbital são expressas, sobretudo, por meio de variações do ciclo hidrológico. Kutzbach (1981) foi o primeiro autor a relacionar variações hidrológicas nas zonas tropicais às variações de insolação geradas pelos ciclos orbitais de Milankovitch. Com base no trabalho de Street & Grove (1979) de reconstituições de variações do nível de lagos localizados na África, Arábia e Índia, Kutzbach (1981) atribui uma importante fase de aumento do nível dos lagos entre 9 e 5 mil anos ao fortalecimento do regime de chuvas de monção. Ainda, de acordo com Kutzbach (1981), isso se deve ao aumento de insolação do verão boreal em resposta a mudanças dos parâmetros orbitais da Terra, com destaque para o ciclo de precessão. Complementarmente, em 1983 Rossignol-Strick publica um trabalho relacionando variações na taxa de formação de sapropel no leste do mar Mediterrâneo com variações de insolação de escala orbital, atribuindo o aumento da deposição de matéria orgânica a fases de maior inundação do rio Nilo durante período de maior atividade da monção Africana.

Essa nova relação estabelecida entre importantes componentes do regime hidrológico dos trópicos com os ciclos orbitais motivou uma série de estudos paleoclimáticos focados no impacto dessas variações no clima e nos diversos ecossistemas tropicais. Em 1996, Brook e colaboradores identificaram ciclos de 23 mil anos na modulação das concentrações de metano do testemunho de gelo da Groenlândia GISP2, por sua vez, relacionadas à variação da produtividade biológica das zonas continentais tropicais.

Nos trópicos da América do Sul Wang et al. (2004; 2006) e Cruz et al. (2005a) foram quem primeiramente relacionaram variações da intensidade do sistema de monção Sul-americano (SMSA) com variações da insolação controlado por forçantes orbital. Antes, contudo, trabalhos como os de Absy et al. (1991) e Sifeddine et al. (1994) já apontavam para variações entre períodos úmidos e secos em lagos localizados na parte oriental da Bacia Amazônica. Apesar de não relacionarem as variações de chuva às variações de insolação, os autores chamaram a atenção para o aumento progressivo de umidade durante o Holoceno, além de fases de seca ao redor de 60, 40 e entre 23 e 11 mil anos AP.

Dentre esses, os trabalho de Cruz et al. (2005a) e Wang et al. (2006) podem ser considerados como um dos mais importante na identificação da forçante orbital no controle do regime de monções da América do Sul no último período glacial. A partir de análises isotópicas de estalagmites do sul e sudeste do Brasil, Cruz e colaboradores exibem uma reconstituição da atividade do sistema de monções da América do Sul, em que a modulação do ciclo de insolação é notória (Figura 2.4). Como é possível observar na Figura 2.4, não apenas a frequência, como também as variações relativas de amplitude das chuvas de monções correspondem às mudanças de amplitude de insolação geradas pelo efeito combinado do ciclo de excentricidade e precessão. Outro aspecto importante do registro de monções Sul-americano de Cruz et al. (2005a) é sua perfeita relação anti-fásica com as monções asiáticas (Wang et al., 2001; Cheng et al. 2012), atribuída ao controle do posicionamento latitudinal da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT) pela insolação de verão.

Figura 2.4 – Registros de paleoprecipitação monçônica dos trópicos da América do Sul e China ao longo dos últimos dois ciclos glaciais-interglaciais: a) o registro de $\delta^{18}\text{O}$ de foraminíferos bentônicos marcam os eventos glaciais do Hemisfério Norte (Lisiecki & Raymo, 2005); b) curva de insolação média dos meses de junho para a latitude 60°N ; c) compilação dos dados isotópicos de espeleotemas da China: caverna Dongge (vermelho escuro), Hulu (vermelho claro), Sanbao (verde) (Cheng et al., 2012); d) curva de insolação média dos meses de janeiro para a latitude 30°S (Cruz et al., 2006); e) Registro isotópico de espeleotemas das cavernas Santana-SP (preto) e Botuverá -SC (azul) (Cruz et al., 2006). As linhas tracejadas marcam os períodos dos dois últimos eventos glaciais.

O avanço das pesquisas de reconstituição da paleoprecipitação no Brasil tem permitido constatações importantes acerca da variabilidade espacial das monções na América do Sul. Registros paleoclimáticos produzidos no nordeste do Brasil (Cruz et al., 2009; Barreto, 2010) e no extremo oeste da Bacia Amazônica, no flanco leste dos Andes peruanos (Cheng et al., 2013a), definem um padrão anti-fásico de variação de chuva em escala orbital. O padrão batizado por Cheng et al. (2013a) de “Dipolo Sul-americano de Precipitação”, (SAPD, do inglês para *South American precipitation dipole*) é bem evidente durante o período glacial e Holoceno, como demonstrado por Cruz et al. (2009) na comparação entre registros isotópicos de espeleotemas do Rio Grande do Norte e sudeste do Brasil (Figura 2.5). Durante fases de aumento (diminuição) da insolação de verão austral a região oeste da Amazônia e sudeste do Brasil experimentou aumento (diminuição) de chuva, ao passo que a região nordeste do Brasil sofre forte redução (aumento). Desta forma, foi comprovado que o padrão anti-fásico ocorre não somente na comparação dos registros de precipitação monçônica inter-hemisférica, mas

também dentro do próprio continente sul-americano (Figura 2.4). Cruz et al. (2009) atribuem as variações do padrão anti-fásico entre o nordeste e a atividade convectiva no oeste da Amazônia ao sistema de circulação zonal estabelecido pela Alta da Bolívia e o Cavado do Nordeste (comumente referido pela sigla em inglês *Bolivian High-Nordest Low system*) (Lenters & Cook, 1997; Gandu & Silva Dias, 1998; Chen & Weng, 1999). Esse padrão de circulação foi também observado nos dados paleoclimáticos e serve também para explicar o contraste na distribuição de chuvas entre as regiões situadas entre os flancos leste e oeste da ZCAS, ao longo dos ciclos orbitais (Figura 2.5). O padrão geográfico das anomalias convectivas formadas pela Alta da Bolívia-Cavado do Nordeste, que definem o SAPD é ilustrado na Figura 2.6.

Figura 2.5 – Comparação entre as curvas isotópicas de espeleotemas das regiões nordeste e sudeste do Brasil. (a) Rio Grande do Norte ~5°S (Cruz et al., 2009); (b) curva isotópica da Chapada Diamantina, Bahia, 12° S (Barreto, 2010); (c) curva isotópica da estalagmite BT2 de Santa Catarina ~27°S (Cruz et al., 2005a). A linha laranja representa a curva de insolação média para os meses de dezembro, janeiro e fevereiro na latitude 0° (Berger & Loutre, 1991).

Figura 2.6 – Diagrama esquemático que ilustra o padrão de precipitação de América do Sul durante o verão austral (DJF) e as mudanças da célula de Walker e Hadley durante os períodos correspondentes a) alta insolação de verão no Hemisfério Sul no último 4 mil anos (Holoceno Superior) e b) baixa insolação de verão no Hemisfério Sul entre 9.0 e 6.0 mil anos (Holoceno Inferior e Médio). Modificado de Cruz et al. (2009).

Trabalhos mais recentes realizados por Cheng et al. (2013a), contudo, revelam uma relação espacial complexa entre a forçante de insolação e a variabilidade de chuvas de monções na América do Sul na escala orbital. Como é possível observar na Figura 2.7 na região oeste da Bacia Amazônica e no nordeste meridional, representado pela região do sul da Bahia (Barreto et al., 2010), o acoplamento entre o sinal isotópico de $\delta^{18}\text{O}$ e a curva de insolação é mais evidente durante o Holoceno e em fases de insolação de mais alta amplitude. No transcorrer de parte do período glacial, por exemplo, no MIS3 e MIS2 (período entre 60 a 20 mil anos atrás), apenas a região sul/sudeste do Brasil apresenta uma relação mais evidente entre as duas variáveis.

Figura 2.7 – Comparação entre curvas isotópicas de espeleotemas América do Sul e a insolação de verão austral. (a) curva de $\delta^{18}\text{O}$ isotópica de espeleotemas da Chapada Diamantina, Bahia, 12° S (Barreto, 2010); c) curva de $\delta^{18}\text{O}$ de espeleotemas das cavernas El Condor (preto) e Diamante (verde), flanco leste dos Andes Peruanos, 5° S (Cheng et al., 2013a); e) curva isotópica da estalagmite BT2 de Santa Catarina ~27°S (Cruz et al., 2005a); b), d) e f) representam a curva de insolação média para os meses de dezembro, janeiro e fevereiro na latitude 0° (Berger & Loutre, 1991).

A persistência do padrão anti-fásico e sua extensão ao longo do Pleistoceno é assunto ainda pouco estudado. Por exemplo, pouco se tem discutido na literatura sobre qual seria o efeito das mudanças das condições de contorno associadas às fases de expansão de geleiras durante o glacial sobre o SAMS. Nesse contexto, a reconstituição da paleoprecipitação na região norte de Minas Gerais é muito importante no sentido de melhor determinar os limites geográficos compreendidos por esse padrão anti-fásico definidos por Cheng et al. (2013a).

2.2 Oscilações climáticas de escala milenar

Os eventos climáticos milenares figuram como as flutuações climáticas mais notáveis do último glacial, são caracterizados por variações climáticas de natureza abrupta, responsáveis por variações de temperatura da ordem de 10 °C, no decorrer de poucas décadas, nas zonas de altas latitudes do Hemisfério Norte (Clement & Peterson, 2008). A expressão e a frequência desses eventos foram primeiramente determinadas a partir dos estudos pioneiros de reconstituição de parâmetros climáticos e ambientais em testemunhos

de gelo da Groenlândia no final da década de 70 (GISP, 1976; Clement & Peterson, 2008). Os primeiros resultados vieram dos testemunhos *Camp Century* e *Dye 3*, amostrados no norte e sul da Groenlândia respectivamente (Dansgaard et al., 1969, 1983, 1984). Com base nas séries isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ e na concentração de poeira produzidas nos testemunhos de gelo foi possível constatar que a temperatura e a intensidade dos jatos polares variaram periodicamente ao longo do último período glacial partindo de condições frias, fases estadiais, para períodos de clima mais ameno, denominado de interstadiais (Dansgaard et al., 1982; Broecker, et al., 1985; Ruddiman, 2008; Clement & Peterson, 2008; Rasmussen et al., 2014).

A transição entre as fases estadiais para as interstadiais ocorram na forma de eventos abruptos, com mudanças bruscas de temperatura, da ordem de 10 °C sobre a Groenlândia, no transcorrer de poucas décadas (Ganolphski & Rahmstorf, 2001; Rasmussen et al., 2014). Os eventos interestadiais variam em duração de aproximadamente vários séculos a alguns milênios e são marcados por um gradual aumento de temperatura. Os eventos estadiais, por sua vez, são caracterizados por uma persistência de condições mais frias e também possui duração variada, a semelhança dos eventos interstadiais. Os períodos interstadiais são comumente referidos como eventos Dansgaard-Oeschger, em homenagem aos geoquímicos Willi Dansgaard e Hans Oeschger que primeiramente reportaram a ocorrência dessas variações abruptas de temperatura (Dansgaard et al., 1983 e 1984). Ao todo, são registrados 26 eventos interstadiais durante o último glacial (Rasmussen et al., 2014) com uma frequência média de 1470 anos entre cada um (Rahmstorf, 2002). A ocorrência desses eventos é mais marcantes no MIS 3 (Período entre 27 e 60 mil anos), durante fase de maior insolação de verão no Hemisfério Norte (Figura 2.8).

A revisão completa da estratigrafia química e isotópica dos testemunhos de gelo da Groenlândia foi proposta por Rasmussen et al. (2014). De acordo com a nova proposta apresentada pelos autores os eventos estadiais e interestadiais passam a ser referidos como eventos *Greenland Stadial* (GS) e *Greenland Interstadial* (GI), respectivamente (Figura 2.8). Outro aspecto importante da revisão é o detalhamento dos eventos milenares que ganham novas subdivisões representadas pelas letras do alfabeto em minúsculo. O critério estabelecido para a definição dos subeventos das fases GI leva em conta os seguintes fatores: i) ser registrado nos três testemunhos de gelo por pelo menos dois pontos consecutivos (duração de 20 anos) e ii) envolver uma mudança de $\delta^{18}\text{O}$ de 1‰ e de Ca^{2+} em pelo menos duas ordem de magnitude.

Figura 2.8 – Oscilações de $\delta^{18}O$ e Ca^{2+} dos testemunhos de gelo da Groenlândia durante o último glacial: GRIP (vermelho), GISP2 (verde) e NGRIP (azul). As siglas GI e GS se referem aos eventos *Greenland Interstadial* e *Greenland Stadial* respectivamente. A escala temporal foi ajustada para o ano de 2000 AD. Modificado de Rasmussen et al. (2014).

De modo geral, registros de sedimentos marinhos são pouco promissores para reconstituição de eventos milenares por conta das baixas taxas de sedimentação das regiões de mar aberto (>2cm/1000 anos) e de problemas frequentes com bioturbação. Contudo, áreas com alta taxa de sedimentação (10-20 cm/1000 anos) foram encontradas no Atlântico norte, o que permitiu investigar com detalhe a expressão dos eventos abruptos do Último Glacial na variação da temperatura da superfície do mar (TSM) das zonas altas e médias latitudes (Ruddiman, 2003). Um índice paleoclimático frequentemente empregado nos sedimentos marinhos para inferir variações de temperatura durante o glacial é o conteúdo e frequências de IRD (da sigla em inglês para *ice rafted debris*) (Heinrich, 1988; Bond et al., 1992; Hemming, 2004). Os IRDs representam sedimentos oriundos exclusivamente do derretimento de *icebergs*, composto tanto por minerais como por fragmentos líticos. Heinrich (1988) utilizou a relação de porcentagem entre a quantidade de IRD em relação aos demais constituintes presentes no sedimento para criar tal índice paleoclimático/paleoambiental.

Heinrich (1998) estimou as variações nesse índice para um testemunho marinho coletado em montes submarinhos próximos à costa de Portugal, a onde foram reconhecidos seis níveis de alta concentração de IRD (Figura 2.9). Entretanto, a publicação de Heinrich (1988) só ganhou notoriedade a partir do trabalho de Broecker et al. (1992), que primeiramente interpretou e nomeou os níveis de IRD como eventos Heinrich, ao relacionar a ocorrência de IRD com períodos de frio extremo e consequente expansão para sul da zona de ocorrência de iceberg sobre o Atlântico Norte (Andrews, 1998). Desde então os eventos ou camadas Heinrich foram então numerados sequencialmente em evento H1, H2 e assim sucessivamente. Como é possível observar na Figura 2.9, os picos de IRD apresentam boa correspondência com excursões negativas de $\delta^{18}\text{O}$ registradas nos testemunhos de gelo da Groenlândia, coerentes com os períodos GS. Em um contexto climático/temporal mais amplo o termo evento Heinrich pode ser denominado como “Heinrich stadial” (HS). Desse modo, a terminologia HS não se restringe apenas aos períodos delimitados pelos picos de IRD no oceano Atlântico, mas também a um período frio mais longo identificado nas excursões negativas de $\delta^{18}\text{O}$ de testemunhos de gelo da Groenlândia e nas reduções de TSM.

Com base na correlação dos níveis estratigráficos de IRD encontrados nos testemunhos do Atlântico norte foi possível determinar uma banda de maior ocorrência, frequentemente referida pelo termo em inglês *Ruddiman Belt* ou *IRD Belt*, que se estende na direção E-W entre as latitudes 40° - 50° N (Heinrich, 1998, Sánchez-Goñi & Harrison, 2010; Hemming, 2004). Além disso, análises de proveniência apoiadas na alta concentração de carbonato, alta susceptibilidade magnética, idade K/Ar próximo de 1 Ga e $\varepsilon_{\text{Nd}} \approx -27$, sugerem que a “armada de icebergs” que originou as camadas Heinrich desprenderam-se da Baía de

Hudson (Broecker et al., 1992). Alley & MacAyeal (1994) estimam que a massa e o volume de uma típica camada de IRD gira ao redor de $1 \pm 0.3 \times 10^{15}$ kg e 370 ± 120 km³ respectivamente. De acordo com Bond et al. (1999), a enorme quantidade de iceberg necessária para produzir o efeito observado durante a deposição de uma camada Heinrich requer processos estritamente glaciológicos, possivelmente associados a uma acentuada expansão ou colapso do gelo da geleira Laurentida situada no nordeste do Canadá, região da Baía de Hudson. Contudo, a natureza das camadas Heinrich ainda é uma questão em aberto. Não é evidente se as camadas Heinrich são causa ou consequência da anomalia climática na qual estão inseridos. Diminuições de TSM prévias aos episódios de deposição de IRD sustentam a hipótese de que as camadas Heinrich são uma consequência e não a causa de uma mudança climática (Bond et al., 1992).

Como é possível observar na Figura 2.9 os períodos de acúmulo de IRD (camadas Heinrich) registrados na costa da península Ibérica são concordantes com eventos abruptos de diminuição das TSM do Atlântico norte, constituído assim um eventos HS. Outro ponto importante notado é que durante alguns eventos HS, como os eventos HS1 e HS2 os registros isotópicos de testemunho de gelo da Groenlândia não registram variações significativas de $\delta^{18}\text{O}$. Essa constatação sugere que os efeitos climáticos observados durante os eventos HS foram mais intensos nas zonas de médias latitudes, afetando, sobre tudo, as temperaturas da superfície do mar (TSM). De acordo com Deplazes et al. (2013) a falta de correspondência do sinal isotópico dos testemunhos de gelo durante certos eventos GS pode estar associada com a saturação do $\delta^{18}\text{O}$ das precipitações sobre a Groenlândia a medida que o gelo se expande e a região torna-se mais isolada. Nesse sentido, os eventos HS registrados durante o longo GS 2 (Figura 2.8) não seriam identificados no sinal isotópico por conta de uma espécie de “efeito tampão” atuante sobre a composição do $\delta^{18}\text{O}$ das precipitações.

Figura 2.9 – Comparação entre: a) série isotópica de testemunho de gelo da Groenlândia NGRIP (North Greenland Ice Core Project members, 2004); b) reconstituição de temperatura de verão da superfície do mar da costa da Ibéria com base em análise faunística de foraminífero, testemunho MD95-2040 (Salgueiro et al., 2010); c) curva de porcentagem de IRD medida em sedimento marinho da costa da Ibéria, testemunho MD95-2040 (Salgueiro et al., 2010).

Por razões históricas os eventos climáticos correspondentes ao que seriam os eventos HS 0, entre 12.9 e 11.6 mil anos AP, e Dansgaard-Oeschger 1 ou GI 1, entre 14.6 e 12.9 mil anos AP, são mais comumente denominados de Young Dryas e Bølling-Allerød, respectivamente. Essa designação remonta o início do século XX, quando esses eventos foram primeiramente descritos em sedimentos lacustres da região de Allerød e do lago Bølling, na Dinamarca, a partir da identificação de níveis com ocorrências de pólen de *Dryas octopetala* intercalados com níveis ricos em matéria orgânica contendo restos de plantas da família Bertulaceae. A alternância bioestratigráfica de níveis com *Dryas octopetala* (planta característica de tundra) e restos de Bertulaceae (característica das zonas de clima temperado) indicava clara alternância climática entre períodos de frio extremo e períodos de temperaturas mais amenas (Anderson, 1997). Nesse sentido, o termo Young Dryas foi empregado para separar os níveis mais recentes depositados por volta de 12 mil anos AP, com ocorrência de restos de *Dryas octopetala*, de outros níveis mais antigos depositados por volta de 16.5 mil anos AP, denominados *Oldest Dryas* (equivalente ao Heinrich 1) e o *Older Dryas*, que ocorreu no meio da fase quente denominada de Bølling-Allerød (Wohlfarth, 1996). O evento *Older Dryas* é pouco referido na

literatura. Quando identificado, é comum a separação do evento Bølling-Allerød em dois eventos referidos como oscilação Bølling e oscilação Allerød (Broecker, 1992). Atualmente, recomenda-se a utilização dos sub-eventos intersticiais formulada por Rasmussen et al. (2014) para o detalhamento das oscilações de menor escala relacionadas ao Bølling-Allerød.

De modo geral, o impacto dos eventos GS e eventos HS no clima das regiões tropicais se dá pela alteração da intensidade dos sistemas de monção de verão. Durante os eventos GS e HS, ocorre uma queda muito significativa da TSM do Atlântico Norte, que altera o gradiente meridional do Atlântico tropical e promove o deslocamento para sul da ZCIT, fortalecendo o sistema de monções Sul-americano (Cruz et al., 2005a). No Hemisfério Norte, o deslocamento para sul da ZCIT associado à expansão do anticiclone extratropical localizado sob o platô siberiano e a mudança do gradiente de TSM do Índico, reduz de maneira substancial as monções asiáticas (Wang et al., 2001; Wang et al., 2008).

No Brasil, os trabalhos pioneiros na identificação do impacto dos eventos milenares sobre o clima são de Arz et al. (1998) e Arz et al. (1999), realizados com base em análises isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ em foraminíferos plantônicos e no conteúdo de material terrígeno trazido pelos rios e depositados na plataforma continental da costa nordeste do Brasil. Estes trabalhos relacionam fases de aquecimento das TSM do Atlântico tropical oeste ao enfraquecimento da circulação termohalina durante os eventos HS 1 e Young Dryas. Ainda, nos mesmos testemunhos marinhos, Dupont et al. (2010) chama a atenção para o aumento de precipitação na costa do Nordeste com base no aumento do conteúdo de pólen arbóreo durante o evento HS1, entre ~18 e 15 mil anos AP.

Já, no continente o registro do impacto dos eventos climáticos milenares na hidrologia dos trópicos foi fortemente impulsionado pelos dados das séries isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ de espeleotemas da China (Wang et al., 2001). No Brasil, Wang et al. (2004) demonstraram que o crescimento de estalagmites da caverna Toca da Boa Vista, localizada na região do semiárido do norte da Bahia, ocorreu apenas durante os eventos HS (Figura 2.10). De modo concordante Cruz et al. (2005; 2006) relaciona excursões negativas de $\delta^{18}\text{O}$ atribuídas a intensificação do Sistema de Monções Sul-americana em espeleotemas das cavernas Santana e Botuverá aos eventos Heinrich (Figura 2.10).

Figura 2.10 – Comparação entre os registros isotópicos de Santa Catarina e São Paulo (curvas preto e vermelho respectivamente) de Cruz et al. (2005, 2006), os intervalos de deposição de estalagmites da caverna Toca da Boa Vista, Bahia (ponto verdes) de Wang et al. (2004) com os eventos Heinrich e demais picos de IRD (linha azul) determinados no testemunho marinho ODP980 (McManus et al., 1999). A curva de insolação para a latitude 30 °S (linha laranja) calculada pelo ciclo orbital de Milankovitch (Berger & Loutre, 1991).

Dentre os registros de paleoprecipitação da América do Sul, o registro de sedimentação da Bacia de Cariaco (Venezuela) figura com um dos mais relevantes na discussão do posicionamento médio da ZCIT. Na região da bacia de Cariaco as variações sazonais da ZCIT exercem forte controle no aporte de material terrígeno e na concentração de material biogênico para a bacia, com consequências diretas sobre o padrão de laminação do sedimento (Haug et al., 2001). Durante o verão boreal, o aumento das chuvas na bacia de captação geradas pelo deslocamento para norte da ZCIT aumenta o aporte de material terrígeno para a bacia, deixando o sedimento com tonalidade mais escura. Já durante o inverno, quando a ZCIT esta localizada próxima do equador, ou ainda a sul, o aporte de material terrígeno diminui ao mesmo tempo em que os ventos alísios de nordeste fortalecem sobre a região da costa venezuelana. A intensificação dos ventos de nordeste leva a ressurgência das águas de fundo e consequente aumento da produtividade orgânica que, a sua vez, aumenta a contribuição de microfósseis calcários e silicosos no sedimento depositado (Haug et al., 2001). Sendo assim, a variação de tonalidade resultante desse processo constitui por si só em um índice climático para determinar as variações do posicionamento médio da ZCIT.

Quando confrontados com os registros isotópicos de testemunhos de Gelo da Groenlândia, as variações de reflectância devido as tonalidades mais claras e escuras dos

sedimentos da Bacia de Cariaco exibem uma excelente relação com as oscilações climáticas de escala milenar a secular do último período glacial. Como é possível observar na Figura 2.11, as variações de chuva na região de Cariaco refletem mudanças de temperatura da atmosfera na região de altas latitudes do Atlântico norte, com aumento de chuva nos períodos mais quentes e vice-versa (Deplazes et al., 2013).

Figura 2.11 – Comparação entre a reconstituição de paleoprecipitação no norte da Venezuela (em azul) com base na análise de reflectância de sedimentos da bacia de Cariaco (Deplazes et al., 2013) com a série de variação de temperatura atmosférica do Ártico (em preto) com base em análises de $\delta^{18}O$ em testemunho de gelo da Groenlândia (North Greenland Ice Core Project members. 2004). As siglas GS e GI marca os eventos Greenland Stadial e Greenland Interstadial, respectivamente de acordo com a revisão estratigráfica de Rasmussen et al. (2014).

A relação anti-fásica observada entre o regime de chuvas na costa da Venezuela e as monções Sul-americanas, ocorridas durante os eventos milenares, tem sido creditada por diversos autores às mudanças latitudinais da ZCIT em resposta às variações do gradiente meridional de TSM do Atlântico tropical (Haug et al., 2001; Black et al., 2004; Peterson et al., 2000; Deplazes et al., 2013). Nos altiplanos andinos Baker et al. (2001) registram variações substanciais do nível de paleolagos no salar de Uyuni durante o Young Dryas (GS1) e eventos HS1 e HS3 bem como fortes quedas do nível do lago durante os eventos quentes Bølling-Allerød e durante os eventos GI 2-8. Durante o MIS 3, entre 34 e 39 mil anos AP, ao longo de uma grande sequencia de eventos Dansgaard-Oeschger, o Salar de Uyuni registra um contínuo

platô de mínimo nível do lago. Tais condições reportadas para os Andes estão em concordância com uma longa fase seca observada em espeleotemas da região central da Bahia (Barreto, 2010) e com eventos abruptos de desintensificação das monções Sul-americana em espeleotemas de Santa Catarina e São Paulo por Cruz et al. (2005, 2006).

A determinação da estrutura interna e da extensão temporal dos eventos climáticos das regiões tropicais é de fundamental importância para determinar se as perturbações climáticas reportadas em diferentes regiões são, de fato, manifestações sincrônicas do mesmo evento global ou se representam eventos diferentes ou ainda perturbações diacrônicas associadas a um mesmo evento. Nesse sentido, se fazem urgentes trabalhos de maior detalhe que visem estimar, a partir de uma cronologia independente, a estrutura interna e a extensão das oscilações climáticas de escala milenar nas regiões tropicais.

Figura 2.12 – Comparação entre curvas de reconstituição da paleoprecipitação na América do Sul com série de paleotemperatura da atmosfera do Ártico: a) curva de $\delta^{18}\text{O}$ de testemunho de gelo da Groenlândia NGRIP (North Greenland Ice Core Project members. 2004); b) reflectância de sedimentos da bacia de Cariaco (Deplazes et al., 2013); c) curva de $\delta^{18}\text{O}$ de espeleotemas das caverna El Condor (Cheng et al., 2013a); d) curva de $\delta^{18}\text{O}$ de espeleotema da caverna Pacupahuain, Andes Peruanos (Kanner et al., 2012); e) curva de $\delta^{18}\text{O}$ de espeleotemas da caverna Santana, São Paulo (Cruz et al., 2006).

Na África e na Ásia os eventos milenares apresentam perfeita relação anti-fásica com as monções Sul-americanas, com aumento de chuvas durante os eventos GI (Dansgaard-Oeschger) e seca durante os eventos GS e HS. Na China diversos trabalhos de reconstituição

paleoclimática com base em análises isotópicas de espeleotemas demonstram claro aumento e diminuição das monções Asiáticas durante os eventos GI e GS respectivamente (Wang et al., 2001, 2004; Wang et al., 2008). Desde 1996, Johnson e colaboradores, a partir de reconstituições do nível do Lago Vitória, África, já apresentavam registros paleoclimáticos evidenciando seca na latitude 0° durante o período que precedia o GI1 (Bølling-Allerød). De modo geral, as estiagens observadas durante o HS1 atingiram quase todo o continente, como pôde ser observado nos registros dos lagos Bosumtwi, Gana (Peck et al., 2004), Malawi (Gasse et al., 2000) e Vitória, entre Tanzânia, Uganda e Quênia (Staeger et al., 2011) onde são observadas condições secas entre 17 e 16 mil anos AP, baseado em diversos indicadores biogeoquímicos.

Ainda, durante o HS1, Broecker et al. (1998) definem uma relação anti-fásica entre as precipitações na América do Norte próximo a latitude 40 °N e as monções africanas durante o períodos referente ao que mais tarde Broecker et al. (2009) chamaria de “ *mystery Interval* ”, no qual o nível da grande bacia do Lago Lohantan atinge seu máximo.

No que tange os eventos HS, o principal mecanismo utilizado para explicar sua ocorrência é o enfraquecimento, ou mesmo redução, da circulação termohalina, causada por interrupção da célula de revolvimento meridional do Atlântico, comumente referida pela sigla AMOC, da expressão em inglês *Atlantic Meridional Overturning Circulation* (Clement & Peterson, 2008) (Figura 2.13). Rooth (1982) e, posteriormente, Broecker et al. (1985) relacionaram as variações abruptas de temperaturas observadas durante os períodos GS e GI à mudanças no vigor da circulação termohalina, em detrimento de variações na intensidade da taxa de formação da Água Profunda do Atlântico Norte, comumente referido na literatura pela sigla NADW (do inglês *North Atlantic Deep Water*). Rahmstorf et al. (2005) relatam um efeito de histerese da circulação termohalina com base em modelos computacionais o que sugere que, na prática, talvez a AMOC não seja interrompida por completo, mas sim apenas reduzida a uma atividade muito baixa.

De acordo com Kuhlbrodt et al. (2007) a AMOC é composta por quatro componentes: 1) processos de ressurgência que transportam água do fundo para a superfície, 2) correntes de superfície que transportam águas relativamente leves para as zonas de altas latitudes, 3) formação de águas profundas, onde as águas tornam-se mais densas e afundam e 4) correntes de fundo. Esses quatro componentes distribuem-se pelo Atlântico Norte e Sul formando um sistema de circulação que consiste de duas células de revolvimento: uma célula profunda no Atlântico Norte, conhecida como Água Profunda do Atlântico Norte, comumente referida pela sigla NADW, do inglês *North Atlantic Deep Water*, e outra abissal, localizada no Atlântico Sul,

conhecida como Água de fundo da Antártica, comumente referida pela sigla AABW, do inglês *Antarctic Bottom Water* (Figura 2.13).

Figura 2.13 – Esquema simplificado do sistema global de circulação por células de revolvimento. Modificado de Rahmstorf (2002).

AMOC é diferente de circulação termohalina. O termo “célula de revolvimento meridional” é uma expressão descritiva que detalha aspectos espaciais envolvendo componentes de transporte meridional e vertical de massas de água. Nesse sentido, o termo AMOC não se refere a nenhum tipo de mecanismo. Já, circulação termohalina, refere-se a um mecanismo no qual a circulação é impulsionada pela diferença de gradiente salino da água (Rahmstorf, 2006; Kuhlbrodt et al., 2007). De acordo com Huang (2004) a circulação termohalina pode ser definida como “um fluxo de revolvimento no oceano conduzido por agitação mecânica e mistura que transporta massa, calor, água e outras propriedades”. Diferentemente da AMOC, a circulação termohalina apresenta, em adição, células de revolvimento meridional além do fato de, no conceito de circulação termohalina, o vento não atua como um componente no transporte das massas de água (Rahmstorf, 2006).

Ao transportar uma quantidade muito expressiva de calor, aproximadamente 1 PW (10^{15} W) para o Atlântico Norte, a AMOC exerce um papel fundamental na distribuição de energia térmica dos oceanos (Rahmstorf et al., 2005). Variações no gradiente de temperatura do oceano Atlântico resultantes de fases da AMOC são utilizadas não apenas para explicar a ocorrência de eventos milenares como os HS, mas também para explicar a origem de

oscilações climáticas multidecenais no Atlântico Norte (Delworth & Mann, 2000). No primeiro caso foi feita relação com o deslocamento meridional da ZCIT (Vellinga & Wood, 2002), e suas possíveis modulação dos eventos de *El Niño* e *La Niña* (Timmermann et al., 2007).

Um maior derretimento de gelo e consequente interrupção do gradiente de salinidade que forma a NADW tem sido o argumento mais frequente para explicar a desativação da AMOC e consequente desencadeamento dos eventos HS (Clement & Peterson, 2008). Nesse sentido existem, basicamente, duas fontes de água doce provenientes de derretimento de geleiras: a primeira seria gerada pelo degelo da calota Laurentida durante o período deglacial, cuja água doce despejada no Atlântico Norte levaria ao desencadeamento do evento Young Dryas, ao final do deglacial. A segunda fonte seria gerada durante episódios de desestabilização de geleiras oceânicas que culminou com o lançamento de imenso volume icebergs no Atlântico Norte. O derretimento deles levaria a interrupção da NADW e consequente desencadeamento dos eventos Heinrich (Hemming, 2004; Clement & Peterson, 2008). Nesse sentido, apesar dos eventos HS e o Young Dryas serem gerados pelo mesmo mecanismo, estes são relacionados a processos distintos que atuam sob diferentes condições de contorno.

Outra possibilidade para o colapso da AMOC seria a existência de múltiplos estados de estabilização de geleiras. Essa argumentação é sustentada por modelos computacionais onde pequenas variações de natureza estocástica no fluxo de água doce podem causar perturbações significativas tanto espaciais como de intensidade da AMOC (Rahmstorf et al., 2005).

Entre ~ 18.5 e ~ 14.5 mil anos AP, no intervalo que compreende o evento HS1, McManus et al. (2004) registra acentuada redução na taxa de formação da NADW com base em análises da razão $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ em sedimentos marinho do Atlântico Norte, próximo ao arquipélago das Bermudas (33° 42' N, 57° 35' W). A evidência de um enfraquecimento da AMOC durante o HS1 é corroborada por registros de variação da salinidade da superfície do mar do Atlântico norte. Na porção nordeste do Atlântico extratropical norte, na margem céltica (47°27' N, 8°31' W), Eynaud et al. (2012) registra uma longa excursão de queda de salinidade durante o HS1. A interrupção no fluxo de água mais salina vinda do Atlântico Sul é acompanhada por consequente aumento de salinidade no Atlântico tropical Sul, como observado por Weldeab et al. (2006) para o mesmo período na costa do nordeste do Brasil (4°36.8' S, 36°38.2' W).

Ao passo que a origem dos eventos HS é atribuída, quase que exclusivamente, a eventos desencadeados no Atlântico Norte, os eventos GI são frequentemente relacionado a processos de interação oceano-atmosfera desencadeados nas zonas de altas latitudes do Atlântico Sul. De acordo com Blunier & Brook (2001) os eventos GI registrados são precedidos

em até 3000 anos por longas fases de aquecimento da Antártica. Por exemplo, a Antártica registra aumento de temperatura durante o YD, um dos eventos abrupto frio mais intenso no hemisfério norte. Broecker et al. (1998) relaciona as variações inter-hemisféricas de TSM durante os eventos milenares a um efeito “gangorra”, termo que vem sendo empregado extensivamente em muitos trabalhos paleoclimáticos para descrever o comportamento anti-fásico observado entre o clima do Hemisfério Norte e Sul durante os eventos milenares, tanto em registros de TSM (Bond et al., 1997; Blunier & Brook, 2001; Barker et al., 2009; Jaeschke et al., 2007; Chiessi et al., 2008) como em modelos computacionais de circulação oceânica e atmosférica (Claussen et al. 2003; Vellinga & Wood, 2002).

Com base em modelos computacionais de circulação oceânica Weijer et al. (2002) sugerem que a introdução de águas quentes e salinas do oceano Índico para o Atlântico Sul via “vazamento da corrente das agulhas” pode ter colaborado para a reativação AMOC. O modelo de vazamento das agulhas foi mais tarde corroborado por dados de testemunhos maronhos do Atlântico Sul (Chiessi et al., 2008) que apontou para aumento de temperatura e salinidade no Atlântico subtropical sul durante a transição do evento HS1 para o Bølling-Allerød (GI1).

Em suma, os mecanismos responsáveis pelo desencadeamento dos eventos milenares ainda é uma questão em aberto e amplamente discutida na paleoclimatologia. Nesse contexto, os registros paleoclimáticos continentais das zonas tropicais contribuem não apenas no sentido de avaliar o impacto desses eventos no regime hidrológico, mas também fornecem importantes subsídios para compreender como perturbação climática quer sejam desencadeadas na atmosfera, quer sejam nos oceanos, se propagam e afetam o clima no planeta.

2.3 Eventos climáticos do Holoceno: Oscilações climáticas de escala secular e multidecenal.

O Holoceno representa a atual fase de interglacial e tem início à ~ 11.7 mil anos AP de acordo com a última revisão da carta estratigráfica de janeiro de 2013 publicada pela Comissão Internacional de Estratigrafia. Podemos entender o início do Holoceno com sendo definido pelo início do MIS1. Em muitos artigos paleoclimáticos, no entanto, é comum a representação do Holoceno como os últimos 10 mil anos, de modo a evitar parte do Young Dryas. Essa medida é tomada justamente por conta da grande diferença de amplitude observada entre o Young Dryas e as flutuações climáticas do Holoceno. Assim, ao se evitar o período de tempo

que compreende a transição do Younger Dryas, é possível obter uma melhor adequação da escala gráfica para leitura da amplitude relativa entre os eventos climáticos do Holoceno.

Aparte da modulação climática imposta pelo ciclo orbital, o Holoceno é marcado pela recorrência de eventos climáticos frios, por vezes de caráter abrupto, a exemplo do observado na última glaciação, contudo, como dito anteriormente, com menor amplitude (O'Brien et al., 1995; Bond et al., 1997). Dentre os eventos climáticos do Holoceno o mais conhecido é certamente a Pequena Idade do Gelo (frequentemente referido pelo acrônimo LIA, do inglês para *Little Ice Age*). Esse evento é tido como um período anormalmente frio relacionado à ocorrência de verões progressivamente mais frios com início por volta de 1250 EC e se estendendo até 1880 EC. O mesmo é caracterizado pela máxima expansão dos glaciares e geleiras do Hemisfério Norte dos últimos 8 mil anos e teve seu ápice entre 1400 e 1700 EC (Mann et al., 1999; Bradley et al., 2003). Os efeitos climáticos decorrentes da Pequena Idade do Gelo causaram grandes impactos nas civilizações humanas. No início do século XVII, por exemplo, a redução das monções asiáticas decorrentes do resfriamento no Hemisfério Norte levaria à queda da dinastia Ming na China e a morte de milhares de pessoas no Japão e na Coreia de problemas decorrentes de longos períodos de estiagem (Zhang et al., 2008).

A ocorrência de eventos climáticos frios durante o Holoceno foi primeiramente documentada em estudos paleoclimáticos por Denton & Karlen (1973) com base na identificação de períodos sincrônicos de deposição de morenas datadas por ^{14}C em montanhas do Alaska e Suécia. Ao todo, os autores identificaram 5 eventos de expansão de geleiras: o primeiro durante o LIA, entre 1550 e 1850 EC (era comum), e outros quatro entre 1.0 – 1.2; 2.4 – 3.3; 4.9 – 5.8 e por fim em 8,2 mil anos AP. Contudo, logo no final da década de 70, com as primeiras publicações dos resultados isotópicos dos testemunhos de gelo da Groenlândia, o trabalho de Denton & Karlen (1973) caiu no esquecimento, haja vista que, em comparação com último glacial e deglacial o Holoceno classificava-se como um período absolutamente estável do ponto de vista climático (Figura 2.3). Além do já conhecido LIA, o único evento climático reconhecido para o Holoceno era uma pequena excursão mais negativa de $\delta^{18}\text{O}$ observada em 8.2 mil anos AP nos testemunhos de gelo da Groenlândia que ficou conhecido como evento 8.2.

A percepção paleoclimática acerca do Holoceno muda rapidamente na década de 90 com o trabalho de O'Brien e colaboradores em 1995 a partir da reconstituição paleoclimática da circulação atmosférica das zonas de altas latitudes do Atlântico norte baseada na medição de impurezas solúveis no testemunho de gelo GISP2 (Na^+ , Cl^+ de fonte marinha e Na^+ , Cl^+ , Mg^{2+} , K^+ e Ca^{2+} de fonte principalmente continental). Uma vez que a variação do conteúdo de álcalis no gelo é diretamente associada com o aumento da deposição de poeira transportada pelo

vento, a variação desses índices geoquímicos pode ser diretamente relacionada às mudanças na intensidade dos jatos polares. Apesar das flutuações de $\delta^{18}\text{O}$ nos testemunhos de gelo da Groenlândia não definirem claramente eventos milenares durante o Holoceno (Dansgaard et al., 1993; Bond & Lotti, 1995; Bond et al., 1997) as variações dos teores de álcalis de fonte marinha e continental dos últimos 10 mil anos indicam uma variação *quasi periódica* de eventos frio, por sua vez, correlacionais com os eventos identificado por Denton & Karlen (1973).

Em 1997 Bond e colaboradores, motivado pelos resultados apresentados por O'Brien et al. (1995), apresentam uma reconstituição de alta resolução de TSM do Atlântico norte a partir de análises populacionais e isotópicas de foraminíferos plantônicos e bentônicos e na aplicação do índice de IRD. Dentre todos os indicadores paleoclimáticos e paleoambientais utilizados o que se mostrou mais robusto na determinação e na delimitação dos eventos foi o índice de IRD. Com base nos picos de aumento de concentração de IRD foram determinados os períodos de resfriamento abrupto que mais tarde vieram a ser referidos na literatura como “eventos Bond”. Aparte do LIA e do evento 8.2, são reconhecidos 6 eventos tipo Bond: Bond 1 (1.1-1.5 mil anos AP), Bond 2 (2.6-3.4 mil anos AP), Bond 3 (3.9 – 4.6 mil anos AP), Bond 4 (5.1 – 6.0 mil anos AP), Bond 5 (7.2 – 7.8 mil anos AP) e Bond 6 (9.2 – 9.5 mil anos AP) (Bond et al., 1997).

A pequena amplitude e curta duração dos eventos climáticos do Holoceno os tornam difíceis de serem detectados, pois exigem sempre registros paleoclimáticos de alta resolução, bem datados e o emprego de índices paleoclimáticos muito sensíveis e robustos, para poder captar com precisão e confiabilidade as pequenas variações relativas do parâmetro climático e/ou ambiental de interesse. Nos trópicos, os primeiros registros que reportaram o impacto dos eventos Bond foram obtidos a partir de análises isotópicas em espeleotemas de cavernas localizadas em Omã, na península Arábia (Fleitmann et al., 2003), e no sudeste da China (Wang et al., 2005). Os eventos Bond impactaram também as monções asiáticas (Wang et al., 2005; Fleitmann et al., 2003) e a pluviosidade do norte da América do Sul, na Venezuela (Haug et al., 2001). Nesta última região, houve redução de precipitação relacionada ao deslocamento meridional da ZCIT, em resposta ao resfriamento do Atlântico Norte e consequente fortalecimento dos anticiclones extratropicais localizados sob platô siberiano e na região da alta dos Açores (Fleitmann et al., 2003; Wang et al., 2005).

A influência do deslocamento meridional da ZCIT durante os eventos Bond fica evidente na relação anti-fásica observada entre as monções Sul-americanas e as monções do Hemisfério Norte. Registros paleoclimáticos extraídos de sedimentos do lago Titicaca, nos altiplanos andinos (Baker et al., 2005), e em espeleotemas da região centro-leste do Brasil,

norte de Minas Gerais (Stríkis et al., 2011), registram intensificação das monções Sul-americanas durante os eventos Bond. Em Minas Gerais o evento mais intenso de precipitação registrado ocorre durante o Bond 4, entre 4.7 e 5.5 mil anos AP, descrevendo uma relação coerente com o observado no registros de IRD de Bond et al. (1997), em termos de variação de amplitude e do tempo de duração dos eventos. A intensidade do Bond 4 pode ser constatada no registro de variação do nível de água dos paleolagos do Salar de Uyuni de Baker et al. (2001), que registra apenas dois picos de aumento de umidade durante o Holoceno: o primeiro em 8.2 mil anos AP e um segundo e mais intenso em 5.3 mil anos AP contemporâneo ao Bond 4.

Como é possível observar na Figura 2.14 ao longo do Holoceno, o tempo de duração e a amplitude dos eventos Bond mudam, transitando para eventos de curta duração durante o Holoceno Médio (7.8 – 3.9 mil anos AP). De acordo com Stríkis et al. (2011) as mudanças das condições de contorno ao longo do Holoceno, representadas pela variação na cobertura de gelo do Hemisfério Norte, podem ter atuado no controle da extensão dos eventos Bond. Aparte das variações da irradiância solar, os eventos Bond do Holoceno Inferior e Médio e, em especial o evento 8.2, são comumente relacionados à desativação da AMOC por conta da introdução de água doce no Atlântico Norte durante o detrimento da geleira Laurentida (Carlson et al., 2008; Cheng et al., 2009; Bernal et al., 2010; Stríkis et al., 2011).

Figura 2.14 – Impacto dos eventos Bond no SMSA e nas monções asiáticas: (a) índice de IRD com base na porcentagem da fração composta por grãos de quartzo manteados por hematita (HSG) (Bond et al., 1997); (b) série isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ de espeleotemas de Minas Gerais (Stríkis et al., 2011); (c) curva de variação do nível do lago Titicaca com base em análises isotópicas de $\delta^{13}\text{C}$ de matéria orgânica (Baker et al., 2005); (d) série isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ destendenciada de espeleotemas do sudeste da China (Wang et al., 2005). As barras cinzas delimitam os eventos Bond.

Bond et al. (2001) atribui os eventos climáticos frios do Holoceno a variações da irradiância solar ao comparar os picos de IRD com a curva de média móvel dos dados de ^{10}Be de testemunhos de gelo e de $\Delta^{14}\text{C}$ de anéis de crescimento de árvore. Contudo, não há ainda um mecanismo amplamente aceito que possa explicar a relação entre as pequenas variações da atividade solar (da ordem 0.07 % do total) e a imediata resposta da TSM do Atlântico Norte. O papel da atividade solar sobre o clima ainda é alvo de grande debate (Gray et al., 2010). Ao longo do Holoceno, mudanças climáticas de escala multissecular relacionadas à intensidade das monções no sudeste da China (Wang et al., 2005; Zang et al., 2008; Steinhilber et al., 2012), península Arábica (Neff et al., 2001; Fleitmann et al., 2003) e mesmo o esfriamento durante a Pequena Idade do Gelo tem sido frequentemente relacionado a fases de mínima irradiância solar (Van Geel et al., 1996; Haase-Schramm et al., 2005; Polissar et al., 2006; Yoshimori et al., 2006; Lozano-García, 2007).

De acordo com O'Brien et al. (1995) os picos de aumento dos jatos polares são contemporâneos a fases de mínima irradiância solar, por sua vez, caracterizadas pela sequência de três mínimas solares, chamados de eventos triplos (Stuiver & Braziunas, 1989). Esses mesmos eventos triplos são responsáveis pelos períodos mais recentes de mínima atividade solar, conhecidos como mínimos de: Oort (1010 – 1050 EC), Wolf (1280-1350 EC), Spörer (1420-1530 EC) Maunder (1645-1715 EC) e Dalton (1790-1820 EC). Dentre os eventos de mínimo solar, o mínimo de Maunder é o evento mais conhecido, tendo ocorrido no pico do LIA.

Por meio de modelagem computacional Liu et al. (2009) investigaram a resposta das monções globais a forçantes de natureza externa e antropogênica durante os eventos milenares do último milênio. Os resultados apresentados pelos autores demonstraram redução expressiva das monções globais durante o LIA contemporâneos aos mínimos de Spörer e Maunder. Entretanto, é importante salientar que mesmo as relações observadas nos diferentes registros paleoclimáticos ainda são inconclusivas em determinar a modulação da atividade solar sobre o clima do Holoceno.

O vulcanismo é outra forçante comumente utilizada para explicar, ao menos em parte, os eventos climáticos abruptos do Holoceno no curso dos últimos milênios. Durante o Holoceno superior eventos abruptos de variação de chuva nos trópicos e mesmo de esfriamento, a exemplo do LIA, são frequentemente relacionados ao aumento da atividade vulcânica (Shindell et al., 2003; Oman, 2006; Stenchikov et al., 2009, Mignot et al., 2011). O impacto das erupções vulcânicas sobre o clima está relacionado com a queda das temperaturas médias globais em consequência do aumento de absorção e reflexão da radiação solar por parte de aerossóis vulcanogênicos lançados para a estratosfera (Shindell et al., 2003).

Atividades eruptivas recentes mais recentes, com VEI (sigla em inglês para *Volcanic Explosivity Index*) acima de 5, podem ser utilizadas como análogos para compreender a extensão do impacto das erupções no clima. Assim temos, por exemplo, a erupção do vulcão Laki na Islândia em 1783, que resultou numa queda de até -3°C na temperatura do Hemisfério Norte (Oman, 2006). Em seguida, a erupção do Laki, entre 1783 e 1784, foi relacionada a um déficit hídrico causado pela redução das monções africanas que resultou em fortes quedas do nível do rio Nilo. Para se ter uma base dos impactos socioeconômicos causados por esse evento eruptivo, em janeiro de 1785 praticamente 1/6 da população do Egito havia morrido de fome ou imigrado em decorrência das fortes secas do Nilo (Oman, 2006).

De modo semelhante ao observado durante os eventos milenares do deglacial, após a erupção do Pinatubo, entre 1991-1992, as regiões sul, sudeste e centro-oeste do Brasil

registraram anomalias positivas de precipitação ao mesmo tempo em que foram observadas anomalias negativas para Índia, África e o Sul da China (Trenberth & Dai, 2007) (Figura 2.15).

Figura 2.15 – Anomalias de precipitação em mm/dia (relativas às médias de chuvas entre 1950-2004) observadas entre outubro de 1991 e setembro de 1992 sobre as áreas continentais. Modificado de Trenberth & Dai (2007).

A Figura 2.16 apresenta uma comparação entre a série histórica de chuvas da região norte de Minas Gerais com os anos de ocorrência de erupções vulcânicas com $VEI \geq 5$. A reconstituição da série histórica de chuvas, calculada a partir da integração dos acumulados anuais de oito estações meteorológicas do entorno do município de Januária entre 1935 e 2012, aponta para fortes aumentos de precipitação durante todas as erupções vulcânicas de $VEI \geq 5$ registradas para esse período, a saber: 1935 – vulcão Bezimianni, Rússia; 1963 – vulcão Agung, Indonésia; 1982 – El Chichón, México; 1991 – Pinatubo, Filipinas.

Figura 2.16 – Comparação entre a série histórica de precipitação construída a partir da integração dos acumulados dos anos hidrológicos de oito estações meteorológicas do entorno de Januária e a ocorrência de eventos de erupção com VEI ≥ 5 .

Modelos computacionais de circulação oceano-atmosfera são unânimes em reportar efeitos significativos de redução da temperatura média global da atmosfera em resposta aos eventos de erupção vulcânica (Shindell et al., 2003; Stenchikov et al., 2009, Mignot et al., 2011). Contudo, com um tempo de residência muito curto, ao redor de 1 ano, o efeito da atividade vulcânica no clima tende a ser muito curto para explicar eventos climáticos de longa duração (Robock, 2000).

Gao et al. (2008) apresentaram uma reconstituição da atividade eruptiva global dos últimos 1500 anos a partir da análise de sulfetos de aerossóis vulcanogênicos a partir de uma compilação realizada com base em mais de 30 testemunhos de gelo da Groenlândia e Antártica. Nos dados de Gao e colaboradores, chama a atenção a amplitude e a recorrência, em escala decenal, de erupções vulcânicas de grande porte durante o século XIII. Nesse sentido, Bradley et al. (2003) argumentaram que a extensão temporal abrangida pela intensa atividade vulcânica de meados do século XIII pode ter desencadeado o início o LIA.

Outro evento climático importante do Holoceno Superior é a Anomalia Climática Medieval (ACM), descrita pela primeira vez por Lamb (1965) que, com base em evidências históricas do oeste europeu, avaliou a ocorrência de um período anormalmente quente nas zonas de altas e médias latitudes do Hemisfério Norte entre 1000 e 1200 EC. De acordo com as estimativas deles as temperaturas médias da época situavam entre 1-2 °C acima da média atual, o que levou a nomear esse período inicialmente como Período Quente do Medieval (traduzido da expressão em inglês de *Medieval Warm Period*). Contudo, após o clássico trabalho de Lamb (1965), Stine (1994) documentou episódios de secas severas ao redor de

1112 EC a partir da ocorrência de relictos de troncos de árvores enraizados no leste da Califórnia, EEUU., em regiões onde atualmente são ocupadas por pântanos, lagos e córregos. De acordo com Stine (1994), durante o período correspondente ao Período Quente do Medieval a amplitude das anomalias negativas de precipitação e, consequentemente, sua expressão na paisagem eram muito mais significativos que anomalias positivas de temperatura relatadas por Lamb (1965), o que motivou o autor a nomear esse evento climático como Anomalia Climática Medieval, aqui referido pela sigla de ACM.

Registros paleoclimáticos que mostrando, de fato, a ocorrência de temperaturas mais elevadas durante a ACM foram primeiramente apresentados por Dahl-Jensen et al. (1998) com base em medidas de alta precisão de paleotemperatura nos testemunhos de Gelo GRIP e Dye 3. Dahl-Jensen et al. (1998) registraram elevações de temperaturas em torno de 0.5-1°C acima da média para os anos de 800 a 1000 EC (tomando o ano de 1970 como referência) (Bradley et al., 2003) e mínimos de temperatura durante o LIA em 1550 e 1850 EC. A fim de buscar uma definição temporal mais objetiva para o LIA e ACM, nesse trabalho optou-se por delimitar a ocorrência de ambos os eventos a partir da reconstituição de temperatura do Hemisfério norte realizada por Moberg et al. (2005). Os intervalos do LIA e do ACM foram assim definidos a partir da persistência de anomalias negativas e positivas de temperatura acima e abaixo de 1 desvio padrão, respectivamente (Figura 2.17). Para melhor avaliar a persistência das anomalias de temperaturas utilizou-se a média móvel de 30 anos da série de reconstituição de temperatura, o que permite a filtragem das altas amplitudes observadas na variabilidade de escala interanual. Seguindo essa abordagem o ACM passa a ser definido entre 975 – 1130 e o LIA entre 1450 – 1740 EC (Figura 2.17).

Figura 2.17 – Definição dos intervalos referentes à Anomalia Climática Medieval (ACM) e Pequena Idade do Gelo (LIA, da sigla em inglês para *Little Ice Age*).

O impacto da ACM no regime de chuvas de monções é algo que apenas recentemente começou a ser explorado. Na América do Sul os impactos da ACM foram registrados como eventos de reduções chuvas entre ~ 900 e 1100 anos EC em séries isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ em varvitos nos Andes Peruanos (Bird et al., 2011) e em estalagmites da região central da Bahia (Novello et al., 2012) (Figura 2.18). A diminuição das monções Sul-americanas registradas nos trabalhos de Bird et al. (2011) e Novello et al. (2012) indicaram relação anti-fásica com as chuvas de monção do Hemisfério Norte, registradas na bacia de Cariaco, no norte da Venezuela, por Haug et al. (2001) e em espeleotemas do sul da China (Zhang et al., 2008) (Figura 2.18).

Figura 2.18 – Comparação entre os registros de monção na América do Sul, Caribe e Ásia durante o último milênio: (a) Série isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ de espeleotema da caverna Wangshiang, sul da China (Zhang et al., 2008); (b) Curva de variação de Ti do testemunho ODP 1002 (Haug et al., 2001); (c) Série isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ do espeleotema DV-2, caverna Diva de Moura, região central da Bahia (Novello et al., 2012); (d) Série isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ do espeleotema PAL4, caverna Palestina, Peru (Apaéstegui et al., 2014); (e) Série isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ de carbonatos do lago Pumacochas, Andes peruanos (Bird et al, 2011).

3. Área de Estudo

A área de estudo está localizada nos municípios de Luislândia, Januária e Montalvânia, na região norte de Minas Gerais, onde estão acham-se as cavernas Lapa Sem Fim, Lapa dos Anjos e Lapa Grande, respectivamente. Os municípios distam cerca de 100 km (em linha reta) uns dos outros (Figura 3.1). As cavernas foram formadas nas unidades carbonáticas do Grupo Bambuí sendo que Lapa Grande e a Lapa dos Anjos desenvolveram-se nas unidades carbonáticas da formação Sete Lagoas e a Lapa Sem Fim nas porções carbonáticas da Formação Lagoa do Jacaré (Iglesias & Uhlein, 2009). A seguir detalhamos cada uma delas:

Figura 3.1 – Localização das áreas de estudo dentro as formações carbonáticas do Brasil..

3.1 Caverna Lapa Grande

A Lapa Grande (14°22'45.91"S, 44°17'19.72"W) apresenta desenvolvimento horizontal de 2.2 km, estruturada por dois longos e largos condutos que formam um piso inferior com, aproximadamente, 800 m de comprimento e um nível superior de, aproximadamente, 500 m de comprimento, com desnível máximo de 40 m e salões de desmoronamento de, aproximadamente, 50 m de largura em ambos os condutos. A caverna se desenvolve ao longo

das unidades carbonáticas da Formação Sete Lagoas que afloram na charneira do horst-anticlinal da Serra do Parrela, a norte do Município de Montalvânia (Martinez, 2007; Iglesias & Uhlein, 2009). O mapa da Lapa Grande foi confeccionado pelo Grupo Bambuí de Pesquisas Espeleológicas em 1992 e é apresentado juntamente ANEXO I.

Estimativas feitas para espessura da camada carbonática encaixante, realizadas com base na projeção longitudinal dos condutos sob o perfil topográfico do relevo, sugere que a espessura do reservatório não deve ultrapassar 100 m (Figura 3.2). Em termos de espessura do horizonte de solos, o afloramento expressivo do epicarste na região da Lapa Grande denuncia um fraco recobrimento superficial por solo, possivelmente associado a processos erosivos relacionados ao escoamento superficial de água pluvial.

Figura 3.2– Estimativa de espessura do reservatório da zona vadosa sobre a Lapa Grande. O contorno em verde representa a projeção da planta baixa sobre o relevo. Fonte Google Earth março/2011.

Na Lapa Grande as estalagmites foram coletadas ao longo do conduto superior sempre com a preocupação ambiental de evitar a retirada de espeleotemas que possam causar prejuízo ao padrão estético da caverna.

3.2 Caverna Lapa dos Anjos

A caverna Lapa dos Anjos (15°26'33.03"S, 44°24'15.88"W) pode ser considerada como uma das cavernas mais ornamentadas da região norte de Minas Gerais, abrigando uma grande quantidade estalactites, estalagmites, helectites, cortinas, escorrimentos, represas de

travertinos, pérolas, leite de lua, depósitos de jangadas entre outros espeleotemas. A caverna apresenta uma morfologia simples, formada por um salão de abatimento principal que se desenvolve após uma fenda que o separa de um pequeno salão logo na entrada aqui referido como salão externo (Figura 3.3). O salão principal pode ser dividido em dois patamares seccionados por um desnível abrupto de algumas dezenas de metros formando assim um salão superior e outro mais inferior, que segue com formato de cúspide conferindo a caverna um sutil aspecto ramiforme em planta baixa. Ao todo foram coletadas quatro estalagmites na Lapa dos Anjos longo do salão superior, assim como indicado na Figura 3.3.

Figura 3.3 – Mapa da Lapa dos Anjos. Os pontos em vermelho representam os sítios de monitoramento de temperatura e umidade. Os pontos em verde representam os sítios de monitoramento hidrogeoquímico e isotópico. O ponto em azul a localização do medidor de CO₂.

3.3 Caverna Lapa Sem Fim

A Lapa Sem Fim (16° 8'59.60"S, 44°37'40.03"W) é a maior cavidade conhecida de Minas Gerais, com cerca de 13 km de desenvolvimento horizontal em planta baixa. O mapa da caverna foi efetuado pelos grupos União Paulista de Espeleologia (UPE, São Paulo-SP) e Espeleogruppo Peter Lund (EPL, Montes Claros-MG) no final dos anos 90 (Figura 3.4). Nota-se no mapa o predomínio de padrão morfológico tipicamente labiríntico, com condutos de desenvolvidos ao longo de um sistema de fraturas de cisalhamento conjugados e por um dobramento aberto das camadas Silva et al. (2003). Karmann (*comunicação verbal*) atribui a gênese da caverna a um sistema de recarga difuso a partir de unidades areníticas sobrepostas a unidade carbonática, hoje praticamente residuais, e que deve, portanto, ter conferido o padrão morfológico à caverna. O carbonato encaixante apresenta intenso fraturamento, caracterizado por diáclases perpendiculares ao acamamento subhorizontal dos carbonatos da região norte de Minas (Figura 3.4).

Outro aspecto morfológico importante da Lapa Sem Fim é o desenvolvimento de terraços laterais formados pelo entalhamento vadoso que confere ao corte transversal do conduto o clássico formato de fechadura, possivelmente em decorrência de erosão preferencial de camadas mais solúveis (Figura 3.4). A ocorrência de formações como pendentes, canais anastomosados no teto da caverna e a deposição de sedimentos nos terraços superiores apontam para uma importante fase de desenvolvimento paragenético durante fase de agradação sedimentar. Sem possibilidade de entalhar verticalmente o conduto, a caverna expande para os lados, nesse sentido, a fase de desenvolvimento por paragênese, formando galerias que se desenvolvem como terraços de inundação, deve ter exercido um papel importante na formação da trama labiríntica da caverna (Farrant & Smart, 2011).

Medições de parâmetros atmosféricos realizados durante a atividade de coleta indicam alta umidade relativa do ar (100%) ao longo de toda a caverna, com temperatura média de 24 °C e concentração de CO₂ variando de níveis entre 600~700 ppm (salões Sharlene e Kássia) para níveis ao redor de 1500 ppm no salão Cristiane, chegando a 4000 ppm nos condutos localizados no final da caverna, próximo ao salão Cristiane.

Lapa Sem Fim (MG-973)
Luislândia, MG

Figura 3.4— Mapa Lapa Sem Fim. Os pontos de monitoramento hidrogeoquímico isotópico estão representados pelos pontos P1 e P2 em azul.

Análises isotópicas realizadas nos carbonatos da Lapa Sem Fim, amostradas no conduto e em um perfil vertical na entrada da caverna, indicam valores de $\delta^{13}\text{C}$ em torno de + 13.2‰ (Stríkis, 2011). A assinatura isotópica de $\delta^{13}\text{C}$ da Formação Lagoa do Jacaré pode ser vista como anormalmente alta se comparadas com as demais sucessões carbonáticas neoproterozóicas do mundo, cujos valores tipicamente residem entre termos negativos (< - 3‰) até valores da ordem de + 8 ‰ (Kaufman et al., 1991; Derry et al., 1992; Babinsky, 1993). Esse é um aspecto importante a ser considerado no presente trabalho, uma vez que valores elevados de $\delta^{13}\text{C}$, como os observados para a Formação Lagoa do Jacaré, devem influenciar na assinatura isotópica do carbonato das estalagmites analisadas. Isso principalmente devido a pequena cobertura de solos sobre a caverna estudada e o curto tempo de residência da água de infiltração até os condutos, o que poderia impossibilitar total equilíbrio com o CO_2 gasoso presente no solo (Clark & Fritz, 1997).

4. Climatologia da Área de estudo

O clima na região central e norte de Minas é classificado como tropical semi-úmido de acordo com a classificação de Köppen-Geiger. O índice pluviométrico anual para região de estudo é em média de 950 mm, calculado com base na média anual de 8 estações meteorológicas distribuídas na região norte de Minas Gerais (Tabela 4.1) (Figura 4.1). A climatologia da precipitação no estado é caracterizada pela atuação de sistemas tropicais, associados com o SMSA, cuja convecção é alimentada principalmente pela umidade proveniente da Bacia Amazônica (Rao et al., 1996).

Tabela 4.1- Localização das estações meteorológicas do norte de Minas Gerais utilizadas neste estudo.

ESTAÇÃO (Agência Nacional de Águas)	Localização		Acumulado Anual Médio (mm)
	Latitude	Longitude	
CACHOEIRA GRANDE - JUSANTE (1544021)	15° 0'0.00"S	44° 0'0.00"W	1089
ESTAÇÃO RIACHO DA CRUZ (1544011)	15°19'59.88"S	44° 7'26.60"W	957
PEDRAS DE MARIA DA CRUZ (1544017)	15°35'54.96"S	44°23'35.16"W	869
JANUÁRIA (1544015)	15°28'59.88"S	44°22'0.12"W	860
CAJUEIRO (1445000)	14°57'56.48"S	45°10'23.88"W	1063
CAPITANEA (1444001)	14°25'51.96"S	44°28'54.12"W	908
SAO GONCALO (1444000)	14°18'48.96"S	44°27'46.80"W	883
SANTO ANTONIO DO BOQUEIRAO(1646003)	16°31'46.92"S	46°43'15.96"W	1335
	MÉDIA		947

Fonte: Agência Nacional de Águas (ANA)

Figura 4.1 – Mapa de precipitação média anual. Em azul estão localizadas as estações utilizadas neste trabalho para o cálculo da precipitação média anual da região norte de Minas Gerais, próxima ao município de Januária. Modificado de Embrapa, 2010.

De acordo com a Webster (1987) e Wang & Ding (2006) o sistema climático de monção é caracterizado por um verão chuvoso e um inverno seco e por uma inversão anual da direção predominante dos ventos próximo à superfície. Para os autores a precipitação é a variável fundamental para definir um clima de monção, diferente da definição clássica proposta por Khromov (1957) que estabelecia um índice de monção baseado unicamente na análise estatística da direção preferencial dos ventos. Assim, muito embora no SMSA não haja uma clara reversão da direção dos ventos próximos à superfície, a exemplo do observado nos regimes clássicos de monção, a ocorrência de feições importantes características do clima de monção, como a sazonalidade da precipitação, são suficientes para a classificação de regime de chuvas em questão como sistema de monção (Zhou & Lau, 1998; Grimm, 2003; Wang & Ding, 2006).

A monção Sul-americana tem início por volta do final de novembro com o aumento da conversão de umidade do Atlântico para o interior da bacia amazônica por conta do aumento do gradiente de calor entre o oceano e o continente (Vera et al., 2006). 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 Alta da Bolívia. Durante esse período a principal atividade convectiva está centrada na região do Brasil Central, relacionada a um sistema convectivo transiente caracterizado pela formação de uma banda de nebulosidade e precipitação com direção NW-SE formada pelo transporte, via jatos de baixos níveis, da

umidade contida no sudoeste da Amazônia para o sudeste do Brasil (Vera et al., 2006). Essa banda de nebulosidade corresponde a Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS) que, juntamente com a Alta da Bolívia, figuram como as feições mais importantes das monções Sul-americanas (Vera et al., 2006; Garreaud et al., 2009) (Figura 4.2).

a)

b)

Figura 4.2 – (a) distribuições pluviométricas das médias dos acumulados mensais das estações meteorológicas da região norte de Minas Gerais. Dados pluviométricos obtidos pela ANA (www2.ana.gov.br); (b) mapas com as médias do total acumulado anual de precipitação (proveniente das reanálises do NCEP-NCAR) para os meses de DJF (figura superior) e JJA (figura inferior). Adaptado de Vera et al. (2006).

O fortalecimento dos ventos alísios na costa do nordeste do Brasil e o aumento da convergência de umidade para o interior da bacia amazônica durante o verão austral estão relacionados com o deslocamento meridional da ZCIT em resposta a variações do gradiente de TSM interhemisférico dos oceanos ao longo das zonas equatoriais. A ZCIT é a conjunção de variáveis meteorológicas que atuam na faixa equatorial dos oceanos, sendo elas: a Zona de Confluência dos Alísios, as áreas de máxima TSM e de máxima convergência de massa, e a banda de máxima cobertura de nuvens convectivas (Melo et al., 2009). De modo geral, essas

condições caracterizam a ZCIT como um sistema meteorológico formado por uma grande zona de baixa pressão, convergente em baixos níveis (divergente em altos níveis), ao longo da faixa equatorial e, cuja posição média, flutua de maneira cíclica de acordo com variação de TSM entre as bacias oceânicas dos hemisférios Norte e Sul. Ao longo do ano a posição média da ZCIT varia entre aproximadamente 14° N, entre os meses de agosto-setembro, e em torno de 2° S (chegando a 5° S nos anos mais chuvosos), entre os meses março e abril (Melo et al., 2009).

No norte de Minas Gerais, na região de Januária e Luislândia, mais de 90% da precipitação ocorre durante os meses de setembro a março, período de atividade das monções Sul-americanas (Figura 4.2). Durante a fase madura das monções, entre novembro e fevereiro, o total acumulado pelas precipitações chega a mais de 80% do total anual sendo que, uma parte significativa das chuvas, por volta de 13%, ocorre ainda no mês de março, período que dá início a fase de desintensificação das monções Sul-americanas (Gan et al., 2004; Vera et al., 2006). A partir do mês de maio, as precipitações tornam-se praticamente inexpressivas, somando algo ao redor de 10 mm ($\approx 1\%$ do total acumulado no ano). As precipitações são raras nos meses de junho, julho e agosto (JJA), durante o inverno austral, não excedendo 15 mm durante todo o trimestre (Figura 4.2).

4.1 Oscilações climáticas de escala interanuais

Dentre as variações climáticas interanuais que afetam a América do Sul, os eventos relacionados ao El-Niño Oscilação Sul (ENOS) são considerados como os mais importantes (Grimm & Ambrizzi, 2009). O ENOS está relacionado a um forte e complexo acoplamento dos sistemas oceano-atmosfera sobre a bacia do Pacífico tropical que, por sua vez, leva a fortes oscilações de TSM do Pacífico equatorial, onde as fases de aquecimento são denominadas de El-Niño e as fases de esfriamento de La-Niña (Ambrizzi et al., 2004). Os eventos ENOS são, basicamente, relacionados a períodos de enfraquecimento e intensificação dos ventos alísios que levam a variações nas TSMs do Pacífico equatorial leste (Ambrizzi et al., 2004). As alterações na TSM do Pacífico equatorial acabam por interferir no padrão de circulação zonal (E-W) das células de Walker e, por conseguinte, afetam a atividade convectiva da Amazônia e do nordeste do Brasil.

O ENOS é produto da variação de uma assimetria zonal de TSM do Pacífico equatorial. A porção oeste do Pacífico equatorial é caracterizada por apresentar águas mais quentes em relação ao Pacífico equatorial leste, próximo à costa do Peru, onde a ressurgência gerada pela

ação dos ventos alísios próximos à costa promove o resfriando das águas superficiais. Consequentemente, a termoclina – uma zona abrupta de mudança do gradiente vertical de temperatura da água dos oceanos – é mais profunda no Pacífico oeste em comparação com o leste (Figura 4.3) (Chiang, 2009). Como é demonstrado na Figura 4.3, as altas temperaturas das águas do Pacífico oeste, ao redor de 28.5 °C promovem a convergência de umidade e a formação de uma zona de baixa pressão. No Pacífico leste, o valor da TSM gira ao redor de 25 °C, o que inibe a convergência de umidade e favorece a subsidência das massas de ar e o estabelecimento de uma zona de alta pressão. Assim, acompanhando o gradiente de TSM, há uma célula de Walker ligando a zona de convergência de ar no Pacífico equatorial oeste com a zona de subsidência no Pacífico equatorial leste. A variação desse gradiente zonal e a consequente reorganização da circulação atmosférica zonal origina o ENOS (Chiang, 2009).

Figura 4.3 – Condições oceânicas e atmosféricas do Pacífico tropical durante anos neutro (esquerda) e durante os eventos de El-Niño (direita). Modificado de NOAA/PMEL/TAO (<http://www.pmel.noaa.gov/tao/>).

A fase positiva do ENOS, conhecido como El-Niño, é caracterizado por anomalias positivas de TSM das águas do Pacífico equatorial leste relacionada, a sua vez, com o enfraquecimento dos ventos alísios e redução da ressurgência próximo à costa do Peru (Figura 4.3). Já durante as fases negativas, comumente referidas como La-Niña, é registrada uma diminuição das anomalias positivas de TSM do Pacífico equatorial leste (Figura 4.3).

No Brasil, sobretudo na região centro-leste, o impacto dos eventos ENOS na precipitação é relativamente complexo e não está necessariamente relacionado com o aumento ou diminuição dos acumulados anuais de precipitação (Marengo et al., 2012). Na região centro-leste os eventos de El Niño promovem anomalias negativas de chuvas durante a primavera, responsável por, aproximadamente, 29 % do acumulado anual, com valores

consistentes para o mês de Novembro ao passo que no verão, em janeiro, são registradas anomalias positivas (Grimm, 2003). Essa relação é evidenciada na comparação entre as séries interanuais de precipitação do norte de Minas Gerais com a série de anomalia de TSM do Pacífico equatorial leste (Figura 4.4). Como é possível observar na Figura 4.4, anomalias negativas de precipitação no norte de Minas Gerais durante os meses de setembro, outubro e novembro (SON) são coerentes com anos de El-Niño, caracterizado pelas anomalias positivas de TSM na região Pacífico equatorial leste, região do Niño 3.4 (dados fornecidos pelo Hadley Centre SST data). O coeficiente de correlação de Pearson calculado para a série de precipitação do trimestre de SON e a TSM do Pacífico equatorial leste é de $r = -0.33$, $p=0.0005$. Assim, podemos afirmar que aproximadamente 33 % da variação do acumulado de SON pode ser associada ao ENOS.

Figura 4.4 – Comparação entre as séries de anomalia do acumulado trimestral de setembro outubro e novembro (SON) do norte de Minas Gerais (em preto) e anomalia de TSM do pacífico equatorial leste (região do Niño 3.4) (em vermelho) (Hadley Centre SST data).

Contudo, a influência do ENOS durante o verão é contrária ao observado durante a primavera. Na Figura 4.5 a série de anomalia de precipitação do norte de Minas para DJF é comparada com o índice de ENSO para a região do Niño 3.4. Como é possível observar na Figura 4.5, a concentração de anomalias positivas durante os meses de DJF (responsável por, aproximadamente, 55% do acumulado anual) é coerente com a ocorrência de eventos de El-Niño e vice-versa. O índice de correlação de Pearson calculado para a comparação entre a

chuva de dezembro, janeiro e fevereiro (DJF) e as anomalias de TSM do Pacífico equatorial leste é de 0.27 ($p=0.005$). Em função da alta variabilidade interanual do índice de ENOS optamos por fazer um teste suavizando as séries temporais de DJF a partir do cálculo das médias móveis de 5 anos. Nesse exercício o índice de correlação de Pearson experimenta uma elevação considerável, indo para 0.43 ($p>0.0005$). Já, se compararmos os acumulados anuais, veremos uma forte redução da correlação, com valores de $r=0.1$ ($p>0.05$).

Figura 4.5 – Comparação entre as séries de anomalia do acumulado trimestral de dezembro, janeiro e fevereiro (DJF) do norte de Minas Gerais (em preto) e anomalia de TSM do Pacífico equatorial leste (região do Niño 3.4) (em vermelho) (Hadley Centre SST data).

Para Grimm (2003) a resposta contrária observada entre o verão e a primavera ao ENOS sugere que interações superfície-atmosfera de caráter regional competem com a influência remota durante parte das estações. De acordo com Marengo et al. (2012) a redução das chuvas na primavera leva a redução da umidade do solo e, consequente, anomalias positivas de temperatura da superfície que favorecem o aumento de chuvas observado em janeiro na região centro-leste do Brasil. Entretanto, especialmente na região centro-leste, durante os eventos ENOS as mudanças na frequência dos eventos extremos são mais significativas que as mudanças nos acumulados mensais, como pode ser observado na Figura 4.6.

Figura 4.6 – Diferença entre o número de eventos extremos de chuvas nos anos de El-Niño em comparação com os anos neutros nos meses de novembro (painel direito) e janeiro (painel esquerdo). Os eventos extremos foram definidos de acordo com o valor de média móvel de dias de chuva acima de 90 %. Diferenças positivas acima de 90% do nível de confiança são representadas pela cor vermelha e diferenças negativas em azul. *Modificado de Marengo et al. (2012).*

4.2 Oscilações Multidecenais do Atlântico – (OMA)

A Oscilação Multidecenal do Atlântico (OMA) (também referida com AMO, da sigla em inglês para *Atlantic Multidecadal Oscillation*) é um modo de variabilidade climática multidecenal de escala quase que global caracterizado pela oscilação das TSM centradas no Atlântico Norte (Knight et al., 2006). A OMA foi formalmente nomeada por Keer et al. (2000) a partir da integração entre registros instrumentais e registros paleoclimáticos de anéis de crescimento de árvores. Os autores chamavam atenção para a ocorrência de uma frequência ao redor 60 anos de variação das temperaturas médias globais caracterizadas por fases de anomalias positivas e negativas das TSM no Atlântico Norte. Contudo, a ocorrência de oscilações multidecenais de temperatura centradas no Atlântico Norte e o impacto deste fenômeno no clima global já vinham sendo reportadas anteriormente em diversos trabalhos.

Folland et al. (1986) foi um dos primeiros a relacionar variações de precipitação de monção com mudanças da TSM do Atlântico Norte. Em seu clássico trabalho Folland e colaboradores demonstram com base em séries instrumentais de dados meteorológicos que a ocorrência de períodos úmidos e secos na região do Sahel estava fortemente relacionada a

anomalias de TSM do Atlântico Norte. No mesmo contexto, Schlesinger & Ramankutty (1994) através de análises espectrais em séries de temperaturas globais desde 1850 identificam a ocorrência de oscilações periódicas entre 65 e 70 anos, observadas nas séries de TSM do Atlântico Norte. Oscilações de escala semelhante (65-110 anos) foram posteriormente observadas por Delworth & Mann (2000) na integração entre séries instrumentais e modelagem computacional. Os autores demonstraram que, tanto nos modelos como nos dados instrumentais, as variações de temperatura do Hemisfério Norte foram controladas pela TSM do Atlântico Norte e que esta relação poderia estar relacionada com variações da circulação termohalina, uma vez que a evolução do modelo envolvia variações dessa componente.

Um ano após a publicação de Keer et al. (2000) Enfield e colaboradores propuseram um índice para a então nomeada OMA, com base na média móvel de 10 anos da série de anomalia de TSM do Atlântico Norte. Os períodos de anomalias positivas são então referidos como fase de OMA quente, ou positiva, e os períodos de anomalias negativas como fase de OMA fria, ou negativa. Os autores apontam também para a ocorrência de ciclos de 65-80 anos, caracterizados por variações de 0.4 °C na TSM do Hemisfério Norte e também para o começo de um período de aquecimento a partir de 1995, semelhante ao observado durante a última fase de OMA positiva entre 1930 e 1960. A variação do índice OMA ao longo do século XX pode ser observada na Figura 4.7 (Knight et al., 2005).

Figura 4.7 – Índice de AMO calculado a partir da série destendenciada das anomalias de TSM provenientes do banco de dados HadISST1. Modificado de Knight et al. (2005).

Dada à limitação das séries de dados instrumentais, atualmente, a constatação de que a OMA é uma flutuação genuinamente oscilatória ainda é apoiada por modelos computacionais (Delworth & Mann, 2000; Knight et al., 2005; Mann et al., 2009) e por análises estatística de séries temporais de registros paleoclimáticos (Gray et al., 2004; Chiessi et al., 2009; Mann et al., 2009; Novello et al., 2012). Ainda assim, o mecanismo forçante da OMA não é algo totalmente compreendido. A hipótese de que a OMA é produto de variações na circulação termohalina, mais especificamente, gerada por mudanças no vigor da AMOC, é sustentada por simulações de modelos climáticos (Knudsen et al., 2014). Outra escola, também fundamentada por modelos climáticos, sustenta a hipótese de que a OMA pode ser produto do efeito da combinação de forçantes externas, associadas a variação da irradiância solar e por erupções vulcânicas que, em última análise, altera a irradiação de calor na atmosfera da Terra (Knudsen et al., 2014)

A OMA tem sido frequentemente relacionada a anomalias positivas de precipitação nas áreas afetadas pelo sistema de monções Sul-americano, sobretudo no Nordeste do Brasil (Knight et al., 2005, 2006; Timmermann et al., 2007). O impacto da OMA nas chuvas de monções da América do Sul ocorre por conta da mudança do gradiente inter-hemisférico de TSM do Atlântico tropical, favorecendo o deslocamento para norte da ZCIT durante as fases de OMA positiva, quando o Atlântico Norte está mais quente. O contrário é observado nas fases de OMA negativa (Knight et al., 2006; Timmermann et al., 2007). O aquecimento do Atlântico Norte, o deslocamento setentrional da ZCIT e a diminuição das chuvas de monções no nordeste são relacionados com redução da intensidade do anticiclone extratropical do Atlântico Norte que forma a Alta dos Açores e leva, conseqüentemente, ao enfraquecimento dos ventos alísios na costa do Nordeste. Essa relação pode ser observada no modelo computacional simulado por Knight et al. (2006) e apresentado na Figura 4.8 onde, durante a fase de OMA positivo são registradas anomalia negativa de chuvas no nordeste e redução da pressão atmosférica ao nível do mar no Atlântico Norte.

Figura 4.8 – Simulação do impacto sazonal do OMA na circulação extratropical durante os meses de março abril e maio: a) pressão média no nível do mar (PMNM); b) precipitação. Modificado de Knight et al. (2006).

Mann et al. (2009) apresentam uma série de reconstituição do OMA para os últimos 1500 anos com base na compilação de uma série de registros paleoclimáticos a partir do qual é possível observar expressivas variações do índice de OMA durante eventos climáticos como o ACM, quando é registrado uma excursão positiva do índice de OMA, e o LIA, quando então é observado uma excursão negativa da OMA. Outra reconstituição importante do índice de OMA foi anteriormente apresentado por Gray et al. (2004) para os últimos 428 anos, baseada exclusivamente na variação de espessura de anéis de crescimento de árvore. Ambas as séries apresentam estruturas semelhantes com diferenças localizadas na variação relativa de alguns eventos.

Em geral, as reconstituições da OMA realizadas Gray et al. (2004) e Mann et al. (2009) apresentam boa relação com registros paleoclimáticos de alta resolução da monções Sul-americanas. Trabalhos recentemente publicados por Bird et al. (2011) e Novello et al. (2012) apontam para um bom acoplamento entre a atividade do SMSA nos Andes e na região central da Bahia, respectivamente, com a variabilidade da OMA. Na Bahia, o inesperado enfraquecimento das chuvas de monção observado durante o LIA (Figura 4.9) é apontado por Novello et al. (2012) como uma resposta a redução do gradiente meridional do Atlântico tropical durante uma fase positiva do OMA, como registrado por Gray et al. (2004). A hipótese levantada pelos autores encontra suporte nas observações climáticas atuais onde é observada uma forte relação entre as chuvas do nordeste do Brasil e a OMA (Knight et al., 2006).

Figura 4.9 – Comparação entre os índices de OMA reconstituídos por Mann et al. (2009) (a) e Gray et al. (2004) (b) com a série isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ do espeleotema DV-2, caverna Diva de Moura, região central da Bahia (Novello et al., 2012) (c) e Série isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ de carbonatos do lago Pumacochas, Andes peruanos (Bird et al, 2011) (d).

5. Registros isotópicos de oxigênio aplicados à reconstituição de paleopluviosidade

5.1 O $\delta^{18}\text{O}$ nas precipitações das regiões tropicais

Os efeitos isotópicos mais importantes que atuam no fracionamento isotópico da água no ciclo hidrológico ocorrem durante a condensação (Dansgaard, 1964). 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 as mais fracas, de modo que os isótopos mais pesados serão mais frequentemente 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 o ponto de vista meteorológico, hidrológico e glaciológico uma das propriedades termodinâmicas mais importantes do H_2O^{16} é sua maior volatilidade em relação às moléculas mais pesados (eg. HDO^{16} , HDO^{18} e H_2O^{18}) (Dansgaard et al 194). Isto leva ao fracionamento em todos os processos de condensação, bem como de evaporação. O fracionamento isotópico é o processo pelo qual um isótopo é favorecido em relação a outro durante uma mudança de fase ou reação química:

$$\alpha = \frac{R_A}{R_B}$$

Eq. 1

onde α é o fator de fracionamento isotópico e R é razão isotópica (eg. $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) das fases A e B (Lachniet, 2009). O α depende, basicamente, da temperatura e da taxa de reação, em outras palavras, o α reflete a cinética da reação (Dansgaard et al., 1964). Se uma reação de mudança de fase ocorre de maneira lenta suficiente para que as condições de equilíbrio isotópico sejam atingidas, então o α de uma reação de evaporação de água será simplesmente função da razão entre a pressão de vapor do componente leve (p) com a do pesado ($p' < p$):

$$\alpha = \frac{p}{p'}$$

Eq. 2

Assim, podemos estabelecer:

$$R_{vapor} = \frac{p'}{p} R_{\acute{a}gua} = \frac{R_{\acute{a}gua}}{\alpha}$$

Eq. 3

Do mesmo modo, as primeiras moléculas de água condensadas (c) de tal vapor terão uma composição isotópica (R_c) que pode ser descrita como:

$$R_c = \frac{p}{p'} R_{vapor} = \alpha \times \frac{R_{\acute{a}gua}}{\alpha} = R_{\acute{a}gua}$$

Eq. 4

i.e., as primeiras porções de água que condensam de um vapor formado em condições de equilíbrio isotópico terá a mesma composição isotópica da fonte inicial de vapor (Dansgaard, 1964). Em virtude do equilíbrio isotópico presente na condensação, a variação entre os isótopos de ^{18}O e D (^2H) das precipitações segue uma relação linear de proporcionalidade, coerente com o modelo previsto estabelecido pela equação 5. Uma vez que a temperatura influencia diretamente o gradiente de energia necessário para romper essas ligações, o aumento da temperatura diminui o α (Lachniet, 2009):

$$1000 \ln \alpha_{\text{liquido-vapor}} = 1.137(10^6/T_k^2) - 0.4156(10^3/T_k) - 2.0667$$

Eq. 5

onde:

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

note que o α 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 escala em ‰ empregado na notação δ , usada para expressar as variações relativas entre as razões isotópicas. A notação δ , como apontado na equação 6, estabelece a relação entre a razão isotópica (R_A/R_B) da amostra com a razão de uma referência internacional. Para as análises de água, o padrão adotado internacionalmente é o SMOW (da sigla em inglês para *Standard Mean Ocean Water*). Recentemente, o padrão SMOW tem sido reportado acompanhado pelo prefixo “Vienna” ou VSMOW, em referência a Agência de Energia Atômica Internacional sediada em Viena, Áustria, quem distribui esse padrão.

$$\delta^{18}O_{amostra} = \left[\frac{(^{18}O/^{16}O)_{amostra} - (^{18}O/^{16}O)_{padrão}}{(^{18}O/^{16}O)_{padrão}} \right] \times 10^3$$

Eq. 6

podendo ser escrito como:

$$\delta^{18}O_{amostra} = \left[\frac{(^{18}O/^{16}O)_{amostra}}{(^{18}O/^{16}O)_{padrão}} - 1 \right] \times 10^3$$

Eq. 7

Uma vez na atmosfera o vapor se condensa e se precipita sob a forma de chuva ou neve. Para que ocorra a condensação é preciso que a temperatura da massa de ar úmida caia. Isso pode ocorrer por conta de uma elevação da massa de ar, induzida por barreira orográfica, por uma colisão com uma massa de ar fria ou por convecção. Dessa forma, a quantidade de vapor residual, bem como o $\delta^{18}O$ desse vapor depende da temperatura (Lachniet, 2009).

O papel da temperatura sobre o α torna o “efeito temperatura” como um dos mais evidentes no controle da composição isotópica das precipitações, sobre tudo nas regiões de altas e médias latitudes (Lachniet, 2009). Já, nos trópicos a proporção de isótopos pesado das precipitações ($^{18}O/^{16}O_{condensação}$) é anticorrelacionada com a quantidade de precipitação. Esse fenômeno, observado empiricamente, é conhecido como “efeito quantidade”, comumente referido na literatura pelo termo em inglês como *amount effect* (Dansgaard, 1964; Risi et al., 2008). Contudo, o mecanismo físico por trás desse efeito isotópico ainda é pouco compreendido.

Simulações computacionais realizados por Rise et al. (2008) tentam parametrizar os processos físico que levam ao *amount effect*. Para explicar esse fenômeno Rise et al. (2008) separam o *amount effect* na soma de cinco diferentes contribuições, relacionadas a diferentes processos físicos. Esses componentes/contribuições são ilustrados na Figura 5.1. A composição isotópica depende, primeiramente, da composição isotópica da camada subnuvem, localizada a uma altitude de, aproximadamente, 400 m. A composição isotópica desse nível, a sua vez, depende da composição isotópica de suas diferentes fontes: evaporação junto à superfície, vapor das correntes descendentes insaturadas, subsidência de vapor do ambiente ao redor e reevaporação da chuva. Assim, temos que a composição isotópica da chuva depende da composição isotópica do ambiente integrada durante o processo de convecção, do

fracionamento durante a condensação das correntes ascendentes e do fracionamento que se processa no curso da condensação da chuva (Risi et al., 2008).

Figura 5.1 – Esquema ilustrativo da decomposição do *amount effect* em cinco diferentes contribuições. As diferentes contribuições são separadas por cores: laranja – evaporação da superfície (e.g. umidade dos oceanos); ciano – umidade da camada subnuvem; azul escuro – ar ambiente das adjacências; roxo – corrente convectiva; verde – corrente descendente. Cada uma das contribuições corresponde a um único ou a um conjunto de processos físicos. Modificado de Risi et al. (2008).

Matematicamente, o *amount effect* pode ser expresso como $d\delta D_p/dP$ (i.e., a taxa de variação de δD da precipitação pela taxa de precipitação). Segundo a parametrização proposta por Risi et al. (2008) a forma como cada uma das contribuições afetam o *amount effect* pode ser observada na Figura 5.2. Assim, como é apresentada na Figura 5.2, a taxa de *amount effect* total (curva vermelha) é maior em eventos de menor taxa de precipitação. À medida que a taxa de precipitação aumenta, a taxa de *amount effect* das correntes descendentes insaturadas reduz consideravelmente, contribuindo para redução da taxa de *amount effect* total do sistema. Note, que as condições de *amount effect* estão sempre presentes, conquanto que os pontos caiam abaixo da linha tracejada ($d\delta D_p/dP < 0$). Assim, o que observamos com o aumento da precipitação é a redução da taxa de *amount effect*.

Figura 5.2 – Sensibilidade do δD nas precipitações em relação à taxa de precipitação ($d\delta D_p/dP$) e suas contribuições de diferentes processos em função da taxa de precipitação. Modificado de Rise et al. (2008).

A razão pela qual a taxa de *amount effect* das correntes de ar insaturadas descendentes caem, tem relação com dois processos: o primeiro está relacionado com a quantidade de chuva. A medida que a taxa de precipitação aumenta a fração de chuva reevaporada total do sistema diminui. O segundo está relacionado com efeitos indiretos na camada subnuvem. Quando a taxa de precipitação aumenta, a fração de água reevaporada incorporada ao sistema diminui por conta do aumento da umidade relativa.

Desse modo, como podemos observar na parametrização proposta por Risi et al. (2008) (Figura 5.2) o *amount effect* não pode ser explicado apenas como um simples efeito relacionado ao empobrecimento da massa de ar a medida que a condensação se processa nesse reservatório. Ainda, de modo simplificado, o *amount effect* pode ser explicado por dois processos predominantemente: (i) a reevaporação da chuva durante a queda e as trocas por difusão do vapor do ambiente; (ii) a reciclagem de vapor da camada subnuvem alimentando o sistema convectivo. As correntes ascendentes que alimentam o sistema convectivo originam-se da camada subnuvem, daí sua importância na regulação da composição isotópica das precipitações. Como dito anteriormente, essa camada funciona como um funil, que integra a composição isotópica das diferentes fontes: superfície, correntes de ar descendentes insaturadas, chuva reevaporada e do ambiente adjacente ao sistema. A Figura 5.3 ilustra a porcentagem de contribuições das diferentes fontes à camada subnível em processos convectivos de diferentes proporções.

Figura 5.3 – Ilustração das contribuições de vapor para a camada subnuvem. O fluxo das massas de ar das diferentes fontes são representadas pelas setas coloridas: umidade da superfície (laranja); corrente de ar descendente insaturada (verde claro); subsidência da massa de ar do ambiente (azul); reevaporação da chuva (verde escuro). A proporção de água incorporada a camada subnuvem de cada uma das contribuições está indicada em (%), assim como a composição isotópica do δD (‰). Modificado de Rise et al. (2008).

Em resumo, a composição isotópica da chuva é influenciada pela composição isotópica da umidade ambiente que é aportada ao sistema convectivo, do fracionamento durante a condensação das correntes ascendentes e do fracionamento das correntes descendentes, parcialmente reevaporadas e reequilibradas com o vapor do ambiente. O efeito quantidade simulado por Rise et al. (2008) apresenta valores concordantes com dados observacionais para taxas de precipitação acima de 4 mm/dia. Variações entre a simulação e os dados observacionais decorrem das simplificações do modelo, como tamanho constante para as gotículas de água, que nos eventos de taxa de precipitação baixas devem apresentar dimensões menores.

5.2 O $\delta^{18}\text{O}$ das águas e carbonatos no sistema cárstico

5.2.1 Dissolução e precipitação de CaCO_3 no sistema cárstico

Nos processos de dissolução e precipitação de carbonatos no sistema cárstico a pressão parcial de (P_{CO_2}) desempenha um papel central, a começar pela dissolução da rocha encaixante (Fairchild & Baker, 2012). A pressão parcial é uma unidade de concentração que expressa a pressão que um gás exerce sobre a superfície de uma solução. No nível do mar, a pressão da coluna de ar atmosférico é de 1 atm. Logo, tendo em conta que a concentração de CO_2 atmosférico é de 0.038 % (i.e. 380 ppm), a P_{CO_2} da atmosfera da Terra é de 0.00038 atm. Nos solos, a P_{CO_2} é muito maior do que na atmosfera, com valores de concentração variando entre 0.01 ~0.1 atm (10 000 - 100 000 ppm) e é, assim, proporcional a produção biogênica relacionada aos processos de decomposição da matéria orgânica e da respiração celular que ocorrem nas raízes das plantas (Ford e Williams, 2007). Em função da alta concentração de CO_2 do solo, no momento em que a água infiltra no solo esta se encontra insaturada em CO_2 . Como resultado, o $\text{CO}_{2(\text{g})}$ do solo dissolve na água, levando a formação de $\text{CO}_{2(\text{aq})}$. Ao reagir com o H_2O , o $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ forma o ácido carbônico (H_2CO_3). O ácido carbônico, por sua vez, é um ácido fraco que, progressivamente, dissocia-se (desprotonação) em condições de pH elevado (Figura 5.4). Esse processo é indicado pela sequência das reações mostradas a baixo: (Fairchild & Baker, 2012):

Essas espécies químicas de carbono compõem a fração do carbono inorgânico dissolvido, comumente referido na literatura pela sigla em inglês para *dissolved inorganic carbon* (DIC). A ocorrência de espécies químicas do DIC é, portanto, dependente do pH da solução e da concentração de CO_2 gasoso no solo ($P_{\text{CO}_{2(\text{g})}}$) (Figura 5.4b). A temperatura é outro parâmetro importante que influencia na composição e concentração do DIC alterando a solubilidade do CO_2 na água (Fairchild & Baker, 2012).

Figura 5.4 – a) ilustração da formação das espécies químicas de carbono inorgânico em solução aquosa; b) importância relativa das espécies de carbono inorgânico dissolvido em soluções em função do pH. Modificado de Fairchild & Baker (2012).

Após atravessar o perfil de solo, a solução segue percolando no epicarste até atingir a rocha carbonática. Ao entrar em contato com a rocha, a solução contendo HCO_3^- dissolve o carbonato de cálcio. A constante de solubilidade do CaCO_3 em água pura, destilada e livre de gases dissolvidos, a 25°C , é extremamente baixa, aproximadamente 12 ppm, muito próximo ao da solubilidade do quartzo (6.5 ppm) (Palmer, 2007). Assim, a dissolução da calcita, tal como observada naturalmente nos ambientes cársticos, depende de uma fonte extra de H^+ , em sua maior parte provinda da desprotonação (dissociação) do H_2CO_3 :

No final, podemos resumir a dissolução do CaCO_3 pela seguinte reação:

Note que para cada mol de CaCO_3 dissolvido, uma molécula de $\text{CO}_{2(aq)}$ é convertida em HCO_3^- (Drybrodt & Scholz, 2011). Assim, quanto maior for a concentração de $\text{CO}_{2(g)}$ do solo, maior será a quantidade de CaCO_3 dissolvido. A Figura 5.5 ilustra a evolução da concentração de Ca^{2+} da solução de infiltração no sistema cárstico para sistemas abertos (fornecimento contínuo do CO_2 para a solução) e sistemas fechados (onde o CO_2 é consumido na dissolução do CaCO_3). Como é possível observar na Figura 5.5, a trajetória da reação da dissolução da calcita em um sistema fechado ($\text{A-B}_f\text{'-B}_f''$) é dado pela relação reação $[\text{CO}_2^{\text{solo}}] = [\text{CO}_2^{\text{solo},i}] - [\text{Ca}^{2+}]$, onde o $[\text{CO}_2^{\text{solo},i}]$ representa a concentração inicial em equilíbrio com a P_{CO_2} da atmosfera do solo

($P_{\text{CO}_2}^{\text{solo}}$), $[\text{CO}_2^{\text{solo}}]$ é a concentração do $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ dissolvido no curso da infiltração e $[\text{Ca}^{2+}]$ é a concentração de íon de cálcio (Drybrodt & Scholz, 2011). Ou seja, após passar pelo solo, em um sistema fechado, a P_{CO_2} da solução diminui a medida que o Ca^{2+} é formado na dissolução do CaCO_3 da rocha encaixante.

Figura 5.5 – Trajetória das concentrações de $\text{CO}_2^{\text{solo}}$ e de Ca^{2+} nas soluções de infiltração para os seguintes casos: sistema aberto em relação à CO_2 (A-B₀); sistema fechado em relação à CO_2 (A-B'_f-B''_f); para um sistema inicialmente aberto (A-B_{af}) e, finalmente fechado (B_{af}-B'_{af}-B''_{af}). As setas verticais representam as trajetórias de degaseificação do CO_2 dissolvido depois da solução entrar na caverna, $P_{\text{CO}_2} = 0.0004$ atm (400 ppm). A solução é saturada em relação calcita no ponto indicado pelos círculos branco e preto (B''_f, B''_{af} e B₀). Modificado de Drybrodt & Scholz (2011).

No ambiente cárstico a precipitação de calcita ocorre, predominantemente, por degaseificação. Quando a solução de percolação entra em contato com uma atmosfera cuja P_{CO_2} é menor que a da solução ocorre degaseificação, perda de $\text{CO}_{2(\text{aq})}$. Essa reação favorece a precipitação de CaCO_3 ao deslocar o equilíbrio para o lado dos produtos conforme a reação abaixo:

Dessa forma, quando a solução de percolação emerge da ponta de uma estalactite e então encontra a atmosfera da caverna, que apresenta P_{CO_2} menor que a da solução, o $\text{CO}_{2(\text{aq})}$

dissolvido sofre degaseificação (Dreybrodt, 2008). A degaseificação ocorre por difusão molecular. O tempo decorrido nesse processo depende do raio da gota e pode ser expresso de acordo com a seguinte equação:

$$t_D = r^2 / (\pi^2 \times Df) \quad (\text{Eq. 8})$$

8)

onde, r é o raio da gota e Df é o coeficiente de difusão molecular em soluções aquosas = $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Essa relação é demonstrada na Figura 5.5 nos pontos B' e B'' (Dreybrodt & Scholz, 2011). No momento em que a gota choca-se contra a ponta de uma estalagmite, a solução se espalha, formando um filme aquoso de, aproximadamente, 100 μm . Como resultado, o tempo de difusão reduz drasticamente e a degaseificação ocorre mais rapidamente.

5.2.2 Fracionamento isotópico de Oxigênio e Carbono no sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCO}_3$

O $\delta^{18}\text{O}$ dos espeleotemas é o produto final de um conjunto de interações complexas que envolvem o movimento do oxigênio dentro do ciclo hidrológico, integrando fenômenos que se processam desde a evaporação de água dos oceanos, passando por processos atmosféricos durante o transporte e a condensação da umidade, seguido da infiltração nos solos, no epicarste e sistema vadoso até, finalmente, atingir o ambiente da caverna (Feng et al., 2012). Uma vez no ambiente da caverna, os efeitos isotópicos que atuam sobre o sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCO}_3$ são determinantes na preservação da assinatura isotópica das soluções de infiltração e a correta interpretação do seu significado paleoclimático (Feng et al., 2012; Dreybrodt & Scholz, 2011).

Como demonstrado anteriormente, a P_{CO_2} exerce papel fundamental na dissolução do carbonato encaixante (reações 1-3) e na precipitação da calcita (reação 6). Nesse sentido, se as condições de equilíbrio isotópicas do sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCO}_3$ forem mantidas, desde a dissolução do carbonato encaixante até a precipitação de calcita no ambiente da caverna, i.e, se o sistema permanecer fechado sem que ocorra forte degaseificação, o $\delta^{18}\text{O}$ de um determinado espeleotema irá refletir o $\delta^{18}\text{O}$ da água da chuva (McDermott, 2004; Mickler et al., 2004, 2006; Feng et al., 2012).

As reações de troca isotópicas podem ser classificadas como reações cinéticas ou em equilíbrio (Sharp, 2007). O conceito de equilíbrio isotópico está relacionado com a noção de equilíbrio termodinâmico. O fracionamento em equilíbrio entre duas fases é baseado na diferença das forças de ligação química entre isótopos de um mesmo elemento. Os isótopos

mais pesados formam ligações químicas mais fortes, assim, serão concentrados nas fases com energia de ligação mais altas. Em reações que ocorrem em equilíbrio termodinâmico as ligações químicas e intermoleculares são continuamente quebradas e reorganizadas. Desse modo, uma vez atingido a condição de equilíbrio termodinâmico, o fracionamento isotópico numa reação de mudança de fase, por exemplo, será relacionado à constante de equilíbrio:

$$\alpha = K^{1/n} \quad (\text{Eq. 9})$$

onde n é o número de intercâmbios atômico. Assim, tomamos o exemplo da reação de intercâmbio isotópico entre H_2O e CO_2 :

A constante de equilíbrio para essa reação é:

$$K = \frac{(\text{C}^{18}\text{O}_2)^{1/2} \times (\text{H}_2^{16}\text{O})}{(\text{C}^{16}\text{O}_2)^{1/2} \times (\text{H}_2^{18}\text{O})} \quad (\text{Eq.10})$$

Para facilitar o cálculo, as reações de intercâmbio isotópico são descritas para apenas um intercâmbio atômico, i.e. $n=1$. Seguindo o exemplo, o α para esta reação então será:

$$K = \alpha = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{CO}_2}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{Eq.11})$$

As reações cinéticas, por outro lado, são reações irreversíveis. A evaporação de água em atmosfera instaura, por exemplo, é um processo irreversível. Nesse exemplo, o fracionamento isotópico que se processa durante a mudança de fase é uma combinação de fracionamento em equilíbrio com processos cinéticos associados às diferenças nas velocidades de translação das moléculas de água com diferentes isótopos (Sharp, 2007).

Nos estudos paleoclimáticos envolvendo análises isotópicas de oxigênio em espeleotemas diversos autores frequentemente argumentam que a deposição do carbonato de um espeleotemas em particular ocorreu em condições de equilíbrio isotópico. Entretanto, Fairchil & Baker (2012) contestam essa afirmação e questionam se essa condição seria, de fato,

realística. De fato, equilíbrio químico é, por definição, um processo reversível. Nesse sentido, o crescimento de um mineral implica em um distanciamento do equilíbrio (Fairchild & Baker, 2012). Ainda, de acordo com conceitos termodinâmicos, a continua precipitação de calcita por degaseificação é uma reação espontânea e, portanto, irreversível.

Como visto anteriormente, a exemplo das mudanças de fase, em uma reação química, a distribuição das quantidades de isótopos entre as duas fases é controlada pelo fator α . Para a reação de deposição de calcita o $\alpha_{\text{calcita-água}}$ é dada pela seguinte relação:

$$\alpha_{\text{calcita-água}} = \frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{calcita}}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{água}}} \quad (\text{Eq. 12})$$

Em termos de $\delta^{18}\text{O}$ o $\alpha_{\text{calcita-água}}$ é dado pela seguinte relação:

$$1000\ln\alpha_{\text{calcita-água}} = \frac{\frac{\delta^{18}\text{O}_{\text{calcita}}}{1000} + 1}{\frac{\delta^{18}\text{O}_{\text{água}}}{1000} + 1} = \frac{1000 + \delta^{18}\text{O}_{\text{calcita}}}{1000 + \delta^{18}\text{O}_{\text{água}}} \quad (\text{Eq. 13})$$

Kim & O'Neil (1969) foram quem primeiramente estimaram, de modo experimental, o α da reação de precipitação da calcita. No clássico experimento de Kim & O'Neil (1969) a precipitação de calcita é reproduzida a partir da dissolução de carbonato em água por meio de injeção de CO_2 puro à solução, seguido de precipitação induzida por lenta degaseificação. Contudo, ao invés de calcita o experimento levou a precipitação de uma mistura de calcita e vaterita (polimorfo de calcita) (Fairchild & Baker, 2012). Em uma atualização mais recente do experimento Kim & O'Neil (1997) lançaram mão de uma solução composta por uma mistura de NaHCO_3 e CaCl_2 . Nesse novo experimento o α , dado em $1000\ln\alpha$, apresenta nítida variação com relação à concentração, de modo que as soluções mais concentradas apresentam maior concentração de isótopos pesados (Figura 5.6). A decisão, entretanto, de qual curva é a representativa das condições de equilíbrio é algo complexo e a escolha de optar por um determinado modelo é avaliado por Copen (2007) com uma decisão um tanto quanto arbitrária.

Figura 5.6 – Relação entre $1000\ln\alpha_{\text{calcita-água}}$ e a temperatura com diferentes concentrações de HCO_3^- . Retirado de Kim & O'Neil (1997).

Mais recentemente, Dietzel et al. (2009) induziram a precipitação de calcita pura através da técnica de difusão de CO_2 em uma solução com CaCl_2 , um método que permite forte controle da taxa de crescimento e do pH da solução, que é controlado pela adição de NaOH . No experimento realizado por Dietzel et al. (2009) é possível notar, ainda que com um grau de espalhamento dos pontos relativamente alto, uma nítida relação entre o fracionamento isotópico e a taxa de deposição (Figura 5.7). Valores mais robustos foram observados por Day & Henderson (2001) que exibem nítida relação entre diminuições dos valores de α com o aumento da taxa de crescimento.

Figura 5.7 – Relação entre o fator de fracionamento isotópico do oxigênio durante a deposição de calcita ($1000\ln\alpha$) e a taxa de crescimento. Retirado de Dietzel et al. (2009).

Já, quando comparados com as curvas experimentais, o $\alpha_{\text{calcita-água}}$ observado nos espeleotemas frequentemente exibem valores mais elevados. Essa diferença acarreta em uma composição isotópica de $\delta^{18}\text{O}$, aproximadamente, 2‰ mais negativa nos carbonatos de espeleotemas. Johnston et al. (2013) apresentam uma comparação do $\alpha_{\text{calcita-água}}$, dado em $1000\ln\alpha$, calculado em diversos estudos de monitoramento realizado em cavernas onde é possível notar uma diferença sistemática entre o α obtido em laboratório com o registrado no interior das cavernas para diferentes temperaturas (Figura 5.8). Apesar da diferença, ambas as curvas obtidas através de regressão linear apresentam coeficientes angulares semelhantes, com relação, aproximadamente, de 0.184 ‰/°C.

Figura 5.8 – comparação entre as curva de $\alpha_{\text{calcita-água}}$ em função da temperatura obtidas em experimentos de laboratório com os resultados calculados a partir de estudos de monitoramento isotópico em cavernas. A linha traceja representa o ajuste linear dos dados obtidos nos estudos de monitoramento. Retirado de Johnston et al. (2013).

Com base na regressão linear obtida por Johnston et al. (2013) é possível definir uma nova função de fracionamento isotópico em função da temperatura para os espeleotemas:

$$1000\ln\alpha = 17.66(1000/T) - 30.16$$

(Eq.14)

A diferença entre o $\alpha_{\text{calcita-água}}$ medido nos estudos de monitoramento com o estimado através de experimentos realizados em laboratório resulta da complexidade gerada por diversas variáveis que controlam a cinética da deposição do CaCO_3 nas estalagmites

relacionados, principalmente, a composição da água, à vazão do gotejamento e a P_{CO_2} (Fairchild & Baker, 20012).

Nesse sentido, estudos de monitoramento isotópico são fundamentais para melhor compreender a extensão dos efeitos do fracionamento cinético na composição isotópica da calcita dos espeleotemas. Para tanto, é possível adotar duas abordagens distintas: i) calcular o $\alpha_{calcita-água}$ a partir da relação entre o $\delta^{18}O_{água}$ medido na solução de gotejamento com o $\delta^{18}O_{calcita}$ depositada; ii) calcular o $\delta^{18}O$ teórico assumindo um α constante e, então, determinar a diferença entre a composição medida na calcita *in situ* ($\delta^{18}O_c$) com o valor estimado para condições de equilíbrio isotópico ($\delta^{18}O_e$). Essa diferença é representado como $\Delta^{18}O_{c-e}$ (Feng et al., 2012). O passo a passo para o cálculo do $\delta^{18}O_{teórico}$ é, a seguir, apresentado detalhadamente:

Tomando a equação de Johnston et al. (2013) que define o $\alpha_{calcita-água}$ em função da temperatura temos que:

$$1000 \ln \alpha_{calcita-água} = \frac{17.66 \times 10^3}{T_K} - 30.16 \quad (\text{Eq. 15})$$

Onde T_K = Temperatura em Kelvin

Considerando a temperatura da Lapa do Anjos de 23.5 °C (296.65 K), temos que:

$$1000 \ln \alpha_{calcita-água} = 29.371 \quad (\text{Eq. 16})$$

Assim:

$$\alpha = e^{(29.371/1000)} = 1.02981 \quad (\text{Eq. 17})$$

Como:

$$\alpha_{calcita-água} = \frac{1 + \frac{\delta_{calcita}}{1000}}{1 + \frac{\delta_{água}}{1000}} = \frac{1000 + \delta_{calcita}}{1000 + \delta_{água}} \quad (\text{Eq. 18})$$

Temos que:

$$\delta^{18}O_{calcita} = \frac{1.02981 \times (1000 + \delta^{18}O_{água})}{1000} \quad (\text{Eq. 19})$$

É importante atentar para a condição de que se o valor de $\delta^{18}\text{O}_{\text{água}}$ estiver em VSMOW o $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcita}}$ calculado de acordo com a equação 19 também seguirá a mesma escala. Para converter de VSMOW para VPDB basta usar a seguinte relação:

$$\delta^{18}\text{O}_{VPDB} = \frac{(\delta^{18}\text{O}_{VSMOW} - 30.91)}{1.03091} \quad (\text{Eq. 20})$$

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 (reações 1-2) o que leva, consequentemente, a um tamponamento do processo de enriquecimento isotópico do oxigênio. Assim, ao passo que o $\delta^{13}\text{C}$ do HCO_3^- experimenta considerável enriquecimento isotópico associado a um processo de destilação Rayleigh gerado pelo escape de CO_2 pela degaseificação (reação-7), o $\delta^{18}\text{O}$ sofre pouca ou nenhuma alteração em função da hidratação do CO_2 (Dreybrodt, 2008; Lachniet, 2009). Nesse sentido, 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 Rayleigh sobre os isótopos de oxigênio (Dorale e Liu, 2009; Dreybrodt, 2008; Lachniet, 2009; Mickler et al., 2004). 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).

6. Materiais e Métodos

6.1 Coleta de espeleotemas

Para estudos das variações climáticas ocorridas no Holoceno Tardio foi dada preferência a estalagmites com feições de deposição recente ou que estivessem associadas a gotejamento ativo no momento da coleta. As melhores amostras são aquelas que demonstraram ausência de alterações secundárias, como cavidades indicativas de dissolução e que sejam formadas por carbonato de coloração clara ou sem presença de argilominerais. Também foi dada preferência a estalagmites com formato cilíndrico, por possuírem uma ordenação estratigráfica mais simples, o que confere melhor definição do seu eixo de crescimento. Variações na posição do eixo de crescimento, além de representarem possíveis hiatos deposicionais, aumenta necessidade de um número maior de datações geocronológicas, fatores estes que além de reduzir a qualidade do registro, consome mais tempo e recursos laboratoriais.

Para que as variações das razões isotópicas dos espeleotemas possam refletir mudanças do ciclo hidrológico é necessário que o fracionamento do oxigênio ocorra próximo das condições de equilíbrio isotópico durante a precipitação da calcita. Por isso, a coleta das estalagmites se deu em galerias e salões isolados, ambientalmente caracterizados pela mínima circulação e alta umidade relativa de ar, de forma obter amostras cuja deposição ocorreu o mais próximo possível das condições de equilíbrio isotópico entre a água e a calcita (Clark & Fritz, 1997; Lachniet et al., 2009). Na Lapa dos Anjos, as amostras foram coletadas na galeria superior do salão principal, como indicado na Figura 3.3 a, aproximadamente, 300 m da entrada da caverna. Nessa área a caverna já apresenta um ambiente totalmente isolado do ambiente externo, registrando altas concentrações de CO₂, algo entorno de 12.000 ppm e temperatura constante, em torno de 23.3 °C com variação máxima de 0.3 °C, como detalhado mais a frente nos resultados do monitoramento climático e ambiental da Lapa dos Anjos. Ao todo foram coletados 4 espeleotemas, sendo parte deles exibidos na Figura 6.1.

Figura 6.1 – Estalagmites amostradas na Lapa dos Anjos durante as últimas etapas de campo: a) estalagmite Anjos 1; b) estalagmite Anjos 2 e c) estalagmite Anjos 3.

Na Lapa Sem Fim, Luislândia-MG, as amostras foram coletadas em salão localizado próximo ao fim da caverna, conhecido como salão da refeição, onde medidas pontuais de CO_2 apontam para níveis ao redor de 700 ppm. Assim, a exemplo da Lapa dos Anjos, foram evitadas as amostras depositadas próximas às entradas das cavernas, onde fatores ambientais externos, como por exemplo, a atuação de correntes de ar e a baixa umidade relativa da atmosfera da caverna possam induzir a precipitação de CaCO_3 sob condições evaporativas ou de rápida degaseificação (Lachniet, 2009). As estalagmites coletadas são estalagmites do tipo vela, sendo algumas com dimensões maiores que 1 metro (Figura 6.2). As estalagmites coletadas na Lapa Sem Fim já se encontravam quebradas devido à atividade de visitação turística que, assim como na Lapa dos Anjos, ocorre sem qualquer tipo de controle. No salão

onde foram encontradas as estalagmites foi observado pontos de gotejamento, entretanto, com vazão muito baixa para permitir o monitoramento hidrogeoquímico.

Figura 6.2 – Estalagmites amostradas na Lapa sem Fim durante as últimas etapas de campo.

6.2 Análises isotópicas

A amostragem de CaCO_3 das estalagmites para análises isotópicas foram realizadas com dois modelos distintos de microamostradores no laboratório de sistemas cársticos do IGc/USP. As amostras de menor resolução, destinadas à reconstituição paleoclimática do período glacial, foram realizadas através do microamostrador modelo 5400 da fabricante *Sherline*, acoplado a um medidor digital da distância entre os pontos amostrados que permite uma resolução máxima de 0.4 mm entre amostras (Figura 6.3). Para as amostras do Holoceno superior foi utilizado o microamostrador de alta precisão, modelo MicroMill NW-100056 da fabricante *New Wave Research* que permite amostragem com resolução de 0.125 mm. O equipamento é integrado a um sistema óptico composto por uma lupa binocular estereoscópica, modelo SZ61, da fabricante *Olympus*, a qual é acoplada uma câmera de vídeo (Figura 6.3). Em ambos os casos são extraídas aproximadamente 200 μg de amostra em pó das estalagmites perfuradas por uma broca de aço carbono. A amostra é então depositada 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 6.3 – Microamostradores utilizados para coleta de carbonato de cálcio em espeleotemas: a direita encontra-se o microamostrador Sherline 5400. A esquerda encontra-se a imagem do microamostrado modelo MicroMill NW-100056

As amostras de pó de carbonato foram analisadas no *Laboratório de Isótopos Estáveis* do Centro de Pesquisas Geocronológicas (LIESP-CPGEO) do IGc/USP, com a utilização de um espectrômetro de massa de fonte gasosa, modelo DeltaPlus Advantage da fabricante *Thermo Finnigan*. 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 72 °C. 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 sequenciais de cada amostra. A precisão analítica é aproximadamente $\pm 0.1 \text{ ‰}$ para os valores das razões isotópicas de $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $\pm 0.15 \text{ ‰}$ para os valores de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ para as amostras contendo no mínimo 100 μg de carbonato de cálcio.

As razões isotópicas são expressas através da notação δ (equações 6-7) e reportadas em relação ao padrão internacional VPDB (*Vienna Pee Dee Belemnite*). Os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ fornecidos pelo equipamento são corrigidos através de uma curva construída a partir da regressão linear construída a partir de quatro padrões distintos analisados em triplicata (Tabela 6.1). Dos quatro padrões utilizados, dois três são internacionais (IAEA-CO-8, NBS18 e NBS19) e um é interno (REI). A Tabela 6.1 apresenta os valores de referência de cada um dos padrões utilizados no LIESP do CPGeo.

Tabela 6.1- Valores isotópicos dos padrões utilizados no LIE do CPGeo

Padrão	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$
NBS-18	-5.01	-23.20
NBS-19	1.95	-2.20
IAEA-CO-8	-5.76	-22.70
REI	-7.93	-7.83

Ao todo são analisados sequencialmente 60 amostras de CaCO_3 por vez. A razão entre o número de amostras e padrão foi, em geral, de 5 para 1. O erro analítico é calculado através da propagação linear de erro: somando os erros relativos à imprecisão gerados pela distribuição dos valores medidos calculados pelo desvio padrão das amostras e dos padrões, mais o erros dos coeficientes angular e linear da curva de regressão usada para corrigir os valores analíticos.

6.3 Datação radiométrica (U-Th)

As datações foram realizadas no laboratório de geocronologia do *Department of Earth Science* da Universidade de Minnesota, EEUU, através do espectrômetro de massa do tipo MC-ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*), modelo 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 médio de cada estalagmite e do limite de detecção, a fim de imprimir leituras das medições dos diferentes isótopo com o menor erro possível. Para espeleotemas contendo concentrações médias ao redor de 500 ppm de U utiliza-se ao redor de 0.12 g de amostra. Em caso de espeleotemas contendo altas concentrações (≥ 1 ppm) utiliza-se 0.1 g de amostra.

A abertura da amostra é realizada com a adição de HNO_3 7N e em seguida é adicionado o *spike* contendo ^{236}U - ^{233}U - ^{229}Th na proporção 10:1 entre $^{235}\text{U}_{\text{amostra}}$ e $^{236}\text{U}_{\text{spike}}$. Em seguida é adicionado algumas gotas de HClO_4 e então a amostra é posta para evaporar por completo.

Tendo finalizado o processo de abertura e adição de *spike*, é feita a precipitação de ferro para concentração dos íons pesados e eliminação do Ca da amostra. O precipitado formado é dissolvido com HCl 2N e então a solução é transferida para um tubo de ensaio onde é previamente adicionado cerca de 2 a 3 gotas de solução cloreto de ferro. A solução então é

posta para centrifugar e o sobrenadante é dispensado. Esse procedimento é repetido 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 e ao final do processo um pequeno precipitado com dimensões milimétricas a submilimétrica 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. Em seguida a mesma amostra é dissolvida com aproximadamente 2 gotas de HNO_3 14N, retorna à chapa quente até a solução evaporar por completo. Ao final a amostra é novamente dissolvida em HNO_3 7N e então 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 super limpa 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:

- Adiciona-se a coluna HNO_3 7N (aproximadamente 2/3 do volume do reservatório);
- 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 nessa primeira etapa de eluição por um béquer de teflon devidamente limpo para dar início à coleta de Th;
- Para a coleta de Th adiciona-se 2/3 do volume reservatório com HCl 6N e em seguida repete-se o procedimento;
- Após todo HCl 6N ter atravessado a coluna inicia-se a coleta de U;
- Troca-se os béqueres de teflon usado na coleta de Th. Para a coleta de U pode-se lançar mão dos mesmos béquer utilizados anteriormente na manipulação da amostra;
- Para a coleta de U adiciona-se água por quase todo o reservatório da coluna. Em seguida repete-se o procedimento mais uma vez e a coleta de U esta 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 super limpa 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.

Em linhas gerais, os cálculos das idades foram realizados com base nas razões isotópicas medidas e fatores de correção para eliminar efeitos de contaminação de Th detrítico (Edwards et al. 1986; Richards & Dorale, 2003; Cheng et al., 2013b). As precisões obtidas na maior parte das datações foi de $\sim 1\%$ ou inferior, segundo estimativa 2σ .

6.4 Monitoramento hidrogeoquímico-isotópico

Uma das maiores dificuldades na interpretação dos registros paleoclimáticos de espeleotemas reside na falta de estudos sobre a relação de mudanças ambientais com as variações de isótopos estáveis, elementos traços, matéria orgânica, entre outros indicadores paleoambientais arquivados nesse tipo de depósito sedimentar ortoquímico. Apesar dos avanços nos estudos paleoclimáticos ocorrido na última década, ainda são muito poucos os estudos da dinâmica atual em áreas cársticas, seja em isótopos estáveis (Perrin et al., 2003; Mickler et al., 2004; Boch et al., 2009) ou hidroquímica de gotejamentos (Cruz et al., 2005b; Karmann et al., 2007; Fairchild & Treble, 2008). Uma vez que a composição isotópica dos espeleotemas é estritamente dependente das condições ambientais locais, os estudos de monitoramento tornam-se peça fundamental para evitar interpretações paleoclimáticas ambíguas (Fairchild et al., 2006).

Nesse sentido, o monitoramento hidrogeoquímico isotópico desenvolvido nesse trabalho tem por objetivo, basicamente, definir a relação atual entre flutuações sazonais nos parâmetros ambientais (pluviosidade, temperatura, hidrologia) com a composição dos carbonatos em formação. O critério de seleção das cavernas para o monitoramento hidrogeoquímico e isotópico teve como base a qualidade geral das amostras de estalagmites obtidas de cada caverna. Foi dada prioridade às cavernas com registros mais recentes de alta

resolução temporal, cujos perfis isotópicos podem ser comparados com a série histórica de dados instrumentais. Assim, foram selecionadas as cavernas Lapa dos Anjos e Lapa Sem Fim, por apresentar espeleotemas que foram depositados durante os últimos milênios até o presente.

6.4.1 Amostragem de água de gotejamento e água de chuva para análises isotópicas

O estudo da dinâmica atual foi baseado em determinações hidroquímicas e isotópicas periódicas das águas de gotejamento e chuva. Nas cavernas monitoradas a coleta foi realizada com ajuda de um observador local, que forneceu suporte técnico imprescindível aos trabalhos de monitoramento. A coleta de água nas cavernas envolveu a simples disposição de um recipiente logo abaixo do ponto de gotejamento. A depender da vazão dos gotejamentos são amostradas até quatro alíquotas de água, obedecendo o seguinte critério de prioridade: i) 8-12 ml de água para análises isotópica de oxigênio e deutério; ii) 8-12 ml de água para análises isotópicas de carbono da fração de carbono inorgânico dissolvido; iii) 12-30 ml destinada a análise de cátions; iv) 30 ml destinada a medição de pH e alcalinidade. Ainda que o estudo geoquímico de cátions das soluções de infiltração não seja o foco deste projeto de doutorado, optou-se por aproveitar o esforço amostral para a coleta de amostras visando projetos futuros.

As alíquotas foram separadas de acordo com os procedimentos de coleta destinadas a cada tipo de análise. A coleta de água para análises isotópicas e de alcalinidade envolve apenas o preenchimento completo de um frasco coleta de 8 ml, de modo a não restar nenhuma bolha de ar no interior do frasco. Esse procedimento tem por objetivo evitar fracionamento isotópico por equilíbrio com o CO₂ no interior do frasco. Para a coleta das frações destinadas às análises de cátions foram utilizados frascos de polipropileno e polietileno produzidos pelo fabricante *Nalgene* (Figura 6.4).

Figura 6.4 – Imagens tomadas durante a coleta de água de gotejamento realizada pelo observador local MSc Hamilton dos Reis Sales.

As coletas destinadas às análises de cátions envolveram uma pré-filtragem da água, seguida da adição de HNO_3 concentrado a fim de se evitar a adsorção de cátions na parede do frasco. Para a coleta de cátions busca-se a obtenção de no mínimo 15 ml de água. Em virtude do volume de água envolvido na coleta da água de gotejamento ser muito pequeno, foi adaptada uma técnica de filtragem que consiste na utilização de um filtro de seringa com membrana de fluoreto de polivinilideno (PVDF) de 0.2 μm . O filtro instalado a uma seringa de 20 ml permite a rápida filtragem de pequenos volumes de amostra *in-situ*. As amostras filtradas são então armazenadas em frascos de polietileno ou polipropileno. A fim de evitar contaminação por queda de material particulado no interior do frasco a coleta é feita com auxílio de luvas de látex sem talco, que evita a contaminação de magnésio.

Na Lapa dos Anjos foram determinados três pontos de monitoramento isotópico (P1, P2 e P3) como pode ser observado na Figura 6.5. Os pontos foram escolhidos durante a estação seca de 2011, com a finalidade de monitorar os efeitos gerados por eventuais diluições isotópicas decorrentes de mistura de água no reservatório suspenso que alimenta o gotejamento com a água da chuva de eventos recentes. Os pontos P1 e P2 estão localizados no mesmo salão de onde foi coletada a estalagmite Anjos1. Um terceiro ponto, P3, localizado em outro salão, foi selecionado por demonstrar um comportamento hidrológico distinto dos demais pontos, caracterizado por acentuada variação sazonal da vazão de gotejamento. A escolha do P3 teve por objetivo avaliar variações entre o sinal isotópico de gotejamentos com características hidrológicas distintas, alimentados por rotas de fluxos distintas frente às variações hidrológicas de escala intra-anuais. Infelizmente, não foi possível fazer o monitoramento hidrogeoquímico e isotópico do ponto de gotejamento sobre a estalagmite Anjos1 em função da baixíssima vazão de gotejamento registrado na estalactite correspondente.

Para o monitoramento isotópico da Lapa Sem Fim foram selecionados dois pontos próximos ao final da caverna (Figura 3.4) que, por sua vez, estão localizados no único sítio onde é observado pontos de gotejamentos ativos ao longo de todo um ano hidrológico.

Além das coletas das soluções de gotejamento também são realizadas coletas de água de chuva, com vistas a estabelecer com precisão a extensão do “*amount effect*” para as áreas de estudo, bem como estimar qualquer tipo de efeito isotópico gerado por reciclagem de umidade. A coleta de água de chuva para análises isotópicas é realizada a partir de coletores de construção artesanal seguindo o modelo e os padrões estabelecidos pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA, *International Atomic Energy Agency*) (Figura 6.5). As coletas de água da chuva são realizadas quinzenalmente a mensalmente a depender da facilidade de acesso ao local. Na região de Januária o programa de monitoramento da chuva teve início com coletas quinzenais e, desde janeiro de 2013, conta com um programa diário de coleta. Em Luislândia, próximo à da Lapa Sem, o programa de monitoramento isotópico da água de chuva ocorre com frequência mensal.

No caso da água de chuva as amostras são armazenadas em frascos que variam de 8 a 120 ml, a depender do volume de chuva armazenado no coletor. A mudança do volume do frasco de coleta busca amostrar uma fração o mais significativa possível da água acumulada no coletor, ainda que, *a priori*, isso não seja indispensável, uma vez que se espera que a composição isotópica da água do coletor seja homogênea. Durante a coleta é anotado o volume de água armazenado com o auxílio de uma proveta de 1000 mL.

Figura 6.5 – Direita: Coletor de chuva instalado na estação meteorológica do INMET de Januária. Ao lado direito esta o observador local MSc. Hamilton dos Reis Sales que realiza as coletas periódicas de água. Esquerda: Coletor de chuva pluviógrafo e termohigrógrafo instalados na fazenda próxima a entrada da Lapa Sem Fim.

6.4.2 Amostragem de Calcita para análise isotópica

Para coleta de carbonato recentemente depositado utilizaram-se vidros de relógio posicionados abaixo dos gotejamentos de onde são realizadas as coletas de água. Os vidros instalados nas cavernas são previamente jateados com areia, gerando uma superfície rugosa que facilita a deposição da calcita. Os vidros são então fixados com auxílio de massa epóxi e removidos a cada 15 dias na Lapa dos Anjos e a cada 1 mês para a Lapa Sem Fim (Figura 6.6). No caso de ausência de carbonato, o vidro relógio não é removido. A amostragem da calcita depositada sobre o vidro é feita por meio de raspagem superficial, com auxílio de bisturi cirúrgico ou qualquer outro tipo de lâmina ou ponta metálica.

Primeiramente, foram realizados perfis isotópicos ao longo de um transecto que segue o diâmetro dos vidros com vistas a determinar variações isotópicas associadas à efeitos de fracionamento cinético ou geradas por efeito de destilação Rayleigh ao longo da superfície de deposição. A partir da avaliação do gradiente isotópico, do centro para a borda de cada vidro, foi possível determinar o número de amostras necessárias para obter um resultado que pudesse expressar a composição isotópica da porção central. Os gráficos com o perfil isotópico dos vidros de relógio são apresentados no tópico referentes as discussões dos resultados do monitoramento hidrogeoquímico e isotópico. De modo geral, os resultados indicam que a média aritmética calculada para a análise de três amostras retiradas da região central já seria suficiente para fornece um resultado representativo da composição isotópica, que teoricamente seria representativa do eixo de crescimento de uma estalagmite.

Figura 6.6 – Imagem dos pontos de coleta de calcita para os gotejamentos da Lapa dos Anjos (a; b; c) e Lapa Sem Fim (d; e).

6.4.3 Monitoramento das condições ambientais

Para o monitoramento das condições ambientais do interior das cavernas foram instalados registradores automáticos de temperatura e umidade. Os termohigrógrafos foram instalados próximos à entrada da caverna e junto aos pontos de monitoramento hidrogeoquímicos, com o objetivo de registrar a máxima amplitude de variação térmica e de umidade relativa ao longo de um ano. A localização dos registradores de temperatura e de umidade nas cavernas Lapa dos Anjos e Lapa Sim estão disponíveis nas Figuras 3.3 e 3.4, respectivamente. Nesse estudo foram utilizados termohigrógrafos HOB0, modelo U12-001, com acurácia de ± 0.35 °C e U10-003, com acurácia de ± 0.53 °C. Os termohigrógrafos foram programados com uma rotina de leitura de 15 minutos. Os dados armazenados nos termohigrógrafos são descarregados a cada três meses, aproximadamente, durante as visitas técnicas.

Com o intuito de estabelecer a magnitude do gradiente de temperatura entre a caverna e o ambiente externo foram instalados termohigrógrafos numa estação do lado externo. No município de Januária, localidade da Lapa Anjos, o projeto de monitoramento valeu-se dos dados fornecidos pela estação meteorológica INMET (83386), onde está montado

o coletor de água de chuva. Na Lapa Sem Fim o termohigrógrafo do ambiente externo foi instalado junto a um barracão de uma fazenda a ~100 m da entrada da caverna, juntamente com o pluviógrafo e o coletor de água de chuva (Figura 6.5).

Para o monitoramento dos níveis de CO₂ da atmosfera da caverna foram testadas diversas abordagens. Em uma primeira abordagem foi instalados o medidores automáticos de CO₂ ao lado dos sítios de monitoramento hidrogeoquímico. Na Lapa dos Anjos o monitoramento do CO₂ atmosférico teve início em 18 de janeiro de 2013 com a instalação de um medidor fabricado pela LiCor, modelo 820, acoplado a uma bomba de ar de diafragma com baixa vazão ($Q_{\text{max}} = 1\text{L/h}$) fabricado pela Parker, modelo E193-11-20 de 12VDC. O equipamento foi instalado ao fundo de uma pequena fenda próximo ao salão de monitoramento hidrogeoquímico dos pontos P1 e P2 (Figura 5.7 e 6.6). Devido ao alto ruído gerado pelo funcionamento da bomba de ar, foi montada uma caixa com isolamento acústico, com o intuito de ocultar a localização do equipamento dos eventuais visitantes.

Um dos maiores obstáculos na medição do CO₂ é a demanda de energia por parte da maior parte dos equipamentos disponíveis no mercado. No caso do equipamento instalado na Lapa dos Anjos, a alta taxa de visitação turística, realizada sem controle e de caráter predatório, inviabiliza a utilização de painel solar como alternativa para alimentação de energia, sob o risco de extravio ou roubo do equipamento. Para solucionar o problema de fornecimento de energia a primeira solução encontrada foi a adaptação de baterias automotivas chumbo-ácida de 45 A, inseridas em um saco estanque ao qual foram adaptados “prensa cabos” para a saída dos fios (Figura 6.7). Inicialmente foi montado um banco com 2 baterias, somando, ao todo, 90 A. Entretanto, esse sistema calculado para fornecer energia por pelo menos 9 dias, na prática, foi capaz de suprir o equipamento durante apenas 70 horas. Mesmo testes com banco de baterias Ni-Cd mostraram ser insuficientes para alimentar o sistema.

Figura 6.7 – Demonstrativo da localização do medidor de CO₂ e do banco de baterias instalado na Lapa dos Anjos.

Em outra tentativa, lançou-se mão de um medidor climático multiparâmetro de temperatura, umidade relativa e CO₂, fabricado pela *CO2 meter*, modelo CM-0018 com *data logger*. A escolha desse equipamento foi produto de uma longa pesquisa em busca de uma alternativa para o monitoramento de CO₂ depois das dificuldades encontradas com o Li-Cor 820 no monitoramento da Lapa dos Anjos e dos problemas relativos ao consumo de energia, custo e da baixa durabilidade desses aparelhos a ambientes com alta umidade relativa. O CM-0018 da *CO2 meter* é um equipamento em fase de teste, pela primeira vez utilizado para o monitoramento de cavernas, que apresenta baixo custo, baixíssimo consumo de energia elétrica e capacidade de resistir a ambientes de alta umidade relativa. Contudo, o equipamento mostrou-se absolutamente instável, apresentando diversos problemas no funcionamento do sistema de registro de dados.

Por fim, optou-se por simplificar a medição do CO₂ atmosférico adotando um sistema de medições pontuais realizadas durante as visitas para coleta de água. Para essa finalidade foi utilizado o medidor portátil multiparamétrico do fabricante *Testo*, modelo 435-4 com sonda IAQ. Assim, no caso da Lapa dos Anjos a medição de CO₂ passou a ser realizada quinzenalmente. Para a Lapa Sem Fim as medições passaram a ser realizadas mensalmente. Ainda que essa abordagem não permita avaliar variações diurnas do CO₂, a medição quinzenal, ou mesmo mensal, é suficiente para atingir o objetivo maior, que é a determinação, com precisão, de variações intra-anuais do CO₂ geradas durante as mudanças de estações do ano.

6.4.4 Monitoramento da hidrologia dos gotejamentos

Como as técnicas atualmente existentes para a medição da vazão de gotejamento exigem a interceptação da gota sobre a superfície de um dispositivo antes dela atingir a superfície de deposição final, é praticamente inviável realizar o monitoramento isotópico de $\delta^{18}\text{O}$ entre a gota e a calcita depositada e obter dados de variação de vazão para o mesmo ponto. Portanto, o experimento conduzido com os vidros de relógio inviabiliza a utilização de registradores automáticos para o monitoramento da vazão de gotejamento. Uma solução encontrada para contornar esse problema foi a medição pontual dos gotejamentos nos dias de coleta. Essa metodologia passou a ser empregado no final de dezembro e se entendeu até julho de 2015. A técnica é simples, e consiste na cronometragem do tempo de queda da gota. O procedimento é repetido de duas a três vezes, a depender da vazão. Há casos em que o

tempo de uma gota pode levar mais de quinze minutos. Na escala de tempo da formação da deposição da calcita o mais importante são as variações de escala mensal gotejamento. Assim, ainda que essa abordagem não permita um estudo detalhado da hidrologia do gotejamento ela é suficiente para atender aos objetivos da pesquisa, pois permite estimar o tempo de resposta do reservatório cárstico em uma escala de tempo adequada aos processos que se pretende estudar.

Também foram instalados em cada caverna um registrador automático de gotejamento fabricado pela *Stalagmate*. O equipamento registra o número de gotas em um determinado período de tempo a partir da contagem individual dos pulsos eletromagnéticos gerado pelo impacto da gota sobre a superfície do equipamento. Um disco piezelétrico gera um sinal elétrico para cada evento que então é armazenado em um *data logger* cuja memória é descarregada em um computador levado a campo, a cada três meses.

6.4.5 Medição da alcalinidade Total

A alcalinidade é a capacidade que uma amostras de água natural tem de neutralizar ácido num dado pH de viragem (Hypolito et al., 2008). No caso das soluções de infiltração do sistema cárstico, as espécies químicas de HCO_3^- e CO_3^{2-} , são as principais responsáveis por conferir alcalinidade à água. A produção de hidroxilas como consequência da reação dessas espécies químicas é demonstrado nas reações abaixo:

Em vista da elevada concentração dos compostos do sistema $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ a alcalinidade das soluções de gotejamento pode ser simplesmente expressa como:

$$A = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

Eq. 21

Ainda, em condições de $\text{pH} < 8.5$ as concentrações de CO_3^{2-} é praticamente desprezível, de modo que a alcalinidade é quase que exclusivamente o resultado da concentração de HCO_3^- da solução (Figura 5.4). As variações da concentração de HCO_3^- e CO_3^{2-} têm implicações diretas no índice de saturação (IS) da calcita e, portanto, na taxa de deposição de carbonato. A determinação da contração da alcalinidade total em soluções aquosas é

realizada através de titulação com ácido sulfúrico padronizado de concentração ~0.05 mol/l (0.1 N) e indicador misto composto por verde de bromocresol e vermelho de metila, cujo ponto de viragem ocorre em pH = 5.01. Para a titulação foi adquirido kits com tituladores digitais do fabricante Hach modelo AL-DT que confere maior precisão ao volume de ácido adicionado. Os kits contam com soluções de H₂SO₄ pré-padronizadas de 0.16N e com sachês contendo indicador para análises individuais. O cálculo da alcalinidade total em mg/l HCO₃⁻ é realizado a partir da seguinte equação:

$$\left[HCO_3^- \right]_{(mg/l)} = \frac{V_{ácido} + N_{ácido} + m_{eq\ HCO_3^-} + 10^3}{V_{solução}}$$

Eq. 22

Onde V_{ácido} é o volume de ácido, V_{solução} é o volume da solução titulada e m_{eq HCO₃⁻} é massa equivalente do íon HCO₃⁻ que é igual a 61.0168. Em virtude da baixa vazão dos gotejamentos monitorados, são muita raras as ocasiões onde é possível coletar água suficiente para realizar a titulação e a medição do pH. Na Lapa dos Anjos foi iniciado em Janeiro de 2013 um novo esforço para o monitoramento da alcalinidade total a partir da seleção de pontos adicionais de gotejamento. A titulação foi realizada no mesmo dia da coleta.

7. Resultados

7.1 Datações

Os dados apresentados neste trabalho foram integrados aos resultados geocronológicos produzidos por Stríkis (2011). Durante o projeto de doutorado propriamente dito foram datados 14 espeleotemas, gerando um total de 98 novas datações, sendo 39 para as estalagmites da Lapa Sem Fim, 38 para as estalagmites da Lapa dos Anjos, 23 para a caverna Rei do Mato e 9 para a Gruta Tamboril. Essas últimas duas cavernas não são alvo de pesquisa no momento. As novas datações obtidas são apresentadas no Anexo II.

As datações prévias, realizada para as estalagmites da Lapa Grande, cobrem a maior parte dos últimos 84.5 mil anos AP, somando 168 datações de 18 estalagmites (Figura 7.1). Mesmo com a adição de novos dados, o registro Lapa Grande apresenta um hiato persistente que se concentra entre 20.6 e 33.2 mil anos AP, durante o MIS3 (Figura 7.1).

Figura 7.1 – Intervalos de deposição das estalagmites da Lapa Grande. As idades U-Th estão destacadas para cada amostra de estalagmite plotada no eixo Y somando um total de 168 datações.

Para a Lapa Sem Fim foi produzido um total de 136 idades U-Th, distribuídas em um amplo intervalo temporal que compreende os últimos 84 mil anos. Como pode ser observado

na Figura 7.2, no período que compreende os últimos 85 mil anos foram detectados hiatos temporais entre: 27.0 e 30 mil anos AP, entre 31.5 e 35 mil anos AP e 40 e 48.6 mil anos AP. O fato dos hiatos estarem concentrados ao longo do MIS3, como ocorreu no registro da Lapa Grande, sugere um possível significado climático, a exemplo do observado por Wang et al. (2004) para estalagmites da Toca da Boa Vista, Bahia. Por lá a formação de estalagmites ocorre apenas durante períodos úmidos sincrônicos aos eventos HS. Nesse sentido, o expressivo hiato temporal observado entre 40 e 48.6 mil anos AP pode ter relação com uma fase mais seca durante o MIS3 (entre ~27 e ~60 mil anos AP definidos por Emiliani, 1955; Wright, 1999) e com os eventos intersticiais GI10, 11 e 12 (Rasmussen et al., 2014). Essa relação fica mais evidente quando comparamos a distribuição dos intervalos de deposição na Lapa Sem Fim com a série de paleotemperatura da Groenlândia dada pela curva de $\delta^{18}\text{O}$ do testemunho de gelo do NGRIP (*North Greenland Ice Core Project members, 2004*) (Figura 7.3).

Figura 7.2 – Intervalos de deposição das estalagmites da Lapa Sem Fim. As idades U-Th estão destacadas para cada amostra de estalagmite plotada no eixo Y somando um total de 136 datações.

Figura 7.3 – Comparação entre os intervalos de deposição das estalagmites da Lapa Sem Fim com a reconstrução de paleotemperatura da Groenlândia (North Greenland Ice Core Project members, 2004).

A estalagmite tipo vela coletada na Lapa dos Anjos (amostras Anjos1) apresenta uma boa distribuição de idades ao longo do Holoceno. A Figura 7.4 exibe a distribuição das datações obtidas para a Lapa dos Anjos.

Figura 7.4 – Intervalos de deposição das estalagmites da Lapa dos Anjos. As idades U-Th estão destacadas para cada amostra de estalagmite lançadas no eixo Y somando um total de 27 datações.

A partir dos trechos datados foi possível estimar a taxa de crescimento (TC) das estalagmites e suas variações ao longo do tempo. A observação dos valores da TC é importante para se estabelecer possíveis relações da velocidade de deposição de cada espeleotema com períodos mais úmidos ou secos. As Figuras 7.5 e 7.6 apresentam a relação entre a TC e os dados isotópicos das estalagmites utilizadas na reconstituição da paleopluviosidade das cavernas Lapa Grande e Lapa Sem Fim, respectivamente.

Variações da TC frequentemente exibem relação inversa com o $\delta^{18}\text{O}$. Nas estalagmites LG3, LG10, LG25 e LSF13 é possível observar nítido aumento da TC coerente com a diminuição dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ (mais úmido) (Figuras 7.5 e 7.6). Entretanto, em alguns casos, como observado nas estalagmites LG12, LSF16 e LSF13 o aumento da TC ocorre concordante com o aumento do $\delta^{18}\text{O}$ (mais seco). Nos espeleotemas LG12 e LSF16 as variações na TC acompanham importantes eventos climáticos. No caso da LSF 16, observa-se contínuo aumento da TC durante a transição do evento climático HS1 (úmido) para o evento Bølling-Allerød (seco), entre 16 e 14.7 mil anos AP. Da mesma forma, na estalagmite LSF13, mudanças na TC ocorrem sincrônicas com os eventos milenares do último glacial, com diminuições entre 39.4 – 37.5 mil anos AP e 37.0 – 35.9 mil anos AP, contemporâneos aos eventos GS8 e GS9.

Figura 7.5 – Taxa de crescimento (TC) (preto) das estalagmites da Lapa Grande em comparação com o sinal isotópico de $\delta^{18}\text{O}$ (azul) e $\delta^{13}\text{C}$ (verde). Note que a TC é apresentada na escala logarítmica.

Figura 7.6 – Taxa de crescimento (TC) (preto) das estalagmites da Lapa Sem Fim em comparação com o sinal isotópico de $\delta^{18}\text{O}$ (azul) e $\delta^{13}\text{C}$ (verde). Note que a TC é apresentada na escala logarítmica.

O aumento da TC em períodos mais secos pode ter relação com variações da taxa de degaseificação. Nesse sentido, é possível que a variação da velocidade de deposição do carbonato tenha levado à variações do α e, conseqüentemente, do sinal isotópico do $\delta^{18}\text{O}$. Contudo, nesses casos também observa-se uma forte relação inversa com o $\delta^{13}\text{C}$, no sentido de que o $\delta^{13}\text{C}$ diminui com o aumento da TC, o que exclui a hipótese de que o aumento da TC esteja relacionado a fenômenos de aumento da degaseificação e assim, aumento do fracionamento cinético. Do contrário, as variações isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ poderiam ser um produto das mudanças na cinética de deposição do carbonato ao invés de refletir as mudanças na assinatura isotópica da solução. Ainda que tamponado pela hidratação do CO_2 (reações 1-2) variações da cinética de deposição da calcita e, por conseguinte, do α alteram o $\delta^{18}\text{O}$ e o $\delta^{13}\text{C}$ na mesma direção. Assim, se esperaria em caso de fracionamento cinético, variações concordantes, na mesma direção, entre $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$.

Dentre as estalagmites datadas do registro da Lapa dos Anjos, chama a atenção o espeleotema Anjos1. Trata-se de uma estalagmite do tipo vela que cobre um intervalo de 5.8 mil anos (Figura 7.4). Tendo a vista que esse intervalo de tempo ainda não foi explorado nas reconstituições da paleoprecipitação do Brasil central, optou-se por concentrar os esforços no detalhamento dos últimos 3 mil anos. Ao todo foram produzidas para a estalagmite Anjos1 um total de 27 datações U-Th distribuídas entre o presente e 2927 anos AP. A TC da estalagmite Anjos1 varia em uma faixa estreita, entre 0.06 e 0.4 mm/ano, com média de 0.1 mm/ano (Figura 7.7a). A alta resolução dos dados cronológicos permite constatar que as variações da TC podem ocorrer de modo abrupto, com fortes elevações que se sustentam por curtos intervalos de tempo, ao redor de 10 anos. Os valores mais elevados da TC são registrados entre, aproximadamente, 1650 e 1870 EC. Já, na porção mais antiga do registro, entre 1650 e – 977 EC a TC é estável, variando entre 0.1 e 0.2 mm/ano (Figura 7.7a). Assim, a TC da estalagmite Anjos1 descreve uma função, praticamente, linear ao longo dos últimos 3 mil anos (Figura 7.7b). Tendo a vista que as séries de dados de registros paleoclimáticos são, geralmente, interpolados linearmente entre as datações geocronológicas, as taxas de crescimentos aproximadamente linear do espeleotema Anjos1 demonstra robustez no controle cronológico do registro.

Figura 7.7 – a) Intervalos de deposição das estalagmites da Lapa dos Anjos. As idades U-Th estão destacadas para cada amostra de estalagmite lançadas no eixo Y somando um total de 27 datações; b) linha de crescimento da estalagmite Anjos2.

7.2 Monitoramento ambiental e isotópico

Nesse capítulo são apresentados os resultados obtidos no programa de monitoramento isotópico e ambiental das cavernas Lapa dos Anjos e Lapa Sem Fim. Os resultados são acompanhados de discussões preliminares relativas a possíveis implicações para interpretações do significado paleoclimático das razões isotópicas do oxigênio dos espeleotemas estudados.

7.2.1 Parâmetros ambientais: Temperatura e umidade relativa

Lapa dos Anjos

Com base nas medições efetuadas desde 3 de setembro de 2011 até outubro de 2014 foi possível afirmar que a Lapa dos Anjos possui umidade relativa invariável, em torno de 100% ao longo de todo o ano. A Figura 7.8 apresenta um gráfico com a comparação das medidas de umidade relativa efetuadas na Lapa dos Anjos com as medições do ambiente externo realizadas pela estação meteorológica do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) localizada em Januária. As medições do INMET são realizadas diariamente em três horários convencionais: as 9:00, 15:00 e as 21:00 h. Como é possível observar na Figura 7.8 ao passo que o ambiente externo apresenta umidade relativa média de 63 % com variações indo de 25 a

98% durante o período monitorado, a umidade relativa no interior da Lapa dos Anjos mantém-se constante, ao redor de 100%.

Figura 7.8 – Comparação da umidade relativa medida em 3 pontos diferentes da Lapa dos Anjos com as medições no ambiente externo realizadas pela estação de meteorológica de Januária (83386) do INMET.

Quanto à temperatura, a Lapa dos Anjos apresenta variações mínimas, da ordem de 0.6 °C para o salão externo, 0.3 °C para a área do salão dos pontos de monitoramento hidrogeoquímico e isotópico P1 e P2 e 0.5 °C para o salão próximo ao ponto de monitoramento hidrogeoquímico P3 (Figura 7.9). O valor da temperatura média calculado para os três termohigrógrafos é de 23.5 °C sendo 23.3 °C para o salão externo, 23.5 °C para o salão dos pontos P1 e P2 e 23.7 °C para o salão próximo ao P3. De maneira geral, os valores medidos são consistentes e estão dentro da acurácia do equipamento ($\pm 0.2^{\circ}\text{C}$). A Tabela 7.1 relaciona os valores médios, máximos e mínimos dos pontos monitorados na Lapa dos Anjos.

Tabela 7.1- Relação dos valores médios, máximos e mínimos de temperatura medidos na Lapa dos Anjos.

	Temperatura- Lapa dos Anjos				
	Salão P1&P2 (°C)	Salão P3 (°C)	Salão Externo (°C)	CAVERNA (°C)	Estação Meteorológica (°C)
Média	23.5	23.7	23.3	23.5	24.4
Máxima	23.6	23.9	23.6	23.9	32.6
Mínima	23.3	23.5	23.0	23.0	17.4
Desvio Padrão	0.1	0.1	0.1		2.2
Diferença	0.3	0.5	0.6	0.9	15.3

Comparadas às flutuações do ambiente externo, a temperatura registrada nos termohigrógrafos instalados no interior da caverna é quase invariável (Figura 7.9). Assim, ao passo que o ambiente externo experimenta grandes variações de temperatura, com amplitude térmica da ordem de 15 °C, a temperatura da caverna mantém-se constante, com variação máxima na ordem de 0.4 °C ao longo do ano todo (Figura 7.9b). A temperatura média registrada no interior da caverna, de 23.5 °C é cerca de 1 °C mais fria que temperatura média anual da região de 24.4 °C, calculada com base nos dados coletados pela estação meteorológica do INMET durante o período de monitoramento, entre 09/2011 e 3/2013.

Figura 7.9 – Série de monitoramento de temperatura da Lapa dos Anjos: (a) temperatura dos pontos P1 & P2 (em preto), P3 (em ciano) e salão externo (em azul); (b) comparação entre a série de monitoramento de temperatura da Lapa dos Anjos com as medições locais do ambiente externo efetuadas pela estação do INMET de Januária (83386). As linhas pontilhadas marcam o intervalo do ano hidrológico.

Como é possível observar no gráfico da Figura 7.9a a temperatura no interior da caverna varia de forma cíclica, formando uma curva senoidal com máximas entre maio e abril e

mínimas entre agosto e setembro. Quando comparadas com as séries mensais de temperaturas médias, máximas e mínimas do ambiente externo nota-se, visualmente, que a temperatura no interior da caverna apresenta melhor ajuste com as temperaturas mínimas (Figura 7.10). Esta relação sugere que as variações sazonais de temperatura no interior da caverna, assim como a média anual, são preferencialmente controladas pelas mínimas de temperatura do ambiente externo. A relação entre a flutuação de temperatura no interior da caverna e as mínimas do ambiente externo esta associada com a circulação de ar. Quando o ar esfria sua densidade aumenta, consequentemente, a pressão atmosférica também aumenta. Assim, quando o ar do ambiente externo encontra-se mais frio que o ar no interior da caverna, o aumento de densidade e, consequentemente da pressão atmosférica, força o ar do ambiente externo para dentro da caverna intensificando a troca de ar da caverna como o do ambiente externo.

Figura 7.10 – Comparação entre as séries de temperatura da Lapa dos Anjos registradas nos termohigrógrafos instalados com as séries de temperatura mensal registradas na estação do INMET de Januária (83386): a) série mensal de temperatura média; b) série mensal de temperatura máxima média; c) série mensal de temperatura mínima média. Fonte: estação do INMET de Januária (83386).

Atentando para o gráfico da Figura 7.10a, é possível notar que as quedas de temperatura no interior da caverna ocorrem quando a temperatura média cai para valores inferiores acerca de 23.5 °C. Relação semelhante pode ser observada em cavernas localizadas em regiões de clima temperado, no norte da Europa (Boch et al., 2009). O papel das temperaturas mínimas no controle da circulação de ar entre a caverna e o ambiente externo explica, também, porque a temperatura média da caverna é mais fria que a média do ambiente externo.

Lapa Sem Fim

O monitoramento das condições ambientais da Lapa Sem Fim teve início pouco antes da Lapa dos Anjos, em 12 de janeiro de 2012, com a instalação de um termohigrógrafo no início do conduto Tiradentes. No mesmo período foi instalado um termohigrógrafo na parte externa, junto a fazenda localizada ao lado da entrada da caverna. Posteriormente um novo termohigrógrafo foi instalado junto aos pontos de monitoramento isotópico P1 e P2. Por conta de avarias nos termohigrógrafos, sobre tudo nas unidades instaladas nos pontos P1 e P2, a série de monitoramento da temperatura e umidade da Lapa Sem Fim é mais curta que o da Lapa dos Anjos, estendendo-se até março de 2014.

Nas porções mais distais da caverna a umidade mantém-se constante. Apesar dos recorrentes problemas com os termohigrógrafos instalados nos pontos de monitoramento P1 e P2, é possível observar que, ao longo da série monitorada a umidade relativa manteve-se estável em 100 % (Figura 7.11).

Já a umidade do ar nas porções iniciais da Lapa Sem Fim tem relação direta com a ocorrência de precipitações. Logo na boca da caverna ocorre a ressurgência de uma drenagem que vem do conduto principal que, por sua vez, pode ser caracterizado como intermitente, pois é ativa apenas durante o período de chuvas. Assim, como é possível observar na (Figura 7.11), a umidade relativa medida nas porções iniciais do condutor Tiradentes apresenta pouca variação entre janeiro e final de maio, quando ocorrem as últimas precipitações de chuva do ano. A partir de julho, os valores de umidade nas porções iniciais da Lapa Sem Fim são caracterizados por grandes variações de amplitude, indo de 100 a 66 %, quando o conduto está praticamente seco (Figura 7.11). Os mínimos valores de umidade relativa na caverna ocorrem nos meses de outubro e são coerentes com as flutuações do ambiente externo, que

registra até 12 % de umidade relativa para o mesmo período. Um maior acoplamento entre os valores de umidade da Lapa Sem Fim, medida nas porções próximas a entrada, e o ambiente externo aumenta junto com as primeiras chuvas em novembro (Figura 7.11).

As temperaturas mínimas do ambiente externo também exercem um papel importante no controle da umidade relativa ao modular a troca de ar entre a caverna e o ambiente externo (Figura 7.11). Em resumo, a variação da umidade nas porções iniciais da Lapa Sem Fim é função do escoamento temporário de água do rio subterrâneo ao longo do conduto principal e a intensificação da circulação de ar que segue a queda da temperatura externa (Figura 7.11). Já nas porções mais distais da caverna a umidade mantém-se constante. Apesar dos recorrentes problemas com os termohigrógrafos instalados nos pontos de monitoramento P1 e P2, é possível observar que, ao longo da série monitorada a umidade relativa manteve-se estável em 100 % (Figura 7.11).

Figura 7.11 – Comparação entre: a) série de umidade relativa medido na Lapa Sem Fim; b) série de precipitação semanal registrada no pluviômetro da Fazenda; c) série mensal de temperatura mínima média registrada no termohigrógrafo da Fazenda.

A temperatura da Lapa Sem Fim apresenta pouca variação ao longo do período monitorado, entre janeiro de 2012 e março de 2014 (Figura 7.12). As partes mais isoladas apresentam

temperatura média de 24.3 °C (área dos pontos de monitoramento P1 e P2). Em contrapartida, as porções próximas a entrada apresentam temperatura média até 1°C mais fria, ao redor de 23.2°C (Tabela 7.2). A Tabela 7.2 apresenta o resumo dos valores registrados para a Lapa Sem Fim. Em comparação com a Lapa dos Anjos, a temperatura da Lapa Sem Fim apresenta variações mais significativas. A amplitude térmica calculada para toda a série média chega a 1.3 °C para as porções mais isoladas e, 3.3°C para as porções mais externas da caverna (Figura 7.12). A razão para a maior amplitude térmica da Lapa Sem Fim deve-se provavelmente a circulação de ar gerada pelo fluxo de água subterrânea no conduto principal.

Tabela 7.2- Relação dos valores médios, máximos e mínimos de temperatura medidos na Lapa Sem Fim.

	Temperatura- Lapa Sem Fim		
	Salão P1&P2 (°C)	Salão Tiradentes (°C)	Fazenda (°C)
Média	24.35	23.23	24.44
Máxima	25.22	25.32	38.95
Mínima	23.92	22.05	10.71
Desv.Pad	0.29	0.32	4.70
Amplitude Térmica	1.30	3.27	28.24

A temperatura média de 24.35 °C registrada nos pontos de monitoramento P1 e em P2 de 24.3 °C é muito próxima à média local do ambiente externo registrada pelo termohigrógrafo instalado na fazenda, de 24.4 °C (Tabela 7.2).

Figura 7.12 – Série de monitoramento de temperatura da Lapa Sem Fim: (a) temperatura dos pontos P1 & P2 (preto) e salão externo (azul); (b) comparação entre a série de monitoramento de temperatura da Lapa Sem Fim com as medições locais do ambiente externo efetuadas na sede da fazenda. As linhas pontilhadas marcam o intervalo do ano hidrológico

A exemplo do que foi observado na Lapa dos Anjos a série de variação de temperatura registrada na Lapa Sem Fim apresenta melhor ajuste com os valores das temperaturas mínimas médias, quando comparada com os valores de temperatura do ambiente externo, (Figura 7.13).

Figura 7.13 – Comparação entre a série de temperatura da Lapa Sem Fim registrada no termohigrógrafo do conduto Tiradentes com as séries de temperatura mensal registradas no termohigrógrafo da Fazenda: a) série mensal de temperatura média; b) série mensal de temperatura máxima média; c) série mensal de temperatura mínima média.

7.2.2 Hidrologia: vazão do gotejamento

Lapa dos Anjos

O monitoramento manual da vazão dos gotejamentos da Lapa dos Anjos teve início no final de dezembro 2012 e se entendeu até julho de 2015. As medições ocorreram com frequência quinzenal, durante as visitas para coleta de água. O monitoramento com registrador automático teve início em janeiro de 2012 e se estendeu por um ano até janeiro de 2013. A interrupção ocorreu em virtude de pane no equipamento. Os gráficos da Figura 7.14 apresentam a relação da vazão de cada um dos pontos de gotejamento monitorados em comparação com a série semanal de precipitação. Interrupções na série de medição, como observados nos pontos P1 e P3 (Figura 7.14a), decorrem de interrupções do gotejamento.

Os gotejamentos monitorados apresentam características hidrológicas distintas. Como é possível observar nos gráficos das Figuras 7.14b e 7.14d os pontos P2 e P4 registraram atividade ao longo de todo o ano hidrológico, descrevendo uma curva assimétrica de variação de vazão caracterizada por um aumento abrupto, em meados de janeiro, seguindo por uma longa queda gradual da vazão, que pode variar entre 10 meses (ponto P4) a um ano (ponto P2).

Por outro lado, os pontos P1 e P3 apresentam comportamento intermitente, com variações sazonais coerentes com a recarga meteórica. Esse comportamento é mais acentuado no ponto P3. Ao longo do primeiro e segundo ano hidrológico do monitoramento o ponto P3 apresentou atividade por curtos intervalos de tempo, com duração de quatro meses (entre 24/3 e 31/7 de 2013) no segundo ano e três meses (entre 7/2 e 18/5 de 2014) no curso do terceiro ano (Figura 7.14c).

A resposta hidrológica do sistema cárstico é claramente não linear. Essa característica decorre de heterogeneidades espaciais e dos eventos de recarga de água no sistema que, normalmente, não são gaussianos (Baker & Brunsdon, 2003; Labat et al., 2000, 2002). A porosidade e a permeabilidade do carste podem gerar fluxos mais difusos em um extremo e fluxos mais rápidos no outro, dominados por um sistema de condutos ou fissurais. Neste sentido, o caráter intermitente registrado nos pontos P1 e P3 podem ter relação com um reservatório predominantemente fissural.

Figura 7.14 – Gráficos comparativos entre a vazão dos gotejamentos e os eventos de recarga meteórica representados pela série de precipitação baseada nos acumulados semanais de chuva. Fonte: estação do INMET de Januária (83386).

Variações da vazão também foram registradas como pulsos isolados durante a estação seca, como registrado em setembro de 2013 no ponto P2 e em junho de 2013 no ponto P3. Tais variações podem ter relação com o tempo de resposta de rotas de fluxo mais lentas e que atingem o ponto de gotejamento muito tempo depois das rotas de fluxo principal, associadas ao componente fissural. Baker & Brunsdon (2003) demonstraram que, mesmo gotejamentos que apresentam grande estabilidade de vazão, com fluxo contínuo ao longo de todo um ano hidrológico, podem apresentar variações abruptas da vazão. Desse modo, nos casos dos pontos P2 e P4, teríamos um gotejamento alimentado por um reservatório de capacidade relativamente grande, relacionado a um fluxo difuso, porém com um componente de sistema fissural que seria ativado sempre que a recarga excede um certo limite.

Em todos os pontos monitorados a variação de vazão em resposta à recarga fluvial ocorre de forma abrupta em intervalos inferiores a um mês. Apesar do registro abrupto da variação da vazão, o tempo de resposta dos gotejamentos à recarga fluvial é relativamente longo, com duração próxima de quatro meses. Como é possível observar na Figura 7.15 o aumento da vazão dos pontos de gotejamento é sincrônico, com aumento abrupto em meados de janeiro de 2014. Nos pontos P1, P2 e P4 o pico da curva de vazão dos gotejamentos ocorre em meados de janeiro de 2014, quatro meses depois das primeiras chuvas, registrada no final de setembro de 2013. O maior tempo de resposta foi registrado para o ponto P3, cujo sinal de reativação do gotejamento foi registrado apenas em fevereiro 2014. Nesse sentido, podemos assumir um efeito reservatório na Lapa dos Anjos de, ao menos, 3 a 4 meses.

Figura 7.15 – Curvas de vazão dos gotejamentos da Lapa dos Anjos em comparação com os eventos de recarga meteórica representados pela série de precipitação baseada nos acumulados semanais de chuva. Fonte: estação do INMET de Januária (83386).

A série de variação de vazão medida pelo Stalagmate é apresentada na Figura 7.16, abrangendo um intervalo de um ano, entre janeiro de 2012 e janeiro de 2013. O emprego do Stalagmate tem por objetivo avaliar variações de vazão de maior frequência. Entre janeiro e abril de 2012 a vazão do gotejamento monitorado apresenta uma boa relação com o volume de chuva, descrevendo um contínuo decréscimo coerente com a diminuição de chuva. A alta vazão do gotejamento observado no início do monitoramento pode ser relacionada com o grande volume anômalo de chuva observado entre outubro e dezembro de 2011 com um acumulado de 532 mm, 100 mm a mais em relação à média histórica para este trimestre.

Figura 7.16 – a) variação da vazão de gotejamento monitorada na Lapa dos Anjos em comparação com o acumulado semanal de chuva; b) comparação entre a vazão de gotejamento e a pressão atmosférica medida pela estação meteorológica do INMET de Januária (83386).

Variações da vazão em escala de dias e horas podem decorrer de mudanças da pressão atmosférica. Esse efeito foi observado por Genty & Deflandre (1998) em gotejamentos de vazão intermediária (50-400 gotas/10 min – 5 à 40 gotas/min). As respostas não lineares observadas em ressurgências de áreas cársticas (Labat et al., 2000,2002) são semelhantes aos observados nos gotejamentos (Baker & Brunsdon, 2003). No gotejamento monitorado pelo Stalagmate são registradas flutuações de menor escala, com ciclos de 12 horas, relacionados a variações diurnas da pressão atmosférica. A frequência de 12 horas da vazão fica evidente na análise de *wavelets* realizado para a série diária dos dados de vazão para o período entre 03 de junho e 20 de agosto 2012 (Figura 7.17).

Figura 7.17 – Análise de *wavelets* da série temporal de vazão de gotejamento da Lapa dos Anjos entre o período de entre 03 de junho a 20 de agosto 2012 (dados com intervalos de 4 horas). Os valores com a periodicidade dos eventos estão representados no eixo y, enquanto sua intensidade espectral é indicada pela escala de cor (Torrence & Campo, 1998).

Lapa Sem Fim

Por conta do acentuado comportamento intermitente dos gotejamentos as tentativas de monitoramento utilizando o *stalagmate* foram frustrada. Em todos as tentativas os gotejamentos registraram atividade por períodos inferiores à dois meses antes de cessarem por completo. Na Lapa Sem Fim a série de medição manual da vazão teve início 2014, e foi empregada apenas para ponto P1. Os resultados são apresentados na Figura 7.18.

Figura 7.18 - Curvas de vazão do gotejamento do ponto P1 da Lapa Sem Fim em comparação com os eventos de recarga meteórica representados pela série de precipitação baseada nos acumulados semanais de chuva medida no pluviômetro da Fazenda

O tempo de resposta do reservatório da Lapa Sem Fim à recarga meteórica pode levar até 6 meses. Como é possível observar na Figura 7.18 o aumento da vazão do gotejamento do ponto P1 tem início por volta de março a abril, 6 meses depois do início das precipitações, por volta de setembro do ano anterior. Na Lapa Sem Fim a pequena espessura do epicarste e da camada de solo confere uma capacidade de armazenamento limitada. Este fato, somado a duração da estação seca, de aproximadamente 5 meses, confere aos gotejamentos da Lapa sem Fim um forte comportamento sazonal. De modo geral, a maior parte dos gotejamentos são ativos apenas quando a capacidade de armazenamento do epicarste excede um certo limite. De fato, muitas das ocorrências de gotejamento na área de monitoramento foram registradas apenas no pico da estação chuvosa, muitas somente em janeiro de 2012. O ponto de monitoramento P1 é uma exceção na Lapa Sem Fim, ativo quase o ano todo. Em decorrência desse fato, o número de amostras de água coletadas na Lapa Sem Fim é substancialmente menor em comparação com a Lapa dos Anjos.

7.2.3 pH e Alcalinidade

Ao todo foram realizadas 179 análises de alcalinidade distribuídas em 7 pontos de monitoramentos na Lapa dos Anjos entre fevereiro de 2013 e setembro de 2014. Quanto ao pH foram realizadas 49 medições durante um ano, entre janeiro de 2013 e janeiro de 2014. Como pode ser observado no histograma da Figura 7.19a as medidas de pH concentram-se em uma faixa entre 8.0 e 7.7. A série temporal das medições de pH dos gotejamentos da Lapa dos Anjos é apresentada na Figura 7.19b. De modo geral, a série temporal de pH descreve um continua redução após um aparente aumento abrupto registrado ainda no início das medições. Os valores mais altos de pH foram registrados entre abril e julho, com valor máximo de 8.3, e os valores mais baixos próximo de janeiro de 2014, quando o pH atingiu a marca de 7.57. O fato dos valores de pH concentrarem-se abaixo de 8.5 indica que o HCO_3^- é o composto predominante entre as espécies químicas do DIC (Figura 5.4).

Figura 7.19 – a) série de pH medida nas soluções de gotejamento da caverna Lapa dos Anjos; b) histograma apresentando a distribuição estatística das medidas de pH.

A Figura 7.20 apresenta o resultado das análises de alcalinidade em mg/l de HCO_3^- dos pontos de monitoramento isotópico (P1, P2, P3 e P4) acrescido dos pontos de suporte PC1, PC2 e PC3. Como é possível observar na Figura 7.20, as soluções de infiltração apresentam um forte componente sazonal de variação de alcalinidade. Os valores mais elevados são registrados por volta de abril, com valores de concentração entre 500 e 600 mg/l . Em todos os pontos monitorados é registrado uma queda continua que tem início entre abril e maio seguindo de uma acentuada queda em julho, quando as soluções atingem a menor concentração, variando entre, aproximadamente, 300 a 200 mg/l (Figura 7.20).

Figura 7.20 – Série de alcalinidade total medida em mg/l HCO_3^- em gotejamentos da caverna Lapa dos Anjos.

7.2.4 CO_2 atmosférico

Os resultados obtidos no monitoramento pontual da Lapa dos Anjos são apresentados na Figura 7.21. Como é possível notar, a concentração do CO_2 atmosférica da Lapa dos Anjos apresenta forte componente sazonal com amplitude da ordem de 14,500 ppm. As concentrações máximas ocorrem durante o verão e início do outono, entre dezembro e maio, quando são registrados valores entre 11,000 e 16,000 ppm. As mínimas concentrações ocorrem durante o inverno e início da primavera, entre julho e setembro, quando são registrados valores próximos de 2,000 ppm (Figura 7.21). O aumento das concentrações iniciam-se ao redor de dezembro e janeiro,

O caráter sazonal da concentração de CO_2 da atmosfera da caverna tem forte relação com as flutuações de temperaturas mínimas do ambiente externo. As variações da concentração parecem variar linearmente com as flutuações das temperaturas mínimas médias mensais registradas da estação meteorológica de Januária (Figura 7.21).

Figura 7.21 – Comparação entre a concentração de CO₂ medido na caverna Lapa dos Anjos com a série mensal de temperatura mínima média medida na estação do INMET de Januária (83386).

Medições pontuais da concentração de CO₂ atmosférico na Lapa Sem Fim foram realizadas entre Julho de 2012 e março de 2015 (Tabela 7.3). Diferentemente do observado na Lapa dos Anjos, a concentração de CO₂ da atmosfera da Lapa Sem Fim apresenta-se mais estável ao longo do ano, com valores alterando entre 450 e 900 ppm (Tabela 7.3). Entre os pontos monitorados, o ponto P1 é o que apresenta os maiores valores, com média de 650 ppm, enquanto o ponto P2 apresenta média de 550 ppm. A diferença entre os valores médios é coerente com a localização dos pontos monitorados, estando o ponto P2 mais próximo ao conduto principal da caverna, onde a ventilação de ar é maior (Tabela 7.3). No caso da Lapa Sem Fim, não é possível definir um padrão claro de variação sazonal da concentração de CO₂.

Tabela 7.3- Medidas de CO₂ tomadas na Lapa Sem Fim.

DATA	P1 CO ₂ (ppm)	P2 CO ₂ (ppm)
07/16/2012	456	-----
01/15/2013	907	-----
01/14/2014	560	
07/07/2014	710	538
07/23/2014	710	538
09/10/2014	635	574
12/30/2014	680	567
03/05/2015	540	532

7.2.5 $\delta^{18}\text{O}$ e δD da chuva

O monitoramento isotópico das precipitações de chuva da área de estudo envolveu a instalação de coletores nas áreas próximas às cavernas Lapa dos Anjos e Lapa Sem Fim. No caso da área de estudo da Lapa dos Anjos, o coletor foi instalado junto à estação meteorológica do INMET sediado no município de Januária, estação 83389, localizado 4 km a leste da boca da caverna. Para o monitoramento das precipitações na área da Lapa Sem Fim optou-se por instalar o coletor junto à sede da fazenda, onde se encontra a caverna, no município de Luislândia, em uma área a menos de 100 m da entrada da caverna. No segundo caso foi instalado um pluviógrafo próximo ao coletor (Figura 6.5). Por questões de logística a coleta de água de chuva na área da Lapa dos Anjos tem maior frequência em comparação com a coleta realizada nas proximidades da Lapa Sem Fim. A coleta de água no coletor instalado na estação do INMET iniciou com frequência quinzenal e, posteriormente, foi ampliada para uma frequência diária. No caso do coletor instalado na sede da fazenda a coleta ocorre com frequência mensal, obedecendo aos dias de visita para coleta de água na caverna.

Ao todo, foram realizadas 74 análises isotópicas de água de chuva para o monitoramento conduzido no município de Januária e 17 para o monitoramento conduzido em Luislândia. Os resultados são apresentados no ANEXO III. A Tabela 7.4 apresenta a síntese dos resultados analíticos de $\delta^{18}\text{O}$ obtidos para as análises de água da chuva.

Tabela 7.4- Resumo dos resultados isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ das amostras de água da chuva

	$\delta^{18}\text{O}$ médio	$\delta^{18}\text{O}$ ponderado	$\delta^{18}\text{O}$ máximo	$\delta^{18}\text{O}$ mínimo
Estação Januária	-4.59	-5.92	3.67	-18.06
Estação Luislândia	-3.13	-6.66	2.67	-17.94

* Média ponderada em função do volume de chuva

Os dados de $\delta^{18}\text{O}$ e δD das amostras de água de chuva distribuem-se perfeitamente ao longo da linha global de água meteórica, definida pela sigla em inglês para *global meteoric water line* (GMWL) (Figura 7.22). O coeficiente angular definido pela linha de água meteórica local é de 7.7 ± 0.12 , muito próximo ao coeficiente da GMWL de aproximadamente 8 (Rozanski et al., 1993; Gat, 1996). Essa relação sugere que ao longo do ciclo de evaporação e precipitação as mudanças de fase da água da chuva ocorreram dentro do equilíbrio isotópico, em condições de alta umidade relativa e em taxas que permitiram o reequilíbrio isotópico entre as fases de vapor e líquido (Lachniet, 2009).

Figura 7.22 – $\delta^{18}\text{O}$ e δD da água de chuva coletadas na estação do INMET de Januária e na sede da Fazenda em Luislândia. A regressão linear calculada para os pontos definem a linha de água meteórica local: $\delta^{18}\text{O} = 7.7 (\pm 0.12) \times \delta\text{D} + 10.3 (\pm 0.74)$.

Quando comparados com os acumulados de precipitação é possível notar uma boa covariação entre o $\delta^{18}\text{O}$ e o volume de chuva. A Figuras 7.23 apresenta a relação entre o $\delta^{18}\text{O}$ das amostras de água da chuva coletadas nas estações de Januária e Luislândia com o volume de precipitação (em mm) registrado entre as coletas. A relação entre a composição isotópica de oxigênio e deutério da chuva e o volume de precipitação é coerente com fenômeno de *amount effect* (Dansgaard, 1964), onde valores mais negativos de $\delta^{18}\text{O}$ ocorrem em períodos com maior precipitação e vice-versa.

Figura 7.23 – Comparação entre o $\delta^{18}\text{O}$ da chuva com os acumulados registrados entre as amostragens: a) dados coletados na estação do INMET de Januária; b) dados coletados da sede da Fazenda em Luislândia.

Para melhor avaliar a relação entre a composição isotópica e o volume das precipitações foi comparado o valor do $\delta^{18}\text{O}$ mensal médio, ponderado em função do volume de chuva, com o acumulado mensal. Ao ponderar o $\delta^{18}\text{O}$ médio pelo volume de chuva podemos amenizar eventuais distorções causadas por eventos pouco expressivos. Do contrário, valores isotópicos extremos, muito empobrecidos ou muito enriquecidos, registrados em pequenos eventos de precipitação passam a ganhar o mesmo peso que os eventos de maiores acumulados. A Figura 7.24 apresenta a relação entre o $\delta^{18}\text{O}$ ponderado mensal das chuvas de Januária e Luislândia em comparação com os acumulados totais para o mesmo período. Como é possível observar no gráfico da Figura 7.24a, o valor ponderado de $\delta^{18}\text{O}$ apresenta uma forte correlação linear negativa com o volume de chuva, com $r = -0.92$ (valor- $p < 0.001$). No caso das precipitações medidas em Luislândia (Figura 7.24b) a correlação linear é mais fraca, com $r = -0.57$ (valor- $p \approx 0.1$), mas nesse caso o levantamento contou com um menor número de dados. No entanto, a julgar pela dispersão dos pontos, é possível tomarmos o dado de janeiro como um valor mais isolado. Se excluirmos esse ponto, o índice de correlação de Pearson experimenta considerável aumento, com $r = -0.92$ (valor- $p \approx 0.01$).

Figura 7.24 – Correlação entre o $\delta^{18}\text{O}$ ponderado da água de chuva com o acumulado de precipitação mensal.

7.2.6 $\delta^{18}\text{O}$ e δD das soluções de gotejamento

Lapa dos Anjos

Ao todo, foram realizadas 184 análises isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ e δD em amostras de água de gotejamentos dos pontos P1, P2, P3 e P4. A Tabela 7.5 apresenta o resumo dos resultados analíticos obtidos no monitoramento dos gotejamentos da Lapa dos Anjos. A série completa de resultados esta disponível no ANEXO III. Diferentemente da composição isotópica da chuva, os valores de $\delta^{18}\text{O}$ das amostras de gotejamento apresentam amplitude de variação bem menor (Tabela 7.5), com valor médio calculado para os quatro pontos de amostragem de -5.3 ‰ e variação máxima observada para um mesmo ponto de 2.52 ‰ (Tabela 7.5). A forte atenuação do sinal isotópico nos gotejamentos tem relação com a difusão lateral gerada pela água pluvial no solo e no epicarste (Williams & Fowler, 2002; Perrin et al. 2003). Essa relação fica mais evidente na comparação apresentada na Figura 7.25a.

Tabela 7.5- Resumo das análises isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ e δD dos gotejamentos da Lapa dos Anjos e da água da chuva na região de Januária.

	P1	P2	P3	P4	Chuva
	H ₂ O (VSMOW)	H ₂ O (VSMOW)	H ₂ O (VSMOW)	H ₂ O (VSMOW)	H ₂ O (VSMOW)
$\delta^{18}\text{O}$ Médio	-5.03	-5.73	-4.96	-5.48	-5.92*
$\delta^{18}\text{O}$ Máximo	-4.58	-5.11	-3.15	-4.84	3.67
$\delta^{18}\text{O}$ Mínimo	-5.60	-6.37	-5.68	-5.91	-18.06
Amplitude	1.02	1.26	2.52	1.07	21.73
Desvio Padrão	0.22	0.25	0.60	0.26	4.91
δD Médio	-27.66	-33.21	-26.30	-31.65	-33.84*
δD Máximo	-22.45	-5.11	-3.15	-4.84	24.46
δD Mínimo	-33.35	-6.37	-5.68	-5.91	-131.93
Amplitude	10.89	1.26	2.52	1.07	156.39
Desvio Padrão	2.2	0.3	0.6	0.3	38.7
Total de análises	49	57	39	39	74

*média ponderada em função do volume de chuva

No entanto, é possível notar flutuações isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ em torno de 3 a 4 ‰ entre os pontos de gotejamento monitorados em resposta ao aumento de chuvas, sendo que o ponto P3 é o que apresenta a maior amplitude de variação isotópica (Figura 7.25b). Como é possível observar na Tabela 7.5 o desvio padrão dos resultados de $\delta^{18}\text{O}$ do ponto P3 é 0.6, ao passo que para os demais pontos, o desvio padrão situa-se em uma faixa entre 0.22 e 0.26.

Figura 7.25 – a) Gráfico comparativo da variação dos acumulados de chuva semanal (barras em ciano) com a isotopia da água da chuva e dos gotejamentos da Lapa dos Anjos; b) o mesmo que em (a) porém com adequação da escala dos valores isotópicos (eixo Y do gráfico) dos dados de gotejamento.

Os dados de $\delta^{18}\text{O}$ e δD das amostras de água de gotejamento distribuem-se perfeitamente ao longo da linha de água meteórica definida para as precipitações locais (Figura 7.26). Como é possível observar na Figura 7.26 o coeficiente angular definido pela regressão linear que passa pelos pontos do gotejamento é idêntico ao da precipitação local. Comparados com o $\delta^{18}\text{O}$ médio da chuva local, os valores de $\delta^{18}\text{O}$ dos gotejamentos apresentam ligeiro enriquecimento isotópico, distribuindo-se em uma nuvem de pontos deslocada em, aproximadamente, 1 ‰ em direção à valores menos negativos (Figura 7.26). O relativo enriquecimento isotópico dos gotejamentos sugere que, em algum momento durante a infiltração, houve alguma evaporação de água. Por outro lado, o alinhamento com a linha de água meteórica local sugere que um eventual processo de evaporação foi mínimo e não deslocou o fracionamento significativamente das condições de equilíbrio isotópico.

Figura 7.26 – $\delta^{18}\text{O}$ e δD da água de gotejamento da Lapa dos Anjos e da água da chuva coletada na estação do INMET de Januária.

Como dito anteriormente, a heterogeneidade da porosidade e da permeabilidade do epicarste pode gerar fluxos mais difusos em um extremo, bem como fluxos mais rápidos, dominados por um sistema de fissuras formado por juntas e fraturas. Nesse sentido, a resposta hidrológica dos gotejamentos de uma caverna pode assumir comportamentos diversos com respostas não lineares aos eventos de recarga. No monitoramento da Lapa dos Anjos essas relações se evidenciam na isotopia dos gotejamentos. Como é possível observar nos gráficos da Figura 7.27, com exceção do ponto P2, a variação das séries temporais de $\delta^{18}\text{O}$ estudados apresentam variações coerentes com a vazão dos gotejamentos. Essa relação é mais evidente nos pontos com maior componente sazonal de variação da vazão, como nos pontos P1 e P3 (Figura 7.27a;c). Nesses pontos, a diminuição do $\delta^{18}\text{O}$ dos gotejamentos é coerente com o aumento da vazão e vice-versa. No ponto P4 um aumento abrupto da vazão registrado em janeiro de 2014, seguida de continua redução a partir de julho de 2014 ocorrem sincrônicos com variações no $\delta^{18}\text{O}$ do gotejamento (Figura 7.27d). Contudo, as variações do $\delta^{18}\text{O}$ do gotejamento do ponto P4 apresentaram direção oposta em relação às variações de gotejamento, como observado nos casos dos pontos P1 e P3.

Figura 7.27 – Comparação entre os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e a variação de vazão monitorada na Lapa dos Anjos.

Lapa Sem Fim

Ao todo, foram produzidas 46 análises isotópicas ao longo do monitoramento da Lapa Sem Fim. A Tabela 7.6 apresenta o resumo dos resultados analíticos obtidos no monitoramento isotópico. A série completa de resultados esta disponível no ANEXO III. A Figura 7.28 apresenta a comparação entre a composição isotópica da água de gotejamento com a água de chuva e a pluviosidade local. Os valores médios de $\delta^{18}\text{O}$ entre os gotejamentos da Lapa Sem Fim são consistentes entre si, ao redor de - 5.5 ‰. Os valores mais negativos ocorrem entre maio e julho de 2012, quando a curva isotópica denota uma excursão negativa. O pico mais negativo registrado durante o inverno de 2012 representa um empobrecimento isotópico de, aproximadamente, 1‰ em relação a média do reservatório. Estes valores estão relacionados a estação de chuvas anterior entre outubro e fevereiro de 2011, o que indica um

considerado tempo de resposta da composição isotópica da água do reservatório cárstico (Figura 7.28).

Tabela 7.6- Resumo das análises isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ e δD dos gotejamentos da Lapa Sem Fim e da água da chuva na região de Luislândia.

	P1	P2	Chuva
	H_2O (VSMOW)	H_2O (VSMOW)	H_2O (VSMOW)
$\delta^{18}\text{O}$ Médio	-5.17	-5.19	-6.66*
$\delta^{18}\text{O}$ Máximo	-3.77	-4.02	2.67
$\delta^{18}\text{O}$ Mínimo	-5.99	-6.42	-17.94
Amplitude	2.22	2.40	20.61
Desvio Padrão	0.61	0.74	4.80
δD Médio	-28.0	-28.05	-39.94
δD Máximo	-14.6	-17.55	19.28
δD Mínimo	-33.9	-37.18	-131.67
Amplitude	19.34	19.63	150.95
Desvio Padrão	4.90	6.04	35.50
<i>Total de análises</i>	25	21	17

*média ponderada em função do volume de chuva

Assim como observado para a Lapa dos Anjos o sinal isotópico dos gotejamentos da Lapa Sem Fim possui pequena amplitude de variação de 2.25 ‰, ou seja, muito inferior as variações isotópicas da água da chuva, cuja amplitude é de 20.6 ‰ (Figura 7.28a). Ainda, se comparado com outros monitoramentos isotópicos, às variações observadas na Lapa Sem Fim são relativamente altas (Cruz et al., 2005b; Boch et al., 2009). Dada a pequena espessura do reservatório da Lapa Sem Fim, a homogeneização do sinal isotópico parece ocorrer próxima a superfícies, por difusão lateral ainda no solo (Williams & Fowler, 2002; Perrin et al. 2003; Cruz et al., 2005b; Williams, 2008).

Figura 7.28 – a) Gráfico comparativo da variação dos acumulados de chuva semanal (barras em ciano) com a isotopia da água da chuva e dos gotejamentos da Lapa Sem Fim; b) o mesmo que em (a) porém com adequação da escala dos valores isotópicos (eixo Y do gráfico) dos dados de gotejamento.

Outro ponto importante a se chamar atenção no gráfico comparativo da Figura 7.28 é o volume anômalo de precipitação registrado no primeiro ano hidrológico do monitoramento (1259 mm), seguindo de forte queda no segundo ano (651 mm) e conservação de condições de baixa pluviosidade no terceiro ano (577 mm). Durante esse período os valores de $\delta^{18}\text{O}$ dos gotejamentos sofrem contínuo decréscimo, partindo de valores médios em torno de -5.5 ‰ no primeiro ano para valores de -3.9 ‰ no final do terceiro ano de monitoramento (Figura

7.28b). Em decorrência da diminuição das chuvas durante o segundo ano, o gotejamento nos pontos de monitoramento P1 e P2 praticamente cessaram, o que justifica a falta de dados janeiro de 2013 e janeiro de 2014.

Assim como ocorre com a Lapa dos Anjos, os dados de $\delta^{18}\text{O}$ e δD dos gotejamentos da Lapa Sem Fim apresentam valores da ordem de 1‰ mais enriquecido em relação à média ponderada da precipitação (Figura 7.29).

Figura 7.29 – $\delta^{18}\text{O}$ e δD da água de gotejamento da Lapa Sem Fim e da água da chuva coletada na sede da Fazenda em Luislândia.

7.2.7 $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ do carbonato

Lapa dos Anjos

Os dados de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ dos vidros de relógio seencontram resumidos na Tabela 7.7. Os dados completos podem ser encontrados no ANEXO III. Somente para a Lapa dos Anjos, foram analisados 175 vidros de relógio. O valor reportado para cada vidro refere-se ao valor médio de quatro análises tomadas na região central do vidro. Valor médio do $\delta^{18}\text{O}$ do carbonato é semelhante entre os pontos monitorados, oscilando entre -4.9 e -6.5 ‰. Valores mais elevados são registrados em pontos com menor vazão de gotejamento, como o P5, cuja a coleta de água foi interrompida pela baixa vazão, seguido pelo ponto P3, cujo gotejamento cessou entre os meses de agosto e janeiro (Tabela 7.7). Os valores mais negativos foram

registrados em gotejamentos de maior vazão, pontos P2 e P4, que apresentaram valores médios de -6.5 e -6.3 ‰, respectivamente.

Quanto à amplitude de variação, o $\delta^{18}\text{O}$ dos gotejamentos apresenta pequenas variações, em torno de 2 ‰ (Figura 7.30). Em comparação com os gotejamentos, a amplitude das séries temporais de $\delta^{18}\text{O}$ dos carbonatos foi em torno de 0.5 ‰ maior (Tabela 7.5). As maiores oscilações de valores registradas na série temporal de $\delta^{18}\text{O}$ dos gotejamentos também são coerentes com a hidrologia do gotejamento e foram registrados em pontos de menor vazão. Desse modo, os pontos P5, P3 e P1 apresentaram, em ordem decrescente, maior amplitude de valores de $\delta^{18}\text{O}$ ao longo do monitoramento.

Tabela 7.7- Resumo das análises isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ dos carbonatos depositados nos vidros de relógio da Lapa dos Anjos e dos dados de vazão dos respectivos gotejamentos.

	P1	P2	P3	P4	P5
	CaCO ₃ (PDB)	CaCO ₃ (PDB)	CaCO ₃ (PDB)	CaCO ₃ (PDB)	CaCO ₃ (PDB)
$\delta^{18}\text{O}$ Médio	-5.52	-6.49	-5.22	-6.30	-4.93
$\delta^{18}\text{O}$ Máximo	-4.62	-5.55	-3.68	-5.65	-3.12
$\delta^{18}\text{O}$ Mínimo	-6.50	-7.12	-6.35	-6.95	-6.22
Amplitude	-1.88	-1.57	-2.66	-1.30	-3.10
Desvio padrão	0.42	0.31	0.81	0.34	0.99
$\delta^{13}\text{C}$ Médio	-13.32	-14.14	-11.50	-13.35	-9.20
$\delta^{13}\text{C}$ Máximo	-8.69	-13.40	-6.30	-12.66	-6.37
$\delta^{13}\text{C}$ Mínimo	-14.88	-14.76	-14.28	-13.95	-13.20
Amplitude	-6.19	-1.36	-7.98	-1.29	-6.83
Desvio padrão	1.35	0.34	2.63	0.32	2.00
Vazão média (gota/min)	4	9	8	5	-----
Vazão máxima (gota/min)	14	52	16	7	-----
Vazão mínima (gota/min)	0	2	1	2	-----
Total de análises	49	54	27	34	11

No caso do $\delta^{13}\text{C}$, os mais altos valores registrados na série de monitoramento são consideravelmente maiores em comparação com os dados de $\delta^{18}\text{O}$, com máximos de 8 ‰ contra 2.7 ‰ registrado na série de dados de $\delta^{18}\text{O}$ (Tabela 7.7). O valor médio do $\delta^{13}\text{C}$ do carbonato dos vidros de relógio também variou consideravelmente entre os pontos monitorados, entre -9.2 a -14.2. A Figura 7.30 apresenta a comparação entre a série temporal de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ dos carbonatos monitorados na Lapa dos Anjos com a vazão dos respectivos gotejamentos. Como é possível notar nos gráficos da Figura 7.30, as variações dos dados de

$\delta^{13}\text{C}$ apresentam um bom acoplamento a vazão dos gotejamentos. Valores mais positivos de $\delta^{13}\text{C}$ são concordantes com a diminuição da vazão e vice-versa.

A relação entre a composição isotópica do carbonato com os valores de vazão do gotejamento muda bastante entre os pontos. No ponto P3, provavelmente devido à flutuações sazonais mais expressivas da vazão, foi observada melhor relação entre a isotopia de oxigênio e carbono com os dados de vazão. Nos pontos P1 e P2 os dados de vazão apresentam melhor acoplamento com os dados de $\delta^{13}\text{C}$ do que em relação ao $\delta^{18}\text{O}$. O ponto P4 foi a única exceção onde os dados isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ parecem variar de maneira mais independente em relação às mudanças de vazão do gotejamento (Figura 7.30).

Figura 7.30 – Gráficos comparativos das séries temporais de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ do carbonato depositado nos vidros de relógio instalados na Lapa dos Anjos com os dados de vazão dos respectivos gotejamentos.

A Figura 7.31 apresenta as comparações entre as séries temporais de $\delta^{18}\text{O}$ medidos nos carbonatos com o das soluções de gotejamento. A ausência de amostras de água do

gotejamento durante esse período tem relação com a queda acentuada na vazão. De modo geral, o $\delta^{18}\text{O}$ medido nos carbonatos depositados sobre os vidros de relógio variam de modo coerente com o $\delta^{18}\text{O}$ dos gotejamentos. Por exemplo, as fortes variações sazonais do $\delta^{18}\text{O}$ dos gotejamentos no ponto P3, próximas a 1.5 ‰, são acompanhadas por variações equivalentes no carbonato. De modo semelhante, no ponto P4, uma variação de escala interanual no gotejamento, da ordem 1 ‰, registrada entre julho de 2013 e abril de 2014 é acompanhada por variação semelhante no $\delta^{18}\text{O}$ do carbonato (Figura 7.31). Já nos pontos P1 e P2, a pequena amplitude das variações isotópicas, em torno de 0.5 ‰, dificulta essa comparação. No ponto P1, mais especificamente, excursões isotópicas de curta duração registrados nos carbonatos, como em dezembro de 2012 e março de 2013, não ocorrem no gotejamento.

Figura 7.31 – Comparação entre os dados de $\delta^{18}\text{O}$ do carbonato depositado sob os vidros de relógio instalados na Lapa dos Anjos com os dados de $\delta^{18}\text{O}$ dos respectivos gotejamentos e com a série de acumulado semanal de precipitação.

Lapa Sem Fim

Os dados de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ dos vidros de relógio da Lapa Sem Fim estão resumidos na Tabela 7.8. Os dados completos podem ser encontrados no ANEXO III. Ao todo, foram produzidas 36 análises isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ em amostras de carbonatos de vidro de relógio coletados na Lapa Sem Fim. O valor reportado para cada vidro refere-se ao valor médio de quatro amostras diferentes, todas elas retiradas na região central do vidro. O valor médio de $\delta^{18}\text{O}$ do carbonato recente na Lapa Sem Fim varia entre -4.5 e -5.6 ‰ (Tabela 7.8), estando situando-se dentro da mesma faixa de valores observados para a Lapa dos Anjos (Tabela 7.7). A amplitude de valores registrada na série de $\delta^{18}\text{O}$ dos vidros instalados na Lapa Sem Fim é consideravelmente alta, da ordem de 2 ‰ para ambos os pontos.

Tabela 7.8- Resumo dos dados isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ dos carbonatos depositados nos vidros de relógio da Lapa Sem Fim.

	P1	P2
	CaCO ₃ (PDB)	CaCO ₃ (PDB)
$\delta^{18}\text{O}$ Médio	-4.50	-5.58
$\delta^{18}\text{O}$ Máximo	-3.28	-4.02
$\delta^{18}\text{O}$ Mínimo	-5.45	-6.42
Amplitude	2.18	2.40
Desvio Padrão	0.66	0.74
$\delta^{13}\text{C}$ Médio	-1.03	-5.31
$\delta^{13}\text{C}$ Máximo	1.60	0.17
$\delta^{13}\text{C}$ Mínimo	-3.33	-8.90
Amplitude	4.94	9.07
Desvio padrão	1.90	2.70
Total de análises	15	21

Os dados isotópicos de $\delta^{13}\text{C}$ da Lapa Sem Fim, por outro lado, apresentaram características distintas dos valores registrados na Lapa dos Anjos, com valores médios consideravelmente mais elevados. Os hiatos deposicionais registrados entre novembro/dezembro de 2013 e janeiro de 2014 deve-se a interrupção dos gotejamentos (Figura 7.32). O $\delta^{13}\text{C}$ medido no carbonato da Lapa Sem Fim apresenta valores extremamente enriquecidos, com médias de -0.82 e -5.31 ‰ para os pontos P1 e P2, respectivamente. O ponto P2 registra a maior amplitude de variação isotópica para o $\delta^{13}\text{C}$, resultante de uma série contínua de enriquecimento isotópico partindo de -8.7 ‰ em março de 2012 para 0.17 ‰ em janeiro de 2013 (Figura 7.32).

Figura 7.32 – Gráficos comparativos da série temporal de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ do carbonato depositado nos vidros de relógio instalados na Lapa Sem Fim.

Como pode ser observado nos gráficos da Figura 7.32, os dados de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ medidos nos vidros de relógio da Lapa Sem Fim apresentam uma boa covariação ao longo da série histórica. O índice de correlação de Pearson calculado entre o $\delta^{18}\text{O}$ e o $\delta^{13}\text{C}$ dos pontos P1 e P2 também são significativamente altos, com $r = 0.71$ (valor- $p < 0.01$) e 0.75 (valor- $p < 0.01$), respectivamente. A Figura 7.33 apresenta a relação entre o $\delta^{18}\text{O}$ do carbonato depositado nos vidros de relógio dos pontos P1 e P2 com as dos gotejamentos respectivos. No ponto P2 as variações de $\delta^{18}\text{O}$ de escala intra e interanual registradas no carbonato apresentam boa correspondência com os valores isotópicos do gotejamento. Já, no ponto P1 apenas as variações de escala sazonal apresentam variações coerentes entre o $\delta^{18}\text{O}$ do carbonato e do gotejamento (Figura 7.33).

Figura 7.33 – Comparação entre os dados de $\delta^{18}\text{O}$ do carbonato depositado sob os vidros de relógio instalados na Lapa Sem Fim com os dados de $\delta^{18}\text{O}$ dos respectivos gotejamentos.

7.2.8 Massa de calcita depositada

Paralelamente às análises isotópicas, foi medida a massa de carbonato depositada nos vidros de relógio, cujo peso foi precisamente medido antes de serem colocados nas cavernas. O objetivo do procedimento foi avaliar as mudanças nas taxas de deposição de carbonato em função de possíveis variações sazonais no clima. A medição da taxa de deposição de carbonato foi realizada em ambas as cavernas ao longo de todo o programa de monitoramento, entre janeiro de 2012 e julho de 2015. A troca dos vidros segue a frequência de visita. No caso da Lapa dos Anjos a coleta é feita com frequência quinzenal. Para a Lapa Sem Fim a coleta é feita com frequência mensal. A Tabela 7.9 resume os dados das taxas de deposição de carbonato realizadas a partir do cálculo das médias mensais. A princípio, as taxas de deposição de carbonato variam substancialmente entre as cavernas. Na Lapa dos Anjos foram medidas as maiores taxas de deposição, com valores médios variando entre 11.5 mg/dia a 20.4 mg/dia contra 8.3 a 6.2 mg/dia medido sobre os vidros da Lapa Sem Fim (Tabela 7.9). Da mesma forma, os valores mais elevados foram registrados na Lapa dos Anjos, nos pontos P1 e P2 que registraram valores de 43 e 58 mg/dia.

Tabela 7.9- Taxa de deposição mensal média dos carbonatos depositados nos vidros de relógio instalados na Lapa dos Anjos e Lapa Sem Fim.

	LAPA SEM FIM		LAPA DOS ANJOS			
	P1 (mg/dia)	P2 (mg/dia)	P1 (mg/dia)	P2 (mg/dia)	P3 (mg/dia)	P4 (mg/dia)
Janeiro	0.01	5.98	9.76	8.01	16.26	9.90
Fevereiro	9.47	19.60	1.88	29.08	7.55	9.08
Março	8.54	18.10	24.36	12.35	15.30	10.64
Abril	34.89	22.36	11.60	3.70	9.57	8.70
Maio	11.97	15.22	36.68	16.21	33.14	17.85
Junho	0.02	6.31	40.53	58.21	29.36	24.71
Julho	1.17	1.37	42.95	36.84	12.50	27.17
Agosto	3.74	0.58	38.41	31.61	8.89	27.36
Setembro	1.57	3.48	25.94	19.30	0.69	18.09
Outubro	2.39	4.27	10.67	21.11	0.25	18.78
Novembro	0.42	2.09	0.44	11.53	0.26	18.77
Dezembro	0.39	0.02	1.33	55.73	0.03	11.26

A seguir, na Figura 7.34 são apresentados a série dos dados de medição da massa de carbonato e taxa de carbonato depositada dos gotejamentos monitorados. Como fica evidente na Figura 7.34, a taxa de deposição de carbonato varia sazonalmente para ambas as cavernas. A deposição concentra-se no final de outono e início da primavera, entre maio e setembro, com pico normalmente entre maio e junho. Entretanto, a variabilidade interanual da taxa de deposição é complexa. Tanto na Lapa dos Anjos como na Lapa Sem Fim, os pontos monitorados podem também apresentar variações interanuais de deposição de carbonato completamente distintas umas das outras. Por exemplo, na Lapa dos Anjos, ao passo que o ponto P2 descreve uma nítida tendência de decréscimo das taxas de deposição entre o primeiro e o quarto ano de monitoramento o ponto P4 descreve tendência aparentemente contrária. Por outro lado, o ponto P1 descreve uma série histórica mais complexa, com picos deposicionais ao longo do primeiro e do terceiro ano de monitoramento. Comportamentos dispares da taxa de deposição na escala interanual também podem ser observados entre os pontos monitorados na Lapa Sem Fim (Figura 7.34).

Figura 7.34 – Curvas de massa de carbonato (medida em g) e taxa de deposição (em mg/dia) medidas nos vidros de relógio instalados na Lapa dos Anjos e Lapa Sem Fim.

7.3 Reconstituições isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ em estalagmites

Os resultados isotópicos obtidos nesse projeto de doutorado foram integrados aos resultados prévios obtidos por Stríkis (2011) para a mesma área. A apresentação dos resultados isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ de espeleotemas é separado em duas seções temáticas:

- Paleopluviosidade do Holoceno Superior, últimos 3 mil anos
- Variabilidade climática de escala e milenar durante o período último glacial.

7.3.1 Paleopluviosidade do Holoceno Superior

Para a reconstituição paleoclimática do Holoceno superior foi utilizado o registro isotópico da estalagmite Anjos1. Com o objetivo de estudar a variabilidade climática de escala interanual, foi feita amostragem de alta resolução temporal. Ao todo foram realizadas 1266 análises isotópicas no intervalo de tempo compreendido entre o presente e o ano -977 EC. A resolução amostral média do trecho mais recente da estalagmite, entre 2012 e 500 EC, é de 1.6 anos, com trechos variando entre 0.5 e 5 anos. Para o restante do registro a resolução amostral média é de 5 anos, com trechos variando entre 19 e 3 anos.

Ao longo dos últimos milênios, o valor médio de $\delta^{18}\text{O}$ da estalagmite Anjos1 é de -3.67 ‰, mas existe uma grande amplitude de variação no sinal isotópico com valores máximos de -2.05 ‰ e mínimos próximos de -5.7 ‰. O $\delta^{13}\text{C}$, por outro lado, varia em uma faixa relativamente modesta, com valor médio de -7.2 ‰ e amplitude máxima de apenas 2,8 ‰, com valor máximo de -6.0 e mínimo de -8.8 ‰.

A série temporal completa de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ da estalagmite Anjos1 se encontra apresentada na Figura 7.35. Para referenciar os intervalos compreendidos pela Anomalia Climática Medieval (ACM) e a Pequena idade do Gelo (LIA, da sigla em inglês para *Little Ice Age*) foi adotada nesse trabalho uma definição objetiva baseada na série de anomalia de temperatura da atmosfera do Hemisfério norte como detalhado no tópico 2.3 (Figura 2.17). Com base nesse critério, fica definido para o LIA o intervalo de tempo entre 1450 – 1740 EC e, para a ACM, o intervalo entre 975 – 1130 EC.

Figura 7.35 – Série isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ da estalagmite Anjos1: Na imagem da direita é exibido a série completa analisada dos últimos 3 mil anos. Na imagem da esquerda é apresentado com maior detalhe os eventos do último milênio. As barras azuis delimitam o evento frio da Pequena Idade do Gelo (LIA). A barra em vermelho delimita o período da Anomalia Climática Medieval (ACM).

Como é possível observar na Figura 7.35, os perfis isotópicos de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ da estalagmite Anjos1 apresentam bom acoplamento durante eventos climáticos importantes, como nos casos da ACM e durante o LIA. Durante esses eventos, períodos mais úmidos registrados nos dados de $\delta^{18}\text{O}$ (valores mais negativos) encontram boa correspondência com os valores isotópicos de $\delta^{13}\text{C}$ que apresentam, em comparação com o sinal isotópico de $\delta^{18}\text{O}$, diferenças na variação relativas de amplitude entre os eventos. Ou seja, apesar disso, existem diferenças na amplitude das variações dos valores isotópicos em alguns eventos.

Uma vez que as variações dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ são associadas, principalmente, a mudanças da disponibilidade de CO_2 biogênico no solo, em última análise, atribuídas a variação da produtividade orgânica, é de se esperar que mudanças da disponibilidade hídrica, representado pelos dados de $\delta^{18}\text{O}$, apresente um bom acoplamento com os dados de $\delta^{13}\text{C}$. Ainda, durante o LIA e, posteriormente, ao longo do século IX eventos de caráter abrupto marcado por excursões mais negativas de $\delta^{13}\text{C}$ encontram boa correspondência com excursões negativas de $\delta^{18}\text{O}$ (Figura 7.36).

Desacoplamentos entre os sinais isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ ocorrem localmente, como observado próximo de -300 EC durante uma forte excursão positiva registrado no sinal de $\delta^{18}\text{O}$. Esse evento tem relação com um pequeno hiato deposicional indicado por uma superfície corrosiva na estalagmite Anjos1.

Figura 7.36 – Comparação entre as curvas isotópicas de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ da estalagmite Anjos1 durante a Pequena Idade do Gelo.

O empobrecimento isotópico de $\delta^{13}\text{C}$ observado na estalagmite Anjos1 de -1.7 ‰ próximo de 1950 pode ter relação com a mudança da assinatura isotópica de carbono do reservatório atmosférico. Francey et al. (1999) apresenta uma curva de reconstituição de $\delta^{13}\text{C}$ atmosférico medido em testemunho de gelo da Antártica onde é possível observar um empobrecimento isotópico de $\delta^{13}\text{C}$ próximo de 1950 compatível com o registrado de espeleotema de Minas Gerais (Figura 7.37). O decréscimo dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ a partir de 1950 tem relação com o aumento da concentração de CO_2 liberado pela queima de combustível fóssil, cujos valores de $\delta^{13}\text{C}$ são consideravelmente mais empobrecidos (Francey et al., 1999; Yakir, 2011). O $\delta^{13}\text{C}$ dos espeleotemas é diretamente ligado à composição isotópica do CO_2 liberado pela decomposição da matéria orgânica do solo, cuja assinatura isotópica de carbono corresponde a da biomassa, por sua vez, depende da composição isotópica do CO_2 atmosférico. O empobrecimento isotópico de $\delta^{13}\text{C} \sim 1.7$ ‰ observado no espeleotema de Minas Geras e em testemunhos de gelo da Groenlândia (Francey et al., 1999) também é observado por Yakir (2011) em análises isotópicas de papel industrial, que registra empobrecimento isotópico ao redor de -1.65 ‰ entre 1880 e 2000 EC. Nesse sentido, é possível que o empobrecimento isotópico observado na estalagmite Anjos1 tenha relação direta com a mudança do $\delta^{13}\text{C}$ atmosférico gerado pela queima de combustível fóssil.

Figura 7.37 – Comparação entre a composição isotópica do carbono da estalagmite Anjos1 (em preto) e a composição isotópica de $\delta^{13}\text{C}$ da atmosfera (em azul) (Francey et al., 1999).

7.3.2 Variabilidade climática de escala orbital e milenar durante o último glacial

Nesse tópico são apresentados os resultados obtidos a partir das análises isotópica das estalagmites da Lapa Sem Fim: LSF9, LSF11, LSF13, LSF15 e LSF19 e Lapa Grande: LG10, LG12 e LG25. Os dados apresentados fazem parte da série de registros isotópicos do norte de Minas Gerais, composta pelos resultados previamente produzidos por Stríkis (2011) para as estalagmites da Lapa Sem Fim: LSF3 e LSF16. A análise isotópica de oxigênio e carbono desses espeleotemas, ainda que com hiatos, permitiu estender o registro de Minas Gerais para o intervalo restante entre 30 e 85 mil anos AP, em complemento ao estudo iniciado por Stríkis (2011). Para melhor avaliar a variabilidade climática na escala orbital durante o Holoceno na região centro-leste do Brasil um novo registro foi produzido em substituição ao par composto pelas estalagmites LG3 e LG11 (Stríkis et al., 2011). A nova série do Holoceno apresentada neste trabalho é composta por um total de 597 análises isotópicas amostradas em uma única estalagmite (LSF19). Essa abordagem teve por objetivo corrigir eventuais distorções causadas por variações nos valores absolutos entre as estalagmites LG3 e LG11 e que viessem a enviesar uma possível tendência de variação de escala orbital. O aumento da extensão temporal do registro possibilitou tecer maiores considerações a cerca das variações das monções Sul-americana em escala orbital para a região centro-leste do Brasil.

Atendendo a essa temática foram produzidas 3972 análises isotópicas. Somada ao trabalho anterior, o registro isotópico da região norte de Minas Gerais, representado pelas cavernas Lapa Grande e Lapa Sem Fim, conta com um total de 4828 análises isotópicas. A Tabela 7.10 apresenta o resumo dos resultados isotópicos para as cavernas supracitadas.

Tabela 7.10- Resumo dos resultados analíticos de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ das estalagmites das cavernas Lapa Grande e Lapa Sem Fim.

	LAPA GRANDE	LAPA SEM FIM
$\delta^{18}\text{O}$ médio	-7.3	-5.6
$\delta^{18}\text{O}$ máximo	-3.0	-2.2
$\delta^{18}\text{O}$ mínimo	-11.6	-9.5
Amplitude máxima	8.7	7.3
$\delta^{13}\text{C}$ médio	-10.6	0.59
$\delta^{13}\text{C}$ máximo	-7.4	6.87
$\delta^{13}\text{C}$ mínimo	-12.8	-9.17
Amplitude máxima	5.4	16.0
Total de análises	1894	2934

As séries temporais de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ das estalagmites da Lapa Sem Fim e Lapa Grande são apresentadas na Figura 7.38. Em relação aos dados de $\delta^{13}\text{C}$, os registros isotópicos da Lapa Grande e Lapa Sem Fim apresentam variações completamente diferentes. No período entre 20 e 85 mil anos, os dados de $\delta^{13}\text{C}$ da caverna Lapa Sem Fim apresentam valores anormalmente elevados, em torno de 3.4 ‰. O deglacial por outro lado, é marcado por uma forte excursão negativa, partindo de valores de $\delta^{13}\text{C}$ próximos 0 ‰ durante o último máximo glacial, para valores da ordem de -4.5 ‰ ao final do período. O Holoceno (entre 11.7 mil anos AP e o presente), por sua vez, segue com a excursão negativa até atingir valores próximos de -5.3 ‰ (Figura 7.38). Considerando toda a série temporal, o registro isotópico de $\delta^{13}\text{C}$ da Lapa Sem Fim apresenta uma grande amplitude de até 16 ‰ (Tabela 7.10).

Como fica evidente no gráfico da Figura 7.38a, o registro isotópico de $\delta^{13}\text{C}$ da Lapa Grande, por outro lado, apresenta valores bem mais negativos e amplitudes de variação bem mais modestas ao longo de todo o período analisado, com $\delta^{13}\text{C}$ médio de -10.6 ‰ variando entre máximos e mínimos de -7.4 e -12.8 ‰, respectivamente. Ainda, diferentemente da caverna Lapa Sem Fim, no registro isotópico de $\delta^{13}\text{C}$ da Lapa Grande não se faz uma clara distinção entre as assinaturas isotópicas do glacial com o deglacial, ou mesmo com o Holoceno que, ao final do período, apresenta valores médios equivalentes, ao redor de -9.7 ‰ (Stríakis, 2011) (Figura 7.38).

Figura 7.38 – Registro isotópico de $\delta^{13}\text{C}$ (a) e $\delta^{18}\text{O}$ (b) das estalagmites da Lapa Grade e Lapa Sem Fim. As barras de erro representam a localização e o erro analítico das datações U-Th das respectivas estalagmites.

A reconstituição isotópica da estalagmite LSF13 (30-40 mil anos A.P) reproduz um comportamento, aparentemente, comum dos registros isotópicos do norte de Minas Gerais,

representado pela variação anti-fásica do sinal isotópico de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ durante a transição dos eventos estadiais para os eventos interestadiais e vice-versa (Figura 7.39). Nos espeleotemas do norte de Minas Gerais esse padrão foi primeiramente observado por Stríkis (2011) nas séries isotópicas de estalagmites das cavernas Lapa Grande e Lapa Sem Fim, durante a transição do HS1 para o GI-1 (Bølling-Allerød) (estalagmites LSF16) e na transição do GI-1 para o GS-1 (Younger Dryas) (estalagmite LG12).

Figura 7.39 – Comparação entre as variações isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ (em preto), $\delta^{13}\text{C}$ (em verde) da estalagmite LSF13 com a série de $\delta^{18}\text{O}$ do testemunho de Gelo NGRIP. As siglas GS e GI representam os eventos *Greenland Stadial* e *Greenland Interstadial*, respectivamente. A numeração dos eventos segue a revisão estratigráfica proposta de Rasmussen et al. (2014).

Já os valores isotópicos extremamente positivos de $\delta^{13}\text{C}$ (+3.4 ‰ durante o glacial), poderiam sugerir uma forte influência de fracionamento cinético no controle da composição isotópica da calcita, entretanto, se este fosse o caso, se esperaria valores de $\delta^{18}\text{O}$ igualmente mais altos impondo assim, uma covariação positiva das composições isotópicas (Hendy, 1971; Dreybrodt 2008; Dorale & Liu, 2009). Assim, os valores muito elevados sugerem primeiramente uma redução substancial de CO_2 de fonte orgânica dissolvido nas soluções de infiltração no carste, quer seja gerado pela decomposição de matéria orgânica do solo, quer

seja pela respiração celular nas raízes das plantas. Isso sugere também uma cobertura vegetal e de solos muito pouco expressiva durante o máximo glacial na região. Outro aspecto importante a ser considerado é a assinatura isotópica do $\delta^{13}\text{C}$ da rocha encaixante. A caverna Lapa Sem Fim foi desenvolvida em meio as unidades carbonáticas da Formação Lagoa do Jacaré. Análises isotópicas prévias realizadas por Stríkis (2011) nos carbonatos da caverna Lapa Sem Fim registram valores de $\delta^{13}\text{C}$ em torno de + 13.2 ‰, dados concordantes com estudos anteriores realizados por Babinsky (1993) que apresentam valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre +10 ~ +12 ‰ para os carbonatos da Formação Lagoa do Jacaré.

O comportamento anti-fásico entre os dados isotópicos de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ pode ter relação com o efeito do *prior calcite precipitation* (PCP) sobre a composição isotópica de carbono. O termo PCP foi empregado por Fairchild et al. (2000) para descrever a deposição de calcita na rede de condutos vadosos ainda antes de atingir a ponta da estalactite. Esse efeito poderia explicar o aumento das concentrações de Mg^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} relativas à Ca^{2+} durante períodos mais secos onde o rebaixamento do aquífero suspenso e consequente aeração dos condutos levaria a deposição de calcita por degaseificação ainda durante a infiltração. Nesse sentido, se imaginarmos um efeito extensivo de PCP durante períodos secos é possível que a deposição prévia de calcita na rede de conduto leve a um empobrecimento isotópico de $\delta^{13}\text{C}$ das soluções de infiltração uma vez que a deposição de calcita remove os isótopos pesados preferencialmente (Fairchild et al., 2000). Esse efeito só não seria expressivo no controle da composição isotópica de oxigênio por conta do tamponamento gerado pela continua hidratação do CO_2 como anunciado por Mickler et al. (2004) nas reações 1-2.

Durante os eventos úmidos, a diminuição do efeito de PCP levaria então a um enriquecimento isotópico de carbono, o que provavelmente elevaria os valores $\delta^{13}\text{C}$. Essa hipótese se apoia nas razões de elementos traços analisados na estalagmite LG12 por Stríkis (2011) onde é possível observar uma forte queda das razões de Mg/Ca , Sr/Ca e Ba/Ca na transição do GI-1 para o GS1 (Bølling-Allerød para Younger Dryas), relacionado com a redução da PCP, concomitante com o aumento do $\delta^{13}\text{C}$ em anti-fase com uma queda dos valores de $\delta^{18}\text{O}$.

Quanto aos valores de $\delta^{18}\text{O}$, as estalagmites da caverna Lapa Sem Fim apresentam valores ligeiramente mais enriquecidos em torno de 1.5 ‰, de modo geral, em relação às estalagmites da Lapa Grande. Apesar da diferença nos valores absolutos, os registros isotópicos da Lapa Grande e Lapa Sem Fim apresentam variações relativas consistentes durante eventos climáticos semelhantes. Já na transição entre os eventos GI-1 (Bølling-Allerød) e GS-1 (Younger Dryas), as curvas isotópicas das estalagmites LSF15 e LG12 exibem variações

concordantes quanto à cronologia e amplitude isotópica das excursões (Figura 7.40). A consistência entre os registros isotópicos de oxigênio da Lapa Grande e Lapa Sem Fim sugere que os mesmos reproduzem variações climáticas associadas às importantes mudanças da paleoprecipitação de larga escala espacial.

Figura 7.40 – Comparação entre as curvas de $\delta^{18}\text{O}$ da Lapa Grande (em azul) e Lapa Sem Fim (em preto). Note que apesar da diferença nos intervalos dos eixos Y, a escala de variação foi mantida.

8. Discussão

8.1 Efeitos isotópicos durante a deposição

Com o objetivo de avaliar as variações das condições de fracionamento isotópico, foram realizados primeiramente perfis isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ ao longo dos vidros de relógio (Figura 8.1). Como é possível observar nos transectos expostos na Figura 8.1, os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ enriquecem em direção à borda dos vidros. De acordo com Mickler et al. (2004, 2006), existe enriquecimento isotópico em direção as bordas da superfície de deposição devido a dois fatores: o primeiro é relacionado com a degaseificação do CO_2 a uma taxa mais rápida que o tempo necessário para a solução se reequilibrar durante a hidratação do CO_2 e formação de HCO_3^- :

Esse processo leva a um efeito de destilação Rayleigh, uma vez que o empobrecimento isotópico do reservatório geoquímico, nesse caso representado pelo carbono inorgânico dissolvido (DIC) na forma de HCO_3^- , é mais rápido que a reposição desse componente na solução. O segundo é atribuído à taxas muito rápidas de precipitação de CaCO_3 . Nesse caso, o fracionamento entre o $\text{CaCO}_{3(s)}$ e o $\text{HCO}_{3(aq)}^-$ será incompleto. Neste sentido, é importante tomar em conta que a precipitação da calcita é descrita como uma reação de equilíbrio químico, assim, taxas muito rápidas de deposição restringem o intercâmbio isotópico levando a um fator de fracionamento isotópico muito distante do esperado para condições de equilíbrio. Entretanto, este mecanismo comumente gera valores de $\delta^{18}\text{O}$ muito elevados, enriquecendo o carbonato em até 6 ‰ em relação ao esperado de acordo com as condições de equilíbrio (Mickler et al., 2004; Lachniet et al., 2009).

Figura 8.1 – Perfil isotópico de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ dos vidros de relógio instalados na Lapa dos Anjos coletados entre agosto e outubro de 2012.

As variações laterais observadas na assinatura isotópica dos carbonatos depositados nos vidros de relógio são semelhantes aos valores observados em monitoramento isotópico realizado por Feng et al. (2012) em cavernas no estado do Texas, EEUU. Em ambos os estudos o enriquecimento isotópico de $\delta^{18}\text{O}$ em direção à borda das peças de vidro é de aproximadamente 1 ‰. O fato das assinaturas isotópicas de carbono e o oxigênio variarem na mesma direção, indica que a evaporação não deve influenciar a deposição de carbonato na Lapa dos Anjos, uma vez que a evaporação não afeta o $\delta^{13}\text{C}$ das espécies químicas que compõe o DIC, (Feng et al., 2012).

Outra constatação importante, extraída do gráfico de perfil isotópico, é que a metodologia de amostragem adotada para as análises isotópicas de calcita é válida, no sentido de comprovar que composição isotópica da calcita depositada na porção central do vidro é

menos susceptível a processos de fracionamento cinético e, portanto se encontra mais próxima do equilíbrio isotópico.

Tanto na Lapa dos Anjos como na Lapa Sem Fim a taxa de deposição de carbonato sob os gotejamentos apresentam fortes oscilações de escala intra-anual com variações de uma a duas ordens de grandeza (Figura 7.34). Os picos concentram-se em maio e junho, quando são registradas taxas da ordem de 16 mg/dia a 58 mg/dia, no caso da Lapa dos Anjos, e valores entre 12 a 15 mg/dia no caso dos experimentos conduzidos na Lapa Sem Fim (Tabela 7.9). Dentre os possíveis fatores que podem controlar a taxa de deposição estão as variações nas concentrações de Ca^{2+} e HCO_3^- da solução e alterações da cinética de deposição geradas por variação do gradiente entre o P_{CO_2} da solução e o P_{CO_2} da caverna (Banner et al., 2007; Dreybrodt & Scholz, 2011; Fairchild & Baker, 2012).

As variações das taxas de deposição de carbonato medidas nos experimentos conduzidos na Lapa dos Anjos não apresentam uma boa correlação com as mudanças de alcalinidade das soluções de gotejamento, apesar de haver eventuais acoplamentos entre as taxas de deposição e o aumento da concentração de HCO_3^- , como observado no ponto P1 entre fevereiro e junho de 2014 (Figura 8.2). Nos pontos P2, P3 e P4, por exemplo, são frequentes as ocorrências entre períodos de baixa taxa de deposição com aumento dos valores de HCO_3^- nas soluções e vice-versa (Figura 8.2).

Figura 8.2 – Comparação entre a taxa de deposição de carbonato nos vidros de relógio da Lapa dos Anjos e a concentração de HCO_3^- das soluções de gotejamento.

Por outro lado, as variações intra-anuais da taxa de deposição medidas na Lapa dos Anjos apresentam oscilações coerentes com a concentração de CO_2 da atmosfera da caverna. Como é possível observar na Figura 8.3, apesar do hiato na série temporal de medição, o aumento das taxas de deposição de carbonato em todos os pontos monitorados é concordante com a diminuição do CO_2 da atmosfera da caverna e vice-versa. A concentração de CO_2 da atmosfera da caverna é um parâmetro muito importante no controle da taxa de degaseificação e, portanto, influencia diretamente as taxas de deposição dos carbonatos nos espeleotemas (Dreybrodt & Scholz, 2011). Resultados de monitoramento conduzidos por Banner et al. (2007) em caverna da região central do Texas apresentaram relações semelhantes entre as taxas de deposição de carbonato em placas de vidro e variações da concentração de CO_2 da atmosfera da caverna. De modo semelhante ao registrado na Lapa dos Anjos, as concentrações de CO_2 das cavernas monitoradas por Banner et al. (2007) apresentaram fortes variações sazonais, da ordem de 1500 ppm. Em ambos os casos as flutuações sazonais de CO_2 podem ser relacionadas com a variação das diferenças relativas entre a temperatura da caverna com a temperatura do ambiente externo.

Figura 8.3 – Comparação entre as taxas de deposição de carbonato (mg/dia) nos vidros de relógio instalados na Lapa dos Anjos e a concentração de CO₂ da atmosfera da caverna.

A amplitude das variações sazonais de CO₂ da Lapa dos Anjos e os efeitos sobre as taxas de deposição podem ter implicação para o entendimento do fracionamento isotópico de $\delta^{18}\text{O}$. No sentido de melhor compreender como esses parâmetros podem alterar a composição isotópica do oxigênio foi calculado o fator de fracionamento isotópico ($1000\ln\alpha_{\text{calcita-água}}$) a partir da série histórica de monitoramento isotópico do $\delta^{18}\text{O}$ do gotejamento e da calcita depositada nos vidros de relógio. O cálculo foi realizado com base na equação 13 e aplicado aos resultados de ambas as cavernas monitoradas. Os resultados são resumidos na Tabela 8.1. Comparativamente, a Lapa Sem Fim apresenta valores de $1000\ln\alpha$ mais elevados (médias entre pontos de 31.15 – 30.39) que o da Lapa dos Anjos (médias entre pontos de 29.61-30.1). Considerados o desvio padrão, os valores de $1000\ln\alpha$ entre os pontos monitorados de uma

mesma caverna apresentam resultados equivalentes. Entre os pontos monitorados na Lapa dos Anjos, os maiores valores são registrados para o ponto P3, que apresenta maior sazonalidade de vazão de gotejamento e deposição de carbonato.

Tabela 8.1- Resumo dos valores do fator $1000\text{In}\alpha$ calculados para o carbonato depositado nos vidros de relógio instaladas na Lapa dos Anjos e Lapa Sem Fim.

	Lapa dos Anjos				Lapa Sem Fim	
	P1 $1000\text{In}\alpha$	P2 $1000\text{In}\alpha$	P3 $1000\text{In}\alpha$	P4 $1000\text{In}\alpha$	P1 $1000\text{In}\alpha$	P2 $1000\text{In}\alpha$
Média	29.96	29.70	30.10	29.61	31.15	30.39
Máximo	30.54	30.62	30.98	30.22	32.87	31.26
Mínimo	28.88	28.64	29.41	28.93	30.30	29.32
Amplitude	1.65	1.98	1.57	1.29	2.57	1.94
Desvio padrão	0.34	0.40	0.46	0.22	0.73	0.76

As séries temporais de $1000\text{In}\alpha_{\text{calcita-água}}$ dos carbonatos monitorados é apresentado nos gráficos da Figura 8.4. Como é possível observar no gráfico da Figura 8.4 apesar dos valores relativamente altos na incerteza do cálculo do fator $1000\text{In}\alpha_{\text{calcita-água}}$ ainda assim é possível reconhecer oscilações consistentes entre os pontos monitorados. Em ambas cavernas as oscilações do fator $1000\text{In}\alpha$ ocorrem de forma aproximadamente sincrônica entre os pontos monitorados (Figura 8.4). Na Lapa dos Anjos os períodos de aumento do $1000\text{In}\alpha$ são registrados por volta do final de outono e meio do inverno, de maio a agosto, enquanto que os menores valores concentram-se no entre o início da primavera e ao longo do verão, entre outubro e janeiro, aproximadamente. Outra observação importante é a variabilidade interanual observada na série calculada. De ano para ano a amplitude das oscilações sazonais podem ser alteradas, como é possível observar no caso das flutuações registradas entre o primeiro e o segundo ano de monitoramento da Lapa dos Anjos.

Figura 8.4 – Série temporal de $1000\ln\alpha_{\text{calcita-água}}$ calculado para as cavernas Lapa Sem Fim (superior) Lapa dos Anjos e Lapa dos Anjos a partir dos resultados isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ dos gotejamentos e do carbonato depositado nos vidros de relógio.

Uma vez que as variações do fator de fracionamento isotópico é um reflexo da cinética de deposição, é possível assumir que as variações da taxa de degaseificação afetam diretamente os valores de $1000\ln\alpha_{\text{calcita-água}}$. Neste sentido as oscilações de CO_2 da atmosfera da caverna devem exercer um papel muito importante na modulação do valor de $1000\ln\alpha_{\text{calcita-água}}$, ao controlar as taxas de deposição de carbonato (Figura 8.3). Visto que o gradiente de

temperatura entre a caverna e o ambiente externo é o principal fator responsável pela ventilação de ar no interior da caverna e, por conseguinte, da concentração de CO_2 da atmosfera da caverna (Figuras 7.11 e 7.21), as variações da temperatura do ambiente externo podem exercer um papel importante na modulação do fracionamento isotópico.

Para testar essa hipótese, foram comparadas na Figura 8.5 as séries de $1000\ln\alpha$ calculadas para os pontos monitorados da Lapa dos Anjos com a curva de temperatura mínima média do ambiente externo. As oscilações sazonais de maior amplitude do fator $1000\ln\alpha$ são sincrônicas com as variações das temperaturas mínimas do ambiente externo (Figura 8.5). Assim, temos que o $1000\ln\alpha$ aumenta de modo coerente com a redução das temperaturas mínimas do ambiente externo que, a sua vez, aumenta a ventilação de ar no interior da caverna, desta forma reduzindo a concentração de CO_2 . Como resultado, a degaseificação aumenta.

Figura 8.5 – Comparação entre as flutuações de temperatura médias mínimas mensais do ambiente externo e o $1000\ln\alpha_{\text{calcita-água}}$ calculado para os pontos de monitoramento da Lapa dos Anjos. Notar que a escala de temperatura está invertida para facilitar comparação de dados.

Para melhor compreensão do significado ambiental das variações do fracionamento isotópico do oxigênio entre o gotejamento e o carbonato recente foi feita comparação entre os valores observados das razões de oxigênio da calcita ($\delta^{18}\text{O}_{\text{calcita}}$) depositado dos vidros de relógio com o valor teórico esperado ($\delta^{18}\text{O}_{\text{teórico}}$) (Figura 8.6). Nesse procedimento foi assumido condições de equilíbrio isotópico; em outras palavras, a manutenção de um valor de $1000\ln\alpha$ constante. Para o $\delta^{18}\text{O}_{\text{teórico}}$ calculado foi admitido um valor de $1000\ln\alpha_{\text{calcita-água}} = 29.371$ de acordo com a curva experimental de Johnston et al. (2013), para uma temperatura de 23.5 °C (Tabela 7.1). Os dados são estimados a partir dos resultados isotópicos dos gotejamentos ($\delta^{18}\text{O}_{\text{água}}$) de acordo com a equação 19.

Uma vez que os diferentes pontos de gotejamento apresentam diferentes valores de $1000\ln\alpha$, é naturalmente esperado que ocorra uma certa discrepância em termos de valores absolutos entre o $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcita}}$ e o $\delta^{18}\text{O}_{\text{teórico}}$. Neste sentido, passamos a assumir que a deposição de calcita não é uma reação de equilíbrio e, portanto, o α é um reflexo da cinética de deposição e pode assim, assumir valores distintos entre os gotejamentos de uma mesma caverna em um mesmo salão.

A magnitude da diferença entre o $\delta^{18}\text{O}_{\text{teórico}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{calculado}}$ (i.e., $\Delta^{18}\text{O}_{\text{calcita-teórico}}$) pode chegar a 1.5 ‰ (Figura 8.6). No caso dos pontos P2 e P3, valores dessa magnitude foram observados durante os meses de junho a agosto, quando a concentração de CO_2 é menor e a taxa de deposição é mais elevada (Figuras 8.3 e 8.5). Nesses trechos nota-se um valor mais elevado do $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcita}}$ em relação ao $\delta^{18}\text{O}_{\text{teórico}}$, como esperado no caso de um aumento do fracionamento isotópico. O $\Delta^{18}\text{O}_{\text{calcita-teórico}}$ mais elevado registrado no período entre julho e agosto de 2012 dever ser analisado com cautela, uma vez o erro analítico das amostras de água de gotejamento para o mesmo período é elevado, em torno de 0.4 ‰ em todos os pontos (Anexo III).

Figura 8.6 – Comparação entre o $\delta^{18}\text{O}$ medido no carbonato depositado nos vidros de relógio da Lapa dos Anjos com o $\delta^{18}\text{O}$ teórico.

Apesar das variações observadas no fator fracionamento isotópico, é importante notar que as variações sazonais e interanuais do $\delta^{18}\text{O}$ dos gotejamentos encontram correspondência com o $\delta^{18}\text{O}$ medido nos carbonatos dos vidros de relógio. Outro ponto importante a ser observado, é que as mudanças ambientais decorrente do aumento de umidade, i.e. do aumento de chuvas, promovem alterações isotópicas em um mesmo sentido. Ou seja, se assumirmos um período mais úmido, todos os efeitos isotópicos decorrentes dessa mudança ambiental irão produzir valores isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ com mesmo sinal, no caso, para valores mais negativos. Por exemplo, durante um ano mais úmido é esperado que o aumento do volume de chuva leve a um $\delta^{18}\text{O}$ mais negativo das precipitações e, conseqüentemente do gotejamento. No mesmo sentido, o aumento da produtividade orgânica do solo, decorrente do aumento da disponibilidade hídrica, aumenta a concentração de CO_2 do solo e, por tanto, o CO_2 na atmosfera na caverna. Por sua vez, o aumento de CO_2 na atmosfera da caverna reduz o fator de fracionamento isotópico, levando o $\delta^{18}\text{O}$ dos carbonatos a valores mais negativos (equação 12). O contrário seria provável em períodos mais secos. Em suma, podemos supor

que os efeitos da variação do fracionamento cinético ampliem o efeito isotópico impressos pelo clima.

8.2 Variações climáticas do último milênio com base em $\delta^{18}\text{O}$ de espeleotemas do centro-leste do Brasil

Os dados isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ da estalagmite da Lapa dos Anjos (Anjos1), região centro-leste do Brasil, apresentam boa relação com a curva isotópica publicada por Novello et al. (2012) para a região central da Bahia (Figura 8.7). Durante a ACM, assim como no LIA, ambos os registros demonstram sutil enriquecimento isotópico de $\delta^{18}\text{O}$. No nordeste como no centro-leste do Brasil a excursão mais positiva de $\delta^{18}\text{O}$ que delimita o começo do LIA tem início por volta de 1540 EC. Também durante o LIA foram registrados eventos abruptos de curta duração, caracterizados por empobrecimento isotópico ao redor de 1 ‰ que estão superimpostos a essa excursão mais positiva. Esses eventos, por sua vez, são mais bem definidos em Minas Gerais, possivelmente, em virtude da maior resolução amostral.

Figura 8.7 – Comparação entre os registros isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ da estalagmite Anjos1 com a estalagmite DV2 (Novello et al., 2012).

Além dos eventos de aumento de chuva observados no LIA, a comparação dos registros de Minas e Bahia, (Figura 8.7) torna mais evidente a excursão negativa do século XIII,

período este de anômala atividade eruptiva. De fato, os eventos abruptos de curta duração durante o LIA bem como a excursão negativa do século XIII podem ter relação com a recorrência de erupções vulcânicas. Quando comparado com o registro de atividade vulcânica de Gao et al. (2008) observamos uma boa relação entre os eventos de aumento de precipitação em Minas Geras e a ocorrência de erupções vulcânicas de grande magnitude, estas por sua vez, registradas a partir das concentrações de sulfetos de aerossóis vulcanogênicos em testemunhos de gelo da Groenlândia e Antártica (Figura 8.8). Como é possível observar na Figura 8.8, a excursão mais negativa de $\delta^{18}\text{O}$ observada na região centro-leste do Brasil por volta de 1230 é coincidente com os picos mais elevados de sulfeto vulcanogênico registrado por Gao et al. (2008) par os últimos 1500 anos. Uma discussão mais profunda do papel da atividade vulcânica no SMSA pode ser encontrada no Anexo IV em artigo científico submetido para publicação.

Figura 8.8 – Comparação entre a curva de $\delta^{18}\text{O}$ da estalagmite Anjos1 com o registro da atividade vulcânica dos últimos 1500 anos, medida a partir da concentração de aerossóis vulcanogênicos a partir da concentração de sulfetos medidos nos testemunhos de gelo do Hemisfério norte (1 Tg = 1012g) (Gao et al., 2008).

Quanto ao papel da forçante solar no clima de monções na região centro-leste do Brasil, são observadas variações expressivas de chuvas durante os principais eventos de mínimo solar, com exceção do mínimo de Oort (Figura 8.9). Os aumentos de chuva mais pronunciados são observados durante os mínimos de Maunder e Wolf, entretanto, a excursão

negativa de $\delta^{18}\text{O}$ não ocorre ao longo de todo o período que compreende os eventos de mínima atividade solar, ocorrendo de maneira mais pontual com duração ao redor de 20 anos (Figura 8.9).

Ao se observar atentamente a Figura 8.9, é possível notar que o início do LIA, próximo de 1400 anos, tem boa relação com o evento de mínimo de Spörer, quando foi constatado um progressivo decréscimo dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ da ordem de 1 ‰ acompanhado por uma queda mais abrupta dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ da ordem de 0.7‰. Assim, a relação entre o fortalecimento das monções Sul-americanas a partir de 1400, durante o mínimo de Spörer, é concordante com as hipóteses que relacionam o início do LIA o aos eventos de mínima atividade solar (Van Geel et al., 1996; Haase-Schramm et al., 2005; Polissar et al., 2006; Yoshimori et al., 2006; Lozano-García, 2007).

Figura 8.9 – Comparação entre as curvas isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ da estalagmite Anjos1 com os eventos de mínimo solar.

Na ausência das condições de contorno do último glacial, a variabilidade climática passa a ser fortemente controlada por forçantes climáticas de natureza estocástica durante o Holoceno (Figura 8.10). Isso porque os eventos de aumento de precipitação em Minas Gerais respondem a um gama de forçantes que envolvem erupções vulcânicas, variação da irradiância

solar e da intensidade da AMOC, esta última aqui representada pelas curvas de OMA de Mann et al. (2009) (Figura 8.10).

Figura 8.10 – Comparação entre: (a) curva destendenciada do Índice OMA com base na reconstituição de anomalia de TSM do Atlântico Norte (Mann et al., 2009). (b) série de anomalia de $\delta^{18}\text{O}$ da estalagmite Anjos1. O contorno mais forte em preto representa a curva de média móvel de 5 anos. As barras em azul e salmão representam fases de OMA positivo e negativo respectivamente. As linhas tracejadas marcam os valores do desvio padrão calculados a partir das séries de anomalia.

Para testar a relação entre a OMA e a variabilidade de chuvas da região centro-leste do Brasil, na Figura 8.10 é apresentada a comparação entre a série de anomalias de $\delta^{18}\text{O}$ da estalagmite Anjos1 com a curva destendenciada de reconstituição de OMA de Mann et al. (2009). O destendenciamento da curva original buscou remover variações de menor frequência para melhor comparação das oscilações de maior frequência associadas a variabilidade de escala decenal. Na Figura 8.10 nota-se uma boa relação entre as variações de escala multidecenal das temperaturas do Atlântico Norte com a intensidade das chuvas de monção do centro-leste do Brasil. Durante as fases de OMA positivo os dados de $\delta^{18}\text{O}$ da região centro-leste do Brasil apresentam anomalias negativas, indicando aumento da precipitação. Particularmente, durante o período mais intenso do LIA, entre 1550 e 1740, variações relativas da intensidade do SMSA registrado na estalagmite Anjos1 ocorrem de modo consistente com as séries de OMA reconstruídas por Mann et al. (2009) e Gray et al.

(2004). Relações semelhantes entre a variabilidade das chuvas de monções da América do Sul e a OMA durante o último milênio também foram registrados em estudos paleoclimáticos no Andes Peruano (Bird et al., 2011) e no nordeste do Brasil (Novello et al., 2012).

8.3 Variações climáticas do último glacial com base em $\delta^{18}\text{O}$ de espeleotemas do centro-leste do Brasil

Os dados inéditos relativos ao intervalo entre 18 e 14.7 mil anos AP aqui apresentados são também abordados em um artigo científico publicado no periódico *Geophysical Research Letter* (Stríkis et al., 2015, ANEXO IV). A série completa de constituição paleoclimática do centro-leste do Brasil englobando os últimos 85 mil anos foi organizada em um artigo científico ainda a ser submetido (ANEXO IV).

Na escala de tempo orbital, as flutuações climáticas registradas no centro-leste do Brasil apresentam um acoplamento parcial com a forçante de insolação. Como é possível observar na Figura 8.11, ao longo dos últimos 85 mil anos, a relação entre a paleoprecipitação com base nos dados de $\delta^{18}\text{O}$ de espeleotemas e a curva de insolação é restrito ao intervalo entre 60 e 85 mil anos AP na área de estudo. Períodos de desacoplamento entre o SMSA e a insolação já havia sido descrito anteriormente por Cruz et al., (2007) e Cheng et al. (2013) durante o MIS3 em registros isotópicos de espeleotemas do sul do Brasil e nordeste do Peru, quando a amplitude das variações de insolação reduz em relação ao MIS4 e 5 (Figura 8.11). Entretanto, no registro isotópico do centro-leste do Brasil, essa tendência persiste mesmo durante o Holoceno, quando o acoplamento entre a intensidade do SMSA e a insolação é retomado, como é observado nos registros isotópicos do nordeste (Cruz et al., 2009; Barreto, 2010) e sul do Brasil (Cruz et al., 2005a) (Figura 8.11) bem como na região dos Andes Peruanos (Cheng et al., 2013; Kanner et al., 2013).

Figura 8.11 – a) registro de $\delta^{18}\text{O}$ do testemunho de gelo NGRIP (North Greenland Ice Core Project members, 2004); b) registro de $\delta^{18}\text{O}$ em espeleotemas das cavernas Lapa Grande e Lapa Sem Fim, centro-leste do Brasil (presente estudo); c) registro de $\delta^{18}\text{O}$ em espeleotemas das cavernas El Condor (em preto) e Diamante (em verde), Andes peruanos (Cheng et al., 2013); d) registro de $\delta^{18}\text{O}$ em espeleotema da caverna Botuverá, Santa Catarina (Cruz et al., 2005a); e) curva dos estágio marinho isotópicos (MIS) baseada em $\delta^{18}\text{O}$ em foraminíferos bentônicos (Lisiecki & Raymo, 2005); f;g;h) curva de insolação média de dezembro a fevereiro para a latitude 10 °S (Berger & Loutre, 1991). As barras de erro representam a localização e o erro analítico das datações U-Th das respectivas estalagmites. Os números em vermelho referem-se à numeração dos eventos *Greenland Interstadial* (GI) de acordo com a revisão estratigráfica de Rasmussen et al. (2014).

A fraca relação das curvas isotópicas e, por conseguinte, da paleopluvidiosidade da região centro-leste do Brasil com as variações de insolação na escala orbital, pode refletir a expressão do caráter regional da SMSA na área de estudo. Em termos de influência do cavado do Nordeste, estando o norte de Minas situado a uma distância muito próxima da região Nordeste, é possível que o fortalecimento da circulação zonal em altos níveis, estabelecida entre o cavado do Nordeste e a alta da Bolívia (Cruz et al., 2009) tenha influenciado no deslocamento da ZCAS para sudoeste, tornando-a menos persistente na área estudada.

A atuação do sistema convectivo composto pela Alta da Bolívia-Cavado do Nordeste na modulação da paleoprecipitação do SMSA em escala orbital foi primeiramente demonstrado por Cruz et al. (2009) a partir de registros isotópicos de espeleotemas do Rio Grande do Norte. Como demonstrado na Figura 8.12, os registros isotópicos de espeleotemas do Nordeste e Sul do Brasil definem um padrão anti-fásico da paleopluviosidade em escala orbital no continente. Durante as fases de aumento da insolação de verão no Hemisfério Sul, o aumento de convergência de umidade para o interior da Bacia Amazônica e, conseqüentemente, aumento da atividade convectiva na região, é compensado pela subsidência de ar na costa do Nordeste. Como resultado, ao passo que a região sul e sudeste do Brasil experimenta uma intensificação das chuvas de monções resultante do aumento do transporte de umidade pela ZCAS, no Nordeste do Brasil, o bloqueio atmosférico causado pelo cavado do Nordeste leva a uma forte redução das precipitações.

Figura 8.12 – Reconstituição dos últimos 28 mil anos da atividade do SMSA: a) registro de $\delta^{18}\text{O}$ em espeleotemas de caverna do Rio Grande do Norte (Cruz et al., 2009); b) registro de $\delta^{18}\text{O}$ em espeleotemas da caverna da Paixão, Chapada Diamantina, Bahia (Barreto, 2010); c) registro de $\delta^{18}\text{O}$ em espeleotemas das cavernas Lapa Grande e Lapa Sem Fim, centro-leste do Brasil; registro de $\delta^{18}\text{O}$ em espeleotemas da caverna Botuverá, Santa Catarina (Cruz et al., 2005a); e,f,g) curva de insolação média

de dezembro a fevereiro para a latitude 10 °S (Berger & Loutre, 1991). Note a inversão do eixo Y da escala de insolação em (g)

Neste contexto, as condições de contorno do clima durante o período glacial, principalmente o seu máximo durante o MIS 2, podem ter condicionado o deslocamento, ou mesmo expansão para sul da ZCAS associada a intensificação do cavado do nordeste, independentemente da fase de insolação do verão. Já durante o MIS 3, apesar da diminuição da insolação condicionar um aumento de umidade em resposta a desintensificação da Baixa do Nordeste, a recorrência de eventos GI leva à fortes estiagens na região.

Figura 8.13 – Comparação entre os registros isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ de espeleotemas do centro leste do Brasil, cavernas Lapa Grande e Lapa Sem Fim (presente trabalho) e nordeste, região da Chapada Diamantina, Gruta Marota (Barreto, 2010), com a série isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ do testemunho de gelo da Groenlândia NGRIP (em preto) (North Greenland Ice Core Project members, 2004). A barra de erro em preto determina a idade e o erro da datação de amostra de crosta de calcita subaquática coletada na Lapa Grande. A barra em azul indica excursão isotópica associada com o período de deposição da camada de IRD H4.

Quando comparados com as variações de temperatura atmosférica do Hemisfério norte, os registros isotópicos da Lapa Grande e Lapa Sem Fim apresentam um acoplamento notável com a variabilidade climática dos eventos de escala milenar identificados nos testemunhos de gelo (Figura 8.13). A amplitude das excursões isotópicas registradas na escala milenar ($> 3 \text{ ‰}$) sugere que as chuvas de monções da região centro-leste do Brasil experimentaram variações substanciais no curso dos eventos GS e GI bem como durante os eventos HS (Figura 8.13). O impacto dos eventos milenares no regime hidrológico das regiões centro-leste e nordeste também pôde ser evidenciado nas flutuações regionais do freático, registradas na forma de marquises carbonáticas e crostas de calcita subaquática depositadas ao longo de conduto vadoso da Lapa Grande. Atualmente o conduto principal da Lapa Grande encontra-se permanente seco. Entretanto, fases pretéritas de inundação e agradação sedimentar na caverna são evidenciadas por represas de travertinos de grande porte, sedimentação clástica fina no piso da caverna e a ocorrência de crostas de calcita subaquática junto às paredes do conduto. Para determinar ao menos a idade de uma das fases de ativação do conduto, foi coletada uma amostra de calcita subaquática depositada junto à parede do

conduto principal a aproximadamente 1 m de altura do piso da caverna (Figura 8.14). A amostra, datada pelo método U/Th, apresenta idade de 35.9 ± 1.2 mil anos AP (Figura 8.14).

Figura 8.14 – Imagem da crosta da calcita subaquática depositada na rocha encaixante da parede do conduto principal da Lapa Grande.

Apesar do erro elevado da datação da amostra (35.9 ± 1.2), o intervalo de formação da crosta de calcita subaquática é coerente com o intervalo do GS8, entre 36.53 – 35.43 mil anos AP, e sugere que sua formação tem relação com a elevação do freático no conduto em resposta à intensificação do SMSA como registrado nas estalagmites da Lapa Sem Fim (Figura 8.13). De modo semelhante, evidências de fases úmidas no período que abrange o Último Máximo Glacial e o evento *Heinrich Stadial 1* (HS1) foram sugeridas em estudos prévios baseados na datação de travertinos do rio Salitre no norte da Bahia e na ocorrência associada de macrofósseis de folhas de espécies de plantas comuns a Mata Atlântica e Amazônia (Auler & Smart 2001; Cristalli, 2006; Auler et al., 2004). A ocorrência abundante dos macrofósseis vegetais em tufas carbonáticas depositadas às margens do rio Salitre sugerem condições de alta umidade, atribuídas à expansão de florestas úmidas para a região hoje ocupada pela Caatinga durante eventos milenares frios durante a última Glaciação (Cristalli, 2006).

Na Figura 8.15 a reconstituição da paleopluviosidade região centro-leste do Brasil é comparada com registros paleoclimáticos relacionados às variações de temperatura da atmosfera e da intensidade dos ventos das regiões de altas latitudes do Hemisfério norte (North Greenland Ice Core Project members, 2004), variações de TSM das regiões de médias latitudes do Atlântico Norte (Salgueiro et al., 2010) e, por fim, com as chuvas de monções no norte da Venezuela (Deplazes et al., 2013). Ainda, com o objetivo de avaliar as variações durante os eventos de deposição das camadas Heinrich, o registro é apresentado em janelas

temporais de aproximadamente 10 mil anos, contemporâneas aos eventos HS1, HS2, HS4 e HS5 (Figura 8.15).

Se, por um lado, a definição dos eventos GS e GI é clara e objetiva no registro paleoclimático, assim determinada pelas variações de $\delta^{18}\text{O}$ e Ca^{2+} nos testemunhos de gelo da Groenlândia (Rasmussen et al., 2014), a definição dos eventos HS pode ser um tanto quanto subjetiva. Os eventos HS derivam das camadas Heinrich, relacionadas à deposição de IRD no Atlântico Norte atribuídas a eventos de massiva incursão de icebergs contemporâneas aos eventos GS (Hemming, 2004). Durante a deposição de uma camada Heinrich, foram registradas grandes excursões negativas de TSM nas regiões de médias e altas latitudes do Atlântico Norte (Bard et al., 2000; Salgueiro et al., 2010). Há, neste sentido, o entendimento de que um evento Heinrich não deve restringir-se apenas ao pico de deposição de IRD, e sim, de um modo mais amplo, define um período de anomalias de temperaturas ocorridas durante os eventos GS (Rahmstorf, 2002; McManus et al., 2004; Stanford et al., 2011; Eynaud et al., 2012; Sanchez-Goni & Harrison, 2010). Entretanto, nem sempre os eventos de deposição das camadas Heinrich e as anomalias negativas de TSM associadas encontram correspondências com as variações de temperatura registradas durante os eventos GS. Como pode ser observado na Figura 8.15, a deposição das camadas H1 e H2 não encontram correspondência com variações nos registros de $\delta^{18}\text{O}$ e Ca^{2+} dos testemunhos de gelo, o que sugere que as variações climáticas relativas aos eventos Heinrich concentram-se nas zonas de médias e baixas latitudes. Podemos então definir como um evento HS (i.e. Heinrich Stadial) a anomalia de temperatura de TSM onde uma camada Heinrich está contida.

Ao se observar com detalhe os gráficos da Figura 8.15 nota-se que, durante os eventos de deposição de IRD, as curvas isotópicas das estalagmites da região centro-leste do Brasil registram excursões isotópicas significativas e de caráter igualmente abrupto. Durante o evento GS5, por exemplo, é possível notar no registro isotópico da estalagmite LG12, uma breve e abrupta excursão negativa de $\delta^{18}\text{O}$ (Figura 8.15). Considerando os desalinhamentos cronológicos decorrente das incertezas nas datações de ^{14}C dos registros marinhos, é possível atribuir a essa excursão o evento deposicional H5. Igualmente, se observarmos o período do evento deposicional das camadas H4 e H2, quando as datações ^{14}C adquirem maior precisão, notamos uma relação coerente entre perturbações abruptas de TSM e picos deposicionais de IRD no Atlântico norte com variações de $\delta^{18}\text{O}$ em estalagmites da Lapa Sem Fim (Figura 8.15).

O bom acoplamento do SMSA aos eventos GS e GI é explicado pelo deslocamento latitudinal da ZCIT em resposta às mudanças do gradiente inter-hemisférico de TSM do Atlântico Norte durante esses eventos (Chiang & Bitz, 2005; Cvijanovic & Chiang, 2013).

Durante os eventos HS e GS, a progressão das anomalias negativas de TSM e o fortalecimento dos alísios de NE, associados com a intensificação da alta dos açores, são as principais feições da dinâmica climática que seriam responsáveis pelo deslocamento para sul da ZCIT e, consequentemente, intensificação do SMSA. Por outro lado, a intensidade e o posicionamento médio da ZCAS é muito sensível a atividade convectiva na Bacia Amazônica (Vera et al., 2006; Carvalho et al., 2004; Marengo et al., 2012). A relação entre esses sistemas convectivos em escala milenar pode ser discutida com base na associação entre as reconstituições da paleoprecipitação da região centro-leste do Brasil com as chuvas de monções próximas ao Caribe, na costa da Venezuela (Figura 8.15). A partir dessa comparação de registros paleoclimáticos, é possível deduzir que as camadas Heinrich pode ter relação com um incremento no deslocamento meridional da ZCIT, além do já causado pelas anomalias climáticas durante um evento stadial ou HS. Contudo, ao olharmos para o registro de paleoprecipitação da Bacia de Cariaco, durante os períodos da deposição das camadas H1, H5 e H4, não notamos a estrutura interna das anomalias associadas aos eventos picos de IRD das camadas Heinrich (Deplazes et al., 2013).

O registro dos sedimentos da Bacia de Cariaco apresentado por Deplazes et al. (2013) utiliza o índice de reflectância associado a coloração do sedimento marinho como indicador das variações relativas entre as contribuições de sedimentos terrígenos (principalmente silicatos) e biogênicos (essencialmente carbonatos). Sedimentos mais escuros indicam maior aporte terrígeno e estão relacionados ao aumento das precipitações no continente durante o deslocamento para norte da ZCIT, no verão boreal. Já, os sedimentos mais claros indicam maior contribuição de fonte biogênica associada à ocorrência de foraminíferos e, são atribuídos a maior produtividade biológica na Bacia, decorrente do aumento da ressurgência próximo a costa. Esse fenômeno tem relação com o deslocamento mais à sul da ZCIT e a intensificação dos ventos alísios de NE (Haug et al., 2001). De acordo com Deplazes et al. (2013) os eventos GS são caracterizados pela ausência da contribuição terrígena na bacia, o que indicaria um posicionamento permanentemente a sul de 10°N da ZCIT durante esses períodos. Sendo assim, o registro de Cariaco não teria capacidade de registrar anomalias relativas às camadas Heinrich, uma vez que esses eventos ocorrem durante os GS. No Anexo IV é apresentado um modelo de artigo para publicação relativa ao impacto dos eventos milenares no SMSA. Em adição, esta temática é abordada em detalhe na discussão da estrutura interna e cronologia das oscilações climáticas durante o HS1 em artigo recém publicado na revista *Geophysical Research Letter* por Stríkis et al. (2015).

Figura 8.15 – Comparação entre a) registro de $\delta^{18}\text{O}$ do testemunho de gelo NGRIP (North Greenland Ice Core Project members, 2004); b) registro de Ca^{2+} do testemunho de gelo NGRIP (North Greenland Ice Core Project members, 2004); c) acumulação de IRD em sedimentos marinho da margem da Ibéria (testemunho MD95-2040) (Abreu et al., 2003); d) temperatura de verão da superfície do mar (TSM) da margem da Ibéria baseada no sensu de foraminíferos bentônicos (testemunho MD 95-2042) (Salgueiro et al., 2010); e) reconstrução do aporte de material terrígeno na bacia de Cariaco com base na análise de reflectância do sedimento (testemunho MD03-2621) (Deplazes et al., 2013); f e g) reconstrução da paleopluviosidade do centro-leste e nordeste do Brasil com base em análises de $\delta^{18}\text{O}$ de espeleotemas das cavernas Lapa Grande (LG), Lapa Sem Fim (LSF) e Marota Gigante (MAG) (Barreto, 2010).

9. Considerações Finais

Os resultados obtidos a partir das análises isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ de espeleotemas da região centro-leste do Brasil representam uma importante contribuição na compreensão da variabilidade climática do sistema de monções Sul-americano (SMSA) frente às forçantes climáticas de escala orbital e da circulação oceânica durante o último período glacial. A partir dos registros isotópicos de espeleotemas das cavernas Lapa Grande e Lapa Sem Fim foi possível constatar que, durante o último glacial e Holoceno, a forçante de insolação exerceu um papel secundário na modulação de paleoprecipitação do SMSA, com período de acoplamento restrito ao intervalo entre 60 e 85 mil anos AP. O comportamento é contrastante com o observado em registros do nordeste do Brasil e oeste da Bacia Amazônica, onde as fases de desacoplamento são mais restritas ao Estágio Marinho Isotópico 3 (27-60 mil anos AP). A fraca relação entre a variabilidade do regime de precipitação de monção da região centro-leste do Brasil e a forçante de insolação foi atribuída a uma provável influência das condições de contorno do clima no período glacial com a intensidade e posicionamento da ZCAS. Em consequência do esfriamento do hemisfério norte, a pluviosidade no norte de Minas Gerais esteve relativamente baixa em relação às regiões mais ao sul do Brasil. O clima predominantemente seco na região estudada foi provavelmente causado pelo deslocamento para SW da banda de nebulosidade com direção NW-SE que caracteriza a ZCAS.

O estudo também trouxe importantes constatações acerca da variabilidade de escala milenar. As reconstituições da paleoprecipitação demonstraram um excelente acoplamento das variações na intensidade do SMSA na região centro-leste do Brasil com as flutuações de temperatura da atmosfera registrada nas regiões de altas latitudes do Atlântico Norte. Foi observado que, durante o deglacial e, de modo mais evidente, durante o estágio Marinho Isotópico 3, as excursões isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ registradas nos espeleotemas da região centro-leste do Brasil apresentaram notório acoplamento com as oscilações abruptas de temperatura determinadas pelas transições entre os eventos estadiais (frios) e interestadiais (quentes) registrados na estratigrafia isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ dos testemunhos de gelo da Groenlândia.

Ademais, notou-se que excursões isotópicas abruptas registradas nos espeleotemas durante os eventos estadiais apresentam cronologia consistente com os eventos de deposição de IRD (sigla em inglês para *ice rafted debris*) no Atlântico subtropical norte. A resposta do SMSA aos curtos períodos de deposição de IRD foi relacionada com um deslocamento adicional para sul da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT), além do que seria imposto pelo

esfriamento atmosférico durante os eventos estadiais, em resposta à variação do gradiente interhemisférico de temperatura da superfície do mar.

A investigação das oscilações climáticas revelou informações inéditas sobre a origem eventos de pluviosidade de natureza abrupta ocorridos durante o último milênio, realizada a partir de um registro de $\delta^{18}\text{O}$ de alta resolução de uma estalagmite amostrada na caverna Lapa dos Anjos. A reconstituição climática sugere os efeitos das forçantes radiativas associadas à atividade solar e às erupções vulcânicas foi muito importante para origem de eventos climáticos de grande magnitude no SMSA. O estudo detalhado da série isotópica permitiu relacionar excursões isotópicas mais negativas de curta duração, associadas a período de aumento regional de precipitação, com grandes erupções vulcânicas ocorridas no último milênio. A partir da comparação com dados de deposição de sulfetos de aerossóis vulcanogênicos registrados em testemunhos de gelo da Groenlândia e Antártica foi possível concluir que o impacto das erupções no regime hidrológico das regiões tropicais depende do contraste na distribuição interhemisférica de aerossóis lançados na estratosfera. O aumento de precipitação registrado nos espeleotemas foi relacionado à redução da forçante radiativa na região do Atlântico norte e consequente deslocamento da ZCIT pra sul, em direção ao Hemisfério mais quente.

Por fim, O estudo de monitoramento geoquímico-isotópico nas cavernas Lapa Sem Fim e Lapa dos Anjos avaliou que o $\delta^{18}\text{O}$ da calcita depositada em estalagmites de cavernas tropicais é, em parte, controlada por efeitos de fracionamento cinéticos. As variações registradas no fator de fracionamento isotópico decorrem de mudanças substanciais das taxas de degaseificação associadas a variações da concentração de CO_2 da atmosfera da caverna. Foi demonstrado que as variações entre o gradiente de temperatura entre a atmosfera da caverna e o ambiente externo é o principal mecanismo relacionado com a mudança de CO_2 e, por conseguinte, do fator fracionamento isotópico ($\alpha_{\text{calcita-água}}$). Entretanto, a comparação entre o $\delta^{18}\text{O}$ medido nos carbonatos com $\delta^{18}\text{O}$ teórico revelou que, apesar das variações nas condições de fracionamento cinético, o $\delta^{18}\text{O}$ depositado nos espeleotemas reproduz as variações relativas do $\delta^{18}\text{O}$ dos gotejamentos. A comparação entre a composição isotópica de chuva e o volume de precipitação permitiu concluir que o amount effect é o principal efeito isotópico atuando no controle do $\delta^{18}\text{O}$ e δD das chuvas na região do Brasil central.

10.Referências

- ABREU, L.; SHACKLETON, N.J.; SCHÖNFELD, J.; HALL, M.; CHAPMAN, M. Millennial-scale oceanic climate variability of the Western Iberian margin during the last two glacial periods. *Marine Geology*, v. 196, p. 1-20, 2003.
- ABSY, M.L.; CLEF, A.; FOURNIER, M.; MARTIN, L.; SERVANT, M.; SIFEDDINE, A.; SILVA, M.F.; SOUBIES, F.; SUGIHO, K.; TURQ, B.; HAMMEN, T.V.D. Mise en évidence de quatre phases d'ouverture de la forêt dense dans le sud-est de l'Amazonie au cours des 60000 dernières années. Première comparaison avec d'autres régions tropicales. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*. v.312, p. 673-678. 1991.
- ALLEY, R.B. & MACAULEY, D.R. Ice-rafted debris associated with binge-purge oscillations of the Laurentide Ice Sheet. *Paleoceanography*, v. 9, p. 503-511, 1994.
- AMBRIZZI, T.; SOUZA, E.B.; PULWARTY, R.S. The Hadley and Walker regional circulations and associated ENSO impacts on South American seasonal rainfall. In: (Eds.) DIAZ H.F.; BRADLEY R.S.. The Hadley circulation: present, past and future. Amsterdã: Kluwer Publishers, Capítulo 7, p. 203-235, 2004.
- ANDERSON, D.E. Younger Dryas research and its implications for understanding abrupt climatic change. *Progress in Physical Geography*, v. 21, p. 230-249, 1997.
- APAÉSTEGUI, J.; CRUZ, F.W.; SIFEDDINE, A.; VUILLE, M.; ESPINOZA, J.C.; GUYOT, J.L.; KHODRI, M.; STRIKIS, N.M.; SANTOS, R.V.; CHENG, H.; EDWARDS, R.L.; CARVALHO, E.; SANTINI, W. Hydroclimate variability of the northwestern Amazon Basin near the Andean foothills of Peru related to the South American Monsoon System during the last 1600 years. *Climate of the Past*, v. 10, p. 1967-1981, 2014.
- ANDREWS, Abrupt changes (Heinrich events) in late Quaternary North Atlantic marine environments: a history and review of data and concepts. *Journal of Quaternary Science*. v. 13, p. 3-16, 1998.
- ARZ, H.W.; PÄTZOLD, J.; WEFER, G. Correlated millennial-scale changes in surface hydrography and terrigenous sediment yield inferred from last glacial marine deposits off northeastern Brazil. *Quaternary Research*, v. 50, p. 157-166, 1998.
- ARZ, H.W.; PÄTZOLD, J.; WEFER, G. The deglacial history of the western tropical Atlantic as inferred from high resolution stable isotope records off northeastern Brazil. *Earth and Planetary Science Letters*, v.167 p. 105-117, 1999.
- AULER, A.S.; SMART, P.L. Late Quaternary paleoclimate in semiarid Northeastern Brazil from U-series dating of travertine and water-table speleothems. *Quaternary Research*, v. 55, p. 159-167, 2001.
- AULER, A.S.; WANG, X.; EDWARDS, R.L.; CHENG, H.; CRISTALLI, P.S.; SMART, P.L.; RICHARDS, D.A. Quaternary ecological and geomorphic changes associated with rainfall events in presently semi-arid northeastern Brazil. *Journal of Quaternary Science*, v.19, p. 693-701, 2004.
- BABINSKY, M. Idades isocronicas Pb/Pb e geoquímica isotópica de Pb das rochas carbonáticas do Grupo Bambuí, na porção sul da Bacia do São Francisco. Tese (doutorado) Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.
- BAKER, A. & BRUNSDON, C. Non-linearities in drip water hydrology: an example from Stump Cross Caverns, Yorkshire. *Journal of Hydrology*, v. 277, p. 151-163, 2003.

- BAKER, P.A.; RIGSBY, C.A.; SELTZER, G.O.; FRITZ, S.C.; LOWENSTEINK, T.K.; BACHER, N.P.; VELIZ, C. Tropical climate changes at millennial and orbital timescales on the Bolivian Altiplano. *Nature*, v. 409, p. 698-701, 2001.
- BAKER, P.A.; FRITZ, S.C.; GARLAND, J.; EKDAHL, E. Holocene hydrologic variation at Lake Titicaca, Bolivia/Peru, and its relationship to North Atlantic climate variation. *Journal of Quaternary Science*, v. 20, p. 655–662, 2005.
- BANNER, J.L; GUILFOYLE, A.; JAMES, E.W.; STERN, L.A.; MUSGROVE, M. SEASONAL VARIATIONS IN MODERN SPELEOTHEM CALCITE GROWTH IN CENTRAL TEXAS, U.S.A.. *JOURNAL OF SEDIMENTARY RESEARCH*, V. 77, P. 615-622, 2007.
- BARD, E.; ROSTEK, F.; TURON, J.L; GENDREAU, S. Hydrological Impact of Heinrich Events in the Subtropical Northeast Atlantic. *Science*, v. 289, p. 1321-1324, 2000.
- BARKER, S.; DIZ, P.; VAUTRAVERS, M.J; PIKE, J.; KNORR, G.; HALL, I.R.; BROECKER, W.S. Interhemispheric Atlantic seesaw response during the last deglaciation. *Nature*, v. 457, p. 1097-1103, 2009.
- BARRETO, E.A.S. Reconstituição da pluviosidade da Chapada Diamantina (BA) durante o Quaternário Tardio através de registros isotópicos (O e C) em estalagmites. Dissertação (mestrado) Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- BERGER, A. & LOUTRE, M. F. Insolation values for the climate of the last 10 million years. *Quaternary Science Reviews*, v. 10, p. 297-317, 1991.
- BERGER, A. Support for the astronomical theory of climate changes. *Nature*, v. 269, p. 44-45, 1977.
- BERGER, A. The Milankovitch Astronomical theory of paleoclimates: A modern review. *Vistas in Astronomy*, v.24, p. 103-122, 1980.
- BERNAL, J.P.; LACHNIET, M.; MCCULLOCH, M.; MORTIMER, G.; MORALES, P.; CIENFUEGOS, E. 2010, A speleothem record of Holocene climate variability from southwestern Mexico. *Quaternary Research*, v.75, p. 104-113, 2010.
- BIRD, B.W.; ABBOTTA, M.B.; VUILLE, M.; RODBELL, D.T.; STANSELLA, N.D.; ROSENMEIER, M.F.; A 2,300-year-long annually resolved record of the South American summer monsoon from the Peruvian Andes. *Proceedings of National Academy of Science*, 2011.
- BLACK, D.E.; THUNELL, R.C.; KAPLAN, A.; PETERSON, L.C.; TAPPA, E.J. A 2000-year record of Caribbean and tropical North Atlantic hydrographic variability. *Paleoceanography*, v. 19, PA2022, 2005.
- BLUNIER, T. & BROOK, E.J. Timing of Millennial-Scale Climate Change in Antarctica and Greenland During the Last Glacial Period. *Science*, v. 291, p. 109-112, 2001.
- 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.
- BOND, G.; HEINRICH, H.; BROECKER, W.; LABEYRIE, L.; McMANUS, J.; ANDREWS, J.; HUON, S.; JANTSCHIK, R.; CLASEN, S.; SIMMENT, C.; TEDESCO, K.; KLAS, M.; BONANINI, G.; IVY, S. Evidence of Massive discharge of icebergs into the North Atlantic ocean during the last Glacial Period. *Nature*, 360, p. 245-249, 1992.
- BOND, G.; KROMER, B.; BEER, J.; MUSCHELER, R.; EVANS, M.N.; SHOWERS, W.; HOFFMANN, S.; LOTTI-BOND, R.; HAJDAS, I.; BONANI, G. Persistent solar influence on North Atlantic climate during the Holocene. *Science*, v. 294, p. 2130-2136, 2001.

- BOND, G. & LOTTI, R. Icebergs Discharges into the North Atlantic on Millennial Time Scale During the Last Glaciation. *Science*, v. 267, p. 1005-1010, 1995.
- BOND, G.C.; SHOWERS, W.; ELLIOT, M.; EVANS, M.; LOTTI, R.; HAJDAS, I.; BONANI, G.; JOHNSEN, S. The North Atlantic's 1–2 kyr climate rhythm: Relation to Heinrich events, Dansgaard/Oeschger cycles and the little ice age, in Mechanisms of Global Climate Change at Millennial Time Scales, *Geophysical Monograph*, v. 112, edited by P. U. Clark, R. S. Webb, and L. D. Keigwin, p. 35–68, AGU, Washington D. C. (1999).
- BOND, G.; SHOWERS, W.; CHESEBY, M.; LOTTI, R.; ALMASI, P.; DEMENOCAL, P.; PRIORE, P.; CULLEN, H.; HAJDAS, I.; BONANI, G. A Pervasive Millennial-Scale Cycle in North Atlantic Holocene and Glacial Climates. *Science*, v. 278, p. 1257 – 1266, 1997.
- BRADLEY, R.S.; BRIFFA, K.R.; COLE, J.; HUGHES, M.K.; OSBORN, T.J. The climate of the last millennium. In: (Eds.) Alverson, K.D.; Bradley R.S.; Pedersen, T.F. *Paleoclimate, Global Change and the Future: Global Change - The IGBP series (PAGES)*. Springer-Verlag, p. 105-141, 2003.
- BROCEKER, W. S. Defining the boundaries of the late-glacial isotope episodes. *Quaternary Research*. v.38, p. 135– 138, 1992.
- BROCEKER, W. S.; BOND, G.; KLAS, M.; CLARCK, E.; McMANUS, J. Origin of the northern Atlantic's Heinrich events. *Climate Dynamics*, v.6, p. 265-273, 1992.
- BROCKER, W.S.; MCGEE, D.; ADAMS K.D.; CHENG, H.; EDWARDS, R.L.; OVIATT C. G.; QUAD, J. A Great Basin-wide dry episode during the first half of the Mystery Interval?. *Quaternary Science Reviews*, v.28, p.2557-2563, 2009.
- BROECKER, W.S. Paleocean circulation during the last deglaciation: A bipolar seesaw?. *Paleoceanography*, v. 13, p. 119-121, 1998.
- BROCKER, W.S.; PETEET, D.M.; HAJDAS, I.; LIN, J.; CLARK E. Antiphasing between Rainfall in Africa's Rift Valley and North America's Great Basin. *Quaternary Research*, v. 50, p. 12-20, 1998.
- BROCKER, W.S.; PETEET, D.M.; RIND, D. Does ocean-atmosphere system have more than once stable mode of operation?. *Nature*, v. 315, p. 21-26, 1985.
- BROOK, E.J.; SOWERS, T.; ORCHADO, J. Rapid variations of atmospheric methane concentrations during the past 110,000 years. *Science*, v. 273, p. 1087–1091, 1996.
- CARLSON, A.E., LEGRANDE, A.N., OPPO, D.W., CAME, R.E., SCHMIDT, G.A., ANSLOW, F.S., LICCIARDI, J.M., OBBINK, E. Rapid early Holocene deglaciation of the Laurentide ice sheet. *Nature Geoscience*, v.1, p.620-624, 2008.
- CARVALHO, L.M.V., JONES, C.; LIEBMANN, B. The South Atlantic Convergence Zone: Intensity, Form, Persistence, and Relationships with Intraseasonal to Interannual Activity and Extreme Rainfall. *Journal of Climate*, v. 17, p. 88-108, 2004.
- CHEN, T-C. & WENG, S-P. Maintenance of Austral Summertime Upper-Tropospheric Circulation over Tropical South America: The Bolivian High–Nordeste Low System. *Journal of the Atmospheric Science*, v. 56, p. 2081-2100, 1999.
- CHENG, H.; FLEITMANN, D.; EDWARDS, L.R.; WANG, X.; CRUZ, F.W.; AULER, A.S.; MANGINI, A.; WANG, Y.; KONG, X.; BURNS, S. J.; MATTER, A. Timing and structure of the 8.2 kyr B.P. event inferred from $\delta^{18}\text{O}$ records of stalagmites from China, Oman, and Brazil. *Geology*, v. 37, p. 1007-1010, 2009.

- CHENG, H.; SINHA, A.; WANG, X.; CRUZ, F.W.; EDWARDS, R.L. The Global Paleomonsoon as seen through speleothem records from Asia and the Americas. *Climate Dynamics*, v. 39, p. 1045-1062, 2012.
- CHENG, H.; EDWARDS, R.L.; SHEN, C-C.; POLYAK, J.V.; ASMEROMD, Y.; WOODHEAD, J.; HELLSTROME, J.; WANG, Y.; KONG, X.; SPÖTL, C.; WANG, W.; ALEXANDER JR., C. Improvements in ^{230}Th dating, ^{230}Th and ^{234}U half-life values, and U–Th isotopic measurements by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 371-371, p. 82-91, 2013a.
- CHENG, H.; SINHA, A.; CRUZ, F.W.; WANG, W.; EDWARDS, R.L.; D'HORTA, F. M.; RIBAS, C.C.; VUILLE, M.; STOTT, L.D.; AULER, A.S. Climate change patterns in Amazonia and biodiversity. *Nature Communications*, v. 4, p. 1411, 2013b.
- CHIANG, J. The tropics in paleoclimate. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, v. 37, p. 263-297, 2009.
- CHIANG, J.C.H. & BITZ, C.M. Influence of high latitude ice cover on the marine Intertropical Convergence Zone. *Climate Dynamics*, v. 25, p. 477-496, 2005.
- CHIESSI, C. M.; MULITZA, S.; PAUL, A.; PÄTZOLD, J.; GROENEVELD, J.; WEFER, G. South Atlantic interocean exchange as the trigger for the Bolling warm event. *Geology*, v. 36, p. 919-922, 2008.
- CHIESSI, C.M.; 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, 2009.
- CLARK, I. & FRITZ, P. Environmental Isotopes in Hydrology. CRC Press, Boca Raton, 1997, 328 p.
- CLAUSSEN M.; GANOPOLSKI A.; BROVKIN V.; GERSTENGARBE, F.-W.; WERNER, P. Simulated global-scale response of the climate system to Dansgaard/Oeschger and Heinrich events. *Climate Dynamics*, v. 21, p 361–370, 2003.
- CLEMENT, A.C. & PETERSON, L.C. Mechanisms of abrupt climate change of the last glacial period. *Reviews of Geophysics*, v. 46, RG4002, 2008.
- COPEN, T.B. Calibration of the calcite–water oxygen-isotope geothermometer at Devils Hole, Nevada, a natural laboratory. *Geochemical et Cosmochemical Acta*, v.71, p. 3 948–3957, 1997.
- CRISTALLI, P.S. Macrofitofósseis em tufos calcários quaternários do norte da Bahia como indicadores paleoclimáticos. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- CRUZ, 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*, v. 434, p. 63-66, 2005a.
- CRUZ, F.W.; KARMANN, I.; VIANA Jr. O.; BURNS, S. J.; FERRARI, J. A.; VUILLE, M.; SIAL, A. N.; MOREIRA, M.Z. Stable isotope study of cave percolation waters in subtropical Brazil: Implications for paleoclimate inferences from speleothems. *Chemical Geology*, v. 220, p. 245-262, 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, 2006.

- CRUZ, F.W.; BARNS, S.; 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 et Cosmochimica Acta*, v.71, p. 2250- 2263, 2007.
- CRUZ, F.W.; VUILLE, M.; BURNS, S.J.; WANG, X.; CHENG, H.; WERNER, M.; EDWARDS, R.L.; KARMANN, I.; AULER, A.S.; NGUYEN, H. Orbitally driven east-west antiphasing of South American precipitation. *Nature geosciences*, v. 2, p. 1-5, 2009.
- CVIJANOVIC I. & CHIANG, J.C.H. Global energy budget changes to high latitude North Atlantic cooling and the tropical ITCZ response. *Climate Dynamics*, v. 40, p. 1435-1452, 2013.
- DAHL-JENSEN, D.; MOSEGAARD, K.; GUNDESTRUP, N.; CLOW, G.D.; JOHNSEN, S.J.; HANSEN, A.W.; BALLING, N. Past Temperatures Directly from the Greenland Ice Sheet. *Science*, v. 282, p. 268-271, 1998.
- DANSGAARD, W. Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, v. 16, p. 436-468, 1964.
- DANSGAARD, W. & JOHNSEN S.J. A flow model and a time scale for the ice core from Camp Century, Greenland. *Journal of Glaciology*, v. 8, p. 215-223, 1969.
- DANSGAARD, W.; JOHNSEN, S.J.; CLAUSEN H.B.; DAHL-JENSEN, D.; GUNDESTRUP, N.S.; HAMMER, C.U. North Atlantic Climatic Oscillations revealed by deep Greenland ice cores. *Climate Processes and Climate Sensitivity*, v. 29, p. 288-298, 1984.
- DANSGAARD, W.; JOHNSEN, S.J.; CLAUSEN H.B.; DAHL-JENSEN, D.; GUNDESTRUP, N.S.; HAMMER, C.U.; HVIDBERG, C.S.; STEFFENSEN J.P.; SVEINBJORNSDOTTIR, A.E.; JOUZEL, J.; BOND, G.C. Evidence for general instability of past climate from a 250-kyr ice-core record. *Nature*, v. 364, p. 218-220, 1993.
- DANSGAARD, W.; CLAUSEN, H.B.; GUNDESTRUP, N.; HAMMER, C.U.; JOHNSEN, S.J.; KRISTINSDOTTIR, P.M.; REEH, n. A new Greenland deep ice core. *Science*, v. 218, p. 1273-1277, 1982.
- DANSGAARD, W.; CLAUSEN, H.B.; GUNDESTRUP, N.; JOHNSEN, S. J.; RYGNER, C. Dating and climatic interpretation of two deep Greenland ice cores. *Geophysical Monograph Series*, v.33, p. 71-76, 1983.
- DAY, C.C. & HENDERSON, G.M. Oxygen isotopes in calcite grown under cave -analogue conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 3956–3972, 2011.
- DELWORTH, T.L.; MANN, M.E. Observed and simulated multidecadal variability in the North Hemisphere. *Climate Dynamics*. V.16, p. 661-676, 2000.
- DENTON, G.H.; KARLEN, W. Holocene climate variations. *Quaternary Research*, v. 3, p. 155-205, 1973.
- DEPLAZES, G.; LÜCKGE, A.; PETERSON, L.C.; TIMMERMAN, A.; HAMANN, Y.; HUGHEN, K.A.; RÖHL, U.; LAJ, C.; CANE, M.A.; SIGMAN, D.M.; HAUG, G.H. Links between tropical rainfall and North Atlantic climate during the last glacial period. *Nature Geoscience*, v. 6, p. 213-217, 2013.
- DERRY, L.A.; KAUFMAN, A.J.; JACOBSEN, S.B. Sedimentary cycling and environmental change in the Late Proterozoic: Evidence from stable and radiogenic isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 56, p. 1317-1329, 1992.
- 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. & SCHOLZ, D. Climatic dependence of stable carbon and oxygen isotope signals recorded in speleothems: From soil water to speleothem calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 75, p. 734-753, 2011.
- 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.
- DUPONT, L.E.M.; SCHLU, F.; CAROL TEBOH, E.; JENNERJAHN, T.C.; PAUL, A.; BEHLING, H. Two-step vegetation response to enhanced precipitation in Northeast Brazil during Heinrich event 1. *Global Change Biology*, v.16, p. 1647-1660, 2010.
- EDWARDS, R.L.; CHEN, J.H.; WASSERBURH, G.J. 238U - 234U - 230Th - 232Th systematics and the precise measurement of time over the past 500.000 years. *Earth Planetary Science Letters*, v. 81, p. 175-192, 1986.
- EMILIANI, C. Pleistocene temperatures. *Journal of Geology*, v. 63, p. 539-578, 1955.
- ENFIELD, D.B.; MESTAS-NUÑEZ, A.M.; TRIMBLE, P.J. The Atlantic multidecadal oscillation and its relation to rainfall and river flows in the continental U.S. *Geophysical Research Letters*, v. 28, p. 2077-2080, 2001.
- EYNAUD, F.; MALAIZÉ, B.; ZARAGOSI, S.; VERNAL, A.; SCOURSE, J.; PUJOL, C.; CORTIJO, E.; GROUSSET, F.E.; PENAUD, A.; TOUCANNE, S.; TURON, J.L.; AUFFRET, G. New constraints on European glacial freshwater releases to the North Atlantic Ocean. *Geophysical research Letters*, v. 39, L15601, 2012.
- FAIRCHILD, I.J. & BAKER, A. *Speleothem Science: From Process to Past Environments*. Oxford: John Wiley & Sons, Ltd., 2012, 432 p.
- FAIRCHILD, I.J. & TREBLE, P.C. Trace elements in speleothems as recorders of environmental change. *Quaternary Science Reviews*, v. 28, p. 449-468, 2008.
- 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*, v. 166, p. 255-269, 2000.
- 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*, v. 75, p. 105-153, 2006.
- FARRANT, A.R. & SMART, P.L. Role of sediment in speleogenesis; sedimentation and paragenesis. *Geomorphology*, v. 134, p. 79–93, 2011.
- FENG, W.; BANNER, J.L.; GUILFOYLE, A.L.; MUSGROVE, M.; JAMES, E.W. Oxygen isotopic fractionation between drip water and speleothem calcite: A 10-year monitoring study, central Texas, USA. *Chemical Geology*, v. 304-305, p. 53-67, 2012.
- FLEITMANN, D.; BURNS, S.J.; MUELSESE, M.; NEFF, U.; KRAMERS, J.; MANGINI, A.; MATTER, A. Holocene Forcing of the Indian Monsoon Recorded in a Stalagmite from Southern Oman. *Science*, v. 300, p. 1737-1739, 2003.
- FOLLAND, C.K.; PALMER, T.N.; PARKER, D.E. Sahel rainfall and worldwide sea temperature, 1901-85. *Nature*, v. 320, p. 602-607, 1986.
- FORD, D.C. & WILLIAMS, P. *Karst Hydrogeology and Geomorphology*. Edição Revisada. Chichester, England: John Wiley & Sons. 2007, 562 p.

- FRANCEY, R.J.; ALLISON C.E.; ETHERIDGE, D.M.; TRUDINGER, C.M.; ENTING, I.G.; LEUENBERGER, M.; LANGENFELDS, R.L.; MICHEL, E.; STEELE, L.P. A 1000-year high precision record of $\delta^{13}\text{C}$ in atmospheric CO_2 . *Tellus*, v. 51B, p. 170-193, 1999.
- GAN, M.A.; KOUSKY, V.E.; ROPELEWSKI, C.F. The South America Monsoon Circulation and Its Relationship to Rainfall over West-Central Brazil. *Journal of Climate*, v.17, p. 47-66, 2004.
- GANDU, A. W. & SILVA DIAS, P.L. Impact of tropical heat sources on the South American tropospheric upper circulation and subsidence. *Journal of Geophysical Research*, v. 103, p. 6001-6015, 1998.
- GAO, C.; ROBOCK, A.; AMMANN, C. Volcanic forcing of climate over the past 1500 years: An improved ice core-based index for climate models. *Journal of Geophysics Research*, v. 113, D23111, 2008.
- GANOPOLSKI, A. & RAHMSTORF, S. Rapid changes of glacial climate simulated in a coupled climate model. *Nature*, v. 409, p. 153-158, 2001.
- GARREAUD, R.D., VUILLE, M., COMPAGNUCCI, R., MARENGO, J. Present-day South American climate: Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, v. 281, p. 180-195, 2009.
- GASSE, F. Hydrological changes in the African tropics since the Last Glacial Maximum. *Quaternary Science Reviews*, v. 19, p. 189-211, 2000.
- GENTY, D. & DEFLANDRE, G. Drip flow variations under a stalactite of the Pere Noel cave (Belgium). Evidence of seasonal variations and air pressure constraints. *Journal of Hydrology*, v. 211, p. 208-232, 1998.
- GIBBARD, P.L.; HEAD, M.J.; WALKER, M.J.C.; SUBCOMMISSION ON QUATERNARY STRATIGRAPHY. Formal ratification of the Quaternary System/ Period and the Pleistocene Series/Epoch with a base at 2.58 Ma. *Journal of Quaternary Science*, v. 25, p. 96-102, 2010.
- G.I.S.P., Greenland Ice Sheet Program, Science Plan, 2nd Ed., University of Nebraska, Lincoln, Nebraska, 1976.
- GRAY, S.T.; GRAUMLICH, L.J.; BETANCOURT, J.L.; PEDERSON, G.T. A tree-ring based reconstruction of the Atlantic Multidecadal Oscillation since 1567 A.D. *Geophysical Research Letters*, v. 31, L12205, 2004.
- GRAY, L.J.; BEER, J.; GELLER, M.; HAIGH, J.D.; LOCKWOOD, M.; MATTHES, K.; CUBASCH, U.; FLEITMANN, D.; HARRISON, G.; HOOD, L.; LUTERBACHER, J.; MEEHL, G.A.; SHINDELL, D.; VAN GEEL, B.; WHITE, W. Solar Influence on Climate. *Reviews of Geophysics*, v. 48, RG4001, 2010.
- GRIMM, A.L. The El Niño Impact on the Summer Monsoon in Brazil: Regional Processes versus Remote Influences. *Journal of Climate*, v.16, p. 263-280, 2003.
- GRIMM, A.M. & AMBRIZZI, T. Teleconnections into South America from the Tropics and Extratropics on Interannual and Intraseasonal Timescales. In FRANCOISE, V. et al. (Eds.). Past Climate Variability in South America and Surrounding Regions. Paris: Springer, 2009.
- HAASE-SCHRAMM, A.; BÖHM, F.; EISENHAEUER, A.; GARBE-SCHÖNBERG, D.; DULLO, W.-C.; REITNER, J. Annual to interannual temperature variability in the Caribbean during the Maunder sunspot minimum. *Paleoceanography*, v. 20, PA4015, 2005.

- 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.
- HAYS, J.D.; IMBRIE, J.; SHACKLETON, N.J. Variation in Earth's orbit: pacemaker of the ice ages. *Science*, v.194, p. 1121-1132, 1976.
- HEINRICH, H. Origin and consequences of cyclic ice rafting in the northeast Atlantic ocean during the past 130,000 years. *Quaternary Research*, v. 29, p. 142-152, 1988.
- HEMMING, S. R. Heinrich events: Massive late pleistocene detritus layers of the North Atlantic and their global climate imprint, *Reviews of Geophysics*, v. 42, RG1005, 2004.
- 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 Sr²⁺ and Mg²⁺ into calcite under karst-analogue experimental conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 65, p. 47-62, 2001.
- IGLESIAS, M. & UHLEIN, A. Estratigrafia do Grupo Bambuí e coberturas fanerozóicas no vale do rio São Francisco, norte de Minas Gerais. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 39, p. 256-266, 2009.
- IMBRIE, J. & IMBRIE, J.Z. Modeling the Climatic Response to Orbital Variations. *Science*, v. 207, p. 943-953, 1980.
- JAESCHKE, A.; RÜHLEMANN, C.; ARZ, H.; HEIL, G.; LOHMANN, G. Coupling of millennial-scale changes in sea surface temperature and precipitation off northeastern Brazil with high-latitude climate shifts during the last glacial period. *Paleoceanography*. v. 22, PA4206, 2007.
- JOHNSTON, V.E.; BORSATO, A.; SPÖTL, C.; FRISIA, S.; MIORANDI, R. Stable isotopes in caves over altitudinal gradients: fractionation behaviour and inferences for speleothem sensitivity to climate change. *Climate of the Past*, v. 9, p. 99-118, 2013.
- KANNER, L. C.; BURNS, S. J.; CHENG, H.; EDWARDS, R. L. High-Latitude Forcing of the South American Summer Monsoon During the Last Glacial. *Science*, v. 335, p. 570-573, 2012.
- KANNER, L. C.; BURNS, S. J.; CHENG, H.; EDWARDS, R. L.; VUILLE, M. High-resolution variability of the South American summer monsoon over the last seven millennia: insights from a speleothem record from the central Peruvian Andes. *Quaternary Science Reviews*, 1-10, 2013.
- KAUFMAN, A.J.; HAYESA, J.M.; KNOLLB, A.H.; GERMSC, G.J.B. Isotopic compositions of carbonates and organic carbon from upper Proterozoic successions in Namibia: stratigraphic variation and the effects of diagenesis and metamorphism. *Precambrian Research*, v. 49, p. 301-327, 1991.
- KARMANN, I.; CRUZ F. W.; VIANA JR., O.; BURNS, S. J. Climate influence on trace element geochemistry of waters from Santana-Pérolas cave system, Brazil. *Chemical Geology*, v.244, p. 232-247, 2007.
- KEER, R.A. A North Atlantic Climate Pacemaker for the Centuries. *Science*, v. 288, p. 1984-1985, 2000.
- KHROMOV, S.P. Die geographische Verbreitung der Monsune. *Petermanns Geographische Mitteilunge*, v. 101, p. 234-237, 1957.

- KIM, S-T & O'NEIL, J.R. Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 61, p. 3461-3475, 1997.
- 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. *Geophysical Research Letters*, 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, L17706, 2006.
- KLUGE, T.; AFFEK, H.P.; MARX, T.; AESCHBACH-HERTIG, W.; RIECHELMANN, D.F.C.; SCHOLZ, D.; RIECHELMANN, S.; IMMENHAUSER, A.; RICHTER, D.K.; FOHLMEISTER, J.; WACKERBARTH, A.; MANGINI, A.; SPÖTL, C. Reconstruction of drip-water $\delta^{18}\text{O}$ based on calcite oxygen and clumped isotopes of speleothems from Bunker Cave (Germany). *Climate of the Past*, v. 9, p. 377–391, 2013.
- KNUDSEN, M.F.; JACOBSEN, B.H.; SEIDENKRANTZ, M-S.; OLSEN, J. Evidence for external forcing of the Atlantic Multidecadal Oscillation since termination of the Little Ice Age. *Nature Communications*, v. 5, p. 1-8, 2014.
- KUHLBRODT, T.; GRIESEL, A.; MONTROYA, M.; LEVERMANN, A.; HOFMANN, M.; RAHMSTORF, S. On the Driving processes of the atlantic meridional overturning circulation. *Reviews of Geophysics*, v. 45, RG2001, 2004.
- KUTZBACH, J.E. Monsoon climate of the early Holocene: Climate experiment with the Earth's orbital parameters for the 9000 years ago. *Science*, v. 214, p. 58-61. 1981.
- LABAT, D.; ABABOU, R.; MANGIN, A. Rainfall-runoff relations for karstic springs. Part I: convolution and spectral analysis. *Journal of Hydrology*, v. 238, p. 123–148, 2000.
- LABAT, D.; MANGIN, A.; ABABOU, R. Rainfall-runoff relations for karstic springs: multifractal analysis. *Journal of Hydrology*, v. 256, p. 176–195, 2002.
- LACHNIET, M. Climatic and environmental controls on speleothem oxygen-isotope values. *Quaternary Science Reviews*, v. 28, p. 412-432, 2009.
- LAMB, H.H. (1965). The early medieval warm epoch and its sequel. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 1, p.13
- LENTERS, J.D. & COOK, K.H. On the Origin of the Bolivian High and Related Circulation Features of the South American Climate. *Journal of the Atmospheric Sciences*, v. 54, p. 656-677, 1996.
- LISIECKI, L.E.; RAYMO, M.E. A Pliocene-Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic $\delta^{18}\text{O}$ records. *Paleoceanography*, v. 20, PA1003, 2005.
- LIU, J.; WANG, B.; DING, Q.; KUANG, X.; SOON, W.; ZORITA, E. Centennial Variations of the Global Monsoon Precipitation in the Last Millennium: Results from ECHO-G Model. *Journal of Climate*, v. 22, p. 2356-2371, 2009.
- LOZANO-GARCÍA, M. S.; CABALLERO, M. ORTEGA, B.; RODRÍGUEZ, A.; SOSA, S. Tracing the effects of the Little Ice Age in the tropical lowlands of eastern Mesoamerica. *Proceedings of National Academy of Science*, v. 104, p. 16200-16203, 2007.
- MANN M.E.; BRADLEY, R.S. Northern Hemisphere Temperatures During the Past Millennium' Inferences, Uncertainties, and Limitations. *Geophysical Research Letters*, v. 26, p. 759-762, 1999.

- MANN, M.E.; ZHANG, Z.; RUTHERFORD, S.; BRADLEY, R.S.; HUGHES, M.K.; SHINDELL, D.; AMMANN, C.; FALUVEGI, G.; NI, F. Global Signatures and Dynamical Origins of the Little Ice Age and Medieval Climate Anomaly. *Science*, v. 326, p. 1256-1260, 2009.
- MARENGO, J.A.; LIEBMANN, B.; GRIMM, A.M.; MISRA, V.; SILVA DIAS, P.L.; CAVALCANTI, F. L. M. V. CARVALHO, I.F.A.; BERBERY, E.H.; AMBRIZZI, T.; VERA, C.S.; SAULO, A.C.; NOGUES-PAEGLE, J.; ZIPSER, E.; SETHK, A.; ALVESE, L.M. Recent developments on the South American monsoon system. *International Journal of climatology*, v.32, p. 1-21, 2012.
- MARTÍNEZ, M.I. Estratigrafia e tectônica do Grupo Bambuí, no Norte do estado de Minas Gerais. Dissertação (Mestrado), Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.
- McDERMOTT, F. Palaeo-climate reconstruction from stable isotope variations in speleothems: a review. *Quaternary Science Reviews*, v. 23, p. 901-918, 2004.
- MCMANUS, J.F.; OPPO, D.W.; CULLEN, J.L. A 0.5-Million-Year Record of Millennial-Scale Climate Variability in the North Atlantic. *Science*, v. 238, p. 971-975, 1999.
- MCMANUS, J.F.; FRANCOIS, R.; GHERARDI, J-M.; KEIGWIN, L.D.; BROWN-LEGER, S. Collapse and rapid resumption of Atlantic meridional circulation linked to deglacial climate changes. *Nature*, v. 428, p. 834-837, 2004.
- MELO, A.B.C.; CAVALCANTI, I.F.A.; SOUZA, P.P. Zona de Convergência Intertropical do Atlântico. In. CAVALCANTI, I.F.A. et al. (Eds.). Tempo e Clima no Brasil. São Paulo: Oficina de textos, 2009, 464 p
- 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.
- MICKLER, P.; STERN, L.; BANNER, J.L. Large kinetic isotope effects in modern speleothems. *Geological Society of America Bulletin*, v. 118, p. 65-81, 2006.
- MIGNOT, J.; KHODRI, M.; FRANKIGNOUL, C.; SERVONNAT, J. Volcanic impact on the Atlantic Ocean over the last millennium. *Climate of the Past*, v.7, p.1439-1455, 2011.
- MOBERG, A.; SONECHKIN, D.M.; HOLMGREN, K.; DATSENKO, N.M.; KARLÉN, W. Highly variable Northern Hemisphere temperatures reconstructed from low- and high-resolution proxy data. *Nature*, v. 433, p. 613-617, 2005.
- MOSBLECH, N.A.S.; BUSH, M.B.; GOSLING, W.D.; HODELL, D.; THOMAS, L.; VAN CALSTEREN, P.; CORREA-METRIO, A.; VALENCIA, B.G.; CURTIS, J.; VAN WOESIK, R. North Atlantic forcing of Amazonian precipitation during the last ice age. *Nature Geoscience*, v. 5 p. 817-820, 2012.
- NEFF, U.; BURNS, S.J.; MANGINI, A.; MUDELSEE, M.; FLEITMANN, D.; MATTER, A. Strong coherence between solar variability and the monsoon in Oman between 9 and 6 kyr ago. *Science*, v. 411, p. 290-293, 2001.
- NGRIP members: High resolution Climate Record of the Northern Hemisphere reaching into the last Glacial Interglacial Period, *Nature*, 431, 147-151, 2004.
- NOVELLO, V.F.; CRUZ, F.W.; KARMANN, I.; BURNS, S.J.; STRIČKIS, N.M.; VUILLE, M.; CHENG, H.; EDWARDS, R.L.; SANTOS, R.V.; FRIGO, E.; BARRETO, E.A.S. Multidecadal climate variability in Brazil's Nordeste during the last 3000 years based on speleothem isotope records. *Geophysical Research Letters*, v.39, L23706, 2012.

- O'BRIEN, S. R.; MAYEWSKI, P. A.; MEEKER, L. D.; MEESE, D. A.; TWICKLER, M. S.; WHITLOW, S.I. Complexity of Holocene Climate as Reconstructed from Greenland Ice Core. *Science*, v. 270, p. 1962-1964, 1995.
- OMAN, L.; ROBOCK, A.; STENCHIKOV, G.L.; THORDARSON, T. High-latitude eruptions cast shadow over the African monsoon and the flow of the Nile. *Geophysical Research Letters*, v.33, L18711, 2006.
- PALMER, A.N. Cave Geology. Dayton, Ohio: Cave Books, 2007. 454 p.
- PECK, J.A.; GREEN, R.R.; SHANAHAN, T.; KING, J.W.; OVERPECK, J.T.; SCHOLZ, C.A. A magnetic mineral record of Late Quaternary tropical climate variability from Lake Bosumtwi, Ghana. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 215, p. 37– 57, 2004.
- PERRIN, J, JEANNIN, P-Y., ZWAHLEN, F. Epikarst storage in a karst aquifer: a conceptual model based on isotopic data, Milandre test site, Switzerland. *Journal of Hydrology*, v. 279, p. 106–124, 2003.
- PETERSON, L.C.; HAUG, GERALD H.; HUGHEN, K.A.; RÖHL, U. Rapid changes in the hydrologic cycle of the Tropical Atlantic during the Last Glacial. *Science*, v. 290, n 5498, p. 1947-1951, 2000.
- POLISSAR, P.J.; ABBOTT, M.B.; WOLFE, A. P.; BEZADA, M.; RULL, V.; BRADLEY, R.S. Solar modulation of Little Ice Age climate in the tropical Andes. *Proceedings of national Academy of Science*, v. 103, p. 8937-8942, 2006.
- RAHMSTORF, S. Ocean circulation and climate during the past 120,000 years. *Nature*, v. 19, p. 207-214, 2002.
- RAHMSTORF, S.; CRUCIFIX, M.; GANOPOLSKI, A.; GOOSSE, H.; KAMENKOVICH, I.; KNUTTI, R.; LOHMANN, G.; MARSH, R.; MYSAK, L.A.; WANG, Z.; WEAVER, A.J. Thermohaline circulation hysteresis: A model intercomparison. *Geophysical Research Letters*, v.32, L23605, 2005.
- RAHMSTORF, S. Thermohaline ocean circulation. In: Encyclopedia of Quaternary Sciences S. A. Elias. Elsevier, Amsterdam, 2006.
- RAO, V.B.; CAVALCANTI, I. F. A.; HADA, K. Annual variation of rainfall over Brazil and water vapor characteristics over South America. *Journal of geophysical research*, v. 101, p. 26,539-26,551, 1996.
- RASMUSSEN, S.O., BIGLER, M.; BLOCKLEY, S.P.; BLUNIER, T.; BUCHARDT, S.L.; CLAUSEN, H.B.; CVIJANOVIC, I.; DAHL-JENSEN, D.; JOHNSEN, S.J.; FISCHER, H.; GKNIS, V.; GUILLEVIC, M.; HOEK, W.Z.; LOWE, J.J.; PEDRO, J.B.; POPP, T.; SEIERSTAD, I.K.; STEFFENSEN, J.P.; SVENSSON, A.M.; VALLELONGA, P.; VINTHER, B.M.; WALKER, M.J.C.; WHEATLEY, J.J.; WINSTRUP, M. Stratigraphic framework for abrupt climatic changes during the Last Glacial period based on three synchronized Greenland ice-core records: refining and extending the INTIMATE event stratigraphy. *Quaternary Science Reviews*, v. 106, p. 14-28, 2014.
- RAYMO, M.E.; RUDDIMAN, W.F.; BACKMAN J.; CLEMENT, M.; MARTINSON, D.G. Late Pliocene variation in northern hemisphere ice sheets and North Atlantic deepwater circulation. *Paleoceanography*, v.4, p.413-446, 1989.
- RICHARD, D.A. & DORALE, J.A. 2003. 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.

- RISI, C.; BONY, S.; VIMEUX, F. Influence of convective processes on the isotopic composition ($\delta^{18}\text{O}$ and δD) of precipitation and water vapor in the tropics: 2. Physical interpretation of the amount effect. *Journal of Geophysical Research*, v. 113, D19306, 2008.
- ROBOCK, A. Volcanic eruption and climate. *Reviews of Geophysics*, v. 38, p. 191-220, 2000.
- ROOTH, C. G. H. Hydrology and ocean circulation. *Progress in Oceanography*, v. 11, p. 131-149, 1982.
- ROSSIGNOL-STRICK, M. Quaternary sapropels, an immediate response to orbital insolation. *Nature* 303, 46-49, 1983.
- RUDDIMAN, W.F. Earth's climate: past and future. 2ª edição. Nova Iorque: W.H. Freeman. 2008, 465 p.
- SALGUEIRO, E.; VOELKER, A.H.L. DE ABREU, L.; ABRANTES, F.; MEGGERS, H.; WEFER, G. Temperature and productivity changes off the western Iberian margin during the last 150 ky. *Quaternary Science Reviews*, v. 29, p. 680-695, 2010.
- SÁNCHEZ-GOÑI, M.F. & HARRISON, S.P. Millennial-scale climate variability and vegetation changes during the Last Glacial: concepts and terminology. *Quaternary Science Reviews*, v. 29, p. 2823-2827, 2010.
- SCHLESINGER, M.E. & RAMANKUTTY, N. An oscillation in the global climate system of period 65-70 years. *Nature*, v. 367, p.723-726, 1994.
- SHARP, Z. Principles of Stable Isotope Geochemistry. Upper Saddle River, New Jersey: Pearson/Prentice Hall, 2007. 344 p.
- 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.
- SHINDELL, D.T.; SCHMIDT, S.; MILLER, R.L; MANN, M.E.; Volcanic and Solar Forcing of Climate Change during the Preindustrial Era. *Journal of Climate*, v. 16, p. 4095-4107, 2003.
- SIFEDDINE A.; BERTRAND P.; FOURNIER M.; MARTIN, L.; SERVANT, M.; SOUBIES, F.; SUGUIO, K.; TURCQ, B. La sédimentation organique lacustre en milieu tropical humide (Carajás, Amazonie Orientale, Brésil): Relation avec les changements climatiques au cours des 60000 dernières années. *Bulletin Société Géologique de France*, v.165, p.613-621, 1994.
- SILVA, M.T. et al. Domínios espeleogenéticos na Lapa Sem Fim (MG 973) Luislândia MG. In: Congresso Brasileiro de Espeleologia, 26., Januária. Anais. Januária: Sociedade Brasileira de Espeleologia, 2003, p. 180- 183.
- STAGER, J.C.; RYVES, D.B.; CHASE, B.M.; PAUSATA, F.S.R. Catastrophic Drought in the Afro-Asian Monsoon Region During Heinrich Event 1. *Science*, v. 331, p. 1299-1302, 2011.
- STANFORD, J.D.; ROHLING, E.J.; BACON, S.; ROBERTS, A.P. GROUSSET, F.E.; BOLSHAW, M. A new concept for the paleoceanographic evolution of Heinrich event 1 in the North Atlantic. *Quaternary Science Reviews*, v. 30, p. 1047-1066, 2001.
- STEINHILBER, F.; ABREU, J.A.; BEER, J.; BRUNNER, I.; CHRISTL, M.; FISCHER, H.; HEIKKILÄ, U.; KUBIK, P.W.; MANN, M.; MCCracken, K.G.; MILLER, H.; MIYAHARA, H.; OERTER, H.; WILHELMS, F. 9,400 years of cosmic radiation and solar activity from ice cores and tree rings. *Proceedings of National Academy of Science*, v. 109, p. 5967-5971, 2012.

- STENCHIKOV, G.; DELWORTH, T.L.; RAMASWAMY, V.; STOUFFER, R.J.; WITTENBERG, A.; ZENG, F. Volcanic signals in oceans. *Journal of Geophysical Research*, v. 114, D16104, 2009.
- STINE, S. Extreme and persistent drought in California and Patagonia during medieval time. *Nature*, v. 369, p. 546-549, 1994.
- STREET, F.A.; GROOVE, A.T. Global maps of lake-level fluctuations since 30,000 yr B.P. *Quaternary Research*, v. 12, p. 83-118, 1979.
- STRÍKIS, N.M., 2011. Paleopluviosidade no Norte de Minas Gerais durante o Glacial Tardio e Holoceno com base em registros de espeleotemas. Dissertação (mestrado) Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
- STRÍKIS, N.M.; CRUZ, F.W.; CHENG, H.; KARMANN, I.; EDWARDS, R.L.; VUILLE, M.; WANG, X.; de PAULO, M.S.; NOVELLO, V.F.; AULER, A.S. Abrupt variations in South American monsoon rainfall during the Holocene based on speleothem record from central-eastern Brazil. *Geology*, v.39, p. 1075-1078, 2011.
- STRÍKIS, N. M. ; NOVELLO, V. F. Evolução Hidrológica do Brasil durante o Pleistoceno Superior e Holoceno, In: Ismar de Souza Carvalho, Maria Judite Garcia, Cecília Cunha Lana, Oscar Strohschoen Jr. (Org.). ALEONTOLOGIA: Cenários de vida - Paleoclimas. 1ed.Rio de Janeiro: Interciência, 2014, v. 5, p. 343-351.
- STRÍKIS, N.M.; CHIESSI, C.M.; CRUZ, F.W.; VUILLE, M.; CHENG, H.; BARRETO, E.A.deS.; MOLLENHAUER, G.; KASTEN, S.; KARMANN, I.; R. EDWARDS, L. BERNAL, J.P.; SALES, H.dosR. Timing and structure of Mega-SACZ events during Heinrich Stadial 1. *Geophysical Research Letters*, v.45, p. 1-8, 2015.
- STUIVER, M., BRAZIUNAS, T.F. Atmospheric ^{14}C and century-scale solar oscillations. *Nature*, v. 338, p. 405-408, 1989.
- TIMMERMANN, A.; OKUMURA, Y.; AN, S.-I.; CLEMENT, A.; DONG, B.; GUILYARDI, E.; HU, A.; JUNGCLAUS, J.H.; RENOLD, M.; STOCKER, T.F.; STOUFFER, R.J.R. SUTTON, R.; XIE, S.-P.; YIN, J. The Influence of a Weakening of the Atlantic Meridional Overturning Circulation on ENSO. *Journal of Climate*, v. 20, p. 4899-4919, 2007.
- TORRENCE, C.; COMPO, G.P. A practical guide to wavelet analysis. *Bulletin of the American Meteorological Society*, v. 79, p. 61-78, 1998.
- TRENBERTH, K.E. & DAI, A. Effects of Mount Pinatubo volcanic eruption on the hydrological cycle as an analog of geoengineering. *Geophysical Research Letters*, v. 34, L15702, 2007.
- VAN GEEL, B.; BUURMAN, J.; WATERBOLK, H.T. Archaeological and palaeoecological indications of an abrupt climate change in The Netherlands, and evidence for climatological teleconnections around - 2650 BP. *Journal of Quaternary Science*, v. 11, p. 451-460, 1996.
- VELLINGA, M.; WOOD, R. Global climate impacts of collapse of the Atlantic Thermohaline Circulation. *Climate Change*, v. 54, p. 251-267, 2002.
- VERA, C.; HIGGINS, W.; AMADOR, J.; AMBRIZZI, T.; GARREAUD, R.; GOCHIS, D.; GUTZLER, D.; LETTENMAIER, D.; MARENGO, J.; MECHOSO, C.R.; NOGUESPAEGLE, J.; SILVA DIAS, P.L.; ZHANG, C. Toward a unified view of the American Monsoon Systems. *Journal of Climate*, v. 19, p. 4977-5000, 2006.
- 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, B. & DING, Q. Changes in global monsoon precipitation over the past 56 years. *Quaternary Research Letters*, v. 33, L06711, 2006.
- 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, 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*, v. 25, p. 3391-3403, 2006.
- 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*, v. 308, p. 854-857, 2005.
- WANG, Y.; CHENG, H.; EDWARDS, R.L.; KONG, X.; SHAO, X.; CHEN, S.; WU, J.; JIANG, X.; WANG, X.; AN, Z. Millennial- and orbital-scale changes in the East Asian monsoon over the past 224,000 years. *Nature*, v. 452, p. 1090-1093, 2008.
- WEBSTER, P. J. The elementary monsoon. Pp. 3–32 in Monsoons. Eds. J. S. Fein and P. L. Stephens, John Wiley, New York. 1987
- WEIJERS, J.W.H.; SCHEFUß, E.; SCHOUTEN, S.; DAMSTÉ, J.S. Coupled Thermal and Hydrological Evolution of Tropical Africa over the Last Deglaciation. *Science*, v. 315, p. 1701-1704, 2007.
- WELDEAB, S.; SCHNEIDER, R.R.; KÖLLING, M. Deglacial sea surface temperature and salinity increase in the western tropical Atlantic in synchrony with high latitude climate instabilities. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 241, P. 699-706, 2006.
- WILLIAMS, P.W. The role of the epikarst in karst and cave hydrogeology: a review. *International Journal of Speleology*, v. 37, p. 1-10, 2008.
- WILLIAMS, P.W. & FLOWERS, A. Relationships between oxygen isotope in rainfall , cave percolation waters and speleothem calcite at Waitomo, New Zealand. *Journal of Hydrology*, v. 41, p. 53-70, 2002.
- WOHLFARTH, B. The chronology of the last termination: A review of radiocarbon-dated, high-resolution terrestrial stratigraphies. *Quaternary Science Reviews*, v. 15, p. 267-284, 1996.
- WRIGHT, J.D., Global climate change in marine stable isotope records, In NOLLER, J.S. et al. (Eds.). *Quaternary Geochronology: Applications in Quaternary Geology*, p. 671-682, 1999.
- YAKIR, D. The paper trail of the ¹³C of atmospheric CO₂ since the industrial revolution period. *Environmental Research Letters*, v. 6, 034007, 2011.
- YOSHIMORI, M.; RAIBLE, C.C.; STOCKER, T.F.; RENOLD, M. On the interpretation of low-latitude hydrological proxy records based on Maunder Minimum AOGCM simulations. *Climate Dynamics*, v. 27, p. 493–513, 2006.
- 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*, v. 322, p. 940-942, 2008.
- ZHOU, J.; W. LAU, K.-M. Does a monsoon climate exist over South America?. *Journal Climate*, v. 11, p. 1020-1040, 1998.

ANEXO I

(Mapa da Caverna Lapa Grande)

Grupo Bambui de Pesquisas Espeleológicas

sítios de coleta

Lapa Grande - MG 172

munic: Montalvânia - Minas Gerais
01 de dezembro de 1987

topografia : 4C BCRA

Lat :

Long :

Alt :

Proj. Horizontal : 2250 m

Desnível: 40 m

ANEXO II
(Idades U-Th)

Amostra	^{238}U	^{232}Th	$^{230}\text{Th} / ^{232}\text{Th}$	$\delta^{234}\text{U}^*$	$^{230}\text{Th} / ^{238}\text{U}$	^{230}Th Age (anos)	^{230}Th Age (anos)	$\delta^{234}\text{U}_{\text{Inicial}}^{**}$	^{230}Th Age (anos AP)***
Número	(ppb)	(ppt)	(atômico $\times 10^{-6}$)	(medido)	(atividade)	(não corrigido)	(corrigido)	(corrigido)	(corrigido)
LAPA DOS ANJOS									
Anjos 1 - Estalagmite									
Anjos1-2	2624 ± 7	116 ± 3	130 ± 9	261 ± 3	0.0004 ± 0.0000	30 ± 2	29 ± 2	261 ± 3	-32 ± 2
Anjos1-9	3107 ± 3	842 ± 18	101 ± 9	257 ± 2	0.0017 ± 0.0001	144 ± 12	138 ± 13	257 ± 2	75 ± 13
Anjos 1-13	2317 ± 6	120 ± 3	545 ± 14	242 ± 3	0.0017 ± 0.0000	151 ± 2	150 ± 2	242 ± 3	89 ± 2
Anjos1-21	2334 ± 6	160 ± 3	583 ± 14	259 ± 2	0.0024 ± 0.0000	210 ± 3	208 ± 3	259 ± 2	147 ± 3
Anjos1-24	2731 ± 6	361 ± 7	315 ± 10	244 ± 2	0.0025 ± 0.0001	221 ± 5	218 ± 6	244 ± 2	155 ± 6
Anjos 1-28	2266 ± 6	173 ± 4	687 ± 16	273 ± 3	0.0032 ± 0.0000	273 ± 3	271 ± 3	273 ± 3	210 ± 3
Anjos 1-37	2525 ± 7	166 ± 4	1038 ± 24	261 ± 3	0.0041 ± 0.0000	358 ± 3	356 ± 3	261 ± 3	295 ± 3
Anjos1-50	2383 ± 6	270 ± 6	811 ± 17	254 ± 2	0.0056 ± 0.0000	485 ± 3	482 ± 4	255 ± 2	421 ± 4
Anjos1-59	2373 ± 6	95 ± 2	2861 ± 71	266 ± 3	0.0070 ± 0.0000	602 ± 4	601 ± 4	266 ± 3	540 ± 4
Anjos1-67	2345 ± 7	406 ± 8	747 ± 16	241 ± 3	0.0078 ± 0.0000	691 ± 4	687 ± 5	241 ± 3	626 ± 5
Anjos1-69	2681 ± 6	2438 ± 49	154 ± 4	252 ± 2	0.0085 ± 0.0001	740 ± 9	719 ± 17	252 ± 2	656 ± 17
Anjos1-78	3145 ± 3	280 ± 10	1843 ± 72	258 ± 2	0.0099 ± 0.0002	866 ± 15	863 ± 15	259 ± 2	800 ± 15
Anjos1-83	2218 ± 6	424 ± 9	896 ± 19	267 ± 3	0.0104 ± 0.0001	898 ± 5	894 ± 6	268 ± 3	833 ± 6
Anjos1-100	486 ± 1	21 ± 1	4800 ± 263	236 ± 3	0.0123 ± 0.0001	1089 ± 12	1,088 ± 12	236 ± 3	1027 ± 12
Anjos1-113	2677 ± 6	3115 ± 63	217 ± 4	233 ± 3	0.0153 ± 0.0001	1360 ± 7	1,333 ± 21	234 ± 3	1272 ± 21
Anjos1-114	2814 ± 5	487 ± 10	1622 ± 33	241 ± 2	0.0170 ± 0.0001	1507 ± 6	1,503 ± 7	242 ± 2	1442 ± 7
Anjos1-132	2306 ± 7	996 ± 21	696 ± 15	250 ± 3	0.0182 ± 0.0001	1602 ± 8	1,592 ± 11	251 ± 3	1529 ± 11
Anjos1-145	2751 ± 37	747 ± 15	1176 ± 24	249 ± 15	0.0194 ± 0.0003	1704 ± 31	1,698 ± 32	250 ± 15	1635 ± 32
Anjos1-155	2549 ± 6	855 ± 18	1033 ± 22	245 ± 2	0.0210 ± 0.0001	1854 ± 8	1,846 ± 10	246 ± 2	1783 ± 10
Anjos1-166	2625 ± 6	1620 ± 33	595 ± 12	251 ± 3	0.0223 ± 0.0001	1957 ± 9	1,942 ± 14	253 ± 3	1881 ± 14
Anjos1-176	2497 ± 8	319 ± 7	3016 ± 70	264 ± 3	0.0233 ± 0.0001	2032 ± 12	2,029 ± 12	265 ± 3	1966 ± 12
Anjos1-206	3829 ± 4	1290 ± 27	1337 ± 29	249 ± 2	0.0273 ± 0.0002	2411 ± 16	2403 ± 17	250 ± 2	2340 ± 17
Anjos1-218	2486 ± 6	4757 ± 96	261 ± 5	267 ± 3	0.0303 ± 0.0001	2639 ± 12	2,595 ± 33	269 ± 3	2532 ± 33
Anjos1-234	3136 ± 9	1870 ± 38	869 ± 18	274 ± 3	0.0314 ± 0.0001	2722 ± 14	2,708 ± 17	276 ± 3	2645 ± 17
Anjos1-238	3664 ± 4	2116 ± 43	906 ± 19	254 ± 2	0.0317 ± 0.0002	2793 ± 16	2779 ± 19	256 ± 2	2716 ± 19
Anjos1-246	3356 ± 3	1864 ± 38	982 ± 21	262 ± 2	0.0331 ± 0.0002	2896 ± 17	2883 ± 19	264 ± 2	2820 ± 19
Anjos1-253	2998 ± 7	274 ± 6	6140 ± 135	255 ± 3	0.0340 ± 0.0001	2992 ± 14	2,990 ± 14	257 ± 3	2927 ± 14

Anjos 1-532	2955 ±6	238 ±5	13402 ±281	236 ±2	0.0654 ±0.0002	5918 ±22	5,916 ±22	240 ±2	5855 ±22
Anjos 2 - Estalagmite									
Anjos 2-1	3248 ±8	1384 ±28	24 ±1	270 ±3	0.0006 ±0.00002	53 ±2	43 ±7	270 ±3	-20 ±7
Anjos 2-109	3688 ±10	225 ±5	1722 ±37	337 ±3	0.0064 ±0.00004	522 ±3	521 ±3	338 ±3	458 ±3
Anjos 3 - Estalagmite									
ANJOS3-5	173 ±1	120 ±16	5371 ±733	453.4 ±21	0.2252 ±0.0069	18204 ±662	18190 ±662	477 ±22	18127 ±662
ANJOS3-378	212 ±1	47 ±6	15176 ±1859	416.6 ±9.9	0.2049 ±0.0024	16910 ±249	16906 ±249	437 ±10	16843 ±249
ANJOS3-755	213 ±1	31 ±17	27989 ±15365	347.8 ±9.8	0.2447 ±0.0043	21658 ±453	21655 ±453	370 ±10	21592 ±453
ANJOS3-810	189 ±1	120 ±10	6737 ±591	370.1 ±9.3	0.2584 ±0.0041	22575 ±431	22562 ±431	394 ±10	22499 ±431
Anjos 4 - Estalagmite									
Anjos4a-2	3069 ±12	594 ±12	46 ±2	247 ±3	0.0005 ±0.00002	47 ±2	43 ±4	247 ±3	-20 ±4
Anjos 4a-15	2880 ±11	440 ±9	292 ±6	258 ±3	0.0027 ±0.00003	235 ±2	231 ±3	258 ±3	168 ±3
Anjos 4a-176	2852 ±10	200 ±4	8110 ±172	296 ±3	0.0345 ±0.00017	2936 ±16	2,934 ±16	298 ±3	2871 ±16
Anjos 4b-275	114 ±0	874 ±18	295 ±6	264 ±2	0.1365 ±0.00081	12412 ±81	12,238 ±148	273 ±2	12175 ±148
LAPA GRANDE									
LG1 - Estalagmite									
LG1-1	1178 ±4	1459 ±30	2017 ±41	±687 ±3	0.1515 ±0.0007	10198 56	10177 ±58	707 ±3	10,120 ±58
LG1-2	316 ±1	3102 ±62	259 ±5	±758 ±2	0.1544 ±0.0005	9961 36	9801 ±119	779 ±3	9,744 ±119
LG1-3	624 ±2	346 ±31	4255 ±384	±611 ±3	0.1431 ±0.0006	10088 47	10078 ±48	628 ±3	10,021 ±48
LG1-4	1047 ±4	3076 ±63	2958 ±61	±591 ±3	0.5270 ±0.0028	42735 285	42684 ±287	666 ±3	42,627 ±287
LG 1-5	2035 ±12	1568 ±33	12808 ±275	±574 ±4	0.5987 ±0.0048	50585 525	50571 ±525	662 ±5	50,514 ±525
LG1-6	1618 ±8	2727 ±56	5709 ±121	±525 ±3	0.5835 ±0.0041	51017 472	50987 ±472	606 ±4	50,930 ±472
LG1-7	2990 ±35	7041 ±166	3786 ±101	±417 ±7	0.5408 ±0.0092	51066 1132	51019 ±1132	482 ±8	50,962 ±1132
LG1-9	900 ±3	1059 ±22	10170 ±210	±821 ±3	0.7256 ±0.0039	53181 376	53164 ±377	953 ±4	53,107 ±377
LG1-10	1096 ±4	5127 ±104	2249 ±46	±449 ±3	0.6378 ±0.0033	61156 448	61067 ±452	533 ±4	61,010 ±452
LG1-11	478 ±1	4755 ±96	1045 ±21	±385 ±2	0.6297 ±0.0024	64010 348	63812 ±375	461 ±3	63,755 ±375
LG1-14	744 ±2	856 ±17	12437 ±252	±690 ±3	0.8680 ±0.0030	74225 388	74206 ±388	850 ±3	74,149 ±388

LG1-16	1772 ±5	2921 ±59	8511 ±174	±636 ±2	0.8511 ±0.0034	75675 448	75648 ±448	788 ±3	75,591 ±448
LG2 - Estalagmite									
LG 2-1	374 ±1	1651 ±6	2800 ±17	±1321 ±6	0.7514 ±0.0047	40998 326	40946 ±327	1483 ±7	40,889 ±327
LG 2-2	885 ±5	1664 ±10	7949 ±73	±596 ±5	0.9076 ±0.0081	85883 1178	85852 ±1178	760 ±7	85,795 ±1178
LG3 - Estalagmite									
LG3-a	1356 ±4	1415 ±5	349 ±4	±631 ±3	0.0221 ±0.0003	1487 18	1469 ±20	634 ±3	1,412 ±20
LG3-b	1231 ±2	258 ±3	2224 ±38	±656 ±2	0.0283 ±0.0004	1875 24	1871 ±24	659 ±2	1,814 ±24
LG3-c	1912 ±5	390 ±3	2387 ±33	±636 ±2	0.0295 ±0.0003	1982 23	1978 ±23	640 ±2	1,921 ±23
LG3-d	1601 ±4	324 ±3	2510 ±30	±632 ±2	0.0308 ±0.0002	2076 17	2073 ±17	636 ±2	2,016 ±17
LG3-e	1714 ±4	219 ±3	4256 ±78	±633 ±2	0.0330 ±0.0004	2221 28	2218 ±28	637 ±2	2,161 ±28
LG3-f	842 ±2	58 ±3	7606 ±370	±596 ±2	0.0319 ±0.0003	2197 20	2196 ±20	599 ±2	2,139 ±20
LG3-g	1336 ±3	75 ±3	10302 ±394	±660 ±2	0.0351 ±0.0003	2323 20	2322 ±20	665 ±2	2,265 ±20
LG3-h	1729 ±3	115 ±3	8664 ±221	±584 ±2	0.0350 ±0.0003	2435 19	2434 ±19	588 ±2	2,377 ±19
LG3-i	773 ±4	125 ±3	4071 ±98	±604 ±6	0.0399 ±0.0004	2738 29	2735 ±29	609 ±6	2,678 ±29
LG3-J	883 ±2	97 ±3	8215 ±244	±656 ±3	0.0548 ±0.0004	3661 29	3659 ±29	663 ±3	3,602 ±29
LG3k	645 ±2	170 ±3	4384 ±84	±572 ±4	0.0704 ±0.0007	4978 50	4973 ±50	580 ±4	4,916 ±50
LG3-l	546 ±1	163 ±3	4169 ±84	±523 ±3	0.0757 ±0.0008	5543 59	5538 ±59	531 ±3	5,481 ±59
LG3-m	695 ±1	147 ±3	5841 ±122	±449 ±2	0.0751 ±0.0006	5784 51	5779 ±51	456 ±2	5,722 ±51
LG7 - Estalagmite									
LG7-A	297 ±1	137 ±3	68961 ±1416	±3598 ±5	1.9308 ±0.0055	55100 208	55098 ±208	4203 ±7	55,041 ±208
LG7-G	804 ±3	310 ±6	73718 ±1518	±2537 ±6	1.7229 ±0.0080	66721 419	66718 ±419	3062 ±8	66,661 ±419
LG8 - Estalagmite									
LG 8-A	471 ±1	205 ±5	1232 ±33	±639 ±5	0.0325 ±0.0004	2179 28	2172 ±29	643 ±5	2,115 ±29
LG8-I	719 ±2	87 ±2	4580 ±96	±624 ±3	0.0336 ±0.0001	2276 11	2274 ±11	628 ±3	2,217 ±11
LG 8-B	424 ±1	86 ±2	3451 ±99	±861 ±6	0.0423 ±0.0005	2502 29	2498 ±29	867 ±6	2,441 ±29
LG 8-C2	193 ±1	209 ±2	1543 ±19	±1458 ±6	0.1015 ±0.0008	4577 37	4564 ±38	1477 ±7	4,507 ±38
LG 8-D	526 ±2	75 ±2	10947 ±321	±873 ±5	0.0950 ±0.0006	5648 37	5646 ±37	887 ±5	5,589 ±37

LG8-II	2870 ±15	774 ±16	10650 ±214	±1020 ±5	0.1742 ±0.0009	9761 58	9757 ±58	1048 ±5	9,700 ±58
LG 8-E	788 ±3	50 ±3	52881 ±2829	±1082 ±6	0.2028 ±0.0011	11069 72	11068 ±72	1117 ±6	11,011 ±72
LG8-III	210 ±0	63 ±1	10585 ±234	±1051 ±2	0.1937 ±0.0004	10733 29	10729 ±29	1083 ±2	10,672 ±29
LG9 - Estalagmite									
LG9-1	113 ±0	677 ±14	5140 ±103	±1326 ±3	1.8760 ±0.0035	143361 606	143302 ±607	1987 ±6	143,245 ±607
LG10 - Estalagmite									
LG10-1	340 ±1	447 ±2	7067 ±40	±397 ±2	0.5630 ±0.0024	54713 322	54687 ±322	463 ±3	54,630 ±322
LG10-I	1208 ±3	1018 ±21	12258 ±250	±487 ±2	0.6264 ±0.0024	57669 312	57654 ±312	573 ±3	57,597 ±312
LG10-3	149 ±0	418 ±2	3207 ±21	±274 ±3	0.5467 ±0.0029	59685 467	59624 ±468	324 ±4	59,561 ±468
LG10-II	125 ±0	259 ±5	4549 ±92	±314 ±2	0.5690 ±0.0012	60311 213	60267 ±215	372 ±3	60,210 ±215
LG10-III	108 ±0	323 ±6	3162 ±64	±422 ±2	0.5751 ±0.0012	54907 194	54849 ±199	493 ±3	54,792 ±199
LG10-IV	104 ±0	212 ±4	4476 ±90	±271 ±2	0.5509 ±0.0012	60564 224	60519 ±226	321 ±3	60,456 ±226
LG10-V	288 ±0	743 ±15	3857 ±78	±328 ±2	0.6023 ±0.0014	64010 236	63956 ±239	393 ±2	63,893 ±239
LG10-7	276 ±1	1882 ±5	1428 ±7	±251 ±3	0.5909 ±0.0026	67881 464	67729 ±469	304 ±3	67,672 ±469
LG11 - Estalagmite									
LG11-m	58 ±0	31 ±1	2328 ±74	±345 ±2	0.0754 ±0.0008	6277 73	6266 ±74	352 ±2	6,209 ±74
LG11a-3	110 ±0	70 ±2	1989 ±44	±343 ±2	0.0766 ±0.0004	6388 38	6375 ±40	349 ±2	6,316 ±40
LG11-b	146 ±0	58 ±2	3329 ±91	±295 ±4	0.0804 ±0.0004	6965 42	6956 ±42	301 ±4	6,899 ±42
LG 11B-5	75 ±0	41 ±1	2462 ±88	±270 ±2	0.0818 ±0.0010	7241 89	7228 ±89	276 ±2	7,171 ±89
LG 11B-5 REP	71 ±0	36 ±1	2720 ±241	±280 ±2	0.0838 ±0.0067	7367 610	7355 ±610	286 ±2	7,298 ±610
LG 11a-6	915 ±1	1326 ±27	996 ±21	±244 ±2	0.0875 ±0.0005	7935 45	7901 ±51	250 ±2	7,842 ±51
LG11-n	51 ±0	37 ±1	2058 ±65	±244 ±2	0.0890 ±0.0010	8071 95	8055 ±96	250 ±2	7,996 ±96
LG 11B-158	91 ±0	40 ±1	3519 ±105	±258 ±2	0.0930 ±0.0006	8348 61	8338 ±61	264 ±2	8,278 ±61
LG11-p	55 ±0	10 ±1	8584 ±453	±264 ±3	0.0945 ±0.0006	8451 61	8446 ±61	271 ±3	8,387 ±61
LG 11B-7-2	87 ±0	37 ±1	3755 ±134	±267 ±2	0.0967 ±0.0008	8632 76	8622 ±76	274 ±2	8,562 ±76
LG11-d	64 ±0	54 ±2	2120 ±63	±273 ±3	0.1088 ±0.0007	9699 66	9680 ±67	281 ±3	9,623 ±67
LG 11B-8	66 ±0	64 ±1	1842 ±42	±269 ±2	0.1092 ±0.0006	9786 63	9763 ±65	276 ±2	9,704 ±65
LG11-B	77 ±0	96 ±1	1496 ±28	±252 ±3	0.1131 ±0.0013	10280 130	10252 ±131	260 ±3	10,195 ±131

LG12 - Estalagmite

LG12-1	71 ±0	125 ±1	1336 ±22	±387 ±5	0.1428 ±0.0017	11779 154	11743 ±155	400 ±6	11,684 ±155
LG 12A 18	96 ±0	123 ±3	1886 ±39	±392 ±2	0.1470 ±0.0006	12109 52	12083 ±55	406 ±2	12,024 ±55
LG12-a	86 ±0	165 ±2	1324 ±18	±384 ±4	0.1549 ±0.0008	12861 77	12821 ±79	398 ±4	12,762 ±79
LG12-b	179 ±1	111 ±2	4141 ±77	±358 ±4	0.1563 ±0.0007	13254 76	13241 ±76	372 ±4	13,182 ±76
LG 12A 100	76 ±0	214 ±4	1034 ±21	±385 ±2	0.1770 ±0.0007	14825 69	14766 ±80	401 ±2	14,707 ±80
LG12-2	45 ±0	226 ±2	600 ±10	±387 ±5	0.1837 ±0.0028	15383 255	15279 ±260	404 ±6	15,220 ±260
LG 12A 135	72 ±0	1621 ±32	154 ±3	±395 ±2	0.2115 ±0.0009	17793 85	17327 ±341	415 ±2	17,268 ±341
LG12-c	420 ±1	0 ±2	1.E+10 6.E+05	±488 ±4	0.4610 ±0.0017	39525 207	39525 ±207	546 ±4	39,466 ±207
LG12-II	145 ±0	112 ±2	10129 ±206	±494 ±2	0.4727 ±0.0009	40558 116	40544 ±116	554 ±3	40,485 ±116
LG 12-III	234 ±0	65 ±1	27975 ±577	±494 ±2	0.4726 ±0.0011	40559 132	40553 ±132	554 ±2	40,494 ±132
LG12-IV	290 ±0	118 ±2	19611 ±400	±498 ±2	0.4822 ±0.0011	41395 139	41387 ±139	560 ±3	41,328 ±139
LG12-d	370 ±1	151 ±2	19942 ±287	±490 ±4	0.4936 ±0.0020	42796 251	42789 ±251	554 ±5	42,730 ±251
LG12-V	298 ±0	73 ±2	33674 ±703	±488 ±2	0.4991 ±0.0011	43508 142	43503 ±142	552 ±3	43,444 ±142
LG 12-VII	344 ±1	112 ±2	25823 ±527	±480 ±2	0.5087 ±0.0014	44819 171	44813 ±171	545 ±3	44,754 ±171
LG12-404	145 ±0	136 ±3	9242 ±230	±453 ±2	0.5273 ±0.0013	47909 165	47891 ±166	519 ±2	47,829 ±166
LG12-VIII	209 ±0	260 ±5	6978 ±146	±444 ±2	0.5254 ±0.0031	48107 354	48083 ±355	508 ±2	48,024 ±355
LG12-3	402 ±1	181 ±2	19641 ±180	±467 ±2	0.5356 ±0.0023	48202 277	48193 ±277	536 ±3	48,134 ±277
LG12-451	236 ±0	133 ±3	15967 ±397	±479 ±2	0.5465 ±0.0012	48945 164	48935 ±164	550 ±3	48,873 ±164
LG 12-IX	300 ±0	117 ±2	23207 ±475	±463 ±2	0.5476 ±0.0013	49786 180	49778 ±180	532 ±3	49,719 ±180
LG12-488	217 ±0	78 ±2	25870 ±818	±477 ±2	0.5594 ±0.0013	50490 167	50483 ±167	550 ±2	50,421 ±167
LG 12-X	2062 ±8	124 ±3	153425 ±3215	±451 ±3	0.5582 ±0.0031	51509 377	51508 ±377	522 ±3	51,449 ±377
LG12-4	261 ±0	1604 ±4	1607 ±6	±414 ±2	0.6001 ±0.0022	58386 302	58266 ±307	488 ±3	58,207 ±307
LG 12-XII	186 ±1	134 ±3	14122 ±287	±421 ±14	0.6153 ±0.0050	59903 1022	59889 ±1022	499 ±17	59,830 ±1022
LG12-5	360 ±1	296 ±2	12913 ±105	±441 ±3	0.6431 ±0.0037	62220 500	62205 ±500	526 ±4	62,146 ±500

LG13 - Estalagmite

LG13-1	357 ±1	1300 ±26	2266 ±46	±549 ±2	0.5007 ±0.0013	41559 153	41493 ±160	617 ±3	41,436 ±160
LG13-4	126 ±1	186 ±4	7159 ±145	±501 ±14	0.6402 ±0.0052	58566 967	58539 ±967	591 ±17	58,482 ±967

LG14 - Estalagmite

LG14-1	34 ±0	84 ±2	66 ±7	±187 ±7	0.0100 ±0.0010	918 95	858 ±104	187 ±7	801 ±104
LG 14-a	121 ±0	190 ±4	490 ±11	±175 ±2	0.0465 ±0.0005	4393 44	4355 ±52	177 ±2	4,298 ±52
LG 14-b	38 ±0	71 ±2	520 ±15	±170 ±2	0.0587 ±0.0011	5606 113	5560 ±117	173 ±2	5,503 ±117
LG14-I	35 ±0.1	172 ±3	381 ±8	±199 ±1.9	0.1135 ±0.0010	10818 ±97	10699 ±128	205 ±2	10,642 ±128
LG 14-c	32 ±0	58 ±1	774 ±20	±179 ±2	0.0842 ±0.0011	8066 111	8022 ±115	183 ±2	7,965 ±115
LG 14-d	30 ±0	103 ±2	432 ±11	±185 ±2	0.0909 ±0.0012	8688 124	8603 ±138	190 ±2	8,546 ±138
LG 14-2	30 ±0	57 ±1	760 ±19	±235 ±2	0.0897 ±0.0012	8204 110	8158 ±115	241 ±2	8,101 ±115
LG 14-e	32 ±0	113 ±2	500 ±11	±185 ±2	0.1079 ±0.0011	10389 112	10302 ±128	190 ±2	10,245 ±128
LG 14 160	38 ±0	135 ±3	507 ±12	±185 ±2	0.1078 ±0.0011	10377 112	10291 ±127	191 ±2	10,234 ±127
LG14-II	30 ±0	353 ±7	179 ±4	±191 ±2	0.1295 ±0.0010	12516 108	12225 ±232	197 ±2	12,168 ±232
LG 14-f	25 ±0	92 ±2	584 ±14	±206 ±2	0.1296 ±0.0016	12353 167	12265 ±178	214 ±2	12,208 ±178
LG14-3	27 ±0	305 ±6	217 ±5	±202 ±2	0.1475 ±0.0014	14221 145	13952 ±239	210 ±2	13,895 ±239

LG15 - Estalagmite

LG15-1	240 ±0	202 ±4	254 ±6	±802 ±2	0.0130 ±0.0002	788 10	775 ±14	804 ±2	718 ±14
LG15-2	399 ±1	280 ±6	716 ±15	±769 ±2	0.0304 ±0.0001	1890 9	1879 ±12	773 ±2	1,822 ±12
LG15-3	1452 ±4	210 ±4	3486 ±72	±261 ±2	0.0306 ±0.0001	2676 12	2673 ±12	263 ±2	2,616 ±12
LG15-4	1280 ±3	98 ±2	11755 ±250	±377 ±2	0.0548 ±0.0002	4418 18	4416 ±18	382 ±2	4,359 ±18
LG15-5	2300 ±8	130 ±3	46058 ±979	±841 ±4	0.1573 ±0.0008	9677 58	9676 ±58	865 ±4	9,619 ±58
LG15-A	1972 ±3	245 ±5	22835 ±465	±846 ±2	0.1723 ±0.0004	10611 31	10609 ±31	871 ±2	10,552 ±31
LG15-6	95 ±0	168 ±3	1557 ±29	±644 ±8	0.1663 ±0.0015	11540 126	11509 ±127	665 ±8	11,452 ±127
LG15-B	13 ±0	39 ±1	1297 ±30	±824 ±2	0.2326 ±0.0016	14728 111	14682 ±115	859 ±3	14,625 ±115

LG16 - Estalagmite

LG16-1	305 ±1	360 ±7	206 ±5	±752 ±5	0.0148 ±0.0001	923 9	903 ±16	754 ±5	846 ±16
LG 16-1'	1874 ±6	494 ±10	7232 ±149	±625 ±3	0.1155 ±0.0005	8005 41	8000 ±41	640 ±3	7,943 ±41
LG16-4	2692 ±11	252 ±5	28888 ±609	±814 ±4	0.1640 ±0.0010	10266 69	10264 ±69	838 ±4	10,207 ±69
LG16-5	137 ±0	61 ±1	6017 ±133	±649 ±2	0.1621 ±0.0005	11210 39	11202 ±40	670 ±2	11,145 ±40

LG17 - Estalagmite

LG 17-1	79 ±0	173 ±4	1426 ±29	±748 ±2	0.1892 ±0.0007	12392 48	12356 ±54	775 ±2	12,299 ±54
LG 17-B	686 ±1	3734 ±75	628 ±13	±597 ±2	0.2071 ±0.0006	15020 52	14922 ±87	623 ±3	14,865 ±87
LG 17-2	97 ±0	240 ±5	1437 ±29	±684 ±3	0.2155 ±0.0006	14796 51	14754 ±59	713 ±3	14,697 ±59
LG17-A	31 ±0	187 ±4	942 ±19	±1499 ±3	0.3385 ±0.0010	15649 55	15582 ±72	1567 ±3	15,525 ±72
LG17-3	125 ±1	231 ±3	2326 ±33	±496 ±9	0.2614 ±0.0020	20699 218	20664 ±218	526 ±9	20,607 ±218
LG18 - Estalagmite									
LG18-I	575 ±1	142 ±3	536 ±11	±664 ±2	0.0080 ±0.0000	526 3	521 ±4	665 ±2	464 ±4
LG18-III	605 ±1	75 ±2	8600 ±181	±619 ±2	0.0643 ±0.0002	4410 13	4408 ±13	627 ±2	4,351 ±13
LG18-III (Replica)	604 ±1	97 ±2	7697 ±161	±618 ±3	0.0751 ±0.0003	5169 23	5166 ±23	627 ±3	5,109 ±23
LG19 - Estalagmite									
LG19-1	572 ±1	1983 ±40	2876 ±58	±463 ±2	0.6042 ±0.0021	56280 282	56214 ±285	543 ±3	56,157 ±285
LG19-6	326 ±1	321 ±6	10352 ±210	±424 ±2	0.6165 ±0.0017	59930 252	59911 ±253	502 ±3	59,854 ±253
LG23 - Estalagmite									
LG 23-I	182 ±0	675 ±14	2265 ±46	±626 ±2	0.5085 ±0.0010	39885 113	39822 ±122	700 ±3	39,765 ±122
LG 23-VII	114 ±0	147 ±3	7281 ±148	±325 ±2	0.5692 ±0.0010	59653 186	59626 ±187	384 ±2	59,569 ±187
LG23-VII (Replica)	49 ±0	65 ±1	7047 ±151	±323 ±3	0.5680 ±0.0016	59588 280	59560 ±281	382 ±3	59,503 ±281
LG24 - Estalagmite									
LG 24-1	881 ±3	271 ±6	50622 ±1039	±771 ±3	0.9458 ±0.0041	77973 507	77968 ±507	961 ±4	77,911 ±507
LG24-2	571 ±1	281 ±6	33564 ±676	±871 ±2	1.0017 ±0.0019	77925 253	77918 ±253	1085 ±3	77,861 ±253
LG24-3	309 ±0	277 ±6	18612 ±375	±860 ±2	1.0136 ±0.0015	79880 223	79867 ±223	1078 ±3	79,810 ±223
LG24-4	285 ±0	114 ±2	42947 ±873	±903 ±3	1.0440 ±0.0017	80487 244	80481 ±244	1134 ±3	80,424 ±244
LG24-5	493 ±1	151 ±3	47168 ±958	±588 ±2	0.8764 ±0.0016	82441 279	82435 ±279	742 ±3	82,378 ±279
LG24-6	580 ±1	188 ±4	45943 ±938	±625 ±3	0.9050 ±0.0030	83327 456	83321 ±456	790 ±4	83,264 ±456
LG24-7	916 ±2	141 ±3	89268 ±1812	±496 ±2	0.8324 ±0.0021	83843 367	83840 ±367	629 ±3	83,783 ±367
LG24-8	591 ±1	181 ±4	50576 ±1027	±668 ±2	0.9399 ±0.0023	84504 333	84499 ±333	848 ±3	84,442 ±333
LG25 - Estalagmite									

LG25-2-A	90 ±0	120 ±2	2933 ±60	±1310 ±3	0.2380 ±0.0007	11740 39	11723 ±41	1354 ±4	11,664 ±41
LG25-2-C	74 ±0	124 ±3	2989 ±61	±1835 ±3	0.3025 ±0.0008	12163 36	12146 ±38	1899 ±3	12,087 ±38
LG 25-1	118 ±0	124 ±3	9301 ±193	±1200 ±2	0.5924 ±0.0010	33232 80	33219 ±80	1318 ±3	33,160 ±80
LG25-A	113 ±0	247 ±5	5079 ±103	±1411 ±3	0.6708 ±0.0014	34424 98	34399 ±99	1555 ±4	34,340 ±99
LG25-Replica	107 ±0	242 ±5	4876 ±99	±1411 ±3	0.6703 ±0.0012	34391 85	34365 ±87	1555 ±3	34,306 ±87
LG25-3	509 ±1	1065 ±21	6909 ±140	±1316 ±3	0.8762 ±0.0027	49416 206	49392 ±206	1513 ±4	49,333 ±206
LG25-6	787 ±2	300 ±6	55385 ±1126	±2259 ±4	1.2811 ±0.0042	51246 219	51243 ±219	2610 ±5	51,184 ±219
LG25-9	544 ±1	311 ±6	40905 ±829	±1793 ±4	1.4169 ±0.0041	70915 298	70910 ±298	2190 ±5	70,851 ±298
LG25-10	425 ±1	247 ±5	39019 ±794	±1619 ±4	1.3757 ±0.0037	74446 307	74441 ±307	1998 ±5	74,382 ±307
LG25-10-replica	432 ±1	249 ±5	39329 ±803	±1617 ±3	1.3755 ±0.0029	74500 245	74494 ±245	1996 ±4	74,435 ±245
LG25-11	814 ±2	238 ±5	67989 ±1385	±1241 ±3	1.2034 ±0.0040	77352 386	77349 ±386	1543 ±4	77,290 ±386
LG25-12	580 ±1	175 ±4	67057 ±1372	±1291 ±3	1.2312 ±0.0042	77338 393	77334 ±393	1605 ±5	77,275 ±393
LG25-13	217 ±10	170 ±5	34149 ±1082	±14057 ±3705	1.6211 ±0.0798	12215 3416	12213 ±3416	14550 ±3838	12,154 ±3416
LG-25-3-13-1	279 ±0	137 ±3	40064 ±825	±1194 ±3	1.1925 ±0.0021	78726 242	78720 ±242	1491 ±4	78,661 ±242
LG-25-3-13-2	410 ±1	139 ±3	63907 ±1390	±1370 ±3	1.3149 ±0.0026	80573 263	80569 ±263	1720 ±4	80,510 ±263
REPLICA LG 25-3-13-2	403 ±1	134 ±3	65210 ±1405	±1372 ±3	1.3162 ±0.0033	80573 317	80570 ±317	1723 ±4	80,511 ±317
LG25-14	565 ±1	358 ±7	32523 ±659	±1234 ±3	1.2504 ±0.0037	81871 381	81864 ±381	1554 ±5	81,805 ±381
LG 25-15	504 ±1	283 ±6	40217 ±814	±1400 ±3	1.3708 ±0.0036	83821 341	83815 ±341	1773 ±4	83,756 ±341
LG27 - Estalagmite									
LG27-0	272 ±0	1242 ±25	61 ±2	±997 ±3	0.0170 ±0.0002	929 13	863 ±49	1000 ±3	806 ±49
LG27-T	161 ±0	227 ±5	189 ±6	±860 ±3	0.0162 ±0.0004	954 21	932 ±26	862 ±3	875 ±26
LG27-1	368 ±2	70 ±3	903 ±56	±977 ±11	0.0104 ±0.0004	574 23	571 ±23	979 ±11	514 ±23
LG 27-9	339 ±1	18460 ±370	7 ±0	±1206 ±3	0.0234 ±0.0003	1161 13	442 ±509	1208 ±3	385 ±509
LG 27-A	233 ±3	916 ±18	196 ±4	±1218 ±22	0.0467 ±0.0006	2318 38	2267 ±52	1226 ±22	2,210 ±52
LG27-15	308 ±1	339 ±7	458 ±10	±1142 ±3	0.0306 ±0.0002	1566 9	1551 ±14	1147 ±3	1,494 ±14
LG 27-C	360 ±1	532 ±11	462 ±10	±997 ±3	0.0415 ±0.0002	2285 12	2264 ±19	1003 ±3	2,207 ±19
LG27-21	426 ±1	224 ±5	775 ±16	±889 ±2	0.0247 ±0.0001	1437 8	1429 ±10	892 ±2	1,372 ±10
LG 27 D	353 ±1	290 ±6	498 ±11	±778 ±2	0.0248 ±0.0002	1533 11	1520 ±15	781 ±2	1,463 ±15
LG27-2	427 ±1	2447 ±49	96 ±2	±972 ±3	0.0333 ±0.0001	1855 7	1771 ±60	976 ±3	1,714 ±60

LG27-31	424 ±1	361 ±7	768 ±16	±1167 ±3	0.0396 ±0.0001	2009 8	1998 ±11	1174 ±3	1,941 ±11
LG 27 E	252 ±0	319 ±7	547 ±12	±1104 ±2	0.0421 ±0.0004	2202 20	2185 ±23	1111 ±2	2,128 ±23
LG 27 E REP	253 ±0	158 ±3	902 ±21	±1107 ±2	0.0340 ±0.0003	1774 17	1765 ±18	1112 ±2	1,708 ±18
LG 27 F	372 ±1	192 ±4	1124 ±24	±1130 ±2	0.0353 ±0.0002	1818 9	1811 ±10	1136 ±2	1,754 ±10
LG27-3	341 ±1	99 ±2	2223 ±47	±1169 ±3	0.0393 ±0.0002	1992 9	1988 ±9	1176 ±3	1,931 ±9
LG27-4	449 ±3	156 ±3	1948 ±45	±1133 ±13	0.0410 ±0.0005	2110 27	2105 ±27	1140 ±13	2,048 ±27
LG28 - Estalagmite									
LG28-1	289 ±0	3015 ±60	638 ±13	±297 ±2	0.4034 ±0.0007	40032 114	39804 ±197	332 ±2	39,747 ±197
LG28-8	472 ±1	1075 ±22	4095 ±82	±603 ±2	0.5662 ±0.0012	46130 146	46091 ±148	687 ±3	46,034 ±148
LG28-2-1	244 ±0	2065 ±41	864 ±17	±416 ±2	0.4439 ±0.0008	40207 107	40039 ±160	466 ±2	39,982 ±160
LG28-2-10	249 ±0	547 ±11	4623 ±93	±434 ±2	0.6146 ±0.0013	59132 198	59090 ±200	512 ±3	59,033 ±200

LAPA SEM FIM

LSF3- Estalagmite									
LSF3-A	62 ±0	256 ±2	1626 ±15	1712 ±8	0.4056 ±0.003	17,398 ±139	17,355 ±141	1,798 ±8	17,296 ±141
LSF3-B	85 ±0	158 ±1	3758 ±41	1727 ±9	0.4226 ±0.003	18,075 ±141	18,056 ±141	1,817 ±9	17,997 ±141
LSF3-128	76 ±0	759 ±15	704 ±14	1714 ±4	0.4284 ±0.001	18,409 ±56	18,305 ±92	1,804 ±4	18,246 ±92
LSF3-188	70 ±0	139 ±3	3748 ±77	1730 ±4	0.4522 ±0.001	19,385 ±62	19,365 ±64	1,827 ±4	19,306 ±64
LSF3-C	70 ±0	119 ±1	4578 ±60	1714 ±7	0.4726 ±0.003	20,488 ±164	20,470 ±164	1,816 ±8	20,411 ±164
LSF3-253-REP	81 ±0	88 ±2	7408 ±174	1684 ±3	0.4893 ±0.001	21,502 ±76	21,491 ±76	1,789 ±3	21,432 ±76
LSF3-306	89 ±0	169 ±3	4373 ±89	1691 ±4	0.5058 ±0.001	22,227 ±65	22,207 ±66	1,800 ±4	22,148 ±66
LSF3-316	72 ±0	118 ±2	5173 ±107	1701 ±4	0.5116 ±0.001	22,414 ±70	22,397 ±71	1,811 ±4	22,338 ±71
LSF3-D	51 ±0	2003 ±6	221 ±1	1685 ±9	0.5260 ±0.004	23,282 ±194	22,873 ±281	1,797 ±10	22,814 ±281
LSF 3B 340	86 ±0	282 ±6	2627 ±53	1617 ±3	0.5243 ±0.001	23,831 ±65	23,796 ±70	1,730 ±3	23,737 ±70
LSF 3B-I	81 ±0	371 ±7	1911 ±38	24301 ±60	0.5335 ±0.001	24,301 ±60	24,252 ±69	1,730 ±3	24,193 ±69
LSF3B-II	77 ±0	927 ±19	735 ±15	24552 ±68	0.5404 ±0.001	24,552 ±68	24,424 ±113	1,741 ±4	24,365 ±113
LSF 3-1'	105 ±0	530 ±11	1763 ±36	1593 ±3	0.5383 ±0.002	24,782 ±84	24,728 ±93	1,708 ±3	24,669 ±93
LSF3-415	91 ±0	431 ±9	1991 ±41	1630 ±6	0.5724 ±0.002	26,104 ±129	26,054 ±134	1,754 ±7	25,995 ±134
LSF 3-3'	96 ±0	1033 ±21	872 ±18	1602 ±4	0.5718 ±0.002	26,381 ±95	26,265 ±125	1,726 ±4	26,206 ±125

LSF3-E	87 ±0	298 ±2	2780 ±22	1580 ±8	0.5789 ±0.003	27,040 ±201	27,003 ±202	1,705 ±9	26,944 ±202
LSF4- Estalagmite									
LSF 4A 13	204 ±0	2571 ±52	361 ±7	1721 ±3	0.2758 ±0.001	11,528 ±35	11,396 ±100	1,778 ±3	11,337 ±100
LSF 4A 13 REP	201 ±0	1063 ±21	862 ±17	1724 ±3	0.2758 ±0.001	11,516 ±31	11,461 ±50	1,780 ±3	11,402 ±50
LSF4-2	161 ±0	600 ±3	1232 ±13	1676 ±5	0.2781 ±0.003	11,823 ±121	11,783 ±122	1,733 ±5	11,724 ±122
LSF 4B 170	119 ±0	106 ±2	5189 ±108	1706 ±3	0.2796 ±0.001	11,767 ±32	11,758 ±32	1,763 ±3	11,699 ±32
LSF 4B 262	140 ±0	197 ±4	3282 ±67	1674 ±2	0.2808 ±0.001	11,965 ±31	11,950 ±33	1,731 ±2	11,891 ±33
LSF5- Estalagmite									
LSF5-3	97 ±0	891 ±3	550 ±4	1709 ±6	0.3065 ±0.002	12,924 ±102	12,828 ±113	1,772 ±6	12,769 ±113
LSF5-5	143 ±0	1010 ±3	733 ±5	1677 ±5	0.3144 ±0.002	13,446 ±88	13,370 ±96	1,741 ±5	13,311 ±96
LSF7- Estalagmite									
LSF7-T	153 ±0	845 ±3	897 ±7	1544 ±5	0.3013 ±0.002	13,568 ±113	13,506 ±117	1,604 ±5	13,447 ±117
LSF7-B	93 ±0	345 ±2	1393 ±12	1477 ±6	0.3138 ±0.002	14,567 ±115	14,525 ±116	1,539 ±6	14,466 ±116
LSF9- Estalagmite									
LSF9-T	413 ±1	1394 ±4	4867 ±20	1658 ±4	0.9966 ±0.004	48,628 ±245	48,594 ±245	1,902 ±5	48,535 ±245
LSF9-B	214 ±0	470 ±2	7614 ±42	1663 ±4	1.0112 ±0.004	49,475 ±248	49,453 ±248	1,912 ±5	49,394 ±248
LSF9-1	275 ±0	845 ±17	5654 ±114		1.0511 ±0.002	51,167 ±153	51,137 ±154	1,951 ±4	51,078 ±154
LSF9-2	422 ±1	1233 ±25	6569 ±132		1.1631 ±0.002	59,787 ±177	59,758 ±178	1,923 ±4	59,699 ±178
LSF9-3	412 ±1	881 ±18	9749 ±197		1.2645 ±0.003	75,070 ±284	75,047 ±284	1,731 ±4	74,988 ±284
LSF9-C	287 ±1	5344 ±21	1147 ±7	1401 ±5	1.2944 ±0.007	77,542 ±588	77,345 ±595	1,743 ±7	77,286 ±595
LSF9-357	294 ±0	123 ±3	50422 ±1034	1382 ±3	1.2772 ±0.003	76,898 ±270	76,893 ±271	1,717 ±5	76,834 ±271
LSF9-M	767 ±2	660 ±2	24935 ±112	1396 ±2	1.3020 ±0.005	78,212 ±387	78,203 ±387	1,741 ±3	78,144 ±387
LSF9-4	539 ±1	77 ±2	150180 ±3172		1.3054 ±0.005	79,538 ±471	79,536 ±471	1,721 ±6	79,477 ±471
LSF9-E	424 ±1	430 ±2	21193 ±113	1350 ±4	1.3014 ±0.005	80,529 ±472	80,518 ±472	1,694 ±5	80,459 ±472
LSF9-F	348 ±1	274 ±2	27407 ±186	1309 ±3	1.3049 ±0.005	82,882 ±450	82,874 ±450	1,654 ±4	82,815 ±450
LSF9-G	790 ±2	1064 ±3	15747 ±65	1252 ±3	1.2873 ±0.005	84,139 ±469	84,124 ±469	1,588 ±4	84,065 ±469

LSF10- Estalagmite

LSF10-T	365 ±1	1149 ±5	5611 ±37	1652 ±4	1.0722 ±0.006	53,293 ±370	53,261 ±370	1,920 ±5	53,202 ±370
LSF10-a	437 ±1	607 ±12	13848 ±280	1668 ±3	1.1670 ±0.0030	58,786 ±207	58,772 ±207	1,968 ±4	58,709 ±207
LSF10-II	296 ±0	312 ±6	18331 ±369	1674 ±3	1.1734 ±0.003	58,996 ±183	58,985 ±183	1,978 ±4	58,926 ±183
LSF10-III	271 ±0	324 ±7	16995 ±342	1660 ±3	1.2318 ±0.003	63,154 ±193	63,142 ±193	1,984 ±4	63,083 ±193
LAF10-IV	398 ±1	725 ±15	10549 ±212	1637 ±3	1.1638 ±0.002	59,470 ±182	59,451 ±182	1,936 ±4	59,392 ±182
LSF10-V	303 ±1	139 ±3	41783 ±848	1629 ±4	1.1598 ±0.003	59,451 ±216	59,446 ±216	1,926 ±4	59,387 ±216
LSF10-b	409 ±1	536 ±11	14556 ±295	1578 ±4	1.1549 ±0.0039	60,632 ±283	60,619 ±283	1,873 ±5	60,556 ±283
LSF10-B	1007 ±3	459 ±2	42782 ±215	1512 ±3	1.1832 ±0.005	64,635 ±334	64,630 ±334	1,815 ±4	64,571 ±334

LSF11- Estalagmite

LSF11-A	5311 ±28	1459 ±4	1255 ±6	1826 ±5	0.0209 ±0.000	809 ±6	806 ±6	1,830 ±6	747 ±6
LSF11-C	3780 ±17	991 ±3	5979 ±28	2013 ±5	0.0949 ±0.001	3,482 ±21	3,480 ±21	2,033 ±5	3,421 ±21
LSF11-T	254 ±0	91 ±1	983 ±21	1657 ±3	0.0212 ±0.000	874 ±12	870 ±12	1,661 ±3	811 ±12
LSF11-98	108 ±0	53 ±1	36442 ±843	1648 ±4	1.0843 ±0.002	54,167 ±180	54,162 ±180	1,920 ±5	54,103 ±180
LSF11-D	219 ±0	89 ±1	44400 ±733	1666 ±3	1.0993 ±0.004	54,691 ±255	54,687 ±255	1,945 ±4	54,628 ±255
LSF11-E	242 ±0	115 ±2	38608 ±789	1661 ±3	1.1144 ±0.002	55,690 ±175	55,685 ±175	1,943 ±4	55,626 ±175
LSF11-F	215 ±0	315 ±2	12774 ±87	1674 ±4	1.1306 ±0.004	56,399 ±286	56,385 ±286	1,963 ±5	56,326 ±286
LSF11-236	261 ±0	150 ±3	33281 ±676	1548 ±4	1.1626 ±0.002	62,080 ±211	62,074 ±211	1,845 ±5	62,015 ±211
LSF11-G	416 ±1	245 ±2	32423 ±232	1529 ±3	1.1556 ±0.004	62,298 ±300	62,292 ±300	1,823 ±4	62,233 ±300
LSF11-M	996 ±3	345 ±2	54624 ±312	1493 ±3	1.1501 ±0.004	62,972 ±322	62,968 ±322	1,784 ±4	62,909 ±322
LSF11-H	351 ±1	873 ±3	7674 ±34	1522 ±3	1.1547 ±0.004	62,476 ±295	62,450 ±295	1,815 ±4	62,391 ±295
LSF11-IV	377 ±1	1035 ±21	6991 ±141	1510 ±4	1.1623 ±0.003	63,319 ±218	63,290 ±219	1,805 ±5	63,231 ±219
LSF11-I	396 ±1	384 ±2	19980 ±114	1492 ±3	1.1744 ±0.004	64,836 ±320	64,826 ±320	1,792 ±4	64,767 ±320
LSF 11-J	777 ±3	774 ±16	20376 ±419	1441 ±4	1.2298 ±0.006	70,710 ±470	70,700 ±470	1,759 ±5	70,641 ±470
LSF11-B	884 ±2	399 ±2	45208 ±321	1414 ±3	1.2366 ±0.006	72,231 ±494	72,227 ±494	1,734 ±4	72,168 ±494

LSF12- Estalagmite

LSF 12-1	251 ±1	1875 ±6	2560 ±13	1515 ±6	1.1622 ±0.006	63,067 ±448	62,990 ±449	1,811 ±8	62,931 ±449
LSF 12-2	401 ±2	350 ±3	23346 ±211	1404 ±7	1.2376 ±0.007	72,725 ±638	72,716 ±638	1,724 ±9	72,657 ±638

LSF13- Estalagmite

LSF 13 - a	134 ±0	456 ±9	3441 ±70	1863 ±4	0.7123 ±0.002	30,243 ±101	30,210 ±103	2,029 ±5	30,151 ±103
LSF 13-1	186 ±0	5915 ±119	378 ±8	1806 ±3	0.7298 ±0.002	31,793 ±112	31,482 ±247	1,974 ±4	31,423 ±247
LSF13-T	156 ±0	606 ±2	3402 ±20	1832 ±6	0.8038 ±0.004	35,060 ±220	35,022 ±220	2,023 ±7	34,963 ±220
LSF 13 - b	281 ±0	246 ±5	15499 ±313	1836 ±3	0.8244 ±0.002	36,065 ±93	36,057 ±93	2,033 ±4	35,998 ±93
LSF 13 - c	143 ±1	283 ±6	6910 ±140	1790 ±25	0.8313 ±0.006	37,114 ±487	37,095 ±487	1,988 ±28	37,036 ±487
LSF 13 - d	176 ±0	1543 ±31	1589 ±32	1805 ±4	0.8470 ±0.002	37,681 ±118	37,596 ±132	2,007 ±4	37,537 ±132
LSF13-180	185 ±0	3656 ±73	701 ±14	1748 ±4	0.8414 ±0.002	38,320 ±121	38,125 ±184	1,946 ±4	38,066 ±184
LSF 13-d'(1)	134 ±0	129 ±3	15017 ±316	1779 ±4	0.8734 ±0.003	39,486 ±159	39,476 ±159	1,988 ±5	39,417 ±159
LSF 13-d''(2)	190 ±0	352 ±7	7791 ±159	1732 ±3	0.8758 ±0.002	40,418 ±140	40,399 ±141	1,941 ±4	40,340 ±141
LSF13-B	229 ±1	736 ±2	4487 ±22	1734 ±6	0.8760 ±0.004	40,352 ±246	40,320 ±247	1,943 ±7	40,261 ±247

LSF14- Estalagmite

LSF14-1	215 ±0	240 ±5	4490 ±91	1645 ±3	0.3036 ±0.001	13,134 ±28	13,122 ±30	1,707 ±3	13,063 ±30
LSF-14 b	99 ±0	237 ±5	2170 ±44	1647 ±4	0.3155 ±0.001	13,666 ±51	13,640 ±54	1,712 ±4	13,581 ±54
LSF14-3	83 ±0	387 ±8	1172 ±24	1681 ±3	0.3308 ±0.001	14,170 ±38	14,120 ±51	1,750 ±3	14,061 ±51

LSF15- Estalagmite

LSF15-1	91 ±0	406 ±8	1069 ±22	1692 ±3	0.2878 ±0.001	12,190 ±33	12,143 ±47	1,751 ±3	12,084 ±47
LSF15-4	72 ±0	201 ±4	1734 ±35	1680 ±3	0.2934 ±0.001	12,498 ±47	12,468 ±51	1,740 ±3	12,409 ±51
LSF15-6	184 ±0	33 ±1	28101 ±663	1718 ±3	0.3064 ±0.001	12,886 ±35	12,884 ±35	1,782 ±4	12,825 ±35
LSF15-8	82 ±0	175 ±4	2483 ±50	1702 ±3	0.3210 ±0.001	13,619 ±39	13,596 ±42	1,768 ±3	13,537 ±42
LSF 15 9	74 ±0	2055 ±41	200 ±4	1689 ±3	0.3366 ±0.001	14,389 ±38	14,095 ±211	1,757 ±3	14,036 ±211
LSF 15 9 REP	77 ±0	1975 ±40	207 ±4	1625 ±3	0.3231 ±0.001	14,137 ±53	13,858 ±204	1,690 ±3	13,799 ±204
LSF15-10	69 ±0	273 ±5	1394 ±28	1628 ±4	0.3355 ±0.001	14,693 ±51	14,650 ±59	1,697 ±4	14,591 ±59
LSF15-11	53 ±0	396 ±8	776 ±16	1649 ±3	0.3515 ±0.001	15,300 ±62	15,220 ±84	1,722 ±3	15,161 ±84
LSF15-12	57 ±0	508 ±10	663 ±14	1641 ±10	0.3552 ±0.002	15,521 ±106	15,426 ±125	1,715 ±10	15,367 ±125
LSF15-13	84 ±0	4009 ±9	147 ±0	2048 ±4	0.4261 ±0.001	16,157 ±46	15,713 ±318	2,141 ±4	15,654 ±318
LSF15-14	124 ±0	275 ±6	3269 ±66	1998 ±3	0.4391 ±0.001	16,980 ±52	16,960 ±54	2,096 ±4	16,901 ±54

LSF16- Estalagmite

LSF16-1	62 ±0	136 ±3	2506 ±51	1668 ±3	0.3355 ±0.001	14,457 ±45	14,433 ±48	1,738 ±3	14,373 ±48
LSF 16 2	73 ±0	45 ±1	9167 ±198	1680 ±2	0.3391 ±0.001	14,550 ±33	14,543 ±33	1,751 ±3	14,483 ±33
LSF16-3	54 ±0	15 ±0	20349 ±693	1573 ±3	0.3299 ±0.001	14,765 ±50	14,762 ±50	1,640 ±3	14,702 ±50
LSF16-4	52 ±0	48 ±1	6009 ±129	1570 ±2	0.3332 ±0.001	14,939 ±41	14,929 ±41	1,638 ±3	14,869 ±41
LSF16-5	74 ±0	354 ±7	1184 ±24	1614 ±3	0.3454 ±0.001	15,243 ±58	15,191 ±68	1,684 ±3	15,131 ±68
LSF16-6	68 ±0	4542 ±91	88 ±2	1593 ±3	0.3559 ±0.001	15,869 ±50	15,141 ±518	1,662 ±4	15,081 ±518
LSF16-7	66 ±0	60 ±1	6580 ±154	1646 ±3	0.3612 ±0.001	15,768 ±64	15,758 ±64	1,721 ±3	15,698 ±64
LSF16-8	62 ±0	77 ±2	5090 ±111	1704 ±4	0.3802 ±0.002	16,272 ±79	16,259 ±79	1,784 ±4	16,199 ±79
LSF16-9	76 ±0	984 ±20	497 ±10	1685 ±3	0.3889 ±0.001	16,795 ±50	16,659 ±108	1,766 ±3	16,599 ±108
LSF16-10	34 ±0	65 ±1	3453 ±73	1722 ±3	0.3969 ±0.001	16,909 ±54	16,890 ±56	1,807 ±4	16,830 ±56
LSF16-11	85 ±0	393 ±8	1442 ±29	1715 ±3	0.4021 ±0.001	17,194 ±54	17,146 ±63	1,800 ±3	17,086 ±63
LSF 16 12	125 ±0	220 ±4	3789 ±77	1719 ±2	0.4053 ±0.001	17,318 ±40	17,300 ±42	1,805 ±3	17,240 ±42
LSF16-13	76 ±0	725 ±15	731 ±15	1701 ±2	0.4246 ±0.001	18,328 ±50	18,228 ±86	1,791 ±2	18,168 ±86
LSF17- Estalagmite									
LSF 17-1	138 ±0	221 ±4	1808 ±37	2966 ±4	0.1764 ±0.000	4,934 ±15	4,922 ±17	3,007 ±4	4,863 ±17
LSF 17-A	138 ±0	351 ±7	1241 ±25	2973 ±4	0.1917 ±0.001	5,361 ±17	5,343 ±21	3,018 ±4	5,284 ±21
LSF17-2	183 ±0	135 ±3	4718 ±96	3027 ±4	0.2104 ±0.000	5,815 ±13	5,810 ±14	3,078 ±4	5,751 ±14
LSF17-B	191 ±0	338 ±7	2114 ±43	3133 ±5	0.2267 ±0.001	6,111 ±18	6,099 ±20	3,188 ±5	6,040 ±20
LSF17-C	162 ±0	211 ±4	3033 ±62	2967 ±5	0.2399 ±0.001	6,752 ±29	6,743 ±30	3,024 ±5	6,684 ±30
LSF 17-3	153 ±0	298 ±6	2216 ±45	2884 ±5	0.2616 ±0.001	7,542 ±22	7,527 ±24	2,946 ±5	7,468 ±24
LSF19- Estalagmite									
LSF19 (1)-3	150 ±0	1149 ±23	80 ±2	2478 ±5	0.0372 ±0.0003	1,173 ±10	1,109 ±46	2,486 ±5	1,051 ±46
LSF19(1)-95	143 ±0	91 ±2	1347 ±30	2681 ±4	0.0521 ±0.0003	1,553 ±10	1,548 ±11	2,693 ±4	1,490 ±11
LASF19(1)-418	164 ±0	38 ±1	7183 ±223	2711 ±6	0.1005 ±0.0004	2,983 ±13	2,981 ±13	2,734 ±6	2,923 ±13
LSF19(1) 515	186 ±0	114 ±2	2922 ±61	2671 ±6	0.1093 ±0.0004	3,283 ±13	3,278 ±13	2,696 ±6	3,220 ±13
LSF19 (1)-595	159 ±0	20 ±1	15091 ±470	2605 ±4	0.1172 ±0.0004	3,590 ±12	3,589 ±12	2,632 ±4	3,531 ±12
LSF19(1)-668	125 ±0	226 ±5	1273 ±28	2647 ±6	0.1390 ±0.0005	4,220 ±18	4,205 ±20	2,679 ±6	4,147 ±20
LSF19 (1)-811	132 ±0	79 ±2	4716 ±100	2625 ±5	0.1699 ±0.0005	5,208 ±17	5,203 ±17	2,664 ±5	5,145 ±17
LSF19 (1)-886	160 ±0	37 ±1	13212 ±609	2586 ±5	0.1825 ±0.0041	5,665 ±130	5,663 ±130	2,627 ±6	5,605 ±130

LSF19 (1)-982	175 ±0	66 ±1	8453 ±192	2615 ±5	0.1922 ±0.0006	5,920 ±22	5,917 ±22	2,659 ±6	5,859 ±22
LSF19 (1)-1063	127 ±0	62 ±1	7469 ±161	2601 ±6	0.2202 ±0.0006	6,833 ±23	6,830 ±23	2,651 ±6	6,772 ±23
LSF19(1)-1125	164 ±0	60 ±1	11503 ±262	2691 ±6	0.2535 ±0.0008	7,694 ±29	7,691 ±29	2,750 ±6	7,633 ±29
LSF19 (1)-1131	150 ±0	181 ±4	3729 ±77	2755 ±6	0.2722 ±0.0009	8,134 ±32	8,125 ±33	2,819 ±6	8,067 ±33
LSF19 (1)-1196	135 ±0	147 ±3	4575 ±93	2758 ±5	0.3009 ±0.0007	9,012 ±26	9,004 ±26	2,829 ±5	8,946 ±26
LSF19 (1)-1335	207 ±0	44 ±1	26149 ±619	2810 ±6	0.3332 ±0.0010	9,875 ±34	9,874 ±34	2,889 ±6	9,816 ±34
LSF 19 (1)-1405	144 ±0	193 ±4	4286 ±89	2775 ±7	0.3479 ±0.0011	10,425 ±39	10,415 ±40	2,858 ±7	10,357 ±40
LSF19 (1)-1526	192 ±0	74 ±2	16085 ±334	2821 ±5	0.3763 ±0.0010	11,169 ±36	11,166 ±36	2,911 ±6	11,166 ±36
LSF21A- Estalagmite									
LSF21A-3	218 ±0	295 ±6	66 ±2	3083 ±6	0.0054 ±0.000	145 ±4	135 ±8	3,084 ±6	76 ±8
LSF-21-15	206 ±0	220 ±4	135 ±4	3131 ±6	0.0088 ±0.000	231 ±5	224 ±7	3,133 ±6	165 ±7
LSF21-55	207 ±0	122 ±3	424 ±11	3126 ±5	0.0151 ±0.000	401 ±5	396 ±6	3,130 ±5	337 ±6
LSF21A-75	67 ±0	88 ±2	259 ±8	3244 ±5	0.0207 ±0.000	532 ±12	523 ±14	3,249 ±5	464 ±14
LSF21-148	323 ±1	288 ±6	613 ±13	2705 ±6	0.0331 ±0.000	979 ±5	972 ±7	2,713 ±6	913 ±7
LSF21A-198	131 ±0	28 ±1	3403 ±93	3098 ±7	0.0447 ±0.000	1,193 ±8	1,192 ±8	3,108 ±7	1,133 ±8
LSF21 - 248	249 ±0	384 ±8	593 ±12	3063 ±6	0.0554 ±0.000	1,494 ±7	1,483 ±11	3,076 ±6	1,424 ±11
LSF 21-255	333 ±1	246 ±5	1392 ±29	2844 ±5	0.0622 ±0.000	1,777 ±7	1,771 ±8	2,859 ±5	1,712 ±8
LSF21-293	377 ±1	1166 ±24	800 ±16	2742 ±6	0.1503 ±0.001	4,449 ±17	4,425 ±24	2,776 ±6	4,366 ±24
LSF21-314	223 ±0	125 ±3	6470 ±135	2644 ±5	0.2193 ±0.001	6,720 ±21	6,715 ±21	2,695 ±5	6,656 ±21
LSF21-363	612 ±1	96 ±2	20305 ±432	1679 ±4	0.1936 ±0.001	8,119 ±27	8,117 ±27	1,718 ±4	8,058 ±27
LSF21-443	242 ±0	161 ±3	7964 ±164	3072 ±6	0.3207 ±0.001	8,858 ±29	8,853 ±29	3,149 ±6	8,794 ±29
LSF21-520	244 ±0	93 ±2	14355 ±320	2767 ±5	0.3314 ±0.002	9,934 ±74	9,931 ±74	2,845 ±5	9,872 ±74
LSF21-563	293 ±1	421 ±9	3732 ±76	2515 ±5	0.3246 ±0.001	10,451 ±34	10,440 ±35	2,590 ±5	10,381 ±35
LSF21A-572	510 ±1	135 ±3	16051 ±331	1773 ±5	0.2571 ±0.001	10,506 ±42	10,504 ±42	1,827 ±5	10,445 ±42

* $\delta^{234}\text{U} = ([^{234}\text{U}/^{238}\text{U}]_{\text{atividade}} - 1) \times 1000$.

** $\delta^{234}\text{U}_{\text{inicial}}$ foi calculado baseado na idade ^{230}Th age (T), i.e., $\delta^{234}\text{U}_{\text{inicial}} = \delta^{234}\text{U}_{\text{medido}} \times e^{\lambda_{234} \times T}$.

A idade ^{230}Th assume a razão inicial $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ de $4.4 \pm 2.2 \times 10^{-6}$. Estes são os valores para um material em equilíbrio secular, com o valor de $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ para o reservatório da crosta de 3.8. Os erros são arbitrariamente assumidos com sendo de 50 %.

***AP – Padrão “Antes do Presente” onde o “Presente” é definido como o ano de 1950 EC.

ANEXO III

(resultados isotópicos do monitoramento)

Tabela de análises isotópicas de água da chuva coletadas na estação do INMET de Januária.

Amostra	Data	$\delta^{18}\text{O}$	δD	Volume (ml)
FC1-LA	17/10/11	-1.72	-5.59	
FC2-LA	02/11/11	-7.90	-50.57	
FC3-LA	16/11/11	0.22	7.27	
FC4-LA	02/12/11	-2.64	-9.34	
FC5-LA	18/12/11	-2.10	-6.73	
FC6-LA	02/01/12	-1.50	-1.50	
IFET-10/01/2012	10/01/12	-6.69	-44.04	
LAN-27/02/2012	27/02/12	0.14	13.00	
LAN-27/02/2012	27/02/12	0.23	13.10	
LAN-16/03/2012	16/03/12	-0.71	-0.02	
LAN-30/03/2012	30/03/12	-3.71	-15.54	
FC1 LAN	21/04/12	-1.58	7.23	
FC1 Lan	23/10/12	1.42	14.66	
FC1 Lan	06/11/12	-4.90	-16.01	2400
FC1 Lan	27/11/12	-9.39	-54.32	7700
FC1 Lan	12/12/12	-9.29	-54.36	2200
FC1 Lan	29/12/12	-0.81	5.73	740
FC1 Lan	03/01/13	1.21	18.38	90
FC1 Lan	08/01/13	0.22	19.27	60
FC1 Lan	09/01/13	-0.70	10.86	1000
FC1 Lan	11/01/13	-0.87	9.36	490
FC1 Lan	12/01/13	-3.78	-6.31	260
FC1 Lan	16/01/13	-0.89	0.54	525
FC1 Lan	17/01/13	-10.79	-72.91	350
FC1 Lan	18/01/13	-14.33	-101.60	140
FC1 Lan	19/01/13	-13.35	-97.57	25
FC1 Lan	20/01/13	-8.03	-53.03	310
INMETV1	05/04/13	-4.98	-39.44	96
INMETV2	08/04/13	-4.11	-19.72	849
INMETV3	09/04/13	-4.76	-24.07	399
INMETV4	10/04/13	-6.43	-39.19	840
INMETV5	16/04/13	-4.82	-27.60	501
INMETV6	17/04/13	-6.55	-39.37	1065
INMET-7	04/10/13	1.25	20.14	175
INMET-8	08/10/13	-1.62	-1.23	810
INMET-9	18/10/13	0.52	11.07	625
INMET-10	19/10/13	-1.22	3.54	238
INMET-11	20/10/13	-1.86	-9.81	491
INMET-12	01/11/13	0.26	13.90	152
INMET-13	08/11/13	-1.73	-0.54	50
INMET-14	26/11/13	-5.20	-23.95	2310

INMET-15	27/11/13	-10.16	-68.66	1280
INMET-16	29/11/13	-13.24	-94.94	561
INMET-17	04/12/13	-4.51	-27.96	265
INMET-18	05/12/13	-0.90	-6.73	15
INMET-19	06/12/13	-4.39	-19.12	995
INMET-20	08/12/13	-3.66	-12.17	984
INMET-21	10/12/13	-4.24	-23.26	546
INMET-22	11/12/13	-5.19	-28.85	360
INMET-23	13/12/13	-2.81	-7.76	190
INMET-24	14/12/13	-5.18	-27.43	504
INMET-25	17/12/13	-6.74	-38.84	293
INMET-26	18/12/13	-9.44	-57.72	268
INMET-27	19/12/13	-6.85	-41.25	30
INMET-28	20/12/13	-18.06	-131.93	2665
INMET-29	22/12/13	-17.18	-129.42	253
INMET-30	23/12/13	-17.37	-130.31	306
INMET-31	23/12/13	-16.74	-125.49	923
INMET-32	27/12/13	-13.33	-92.35	1062
INMET-33	02/01/14	-8.45	-57.38	540
INMET-34	13/01/14	-4.69	-26.49	
INMETV7	20/01/14	-2.93	-7.96	975
INMETV8	30/01/14	-0.77	2.70	180
INMETV9	18/02/14	-1.07	4.16	310
INMETV10	19/02/14	-2.12	-0.24	480
INMETV11	10/03/14	-1.61	0.71	405
INMETV12	24/03/14	0.04	9.10	40
INMETV13	28/03/14	-4.77	-23.89	580
INMETV14	31/03/14	-6.67	-38.01	751
INMETV15	07/04/14	-3.12	-11.47	50
INMETV16	11/04/14	-2.05	-2.54	40
INMETV17	26/04/14	-1.91	-3.50	50
INMETV19	09/05/14	0.38	7.20	190
INMETV18	04/09/14	3.67	24.46	90

Tabela de análises isotópicas de água da chuva coletadas na estação na sede da Fazenda próximo à entrada da caverna Lapa Sem Fim.

Amostra	Data	$\delta^{18}\text{O}$	δD	Volume (ml)
FC1 LSF-29	28/04/12	-0.80	5.20	
FC1 LSF -28	10/06/12	-0.44	7.73	
LSF-38	14/10/12	-1.05	4.97	
LSF-39	10/11/12	-5.90	-26.42	1700
LSF-40	28/12/12	-7.63	-39.36	8150
LSF-41	15/01/13	-1.63	6.08	1040
LSF-42	27/04/13	-5.54	-32.20	5870
LSF-43	16/05/13	0.81	-1.19	15
LSF-44	29/05/13	0.31	1.74	40
LSF-45	30/06/13	-1.38	-2.08	370
LSF-49	03/11/13	-1.63	-0.92	4234
LSF-48	19/12/13	-7.78	-50.70	20000
LSF-50	14/01/14	-17.94	-131.67	6210
LSF-51	05/03/14	-2.16	-3.79	4460
LSF-53	12/04/14	-2.66	-14.57	6220
LSF-52	29/04/14	-0.46	3.66	40
LSF-54	09/10/14	2.67	19.28	210

Tabela de análises isotópicas de água de gotejamento coletadas na Lapa dos Anjos.

Ponto	Amostra	Amostragem	$\delta^{18}\text{O}$ Gota (‰, VSMOW)	Erro	$\delta^2\text{H}$ Gota (‰, VSMOW)	Erro
P1	AJ-61	10/21/12	-5.15	0.24	-25.40	2.38
P1	AJ-62	01/07/13	-5.16	0.24	-25.04	2.38
P1	AJ-63	01/18/13	-4.72	0.12	-27.39	1.17
P1	AJ101	04/07/13	-5.04	0.14	-29.26	1.26
P1	AJ102	04/27/13	-5.15	0.15	-29.35	0.95
P1	AJ103	05/05/13	-5.13	0.17	-29.60	1.12
P1	AJ104	05/25/13	-5.02	0.14	-28.31	0.93
P1	AJ106	06/16/13	-4.80	0.15	-27.61	0.88
P1	AJ107	06/30/13	-4.96	0.14	-27.90	1.07
P1	AJ108	07/13/13	-4.86	0.14	-27.97	0.92
P1	AJ109	07/31/13	-4.81	0.15	-27.21	0.88
P1	AJ-134	01/08/14	-5.25	0.22	-28.66	0.90
P1	AJ-135	01/15/14	-5.01	0.22	-26.93	1.09
P1	AJ-154	02/09/14	-4.95	0.29	-22.45	1.94
P1	AJ-153	03/07/14	-5.06	0.09	-27.62	1.06
P1	AJ-155	03/30/14	-4.98	0.29	-22.63	1.94

P1	AJ-156	04/13/14	-5.00	0.29	-23.02	1.94
P1	AJ-157	04/28/14	-5.08	0.09	-27.79	1.01
P1	AJ173	05/18/14	-4.82	0.12	-26.19	1.74
P1	AJ174	06/12/14	-4.80	0.15	-28.08	1.16
P1	AJ175	07/07/14	-5.01	0.16	-27.89	1.16
P1	AJ176	07/22/14	-5.04	0.10	-27.20	1.22
P1	AJ177	08/03/14	-5.02	0.11	-27.58	1.17
P1	AJ178	08/24/14	-5.11	0.11	-28.19	1.12
P1	AJ179	09/29/14	-4.99	0.12	-28.26	1.16
P1	AJ180	10/10/14	-4.58	0.10	-24.04	1.13
P2	AJ-02	09/18/11	-5.68	0.22	-35.95	1.48
P2	AJ-05	10/01/11	-5.55	0.25	-33.14	0.54
P2	AJ-08	10/16/11	-5.52	0.22	-33.21	0.61
P2	AJ-11	10/28/11	-5.77	0.23	-40.73	3.28
P2	AJ-14	11/15/11	-5.67	0.23	-33.95	0.85
P2	AJ-17	12/04/11	-5.59	0.22	-33.47	0.59
P2	AJ-20	12/18/11	-5.75	0.22	-34.03	0.60
P2	AJ-23	01/04/12	-5.22	0.22	-29.98	0.54
P2	AJ-26	01/11/12	-5.11	0.22	-29.11	1.14
P2	AJ-32	02/26/12	-5.66	0.21	-33.94	0.60
P2	AJ-35	03/30/12	-5.62	0.24	-33.77	0.58
P2	AJ-37	04/21/12	-6.06	0.41	-35.07	1.77
P2	AJ-40	05/12/12	-5.82	0.51	-34.45	2.05
P2	AJ-43	06/03/12	-5.89	0.37	-33.70	1.96
P2	AJ-46	07/07/12	-6.04	0.39	-35.00	1.78
P2	AJ-49	07/17/12	-6.24	0.36	-36.11	1.78
P2	AJ-52	08/10/12	-6.27	0.37	-36.26	1.79
P2	AJ-55	08/26/12	-6.37	0.42	-36.64	1.77
P2	AJ-64	09/09/12	-5.72	0.24	-46.41	3.86
P2	AJ-65	09/23/12	-5.69	0.16	-30.49	2.02
P2	AJ-66	10/07/12	-5.60	0.16	-30.00	2.02
P2	AJ-67	10/21/12	-5.58	0.16	-29.80	2.02
P2	AJ-68	11/07/12	-5.53	0.16	-29.52	2.02
P2	AJ-69	11/25/12	-5.41	0.16	-29.19	2.02
P2	AJ-70	12/21/12	-5.32	0.16	-27.48	2.02
P2	AJ-71	01/07/13	-5.29	0.16	-27.77	2.02
P2	AJ-72	01/18/13	-5.44	0.16	-28.16	2.02
P2	AJ110	3/13/2013	-5.75	0.15	-35.09	0.95
P2	AJ111	4/7/2013	-5.84	0.16	-35.41	0.95
P2	AJ112	4/27/2013	-5.82	0.15	-35.22	0.95
P2	AJ113	5/5/2013	-5.79	0.16	-35.54	0.95
P2	AJ114	5/25/2013	-5.96	0.16	-35.82	0.92
P2	AJ115	6/16/2013	-5.95	0.15	-36.03	1.00
P2	AJ116	6/30/2013	-5.95	0.14	-35.12	1.03
P2	AJ117	7/13/2013	-6.00	0.16	-35.45	0.96
P2	AJ-136	8/25/2013	-5.64	0.16	-28.0	0.97

P2	AJ-137	9/15/2013	-5.73	0.26	-34.6	0.87
P2	AJ-138	10/7/2013	-5.85	0.30	-34.8	0.84
P2	AJ-139	10/20/2013	-5.70	0.49	-30.9	1.04
P2	AJ-140	11/3/2013	-6.01	0.22	-35.0	1.37
P2	AJ-141	11/27/2013	-6.02	0.12	-37.2	1.28
P2	AJ-142	12/18/2013	-5.86	0.09	-36.0	1.07
P2	AJ-143	1/8/2014	-5.49	0.12	-31.1	1.07
P2	AJ-144	1/15/2014	-5.60	0.08	-31.6	1.03
P2	AJ-158	3/7/2014	-5.95	0.24	-29.63	1.94
P2	AJ-160	3/30/2014	-5.17	0.24	-30.68	1.94
P2	AJ-161	4/11/2014	-5.76	0.29	-30.09	1.94
P2	AJ-162	4/28/2014	-5.81	0.29	-30.00	1.94
P2	AJ-181	5/18/2014	-5.64	0.12	-33.86	1.23
P2	AJ-182	6/12/2014	-5.53	0.15	-33.80	1.36
P2	AJ-183	7/7/2014	-5.74	0.18	-34.55	3.29
P2	AJ-184	7/22/2014	-5.80	0.09	-32.28	2.25
P2	AJ-185	8/3/2014	-5.86	0.12	-31.13	1.76
P2	AJ-186	8/24/2014	-6.02	0.11	-30.33	1.65
P2	AJ-187	9/29/2014	-5.76	0.12	-31.07	1.17
P2	AJ-188	10/10/2014	-5.64	0.11	-32.13	1.91
P3	AJ-03	09/18/11	-5.20	0.22	-30.95	0.67
P3	AJ-06	10/01/11	-5.25	0.24	-30.19	0.53
P3	AJ-09	10/16/11	-5.35	0.23	-30.45	0.62
P3	AJ-12	10/28/11	-5.33	0.22	-32.09	0.65
P3	AJ-15	11/15/11	-5.19	0.37	-29.12	1.25
P3	AJ-18	12/04/11	-5.31	0.22	-29.99	0.55
P3	AJ-21	12/18/11	-5.29	0.22	-29.35	0.53
P3	AJ-24	01/04/12	-5.41	0.22	-30.56	0.92
P3	AJ-27	01/11/12	-5.03	0.23	-27.60	0.53
P3	AJ-28	01/28/12	-5.03	0.25	-27.90	0.84
P3	AJ-30	02/05/12	-4.30	0.25	-26.39	0.71
P3	AJ-36	03/30/12	-4.97	0.23	-27.16	0.84
P3	AJ-38	04/21/12	-5.05	0.65	-29.15	1.73
P3	AJ-41	05/12/12	-5.62	0.36	-30.61	1.74
P3	AJ-44	06/03/12	-5.67	0.36	-30.92	1.82
P3	AJ-47	07/07/12	-5.68	0.36	-30.43	1.76
P3	AJ-50	07/17/12	-5.62	0.37	-30.38	1.75
P3	AJ-53	08/10/12	-5.59	0.36	-29.79	1.73
P3	AJ-56	08/26/12	-4.77	0.35	-23.33	1.71
P3	AJ-73	09/09/12	-4.05	0.16	-17.94	2.02
P3	AJ-74	09/23/12	-4.05	0.16	-17.36	2.02
P3	AJ-75	10/07/12	-3.58	0.16	-14.84	2.02
P3	AJ-76	10/21/12	-3.94	0.16	-17.23	2.02
P3	AJ118	3/13/2013	-4.31	0.14	-20.25	0.88
P3	AJ119	4/7/2013	-5.58	0.14	-31.91	0.96

P3	AJ120	4/27/2013	-5.34	0.14	-29.19	0.92
P3	AJ121	5/5/2013	-5.34	0.15	-29.05	1.11
P3	AJ122	5/25/2013	-5.43	0.18	-29.82	0.88
P3	AJ123	6/16/2013	-5.15	0.15	-28.73	0.96
P3	AJ124	6/30/2013	-4.80	0.14	-26.00	0.95
P3	AJ125	7/31/2013	-4.26	0.14	-21.34	0.95
P3	AJ164	2/9/2014	-5.27	0.29	-25.38	1.94
P3	AJ163	03/07/14	-5.17	0.29	-24.23	1.94
P3	AJ165	3/30/2014	-5.14	0.29	-24.41	1.94
P3	AJ166	4/13/2014	-4.85	0.29	-24.03	1.94
P3	AJ167	04/28/14	-5.13	0.29	-25.18	1.94
P3	AJ189	5/18/2014	-4.97	0.15	-25.22	3.12
P3	AJ190	6/12/2014	-4.51	0.12	-24.39	1.12
P3	AJ191	7/7/2014	-3.15	0.15	-12.82	1.05
P4	AJ-77	09/09/12	-5.41	0.16	-28.77	2.02
P4	AJ-78	09/23/12	-5.36	0.16	-28.34	2.02
P4	AJ-79	10/07/12	-5.45	0.16	-28.53	2.02
P4	AJ-80	10/21/12	-5.41	0.16	-28.53	2.02
P4	AJ-81	11/07/12	-5.52	0.16	-28.98	2.02
P4	AJ-82	11/25/12	-5.55	0.16	-29.32	2.02
P4	AJ-83	12/21/12	-5.43	0.16	-30.66	2.02
P4	AJ-84	01/07/13	-5.47	0.16	-30.21	2.02
P4	AJ-85	01/18/13	-5.28	0.16	-28.22	2.02
P4	AJ126	03/13/13	-5.86	0.15	-35.13	1.56
P4	AJ127	04/07/13	-5.76	0.15	-35.48	1.10
P4	AJ128	04/27/13	-5.48	0.28	-33.77	1.69
P4	AJ129	05/05/13	-5.63	0.14	-34.44	0.90
P4	AJ130	05/25/13	-5.69	0.14	-34.19	0.95
P4	AJ131	06/16/13	-5.64	0.14	-34.50	1.52
P4	AJ132	06/30/13	-5.83	0.14	-35.91	1.83
P4	AJ133	07/31/13	-5.91	0.14	-35.19	0.93
P4	AJ-145	08/25/13	-5.70	0.24	-33.65	0.86
P4	AJ-146	09/15/13	-5.74	0.24	-33.70	0.87
P4	AJ-147	10/07/13	-5.72	0.26	-33.41	0.87
P4	AJ-148	10/20/13	-5.82	0.23	-34.22	0.91
P4	AJ-149	11/03/13	-5.64	0.23	-33.48	1.38
P4	AJ-150	11/17/13	-5.80	0.30	-33.95	0.86
P4	AJ-151	12/18/13	-5.72	0.24	-33.21	0.95
P4	AJ-152	01/08/14	-5.23	0.16	-26.29	2.02
P4	AJ-153	01/15/14	-5.38	0.22	-31.20	0.99
P4	AJ169	02/09/14	-5.43	0.12	-31.25	1.23
P4	AJ168	03/07/14	-4.89	0.29	-25.21	1.94
P4	AJ170	03/30/14	-5.42	0.09	-31.08	1.05
P4	AJ171	04/13/14	-4.84	0.17	-29.39	1.13
P4	AJ172	04/28/14	-5.03	0.14	-30.76	1.30
P4	AJ-192	5/18/2014	-5.07	0.09	-29.45	1.20

P4	AJ-193	6/12/2014	-5.22	0.15	-30.90	1.67
P4	AJ-194	7/7/2014	-5.25	0.12	-30.73	1.13
P4	AJ-195	7/22/2014	-5.43	0.21	-31.81	2.18
P4	AJ-196	8/3/2014	-5.38	0.10	-32.64	1.27
P4	AJ-197	8/24/2014	-5.42	0.11	-33.31	1.17
P4	AJ-198	9/29/2014	-5.46	0.13	-30.27	3.57
P4	AJ-199	10/10/2014	-5.57	0.18	-34.15	1.19
P4	AJ-201	7/7/2014	-5.37	0.11	-30.22	1.21
P4	AJ-202	7/22/2014	-5.29	0.09	-29.22	1.10
P4	AJ-203	8/3/2014	-5.37	0.14	-29.36	1.12
P4	AJ-204	8/24/2014	-5.35	0.11	-29.62	1.13
P4	AJ-205	9/29/2014	-5.28	0.08	-29.17	1.20
P4	AJ-206	10/10/2014	-5.37	0.24	-28.80	1.42

Tabela de análises isotópicas de água de gotejamento coletadas na Lapa Sem Fim.

Ponto	Amostra	Amostragem	$\delta^{18}\text{O}$ Gota (‰, VSMOW)	Erro	$\delta^2\text{H}$ Gota (‰, VSMOW)	Erro
P1	LSF-01	02/10/11	-5.99		-33.39	
P1	LSF-16	09/02/11	-5.87		-32.12	
P1	LSF-03	10/29/11	-5.22		-28.23	
P1	LSF-05	12/04/11	-5.78		-31.96	
P1	LSF-07	12/30/11	-5.14		-28.84	
P1	LSF-09	01/12/12	-4.91		-26.98	
P1	LSF-12	02/04/12	-4.87		-28.35	
P1	LSF-14	03/14/12	-5.26		-30.72	
P1	LSF-18	04/28/12	-5.83		-31.91	
P1	LSF-20	06/10/12	-5.90		-33.90	
P1	LSF-22	07/08/12	-5.70		-31.70	
P1	LSF-24	07/16/12	-5.40		-28.30	
P1	LSF-26	08/19/12	-5.87		-31.70	
P1	LSF-30	9/15/2012	-4.60	0.16	-23.26	2.02
P1	LSF-31	10/14/2012	-4.35	0.16	-20.92	2.02
P1	LSF-32	11/10/2012	-4.04	0.16	-18.83	2.02
P1	LSF-33	12/28/2012	-4.46	0.16	-22.34	2.02
P1	LSF-34	1/15/2013	-4.47	0.16	-22.61	2.02
P1	LSF-46	1/14/2014	-5.51		-30.60	
P1	LSF46	3/5/2014	-5.37	0.32	-30.76	1.45
P1	LSF47	3/30/2014	-5.41	0.32	-29.36	1.45
P1	LSF48	4/29/2014	-5.22	0.32	-29.32	1.45
P1	LSF55	05/31/14	-5.34	0.22	-31.39	1.72
P1	LSF56	07/23/14	-4.90	0.14	-27.76	1.12
P1	LSF57	10/09/14	-3.77	0.25	-14.56	3.39

P2	LSF-02	02/10/11	-5.16		-28.78	
P2	LSF-17	09/02/11	-6.42		-37.18	
P2	LSF-04	10/29/11	-5.66		-31.47	
P2	LSF-06	12/04/11	-5.08		-28.32	
P2	LSF-08	12/30/11	-5.52		-31.78	
P2	LSF-11	01/12/12	-5.53		-31.92	
P2	LSF-10	01/12/12	-5.23		-29.69	
P2	LSF-13	02/04/12	-4.94		-29.56	
P2	LSF-15	03/14/12	-5.35		-28.93	
P2	LSF-19	04/28/12	-6.20		-36.00	
P2	LSF-21	06/10/12	-6.30		-36.70	
P2	LSF-23	07/08/12	-6.10		-34.20	
P2	LSF-25	07/17/12	-4.17		-17.55	
P2	LSF-27	08/19/12	-5.80		-30.30	
P2	LSF-35	09/15/12	-5.00	0.16	-26.11	2.02
P2	LSF-36	10/14/12	-4.93	0.16	-24.69	2.02
P2	LSF-37	11/10/12	-4.56	0.16	-22.23	2.02
P2	LSF-47	01/14/14	-4.76		-27.37	
P2	LSF49	4/12/2014	-4.21	0.32	-18.79	1.45
P2	LSF50	4/29/2014	-4.07	0.32	-18.42	1.45
P2	LSF58	07/23/14	-4.02	0.17	-19.03	1.23

Tabela de análises isotópicas de carbonato dos vidros de relógio da Lapa dos Anjos.

Ponto	Amostra	$\delta^{18}\text{O}$ Calcita (‰, VPDB)	Erro	$\delta^{13}\text{C}$ Calcita (‰, VPDB)	Erro
P1	P1	-5.59	0.08	-14.69	0.06
P1	E	-6.27	0.13	-14.32	0.09
P1	M	-5.78	0.16	-14.71	0.04
P1	A5	-6.01	0.08	-14.63	0.02
P1	A8	-5.86	0.11	-14.58	0.04
P1	12	-5.73	0.05	-14.45	0.35
P1	17	-5.82	0.04	-14.44	0.07
P1	23	-5.63	0.05	-14.01	0.15
P1	27	-5.65	0.03	-13.78	0.10
P1	32	-5.27	0.04	-13.58	0.06
P1	35	-5.58	0.05	-13.51	0.10
P1	41	-5.41	0.03	-12.78	0.09
P1	46	-5.35	0.04	-12.39	0.03
P1	53	-5.22	0.00	-12.95	0.16
P1	58	-6.49	0.19	-11.89	0.11
P1	65	-6.49	0.19	-11.89	0.11
P1	70	-5.53	0.01	-13.20	0.15
P1	77	-5.48	0.04	-13.49	0.11
P1	84	-5.59	0.08	-13.30	0.13
P1	89	-5.87	0.08	-13.44	0.20
P1	94	-5.42	0.10	-13.59	0.03

P1	101	-6.50	0.18	-13.33	0.17
P1	106	-5.55	0.06	-14.13	0.04
P1	113	-5.45	0.13	-13.61	0.08
P1	118	-5.34	0.07	-13.07	0.05
P1	123	-5.37	0.07	-12.63	0.07
P1	130	-5.15	0.23	-12.28	0.12
P1	134	-5.19	0.08	-12.42	0.12
P1	141	-5.16	0.22	-11.59	0.21
P1	148	-5.36	0.27	-11.74	0.11
P1	152	-5.24	0.26	-11.19	0.18
P1	157	-4.86	0.27	-10.16	0.22
P1	161	-4.62	0.63	-8.69	0.26
P1	167	-5.25	0.10	-11.87	0.16
P1	173	-4.95	0.03	-11.34	0.10
P1	179	-5.92	0.21	-14.37	0.17
P1	#188	-5.68	0.14	-14.74	0.15
P1	#195	-5.72	0.10	-14.84	0.05
P1	#202	-5.93	0.05	-14.85	0.27
P1	#206	-6.06	0.15	-14.26	0.33
P1	#212	-5.87	0.13	-14.88	0.09
P1	#216	-5.17	0.06	-14.67	0.09
P1	#221	-5.01	0.13	-14.58	0.05
P1	#226	-5.14	0.12	-14.51	0.11
P1	#230	-5.46	0.02	-14.42	0.03
P1	#235	-5.47	0.13	-14.27	0.10
P1	#240	-5.20	0.07	-13.65	0.01
P1	#243	-4.89	0.33	-12.45	0.20
P1	#246	-5.00	0.12	-12.36	0.13
P2	P2	-6.11	0.06	-14.57	0.08
P2	F	-5.55	0.09	-14.63	0.07
P2	J	-5.63	0.01	-14.66	0.09
P2	A3-N	-6.83	0.14	-14.31	0.04
P2	A2P	-6.40	0.07	-14.20	0.07
P2	A7	-5.83	0.05	-13.98	0.06
P2	A9	-6.30	0.18	-14.29	0.04
P2	13	-6.46	0.08	-13.40	0.27
P2	18	-6.47	0.07	-14.25	0.12
P2	24	-6.11	0.00	-13.40	0.58
P2	28	-6.19	0.04	-13.81	0.08
P2	33	-6.40	0.07	-13.70	0.14
P2	36	-6.61	0.05	-13.78	0.07
P2	42	-6.60	0.03	-13.55	0.09
P2	47	-6.55	0.02	-13.63	0.16
P2	54	-6.54	0.12	-13.93	0.04
P2	59	-6.45	0.09	-13.84	0.07
P2	66	-6.58	0.04	-14.03	0.11

P2	71	-6.21	0.04	-14.48	0.03
P2	78	-6.46	0.04	-14.08	0.20
P2	85	-6.36	0.02	-14.45	0.01
P2	90	-6.48	0.10	-14.42	0.12
P2	95	-6.38	0.08	-14.35	0.04
P2	102	-6.39	0.14	-14.36	0.06
P2	107	-6.77	0.02	-14.02	0.28
P2	114	-6.72	0.07	-14.22	0.08
P2	119	-6.70	0.01	-14.22	0.02
P2	124	-6.64	0.14	-14.38	0.05
P2	131	-6.41	0.05	-14.41	0.06
P2	135	-6.77	0.13	-14.40	0.06
P2	142	-6.67	0.19	-14.38	0.06
P2	149	-6.88	0.27	-14.28	0.06
P2	153	-6.66	0.26	-14.21	0.04
P2	158	-6.66	0.19	-14.07	0.12
P2	162	-6.84	0.23	-13.95	0.20
P2	168	-6.65	0.28	-13.82	0.36
P2	174	-6.68	0.51	-13.94	0.17
P2	177	-6.81	0.10	-14.02	0.11
P2	180	-6.79	0.15	-13.80	0.15
P2	184	-6.82	0.17	-13.94	0.13
P2	#189	-6.57	0.17	-14.76	0.29
P2	#194	-6.36	0.14	-14.73	0.10
P2	#197	-6.64	0.34	-14.64	0.35
P2	#203	-6.96	0.00	-14.28	0.08
P2	#207	-7.12	0.12	-13.97	0.15
P2	#213	-6.86	0.08	-13.98	0.12
P2	#217	-6.49	0.16	-14.75	0.05
P2	#222	-6.10	0.11	-14.21	0.12
P2	#227	-6.16	0.11	-13.88	0.04
P2	#231	-6.33	0.09	-13.97	0.12
P2	#236	-6.22	0.19	-14.17	0.09
P2	#241	-6.38	0.12	-14.20	0.20
P2	#244	-6.27	0.15	-14.26	0.03
P2	#247	-6.59	0.21	-13.55	0.19
P3	P3	-5.21	0.16	-13.61	0.05
P3	G	-5.33	0.11	-13.66	0.07
P3	H	-5.45	0.07	-13.87	0.05
P3	O	-5.61	0.15	-14.04	0.08
P3	A4	-5.57	0.05	-14.07	0.06
P3	A7	-5.62	0.15	-14.16	0.08
P3	A10	-5.59	0.15	-13.90	0.08
P3	14	-5.63	0.15	-12.99	0.08
P3	19	-5.63	0.15	-12.99	0.08
P3	25	-5.06	0.12	-11.45	0.11

P3	29	-4.65	0.09	-10.01	0.20
P3	34	-3.85	0.10	-7.38	0.17
P3	39	-4.06	0.10	-8.53	0.06
P3	120	-6.35	0.44	-12.73	0.03
P3	125	-5.86	0.45	-11.51	0.08
P3	132	-6.11	0.10	-11.72	0.10
P3	136	-6.13	0.98	-11.23	0.08
P3	143	-4.98	0.22	-10.98	0.08
P3	150	-4.10	0.13	-7.37	0.11
P3	154	-4.09	0.01	-7.44	0.16
P3	159	-3.84	0.14	-6.39	0.07
P3	181	-6.09	0.24	-13.17	0.14
P3	198	-5.92	0.15	-13.95	0.06
P3	208	-6.16	0.19	-14.28	0.18
P3	#211	-5.38	0.08	-12.39	0.07
P3	#223	-4.83	0.04	-10.47	0.17
P3	#228	-3.68	0.06	-6.30	0.05
<hr/>					
P4	44	-6.95	0.11	-12.66	0.37
P4	49	-6.73	0.63	-13.23	0.14
P4	56	-6.45	0.07	-13.11	0.23
P4	61	-6.50	0.11	-13.16	0.22
P4	68	-6.19	0.03	-13.50	0.14
P4	73	-6.17	0.01	-13.59	0.37
P4	116	-6.17	0.01	-13.08	0.18
P4	121	-6.18	0.08	-13.29	0.18
P4	126	-6.02	0.05	-13.57	0.07
P4	133	-6.26	0.02	-12.98	0.33
P4	144	-6.27	0.10	-13.03	0.39
P4	151	-6.49	0.10	-13.06	0.42
P4	155	-6.40	0.28	-13.09	0.54
P4	160	-6.50	0.09	-13.47	0.22
P4	164	-6.64	0.15	-13.65	0.16
P4	170	-6.50	0.12	-13.82	0.12
P4	176	-6.84	0.29	-13.38	0.29
P4	178	-6.79	0.14	-13.41	0.25
P4	182	-6.82	0.34	-13.59	0.03
P4	185	-6.73	0.17	-13.44	0.08
P4	#190	-6.42	0.21	-13.76	0.35
P4	#196	-6.33	0.25	-13.82	0.10
P4	#199	-5.99	0.25	-13.85	0.12
P4	#205	-5.65	0.05	-12.85	0.24
P4	#209	-6.10	0.10	-13.95	0.22
P4	#215	-6.12	0.15	-13.10	0.79
P4	#218	-5.99	0.08	-13.58	0.11
P4	#224	-6.00	0.10	-12.91	0.26
P4	#229	-5.76	0.14	-13.02	0.20

P4	#233	-5.65	0.16	-13.26	0.04
P4	#238	-6.28	0.24	-13.41	0.26
P4	#242	-5.86	0.08	-13.35	0.09
P4	#249	-6.25	0.08	-13.53	0.03
P4	#248	-6.27	0.15	-13.31	0.06

Tabela de análises isotópicas de carbonato dos vidros de relógio da Lapa Sem Fim.

Ponto	Amostra	$\delta^{18}\text{O}$ Calcita (‰, VPDB)	Erro	$\delta^{13}\text{C}$ Calcita (‰, VPDB)	Erro
P1	P1	-4.41	0.2	-1.0	0.1
P1	A	-4.6	0.1	-2.9	0.5
P1	K	-4.3	0.1	-1.3	0.4
P1	S2	-4.6	0.4	-2.4	1.0
P1	S4	-4.6	0.3	-2.7	0.5
P1	15	-3.3	0.0	1.6	0.3
P1	20	-4.6	0.3	1.2	1.4
P1	20-1	-3.8	0.1	1.4	0.0
P1	30	-3.6	0.4	1.2	1.3
P1	37	-4.0	0.6	1.1	0.3
P1	51	-4.1	0.2	0.1	0.1
P1	166	-5.4	0.1	-3.2	0.3
P1	192	-5.4	0.2	-3.3	0.1
P1	200	-5.5	0.1	-3.1	0.1
P1	2111	-5.4	0.1	-2.6	0.2
P1	219	-4.4	0.3	-0.7	0.2
P2	P2	-6.1	0.2	-8.9	0.1
P2	L	-6.3	0.2	-8.7	0.1
P2	S5	-5.8	0.2	-8.2	0.1
P2	S6	-5.8	0.2	-7.1	0.1
P2	16	-5.3	0.2	-6.2	0.1
P2	21	-5.3	0.2	-3.7	0.1
P2	26	-5.1	0.2	-3.7	0.1
P2	52	-5.5	0.4	-4.7	0.3
P2	64	-5.0	0.2	-3.8	0.2
P2	76	-4.8	0.2	0.2	0.1
P2	147	-8.2	0.3	-7.3	0.4
P2	166	-5.2	0.3	-4.5	0.1
P2	193	-4.3	0.1	-2.5	0.1

ANEXO IV

(Artigos)

Artigo científico submetido à PNAS

Evidence for volcanic forcing of abrupt changes in the South American Monsoon System

Nicolás M. Stríkis^{1*}, Francisco W. Cruz¹, Luciana F. Prado², Mathias Vuille³, Ilana Wainer², Hai Cheng⁴, Jean Sébastien Moquet¹, Valdir F. Novello¹, James Apaéstegui⁵, Ivo Karmann¹, R. Lawrence Edwards⁴, Roberto V. Santos⁶ and Hamilton dos R. Sales⁷.

¹Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo Brazil. ²Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brazil. ³Department of Atmospheric and Environmental Sciences, University at Albany, Albany, New York, USA. ⁴Department of Earth Sciences, University of Minnesota, Minneapolis, USA. ⁵Instituto Geofísico del Perú, Lima, Peru. ⁶Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, Brazil. ⁷Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Norte de Minas Gerais – IFET, Januária, Brazil.

Submitted to Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America

Large volcanic eruptions are natural causes of global climate change with substantial impact on precipitation over tropical areas. In order to assess the response of the South American monsoon system to highly explosive volcanic eruptions we compare a high-resolution and precisely dated oxygen isotope record from central-eastern Brazil covering the past two thousand years with a millennium simulation performed with the coupled Community Climate System Model version 4 (CCSM4). Our results indicate a strong sensitivity of the South American monsoon system (SAMS) to large volcanic eruptions, resulting primarily, because of their impact on the sea surface temperature (SST) gradient over the tropical Atlantic in consequence of the interhemispheric contrast in the sulfate aerosol loading in the stratosphere. A stronger volcanic aerosol load in the Northern Hemisphere (NH) results in reduced radiative forcing and cooling of the NH. As a result the Intertropical Convergence Zone (ITCZ) is displaced southward, enhancing moisture influx into the SAMS domain.

Volcanic eruption | Paleoclimate | South American monsoon | Speleothem | Climate model

“ ”

Introduction

Speleothems rank amongst the most prominent archives to capture past high-frequency climate variability and have shown great promise in recording the response of the climate system to short-term radiative perturbations¹. Recently, abrupt climatic changes in Northern Hemisphere (NH) detected in speleothem isotope records have been associated to a remote forcing by volcanic eruptions on tropical climate, probable, resulted from a southward position of the Intertropical Convergence Zone (ITCZ)¹. Such a displacement should affect monsoon rainfall in the Southern Hemisphere (SH); however until now paleoclimate records to confirm such a mechanism were not available. Despite the great number of studies discussing the influence of volcanic forcing on global climate, important aspects regarding the sensitivity of the climate system and the response of the tropical hydrological cycle in particular remain poorly documented^{2–6}. This is of particular concern in monsoon regions where monsoon failures have the potential to disrupt socioeconomic activities affecting millions of people. A better understanding of the sensitivity of monsoon systems to volcanic forcing would therefore go a long way in implementing better adaptation measures and increasing the resilience toward potentially extreme volcanic events. Given that large volcanic eruptions are rare, observational studies using historical data are of limited use. Identifying past volcanic activity in tropical paleoclimate archives, on the other hand, would yield an ideal test bed to analyze the sensitivity of monsoon systems to volcanic forcing, but requires highly resolved records and very accurate dating. Here we present a precisely dated, high-resolution speleothem record covering the last two thousand years from

Brazil where rainfall is almost exclusively confined to the South American monsoon season. We analyze this record in combination with simulations performed with Community Climate System Model version 4 (CCSM4) model from the National Center for Atmospheric Research (NCAR) in order to discuss the potential of radiative forcing from large volcanic eruptions to influence monsoon activity over the past two millennia.

Site descriptions

Our speleothem record, identified as Anjos1, was obtained from Lapa dos Anjos Cave, located in central-eastern Brazil (15°26'33.03"S, 44°24'15.88"W) along the southeastern edge of the South American monsoon system (SAMS) region that extends into the southwestern Atlantic and is known as the South Atlantic Convergence Zone (SACZ)^{7,8} (Fig. S1). The annual mean precipitation at the study site is around 950 mm with the rainy season onset in October and demise in April (see Support Information and Fig. S2). Both isotope-enabled climate models and observations show that variations of $\delta^{18}\text{O}$ in precipitation at the study site are primarily controlled by the “amount effect”^{9,10}. This assessment is corroborated by a monitoring program of $\delta^{18}\text{O}$ in precipitation performed in the vicinity of the cave site from 2012 to 2014, with monthly means of $\delta^{18}\text{O}$ showing a strong negative correlation with the total monthly rainfall ($r = -0.892$, $p\text{-value} < 0.001$) (see Support Information and Fig. S3).

To assess the potential impact of volcanic eruptions on precipitation over central-eastern Brazil, we first compared the regional

Significance

Volcanic eruptions provide the strongest radiative forcing over the past 2 millennia, yet the response of the Southern Hemisphere tropical hydrologic cycle to such perturbations has remained elusive. While this response has been investigated repeatedly with model simulations, it has not yet been documented with actual proxy data. Here we present a new speleothem record which, in combination with a millennium climate simulation, allows us to relate isotopic excursions to individual volcanic eruptions over the past 2 millennia. Our results do not only confirm the suspected sensitivity of the tropical hydrologic cycle to large and abrupt volcanic forcing, but they also provide an ideal testbed for the modeling community involved in simulating the climate of the last millennium.

Reserved for Publication Footnotes

Fig. 1. – NH temperature and paleo-monsoon reconstruction over SAMS domain: a) Northern Hemisphere temperature reconstruction⁴³; b) Palestina Cave $\delta^{18}\text{O}$ speleothem record¹⁸; c) Laguna Pumacocha $\delta^{18}\text{O}$ authigenic calcite record¹⁵; d) DV-2 $\delta^{18}\text{O}$ speleothem record¹³; e) Anjos1 $\delta^{18}\text{O}$ speleothem record (this study).

precipitation average in our study area with the Sato index for volcanic eruptions¹¹. The Sato index provides the best observational data set of the latitudinal and temporal extent of volcanic aerosol forcing for the last century, combining volcanological information about the volume of ejecta from Mitchel (12) from 1850 to 1882, optical extinction data from 1882–1978 and satellite data starting in 1979. As demonstrated in the Fig. S4, three out of the four rainiest years since A.D. 1950 were associated with large volcanic eruptions such as Agung (Indonesia, A.D. 1963)³, El Chichón (Mexico, A.D. 1982)³ and Pinatubo (Philippines, A.D. 1991)³, which all lead to positive precipitation anomalies up to 700 mm.

Results

The speleothem Anjos1 is a candle-shaped calcite stalagmite with no significant depositional hiatus during the last two thousand years. The mean growth rate is around 0.1 mm/year (ranging from 0.05 to 0.3 mm/year) (Fig. S5). The geochronological control of our $\delta^{18}\text{O}$ record is based on 21 U-Th dates yielding errors (2σ) lower than 1% for most of the ages (Fig. S6 and Table S1). In Fig. 1 we present the $\delta^{18}\text{O}$ isotope profile of Anjos1 speleothem covering the last two thousand years in comparison with the most recent high-resolution paleomonsoon reconstructions for the SAMS domain. The mean $\delta^{18}\text{O}$ value for the whole time series is approximately -3.7‰; exactly the same as its northern counterpart represented by the DV2 isotope record¹³, located 450 km north at the Lapa dos Anjos Cave in northeastern (NE) Brazil (Fig. 1). Also, the maximum amplitude recorded in the Anjos1 $\delta^{18}\text{O}$ time series is the same as in the DV2 isotope record, near 3.5‰. The good replication of the isotopic signal of the DV2 speleothem within dating uncertainties supports our interpretation that the $\delta^{18}\text{O}$ records capture a common large-scale climate signal associated with the SAMS, rather than local cave-specific conditions.

Discussion

In this study we ascribe to the MCA the interval ranging from A.D. 975 to 1130 and for the LIA the period ranging from A.D. 1450 to 1740 (see Support Information and Fig. S7). As documented in many studies, century-scale hydrologic variability over the western Amazon and adjacent regions is strongly modulated by NH temperature and changes in the interhemispheric sea surface temperature (SST) gradient, leading to latitudinal displacements of the ITCZ and anomalous moisture toward the Amazon Basin^{14–18}. Over central-eastern Brazil, however, this response is further modulated by NE-SW displacements of the SACZ during weak and intense monsoon periods, resulting in a monsoon precipitation dipole between the northeastern and southwestern flanks of the SACZ. Indeed, the regional expression of monsoon precipitation over central-eastern Brazil during the LIA (Fig. 1) as documented in both Anjos1 and DV2 $\delta^{18}\text{O}$ points to a persistent dry excursion in this region, likely related to the displacement of the main axis of the SACZ to the southwest of its modern position¹⁴ (Fig. S1) whereas convective activity over the western Amazon^{14,18}, Andes^{15,16} and Southern Brazil¹⁹ was enhanced. The predominantly dry mean state during the LIA recorded over central-eastern and NE Brazil was interrupted by recurrent wet excursions on multidecadal time-scales. These wet events peaked around A.D. 1530, 1600, 1690, 1790 and 1830.

To assess the sensitivity of the SAMS to volcanic forcing, we next explore the relationship between our paleomonsoon reconstruction with records of past volcanic eruptions (Fig. 2). Existing approaches to reconstruct the timing and the amplitude of past volcanic eruptions made use of sulfate deposition in ice cores, since the effect of volcanic eruptions on climate is tied to the sulfate aerosol stratospheric load^{11,20,21}. The enhanced aerosol load associated with a volcanic eruption leads to a cooling primarily in the hemisphere where the eruption occurred^{3,11,22}. The tropical rainfall response to enhanced aerosol load and hemispheric cooling is characterized by a latitudinal shift of the ITCZ away from the cooling hemisphere¹. This ITCZ shift also affects the moisture influx into the SAMS system, in the sense that one would expect enhanced rainfall during NH eruptions, while the moisture influx and hence the SAMS should weaken when the ITCZ shifts unusually far north during SH eruptions. To test this hypothesis, we created an index that considers the difference in sulfate aerosol load between both hemispheres (Fig. 2c) using the Gao et al. (20) record. The NH-SH index permits us to isolate the volcanic events where the sulfate aerosol load remained preferentially in the NH (Fig. 2).

As shown in Fig. 2c periods of abrupt increase in monsoon precipitation over central-eastern Brazil appear to be in good agreement with episodes of large volcanic eruptions and sulfate deposition in the NH. The most evident effect of large volcanic eruptions is manifested as a sharp increase in precipitation, usually lasting less than 10 years. High sulfate stratospheric load in the NH during the volcanic eruptions of Huaynaputina (A.D. 1600), Laki (A.D. 1783), Tambora (A.D. 1815) and Cosiguina eruption (A.D. 1835) are consistent with a negative excursion of $\delta^{18}\text{O}$ values recorded by the Anjos1 stalagmite (Fig. 2 and 4). Particularly, the strong isotope depletion recorded at the time of the Laki eruption is consistent with the historical mega-drought recorded in Egypt in the years following the Laki eruption²³. Consistent with this hypothesis, we observe the largest $\delta^{18}\text{O}$ excursion recorded in the Anjos1 speleothem during the 13th century, which ranks with the most and strongest eruptions of the last millennium with an accumulation rate that was 2 to 10 times higher than any other century²⁰. Hence, consider uncertainties in the age model, the strongest increase in the SAMS as recorded in the Anjos1 stalagmite, extended from ca. A.D. 1220 to 1240 is probably tied to the colossal eruptions of A.D. 1229 and 1257, the latter related

Fig. 2. – Volcanic sulfate aerosol accumulation vs Anjos1 $\delta^{18}\text{O}$: (a) Central-eastern Brazil $\delta^{18}\text{O}$ record from Anjos1 stalagmite with northern hemisphere volcanic sulfate aerosol accumulation²⁰. (b) as in (a) but for the southern hemisphere. (c) As in (a) and (b) but for the northern minus southern hemisphere volcanic sulfate aerosol accumulation (NH-SH index).

to the Samalas volcano in Indonesia²⁴. Indeed the eruption of A.D. 1257 is one of the strongest volcanic events that occurred during the Holocene, releasing one of the largest volcanic sulfur loads of the last 7 thousand years into the stratosphere²⁴.

Finally it is important to point out that some mismatches in the chronology between the Anjos1 stalagmite and the ice core composite of volcanic aerosol records may result from uncertainties related to age interpolation due to systematic changes in the speleothem growth rates plus dating errors, which usually encompass approximately 10 years. Furthermore some volcanic events reconstructed from ice cores have no precise counterpart in the historical record, but are instead offset by up to 6 years²⁵.

In a next step the precipitation response recorded in the speleothem record was compared with precipitation composites following volcanic eruptions, calculated from NCAR-CCSM4 model results. The year before the eruption (-1, Fig. 3a) shows near average conditions when compared to the climatology (Fig. S8). As shown in the Fig. 3, during the year of the eruption (0, Fig. 3b) a reduction in precipitation can be observed over equatorial Africa, the Sahel and over the northern Amazon basin,

probably related to a radiative cooling of the ocean surface related to sulfate aerosol injection into the stratosphere by the volcanic eruption (solid lines). The aerosols prevent the solar radiation from reaching the surface, inducing cooler SSTs in the equatorial region. The wind stress anomalies over the subtropical area weaken the subtropical high circulation in comparison to the year (-1). One year after the eruption (+1, Fig. 3c), the cooling of the sea surface enhances and induces negative precipitation anomalies over the whole equatorial region, from the Amazon to the African continent. The subtropical high circulation is still weakened and the moisture advection by the easterlies is diminished in the equatorial South America. Two years after the eruption (+2, Fig. 3d), the scenario changes and the monsoon starts to reactivate. This configuration of precipitation and circulation becomes stronger in the following year (+3, Fig. 3e) and starts to demise in the fourth year (+4) after the volcanic event. Besides this monsoon variability along the four years after the volcanic eruption, over central-eastern and NE Brazil, the positive anomalies in monsoon precipitation persist for nearly 4 years after the eruption (+4) (Figs. 3b to 3e).

Fig. 3. – NCAR-CCSM4 composites for four volcanic events: A.D. 1258, 1600, 1815 and 1835. The year of the volcanic event was taken as year (0). The composites were also obtained for one year before the eruption (-1), and for four years after the volcanic event (years +1, +2, +3, and +4). Shaded colors refer to precipitation anomalies respected to the climatology (Fig. S8) (mm/month), solid black lines refer to sea surface temperature anomalies (°C), and grey arrows correspond to wind stress over the ocean (N/m²). Red and black dots refer to Lapa dos Anjos and Diva Cave locations respectively.

Fig. 4. – NH-SH index vs. paleomonsoon reconstruction: a) NH-SH volcanic sulfate aerosol accumulation²⁰ (red); b) monsoon precipitation reconstruction from Belize¹; c) monsoon precipitation from Central-eastern Brazil (this study).

The model results suggest that the wet peaks recorded by the speleothem record may indeed be the result of the South American climate system adjusting to the NH cooling driven by the eruptions. Another striking feature apparent in the model is the southward displacement of the ITCZ during years with volcanic eruptions (A.D. 1258, 1600, 1815 and 1835). As shown in Fig. 3, an east-west elongated band of positive precipitation anomalies near 5 °S persists over the Atlantic until 4 years after the eruption. Furthermore, the temporal coherence, within age uncertainties, between abrupt negative excursions observed in the $\delta^{18}\text{O}$ isotope record of Anjos1 stalagmite with peaks of sulfate deposition detected in the NH places the interhemispheric SST gradient as an important mechanism through which the radiative cooling of large volcanic eruptions affects SH tropical monsoon systems.

The southward displacement of the ITCZ is also supported by the antiphased pattern observed in the paleoprecipitation record between central-eastern Brazil and NH on the one hand and paleomonsoon reconstructions from Central America on the other hand (Fig. 4 and Fig. S9). During the large volcanic

eruptions of the 13th century (Fig. S9) and at the time of the Huaynaputina, Laki and Cosiguina eruptions (Fig. 4) increased monsoon precipitation recorded in the Anjos1 stalagmite occurs concomitantly with dry excursions recorded in sediments from the Cariaco basin²⁶ and in a monthly resolved speleothem record from Belize¹.

Thus, the SAMS seems to be particularly sensitive to large volcanic eruptions that are characterized by large volcanic aerosol loads over the high- and mid-latitudes of the Northern Hemisphere. The interhemispheric contrast in the volcanic aerosol forcing results in anomalous heat exchange between hemispheres, with a consequent shift in the mean position of the ITCZ toward the warmer hemisphere (e.g. 27). This might explain why some other important eruptions, such as the eruption of Kuwae (16° S) at A.D. 1458 did not seem to affect monsoon precipitation at our studied site in any significant way (cf. Figs 3b and c).

Methods

Speleothem stable isotope record

The oxygen stable isotope analysis of Anjos1 speleothem calcite was performed at the Stable Isotope Laboratory at University of São Paulo. Oxygen isotope ratios are expressed in δ notation, the per mil deviation from the VPDB standard according to the following equation: $\delta^{18}\text{O} = [((^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{sample}} / (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{VPDB}}) - 1] \times 1000$. The collected calcite powder was analyzed with an on-line, automated carbonate preparation system linked to a Finnigan Delta Plus Advantage mass spectrometer. In total 1069 samples were collected along the growth axis of the speleothem with a sampling resolution varying from 0.125 to 0.4 mm. This sampling approach provided a near annual resolution (varying from 0.8 to 2.2 years) between A.D. 2008 and 678 and a near 5-year sampling resolution between A.D. 678 and -16 (Figs. S6 and S7). The speleothem record was dated by the U-Th method using a multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry technique (MC-ICP-MS, Thermo-Finnigan NEPTUNE) at the University of Minnesota following the procedures described by Cheng et al. (28). The age model of Anjos1 stalagmite was developed by linearly interpolating ages between dates as shown in Fig. S4.

Numerical model

We used monthly precipitation results from the Community Climate System Model version 4 (CCSM4²⁹) Last Millennium simulation to compare with the speleothem data. Composite analysis was applied to the precipitation data, which consisted of averaging precipitation anomalies from four volcanic eruptions of the last millennium: A.D. 1257, 1600, 1815 and 1835. The effects of the eruptions were considered for the year before the eruption (-1), the year of the eruption (year 0), and the following four years (years +1, +2, +3, and +4) (Fig. 3). The climatology is shown in the Fig. S8. The CCSM4 is a general circulation coupled model developed at the National Center for Atmospheric Research (NCAR). The atmospheric component (Community Atmosphere Model version 4 – CAM4³⁰) has 26 vertical levels, and the same horizontal resolution (1.25° in latitude and 0.9° in longitude) as the

land component (Community Land Model version 4 – CLM4³¹). The ocean component is based on the Parallel Ocean Program, version 2 (POP2³²) with 60 vertical levels, and horizontal resolution of 1.1° in longitude and variable in latitude, ranging from 0.27° at the equator to 0.54° at 33°N and 33°S³³. The sea ice component has the same horizontal resolution as the ocean model, and is based on the Community Ice Code, version 4 [CIC^{34,35}].

1. Ridley HE, et al. (2015) Aerosol forcing of the position of the Intertropical Convergence Zone since AD 1550. *Nat Geosci* 8: 195–200.
2. Lacis A, Hansen J, Sato M (1992) Climate forcing by stratospheric aerosols. *Geophys Res Lett* 19: 1607–1610.
3. Robock A (2000) Volcanic Eruptions and Climate. *Rev Geophys* 38: 191–219.
4. Stenchikov G, et al. (2009) Volcanic signals in oceans. *J Geophys Res* 114:D16104.
5. Trenberth KE, Dai A (2007) Effects of Mount Pinatubo volcanic eruption on the hydrological cycle as an analog of geoeengineering. *Geophys Res Lett* 34:L15702.
6. Iles CE, Hegerl GC, Schurer, AP, Zhang X (2013) The effect of volcanic eruptions on global precipitation. *J Geophys Res* 118:8770–8786.
7. Carvalho LMV, Jones C, Liebmann B (2004) The South Atlantic Convergence Zone: Intensity, Form, Persistence, and Relationships with Intraseasonal to Interannual Activity and Extreme Rainfall. *J Climate* 17:88–108.
8. Marengo JA, et al. (2012) Recent developments on the South American monsoon system. *Int J Climatol* 32:1–12.
9. Vuille M, Bradley RS, Werner M, Healy R, Keimig F (2003) Modeling $\delta^{18}\text{O}$ in precipitation over the tropical Americas: 1. Interannual variability and climatic controls. *J Geophys Res* 108:4174.
10. Vuille M, Werner M (2005) Stable isotopes in precipitation recording South American summer monsoon and ENSO variability: observations and model results. *Climate Dynamics* 25:401–413.
11. Sato M, Hansen JE, McCormick MP, Pollack JB (1993) Stratospheric aerosol optical depth, 1850–1990. *J Geophys Res* 98:22987–22994.
12. Mitchell, JM (1970) A preliminary evaluation of atmospheric pollution as a cause of the global temperature fluctuation of the past century. *Global effects of environmental pollution*, ed Singer SF (Springer, New York), pp 139–155.
13. Novello VF, et al. (2012) Multidecadal climate variability in Brazil's Nordeste during the last 3000 years based on speleothem isotope records. *Geophys Res Lett* 39:L23706.
14. Reuter J, et al. (2009) A new perspective on the hydroclimate variability in northern South America during the Little Ice Age. *Geophys Res Lett* 36:L21706.
15. Bird BW, et al. (2011) A 2,300-year-long annually resolved record of the South American summer monsoon from the Peruvian Andes. *Proc Natl Acad Sci USA* 108:8583–8588.
16. Kanner LC, Burns SJ, Cheng H, Edwards RL, Vuille M, (2013) High-resolution variability of the South American summer monsoon over the last seven millennia: insights from a speleothem record from the central Peruvian Andes. *Quaternary Sci Rev* 75:1–10.
17. Thompson LG, et al. (2013) Annually Resolved Ice Core Records of Tropical Climate Variability over the Past ~1800 Years. *Science* 340:945–950.
18. Apaéstegui J, et al. (2014) Hydroclimate variability of the northwestern Amazon Basin near the Andean foothills of Peru related to the South American Monsoon System during the last 1600 years. *Clim Past* 10:1967–1981.
19. Vuille M, et al. (2012) A review of the South American monsoon history as recorded in stable isotope proxies over the past two millennia. *Clim Past* 8:1309–1321.
20. Gao C, Robock A, Ammann C (2008) Volcanic forcing of climate over the past 1500 years: an improved ice core-based index for climate models. *J Geophys Res* 113:D23111.
21. Robock A, Free MP (1995) Ice cores as index of global volcanism from 1850 to the past. *J Geophys Res* 100:11549–11567.
22. Oman L, Robock A, Stenchikov GL (2005) Climatic response to high-latitude volcanic eruptions. *J Geophys Res* 110:D13103.
23. Oman L, Robock A, Stenchikov GL, Thordarson T (2006) High-latitude eruptions cast shadow over the African monsoon and the flow of the Nile. *Geophys Res Lett* 33:L18711.
24. Lavigne F, et al. (2013) Source of the great A.D. 1257 mystery eruption unveiled, Samalas volcano, Rinjani Volcanic Complex, Indonesia. *Proc Natl Acad Sci USA* 42:16742–16747.
25. Sigl M, et al. (2013) A new bipolar ice core record of volcanism from WAIS Divide and NEEM and implications for climate forcing of the last 2000 years. *J Geophys Res* 118:1151–1160.
26. Haug GH, Hughen KA, Sigman DM, Peterson LC, Röhl U (2001) Southward migration of the Intertropical Convergence Zone through the Holocene. *Science* 293:1304–1308.
27. Yoshimori M, Broccoli AJ (2008) Equilibrium Response of an Atmosphere–Mixed Layer Ocean Model to Different Radiative Forcing Agents: Global and Zonal Mean Response. *J Climate* 21: 4399–4423.
28. Cheng H, et al. (2013) Improvements in ^{230}Th dating, ^{230}Th and ^{234}U half-life values, and U–Th isotopic measurements by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Earth Planet Sci Lett* 371–371:82–91.
29. Gent PR, et al. (2011) The Community Climate System Model Version 4. *J Climate* 24:4973–4991.

We thank L. Mancine, O. Antunes and Barros, A. for their support during the stable isotope data acquisition at the University of São Paulo. We are grateful to Dr. Pedro L. Silva Dias for fruitful discussions and two reviewers for their helpful comments. We thanks to IBAMA/ICMBio for permission to collect stalagmite samples. This work was supported by PRIMO cooperative project (CNPq and IRD) and the Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo in Brazil (FAPESP), Brazil (PhD fellowship to Strikis 2011/12087-4; grants to Cruz, 2012/50260-6, Karmann 2012/01187-4 and BIOTA, 2013/50297). It was also benefited from INCLINE research group of University of Sao Paulo. Competing financial interests The authors declare no competing financial interests.

The CCSM4 Last Millennium simulation is discussed in detail in Landrum et al. (36). It is a transient run extending from 850 to 1850 CE. The model forcings consist of the (1) volcanic reconstruction from²⁰, (2) changes in total solar irradiance as in Vieira et al. (37) and Lean (38), (3) greenhouse gases concentration^{39,40} and (4) global land cover reconstructions from Pongratz et al. (41) merged with that of Hurtt et al. (42).

- 4991.
30. Neale RB, Richter JH, Jochum M (2008) The impact of convection on ENSO: From a delayed oscillator to a series of events. *J Climate* 21:5904–5924.
31. Lawrence PJ, et al. (2012) Simulating the Biogeochemical and Biogeophysical Impacts of Transient Land Cover Change and Wood Harvest in the Community Climate System Model (CCSM4) from 1850 to 2100. *J Climate CCSM4 Special Collection* 25:3071–3095.
32. Smith RD, et al. (2012) The Parallel Ocean Program (POP) reference manual. Los Alamos National Laboratory Tech. Rep. LAUR-10-01853, 140p.
33. Danabasoglu G, et al. (2012) Variability of the Atlantic Meridional Overturning Circulation in CCSM4. *J Climate* 25:5153–5172.
34. Hunke EC, Lipscomb WH (2008) CICE: The Los Alamos sea ice model user's manual, version 4. Los Alamos National Laboratory Tech. Rep. LA-CC-06-012, 76 p.
35. Holland MM, Bailey DA, Briegleb BP, Light B, Hunke E (2012) Improved sea ice shortwave radiation physics in CCSM4: The impact of melt ponds and aerosols on Arctic sea ice. *J Climate* 25:1413–1430.
36. Landrum L, et al. (2013) Last Millennium climate and its variability in CCSM4. *J Climate* 26:1085–1111.
37. Vieira LEA, et al. (2011) Evolution of the solar irradiance during the Holocene. *Astron Astrophys* 531:1–20.
38. Lean J (2009) Calculations of solar irradiance. [Available on line at http://solarsolaris.geomar.de/input_data.php].
39. Flückiger J, et al. (2002) High-resolution Holocene N₂O ice core record and its relationship with CH₄ and CO₂. *Global Biogeochem Cy* 16:1–8.
40. MacFarling Meure C, et al. (2006) Law Dome CO₂, CH₄ and N₂O ice core records extended to 2000 years BP. *Geophys Res Lett* 33:L14810.
41. Pongratz J, Reick C, Raddatz T, Claussen MA (2008) reconstruction of global agricultural areas and land cover for the last millennium. *Global Biogeochem Cy* 22:GB3018.
42. Hurtt GC, et al. (2009) Harmonization of Global Land-Use Scenarios for the Period 1500–2100 for IPCC-AR5. *Integrated Land Ecosystem-Atmosphere Processes Study (ILEAPS) Newsletter* 7:6–8.
43. Moberg A, Sonechkin DM, Holmgren K, Datsenko NM, Karlén W (2005) Highly variable Northern Hemisphere temperatures reconstructed from low- and high-resolution proxy data. *Nature* 433:613–617.

Acknowledgements.

We thank L. Mancine, O. Antunes and Barros, A. for their support during the stable isotope data acquisition at the University of São Paulo. We are grateful to Dr. Pedro L. Silva Dias for fruitful discussions and two reviewers for their helpful comments. We thanks to IBAMA/ICMBio for permission to collect stalagmite samples. This work was supported by PRIMO cooperative project (CNPq and IRD) and the Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo in Brazil (FAPESP), Brazil (PhD fellowship to Strikis 2011/12087-4; grants to Cruz, 2012/50260-6, Karmann 2012/01187-4 and BIOTA, 2013/50297). It was also benefited from INCLINE research group of University of Sao Paulo. Competing financial interests The authors declare no competing financial interests. Author Contributions N.M.S and F.W.C conceived and designed this project. N.M.S and F.W.C wrote the paper and performed the stable isotope analysis of carbonate and the geochronological analysis of Anjos1 stalagmite. L.F.P and I.W performed the climate simulation. L.F.P. and M.V. contributed with important insights into the interpretation of paleoclimate mechanisms and also on the manuscript writing. J.S.M. contributed to the meteorological analysis of the study area. V.F.N and J.A. contributed with important insights into the interpretation of paleoclimate mechanisms. Also, they actively participated significantly to fieldwork. I.K. helped writing the paper by giving important insights into the interpretation of the paleoclimate signals and sample collection. H.C and R.L.E gave important contribution on the geochronology analysis and supported the project by making available all infrastructures necessary to carry out geochronological analysis of the samples. R.V.S contributes with materials and analysis tools for water isotope analysis. H.R.S. contributes to the acquisition of rainwater for oxygen and isotope analysis at the study site during the entire monitoring program from 2012 to 2015. H

Author Contributions

N.M.S and F.W.C conceived and designed this project. N.M.S and F.W.C wrote the paper and performed the stable isotope analysis of carbonate and the geochronological analysis of Anjos1 stalagmite. L.F.P and I.W performed the climate simulation. L.F.P. and M.V. contributed with important insights into the interpretation of paleoclimate mechanisms and also on the manuscript writing. J.S.M. contributed to the meteorological analysis of the study area. V.F.N and J.A. contributed with important insights into the interpretation of paleoclimate mechanisms. Also, they actively participated significantly to fieldwork. I.K. helped writing the paper by giving important insights into the interpretation of the paleoclimate signals and sample collection. H.C and R.L.E gave important contribution on the geochronology

Supplementary Information

Evidence for volcanic forcing of abrupt changes in the South American Monsoon System

Nicolás M. Stríkis^{1*}, Francisco W. Cruz¹, Luciana F. Prado², Mathias Vuille³, Ilana Wainer², Hai Cheng⁴, Jean Sebastián Moquet¹, Valdir F. Novello¹, James Apaéstegui⁵, Ivo Karmann¹, R. Lawrence Edwards⁴, Roberto V. Santos⁶ and Hamilton dos R. Sales⁷.

¹Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo Brazil. ²Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brazil. ³Department of Atmospheric and Environmental Sciences, University at Albany, Albany, New York, USA. ⁴Department of Earth Sciences, University of Minnesota, Minneapolis, USA. ⁵Instituto Geofísico del Perú, Lima, Peru. ⁶Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, Brazil. ⁷Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Norte de Minas Gerais – IFET, Januária, Brazil.

(*) Corresponding author: Nicolás M. Stríkis, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Rua do Lago, 562, CEP 05508-080, São Paulo, Brazil. (strikis@gmail.com).

Study site, methods and discussion

Study site

The mean annual precipitation at the study site was estimated based on data from 8 local meteorological stations from A.D. 1936 – 2014. The rainfall dataset was obtained from the National Brazilian Meteorological Institute (Instituto Nacional de Meteorologia - INMET) website (www.inmet.gov.br) and from the Agência Nacional de Água (ANA) website (www.ana.gov.br). As each of these records are discontinuous, we applied a regional vector following the Brunet-Moret method using the software HYDRACCESS1. This method, developed by the French Institute of Research for the Development (IRD), consists in the construction of a fictive station which takes into account the gap of the records and calculates an annual index exerting a mean value equal to 1 throughout the record.

As can be observed in the Fig. S2, the maximum precipitation occurs at the peak of SAMS activity between November and February, which corresponds to 70% of the total annual precipitation. To assess the extent of the “amount effect” in the $\delta^{18}\text{O}$ of local rainfall in 2011 we initiated a monthly monitoring program of stable isotopes in precipitation near the cave site. The monitoring station is located 4 km to the east of Lapa dos Anjos cave, and was installed in the facilities of the meteorological station of the National Brazilian Meteorological Institute (Instituto Nacional de Meteorologia - INMET) (15°26'52.99"S; 44°21'58.66"W), Januária city.

The weighted mean monthly $\delta^{18}\text{O}$ recorded from the precipitations presents a strong negative correlation with the mean monthly rainfall at 99.9 % level ($r = -0.92$, $p\text{-value} < 0.001$) (Fig. S3a). The correlation between monthly rainfall amount and monthly mean $\delta^{18}\text{O}$ assessed for the study site is consistent with data from IAEA-GNIP station in Brasília between 1963 to 1987 ($r = -0.82$, $p\text{-value} < 0.001$), where precipitation is climatologically identical to the study region (Fig. S3b).

Discussion

There are no clearly defined-criteria for the designation of the Little Ice Age (LIA) and the Medieval Climate Anomaly (MCA). Here we chose an objective definition for both the LIA and the MCA based on the Northern Hemisphere temperature reconstruction of Moberg (2). The time interval of the LIA and MCA are defined as the periods from first to last occurrence of temperature anomalies below and above one standard deviation, respectively (using the mean Northern Hemisphere temperature for the last two thousand years as a reference) (Fig. S7). The persistence of the temperature fluctuation is evaluated based upon the 30-year running mean Northern Hemisphere temperature.

This approach is particularly convenient for paleoclimate studies in tropical areas given that monsoon precipitation is sensitive to perturbations in high latitude temperature and consequent modulation of the mean position of the Intertropical Convergence Zone^{3,4}. Following this approach, in this study the MCA is defined as period ranging from A.D. 975 to 1185 and the LIA as ranging from A.D. 1450 to 1740.

Supplementary Figures

Figure S1 – December to February (DJF, austral summer) climatology from 1979 to 2010. Shaded colors refer to DJF mean precipitation (mm/month), black solid lines correspond to DJF mean sea surface temperature (°C), and grey arrows refer to 10 m-wind (m/s). Precipitation data derived from GPCP dataset²⁰, temperature and wind data are from ERA Interim dataset²¹. Yellow and black circles show paleoclimate archive locations, respectively: Lapa dos Anjos Cave (15°26'33.03"S, 44°24'15.88"W), Diva Cave (12°22'S, 41°34'W)²², Palestina Cave (5°55'12"S, 77°22'W)²³, Laguna Pumacocha (10°42'S, 76°3'36"W)²⁴.

Figure S2 – Long-term monthly mean rainfall averaged over 8 local meteorological stations. Source: Agência Nacional de Água (ANA) and Instituto Nacional de Meteorologia (INMET).

Figure S3 – Comparison of the relationship between monthly rainwater $\delta^{18}\text{O}$ (precipitation-weighted mean) values and monthly rainfall amount for: (a) local monitoring station located near the case site. The composite monthly rainwater $\delta^{18}\text{O}$ is based on 9 months from September to May. (b) records from IAEA station Brasília (located about 400 km southwest from Lapa dos Anjos cave).

Figure S4 – Comparison between precipitation at the study site from 1950 to 2015 based on average of eight local meteorological stations compared with past volcanic events from Sato Index as discussed in the text. The grey bars highlight the major volcanic eruptions of last 50 years and the associated precipitation anomalies.

Figure S5 – Comparison between: a) $\delta^{18}\text{O}$ profile; b) variation in growth rate; c) geochronological profile along the growth axis of Anjos1 stalagmite.

Figure S6 – Image of stalagmite Anjos1 showing sampling for stable isotope analysis along the growth axis and the sampling layer for U-Th geochronology. The green bars delimit the range related to the Little Ice Age (LIA) and the Medieval Climate Anomaly (MCA).

Figure S7 – Approach used to define the time period for the Medieval Climate Anomaly (MCA) and the Little Ice Age (LIA). The time intervals for the MCA and LIA were as the period from first to last occurrence of the 30 yr running mean temperature outside 1 sigma. The temperature time series used in this study was the Northern Hemisphere temperature reconstruction¹⁷ (blue). The bold red curve indicates a 30 yr running mean temperature used as a reference temperature. The reconstructed Northern Hemisphere temperature time-series is compared with the paleo-monsoon reconstruction based on the $\delta^{18}\text{O}$ time-series of Anjos1 stalagmite (black line, this study).

Figure S8 – NCAR-CCSM4 climatology of the last millennium: DJF precipitation (mm/month, shaded colors) and wind stress (N/m^2 , vectors) from 850 to 1850 AD.

Figure S9 – Comparison between monsoon precipitation from central-eastern Brazil (this study) with northeastern Brazil²² and the Cariaco basin²⁵ in comparison with global sulfate sulfur deposition¹⁰ at the 13th century.

Supplementary References

1. Vauchel, P. Hydraccess: Logiciel de gestion et traitement de données hydro météorologiques, version 2.1.4. Téléchargeable sur www.mpl.ird.fr/hybam (2005).
2. Gent, P. R. et al. The Community Climate System Model version 4. *J. Climate* **24**, 4973-4991 (2011).
3. Landrum, L. et al. Last millennium climate and its variability in CCSM4. *J. Climate* **26**, 1085-1111 (2013).
4. Neale, R. B., Richter, J. H. & Jochum, M. The impact of convection on ENSO: From a delayed oscillator to a series of events. *J. Climate* **21**, 5904-5924 (2008).
5. Lawrence, P. J. et al. Simulating the Biogeochemical and Biogeophysical Impacts of Transient Land Cover Change and Wood Harvest in the Community Climate System Model (CCSM4) from 1850 to 2100. *J. Climate CCSM4 Special Collection* **25**, 3071-3095 (2012).
6. Smith, R. D. et al. The Parallel Ocean Program (POP) reference manual. Los Alamos National Laboratory Tech. Rep. LAUR-10-01853, 140p (2012).
7. Danabasoglu, G. et al. Variability of the Atlantic Meridional Overturning Circulation in CCSM4. *J. Climate*, **25**, 5153-5172 (2012).
8. Hunke, E. C. & Lipscomb, W. H. CICE: The Los Alamos sea ice model user's manual, version 4. Los Alamos National Laboratory Tech. Rep. LA-CC-06-012, 76 p (2008).
9. Holland, M. M., Bailey, D. A., Briegleb B. P., Light, B. & Hunke, E. Improved sea ice shortwave radiation physics in CCSM4: The impact of melt ponds and aerosols on Arctic sea ice. *J. Climate* **25**, 1413-1430 (2012).
10. Gao, C., Robock, A., Ammann, C. Volcanic forcing of climate over the past 1500 years: an improved ice core-based index for climate models. *J. Geophys. Res.* **113**, D23111, 17 (2008).
11. Vieira L. E. A. et al. Evolution of the solar irradiance during the Holocene. *Astron. Astrophys.* **531**, 20 (2011).
12. Lean, J. Calculations of solar irradiance. [Available on line at http://sparcsolaris.geomar.de/input_data.php.] (2009).
13. Flückiger, J. et al. High-resolution Holocene N₂O ice core record and its relationship with CH₄ and CO₂, *Global Biogeochem. Cy.* **16**, 1-8 (2002).
14. MacFarling Meure, C. et al. Law Dome CO₂, CH₄ and N₂O ice core records extended to 2000 years BP. *Geophys. Res. Lett.* **33**, L14810 (2006).
15. Pongratz, J., Reick, C., Raddatz, T. & Claussen M. A reconstruction of global agricultural areas and land cover for the last millennium, *Global Biogeochem. Cy.* **22**, GB3018 (2008).
16. Hurtt, G. C., et al. Harmonization of Global Land-Use Scenarios for the Period 1500-2100 for IPCC-AR5. Integrated Land Ecosystem-Atmosphere Processes Study (iLEAPS) Newsletter **7**, 6-8 (2009).
17. Moberg, A., Sonechkin, D. M., Holmgren, K., Datsenko, N. M. & Karlén, W. Highly variable Northern Hemisphere temperatures reconstructed from low- and high-resolution proxy data. *Nature*, **433**, 613-617 (2005).
18. Chiang, J. C. H. & Bitz, C. M. Influence of high latitude ice cover on the marine Intertropical Convergence Zone. *Clim. Dynam.* **25**, 477-496 (2005).
19. Cvijanovic I. & Chiang, J. C. H. Global energy budget changes to high latitude North Atlantic cooling and the tropical ITCZ response. *Clim. Dynam.* **40**, 1435-1452 (2013).
20. Adler, R.F. et al. The version-2 Global Precipitation Climatology Project (GPCP) monthly precipitation analysis (1979-Present). *J. Hydrometeor.* **4**, 1147-1167 (2003).
21. Dee, D. P. et al. The ERA-Interim reanalysis: configuration and performance of the data assimilation system. *Q. J. Roy. Meteor. Soc.* **137**, 553-597 (2011).
22. Novello, V.F et al. Multidecadal climate variability in Brazil's Nordeste during the last 3000 years based on speleothem isotope records. *Geophys. Res. Lett.* **39**, L23706 (2012).
23. Apaéstegui, J. et al. Hydroclimate variability of the northwestern Amazon Basin near the Andean foothills of Peru related to the South American Monsoon System during the last 1600 years. *Clim. Past*, **10**, 1967-1981 (2014).
24. Bird, B. W. et al. A 2,300-year-long annually resolved record of the South American summer monsoon from the Peruvian Andes. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S. A.* **108**, 8583-8588 (2011).
25. 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* **293**, 13041308 (2001).

Tables S1 – U/Th dating results of Anjos 1 stalagmite. The error is 2σ error

Sample Number	²³⁸ U (ppb)	²³² Th (ppt)	²³⁰ Th / ²³² Th (atomic x10 ⁻⁶)	δ ²³⁴ U* (measured)	²³⁰ Th / ²³⁸ U (activity)	²³⁰ Th Age (yr) (uncorrected)	²³⁰ Th Age (yr) (corrected)	δ ²³⁴ U _{initial} ** (corrected)	²³⁰ Th Age (year CE)	Error (%)
Anjos1-2	2624 ±7	116 ±3	130 ±9	261 ±3	0.0004 ±0.0000	30 ±2	29 ±2	261 ±3	1982 ±2	6.89
Anjos1-9	3107 ±3	842 ±18	101 ±9	257 ±2	0.0017 ±0.0001	144 ±12	138 ±13	257 ±2	1875 ±13	9.28
Anjos1-13	2317 ±6	120 ±3	545 ±14	242.3 ±3	0.0017 ±0.0000	151 ±2	150 ±2	242 ±3	1861 ±2	1.58
Anjos1-21	2334 ±6	160 ±3	583 ±14	258.7 ±2	0.0024 ±0.0000	210 ±3	208 ±3	259 ±2	1803 ±3	1.38
Anjos1-24	2731 ±6	361 ±7	315 ±10	243.8 ±2	0.0025 ±0.0001	221 ±5	218 ±6	244 ±2	1795 ±6	2.53
Anjos1-28	2266 ±6	173 ±4	687 ±16	272.8 ±3	0.0032 ±0.0000	273 ±3	271 ±3	273 ±3	1740 ±3	1.17
Anjos1-37	2525 ±7	166 ±4	1038 ±24	260.6 ±3	0.0041 ±0.0000	358 ±3	356 ±3	261 ±3	1655 ±3	0.86
Anjos1-50	2383 ±6	270 ±6	811 ±17	254.3 ±2	0.0056 ±0.0000	485 ±3	482 ±4	255 ±2	1529 ±4	0.78
Anjos1-59	2373 ±6	95 ±2	2861 ±71	265.6 ±3	0.0070 ±0.0000	602 ±4	601 ±4	266 ±3	1410 ±4	0.65
Anjos1-67	2345 ±7	406 ±8	747 ±16	240.5 ±3	0.0078 ±0.0000	691 ±4	687 ±5	241 ±3	1324 ±5	0.71
Anjos1-69	2681 ±6	2438 ±49	154 ±4	251.8 ±2	0.0085 ±0.0001	740 ±9	719 ±17	252 ±2	1294 ±17	2.40
Anjos1-78	3145 ±3	280 ±10	1843 ±72	258.0 ±2	0.0099 ±0.0002	866 ±15	863 ±15	259 ±2	1150 ±15	1.79
Anjos1-83	2218 ±6	424 ±9	896 ±19	266.9 ±3	0.0104 ±0.0001	898 ±5	894 ±6	268 ±3	1117 ±6	0.68
Anjos1-100	486 ±1	21 ±1	4800 ±263	235.7 ±3	0.0123 ±0.0001	1089 ±12	1,088 ±12	236 ±3	923 ±12	1.12
Anjos1-113	2677 ±6	3115 ±63	217 ±4	233 ±3	0.0153 ±0.0001	1360 ±7	1,333 ±21	234 ±3	678 ±21	1.55
Anjos1-114	2814 ±5	487 ±10	1622 ±33	241 ±2	0.0170 ±0.0001	1507 ±6	1,503 ±7	242 ±2	508 ±7	0.45
Anjos1-132	2306 ±7	996 ±21	696 ±15	250.0 ±3	0.0182 ±0.0001	1602 ±8	1,592 ±11	251 ±3	421 ±11	0.67
Anjos1-145	2751 ±37	747 ±15	1176 ±24	248.6 ±15	0.0194 ±0.0003	1704 ±31	1,698 ±32	250 ±15	315 ±32	1.86
Anjos1-155	2549 ±6	855 ±18	1033 ±22	245.1 ±2	0.0210 ±0.0001	1854 ±8	1,846 ±10	246 ±2	167 ±10	0.53
Anjos1-166	2625 ±6	1620 ±33	595 ±12	251 ±3	0.0223 ±0.0001	1957 ±9	1,942 ±14	253 ±3	69 ±14	0.70
Anjos1-176	2497 ±8	319 ±7	3016 ±70	263.7 ±3	0.0233 ±0.0001	2032 ±12	2,029 ±12	265 ±3	-16 ±12	0.58

*δ²³⁴U = ((²³⁴U/²³⁸U)_{activity} - 1) × 1000. ** δ²³⁴U_{initial} was calculated based on ²³⁰Th age (T), i.e., δ²³⁴U_{initial} = δ²³⁴U_{measured} × e^{λ₂₃₄ × T}.

Corrected ²³⁰Th ages assume the initial ²³⁰Th/²³²Th atomic ratio of 4.4 ± 2.2 × 10⁻⁶. Those are the values for a material at secular equilibrium, with the bulk earth ²³²Th/²³⁸U value of 3.8. The errors are arbitrarily assumed to be 50%.

Geophysical Research Letters

RESEARCH LETTER

10.1002/2015GL064048

Key Points:

- Reconstruction of the timing and structure of HS1-related SAMS precipitation
- During HS1 a widespread increase of SAMS rainfall is termed as Mega SACZ
- SAMS responds almost instantaneously to cooling over North Atlantic

Supporting Information:

- Texts S1–S3 and Figures S1–S8, and Table S1

Correspondence to:

N. M. Strikis,
strikis@gmail.com

Citation:

Strikis, N. M., et al. (2015), Timing and structure of Mega-SACZ events during Heinrich Stadial 1, *Geophys. Res. Lett.*, 42, doi:10.1002/2015GL064048.

Received 28 MAR 2015

Accepted 3 JUN 2015

Accepted article online 6 JUN 2015

Timing and structure of Mega-SACZ events during Heinrich Stadial 1

Nicolás M. Strikis¹, Cristiano M. Chiessi², Francisco W. Cruz¹, Mathias Vuille³, Hai Cheng⁴, Eline A. de Souza Barreto¹, Gesine Mollenhauer^{5,6}, Sabine Kasten^{5,6}, Ivo Karmann¹, R. Lawrence Edwards⁴, Juan Pablo Bernal⁷, and Hamilton dos Reis Sales⁸

¹Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brazil, ²Escola de Artes, Ciências e Humanidades, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brazil, ³Department of Atmospheric and Environmental Sciences, University at Albany, Albany, New York, USA, ⁴Department of Earth Sciences, University of Minnesota, Twin Cities, Minneapolis, Minnesota, USA, ⁵MARUM-Center for Marine Environmental Sciences, University of Bremen, Bremen, Germany, ⁶Alfred Wegener Institute for Polar and Marine Research, Bremerhaven, Germany, ⁷Centro de Geociencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Querétaro, México, ⁸Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Norte de Minas Gerais-IFET, Januária, Brazil

Abstract A substantial strengthening of the South American monsoon system (SAMS) during Heinrich Stadials (HS) points toward decreased cross-equatorial heat transport as the main driver of monsoonal hydroclimate variability at millennial time scales. In order to better constrain the exact timing and internal structure of HS1 over tropical South America, we assessed two precisely dated speleothem records from central-eastern and northeastern Brazil in combination with two marine records of terrestrial organic and inorganic matter input into the western equatorial Atlantic. During HS1, we recognize at least two events of widespread intensification of the SAMS across the entire region influenced by the South Atlantic Convergence Zone (SACZ) at 16.11–14.69 kyr B.P. and 18.1–16.66 kyr B.P. (labeled as HS1a and HS1c, respectively), separated by a dry excursion from 16.66 to 16.11 kyr B.P. (HS1b). In view of the spatial structure of precipitation anomalies, the widespread increase of monsoon precipitation over the SACZ domain was termed “Mega-SACZ.”

1. Introduction

Heinrich Stadials (HS) are important components of millennial-scale climate variability, occurring during specific stadial phases as massive depositional episodes of ice-rafted debris in the North Atlantic [Heinrich, 1988; Hemming, 2004; Sánchez-Goni and Harrison, 2010]. Global-scale variations in the hydrologic balance have been well documented during HS, in particular the antiphased response in the summer monsoon regimes of both hemispheres [Broecker et al., 2009; Cheng et al., 2012; Chiessi et al., 2009; Cruz et al., 2005; Dupont et al., 2010; Wang et al., 2004]. The antiphased tropical precipitation response results from an adjustment in the location of the Intertropical Convergence Zone (ITCZ) to cooling in extratropical areas of the Northern Hemisphere and consequent changes in the interhemispheric sea surface temperature (SST) gradient [Chiang and Bitz, 2005; Cvijanovic and Chiang, 2013].

Paleoclimate reconstructions from tropical and subtropical areas have ascribed two distinct hydrologic periods to HS1, which give the event a twofold structure [Broecker et al., 2009; Escobar et al., 2012; Dupont et al., 2010; Zhang et al., 2014]. However, some climate fluctuations observed in tropical climate at the time of HS1 are not fully understood. For instance, a transition between two distinct events labeled as Big Dry (17.5–16.1 kyr B.P.) and Big Wet (16.1–14.6 kyr B.P.) recorded in lake sediments over western North America [Broecker et al., 2009; Allen and Anderson, 2000] occurs concomitantly with an abrupt weakening of the East Asian monsoon at 16.1 kyr B.P. [Wang et al., 2001; Zhang et al., 2014]. Furthermore, over the Central American and African monsoon domains [Escobar et al., 2012; Stager et al., 2011] paleoprecipitation reconstructions suggest a double-plunge structure during HS1, with severe droughts peaking at ~17 and 16 kyr B.P.. Yet despite the increased number of studies that report abrupt changes in summer monsoon regimes in both hemispheres [Cheng et al., 2012; Chiessi et al., 2009; Dupont et al., 2010], the timing and structure of HS1 over the South American Monsoon System (SAMS) domain are still poorly documented. Understanding the exact timing of climate anomalies during HS1 in the tropics is, however, a necessity to assess if climatic perturbations reported from different monsoon domains represent synchronous

Figure 1. Schematic diagram showing long-term mean (1979–2000) austral summer (December–January–February) precipitation in South America from the Climate Prediction Center Merged Analysis of Precipitation. Dashed lines indicate the main climatological features of the South American Monsoon System: South Atlantic Convergence Zone (SACZ), and Intertropical Convergence Zone (ITCZ). Red dots indicate our study sites, and yellow dots refer to other paleoclimate records discussed in this paper.

activity. We compare these speleothem records with terrestrial organic and inorganic matter input into the western equatorial Atlantic, which reflects continental precipitation directly affected by the ITCZ. When combined, these new paleoclimate records provide unique insights into the timing and hydrologic expression of HS1 over tropical South America.

2. Site Descriptions

2.1. Speleothem Records

The speleothems used in this study were collected from two distinct caves located in central-eastern Brazil, namely Lapa Sem Fim Cave (16°08'52"S, 44°36'38"W) and Paixão Cave at the southern border of northeastern Brazil (12°37'5.61"S, 41°1'35"W). The distance between the two caves is about 460 km (Figure 1).

The Lapa Sem Fim Cave is located close to the NW–SE axis of the SACZ. Annual mean precipitation at Lapa Sem Fim Cave is around 930 mm based on meteorological data from 1975 to 2009 recorded at stations located 20 km from the cave entrance. At Paixão Cave, the annual mean precipitation is around 640 mm, based on an 11 year record between 1964 and 1975 from meteorological stations located 18 km to the west of the cave entrance (source: www2.ana.gov.br).

At both sites precipitation occurs almost exclusively during the active period of the SAMS (~95% of the total annual precipitation), starting in October and ending in April, with maximum activity between November and February that corresponds to almost 70% of total annual precipitation (Figure 1). In tropical areas, deep convection and vertical uplift of air masses produce an isotopic effect known as “amount effect” [Bony et al., 2008; Risi et al., 2008; Rozanski et al., 1993; Vuille et al., 2003; Vuille and Werner, 2005]. In essence, the amount effect is the inverse proportional variation of the $\delta^{18}\text{O}$ of the rainfall with the amount of precipitation [Bony et al., 2008; Risi et al., 2008; Rozanski et al., 1993]. A local isotopic monitoring program of rainfall performed since 2011 shows that the isotopic composition of rainfall is strongly controlled by

manifestations of the same global-scale event, different events, or even one time-transgressive event [e.g., Alley and Ágústssdóttir, 2005].

Unlike most other monsoon systems, SAMS precipitation is largely concentrated in tropical areas, with the South Atlantic Convergence Zone (SACZ) (Figure 1) as an important monsoon component, protruding as a lower tropospheric convective belt from the western Amazon to southeastern Brazil and the South Atlantic [Gandu and Silva Dias, 1998; Chen and Weng, 1999; Carvalho et al., 2004; Vera et al., 2006; Marengo et al., 2012]. Despite the great relevance of the SACZ as the main zone of monsoonal moisture convergence and interactions with midlatitude wave trains, the impact of HS on the strength and position of the SACZ is poorly understood. Here we present a multiproxy paleoprecipitation reconstruction during HS1 covering areas affected by both the SACZ and the ITCZ. Our paleomonsoon archives comprise well-dated speleothem records from central-eastern and northeastern Brazil, where the precipitation is exclusively due to SACZ

the amount effect, presenting a strong negative correlation ($R^2 = 0.73$) between monthly rainfall amount and monthly weighted mean $\delta^{18}\text{O}$ (Figure S1 in the supporting information). The correlation is consistent with data from the International Atomic Energy Agency-Global Network of Isotopes in Precipitation observed at Brasília, where correlation was equally high during the period from 1963 to 1987 ($R^2 = 0.68$) and where precipitation is climatologically identical to our study area (Figure S1).

2.2. Marine Records

The marine records reported here are based on marine sediment core GeoB3910-2 collected ~ 120 km off the coast of northeastern Brazil (4°14'42.00"S, 36°20'42.00"W; 2362 m water depth) [Fischer *et al.*, 1996].

Meridional ITCZ migrations control precipitation in the catchment area of the rather small drainage basin (i.e., Piranha River) that provides continental sediments to our core site [Jaeschke *et al.*, 2007]. Apart from a narrow coastal strip where annual mean precipitation is higher than 1250 mm, the interior of northern Northeastern Brazil is semiarid with annual precipitation of 300–900 mm based on monitored time series from 1910 to 1985 (source: www2.ana.gov.br). In this region, 80% of the annual rainfall occurs between February and May [Hastenrath, 1990; Rao *et al.*, 1996] (more details in the supporting information Text S1).

3. Methods

3.1. Speleothem Records: Oxygen Isotope and Geochronological Data

Stable oxygen isotope analyses were performed at the Stable Isotope Laboratory at the University of São Paulo. Oxygen isotope ratios are expressed in δ notation, the per mil deviation from the Vienna Pee Dee belemnite (V-PDB) standard according to the following equation: $\delta^{18}\text{O} = [((^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{sample}} / (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{V-PDB}}) - 1] \times 1000$. The calcite powder was analyzed with an online, automated carbonate preparation system linked to a Finnigan Delta Plus Advantage mass spectrometer. Ages were obtained by using a multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry technique (Thermo-Finnigan NEPTUNE) at the University of Minnesota following the procedures described by Cheng *et al.* [2013a]. The B.P. notation refers to the age before present, taking the present as 2000 A.D.

The isotope records of LSF16 and LSF3 were combined in order to produce a single curve for the time period between 19.35 and 14.42 kyr B.P. from Lapa Sem Fim (Figure S2). The Paixão Cave speleothem record is also a combination of two speleothems: PX7 (from 19.19 to 15.03 kyr B.P.) and PX5 (from 14.87 to 12.0 kyr B.P.) (Figure S3; more details in the supporting information Text S2).

3.2. Marine Records: Biomarkers, Geochemistry, and Geochronological Data

To reconstruct the ITCZ activity over northeastern Brazil, we performed Ti/Ca and branched and isoprenoid tetraether (BIT) index measurements on marine sediment core GeoB3910-2. The Ti/Ca ratio in continental margins not affected by major changes in primary productivity and carbonate dissolution [Arz *et al.*, 1998; Jaeschke *et al.*, 2007] can be used as an indicator of the input of continental sediments to the core site [Govin *et al.*, 2012]. Concentrations of Ti and Ca in marine core GeoB3910-2 were determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after microwave acid total digestion of dried and ground sediments as described, e.g., by Fischer *et al.* [2013].

The BIT index on the other hand reflects the input of soil-derived organic matter to the core site [Hopmans *et al.*, 2004]. The BIT index uses the relative abundance of membrane lipids derived from anaerobic bacteria thriving in soils and peat, compared with crenarchaeol, a structurally related isoprenoid molecule characteristic of ubiquitous marine planktonic and lacustrine thaumarchaeota [e.g., Schouten *et al.*, 2013]. The analytical procedure followed Hopmans *et al.* [2004] (more details in the supporting information Text S2). Both proxies allow the reconstruction of terrestrial organic (i.e., BIT index) and inorganic (i.e., Ti/Ca) fluvial input to the ocean reflecting variations in continental precipitation, in our case strongly controlled by the ITCZ.

The chronological control of the GeoB3910-2 is the same as in Jaeschke *et al.* [2007]. During the period of HS1, from 19 to 14 kyr B.P., the marine core features four ^{14}C ages with dating errors varying from 110 to 70 years. Sedimentation rates at HS1 range between 7 and 23 cm/kyr.

Figure 2. High-resolution South American monsoon system precipitation reconstruction across HS1: (a) Ti/Ca, and (b) Branched and isoprenoid tetraether (BIT) index from marine sediment core GeoB3910-2 raised off northeastern Brazil (this study); (c) composite $\delta^{18}\text{O}$ from PX5 (light red) and PX7 (dark red) speleothems collected from Paixão Cave, northeastern Brazil (this study); (d) composite $\delta^{18}\text{O}$ from LSF16 (dark blue) and LSF3 (light blue) speleothems collected from Lapa Sem Fim Cave, central-eastern Brazil (this study). Blue and red symbols show U/Th age of speleothems. Black symbols show ^{14}C ages of the marine core. Light blue and yellow vertical shading delimits the intervals of HS1a, HS1b, and HS1c.

from 18.1 to 16.66 kyr B.P., hereafter named HS1a and HS1c, respectively (Figure 2). The two wet events are interrupted by a long-standing dry excursion ranging from 16.66 to 16.11 kyr B.P., hereafter named HS1b (Figure 2).

As a whole, the expression of HS1 over central-eastern Brazil lasts around 3.4 kyr, from 18.1 to 14.69 kyr B.P. The first increase in monsoon precipitation lasted about 1 kyr reaching its maximum between ~17.08 and 16.69 kyr B.P. Over the course of HS1c, both speleothem records describe consistent variations of $\delta^{18}\text{O}$ at centennial time scales, characterized by abrupt transitions between wet and dry events (Figure 2). In the speleothem records, the second maximum in monsoon activity (HS1a) starts as an abrupt resumption toward wet conditions at 16.1 kyr B.P. HS1a is characterized by a gradual demise in monsoon precipitation lasting around 1.46 kyr and can be split into two steps separated from each other by a plateau between ~15.6 and ~14.9 kyr B.P., and a more abrupt shift at 14.69 kyr B.P. (Figure 2). The wettest period during HS1a occurs between 16.1 and 15.7 kyr B.P.

4.2. Sedimentary BIT Index and Ti/Ca Profiles

In the investigated marine core, the average sampling resolution is approximately 250 years, varying from 500 to 70 years. Due to the lower sampling resolution, minor internal climate oscillations observed in the speleothems, such as the centennial-scale climate variability described within HS1c, cannot be detected. However, important information about the structure and expression of HS1 over the ITCZ region can still be extracted from the marine records, such as the onset and end of HS1 (Figure 2). The onset of HS1 occurs at 18.2 kyr B.P. and is characterized by a marked increase in the Ti/Ca ratio and BIT index during HS1c. The demise of HS1a over the ITCZ region is characterized by a gradual transition toward drier conditions lasting 1 kyr (from 15.5 until 14.5 kyr) (Figure 2).

4. Results

4.1. Speleothem $\delta^{18}\text{O}$ Profiles

A major contribution of this work is the robust chronological control of our speleothem records. The age model of the Lapa Sem Fim Cave record is based on 16 U/Th ages with errors (2σ) < 1%. In total, 12 dates were established for LSF16 covering the period between 14.42 and 18.22 kyr B.P., and 4 dates for LSF3 covering the period between 17.35 and 19.35 kyr B.P. (Table S1). The same applies to the Paixão Cave stalagmites whose age model is based on 11 U/Th dates: two dates for PX5 (ranging from 12.00 to 14.87 kyr B.P.) and nine dates for PX7 (ranging from 15.03 to 19.19 kyr B.P.).

Speleothem $\delta^{18}\text{O}$ records from Lapa Sem Fim and Paixão caves are based on 381 and 403 samples, yielding a mean temporal resolution of 12 and 10 years, respectively. The isotope profiles from both cave stalagmites are strikingly similar, both in terms of timing and relative amplitude (more details in the supporting information Text S3). The $\delta^{18}\text{O}$ records are characterized by a double-plunge structure during the period corresponding to HS1, which characterizes two phases of increased monsoonal precipitation: the first from 16.11 to 14.69 kyr B.P. and the second

Figure 3. Records of changes in oceanic circulation and continental precipitation across both hemispheres: (a) Ice-rafted debris (IRD) record of marine sediment core SU8118 from the Iberian margin [Bard *et al.*, 2000]; (b) magnetic susceptibility of marine sediment core SU8118 from the Iberian margin [Thouveny *et al.*, 2000]; (c) composite $\delta^{18}\text{O}$ of speleothems from Hulu cave, eastern China [Zhang *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2001]; (d) $\delta^{18}\text{O}$ of speleothems from Paixão Cave, northeastern Brazil (this study); (e) alkenone sea surface temperature (SST) of marine sediment core SU8118 from the Iberian margin [Bard *et al.*, 2000]; (f) $\delta^{18}\text{O}$ of speleothems from Lapa Sem Fim Cave, central-eastern Brazil (this study); and (g) alkenone SST reconstruction of marine sediment core GeoB3910-2, off northeastern Brazil [Jaeschke *et al.*, 2007]. Note the reversed y axis in Figures 3a–3c. Light blue and yellow vertical bars delimit the intervals of HS1a, HS1b, and HS1c.

2013b) and Santiago cave [Mosblech *et al.*, 2012], and from southeastern South America, in the Botuverá cave record [Cruz *et al.*, 2005]. Taken together, these records reveal a widespread and pervasive strengthening of monsoonal circulation over South America during HS1 (Figure S5). Here we coin the term “Mega-SACZ” to define episodes of widespread intensification across the entire region influenced by the SACZ as observed during the HS1a and HS1c. The fact that the anomalous increase in monsoon precipitation along the eastern border of the SACZ domain reached 4°S suggests that convective activity related to both the SACZ and the ITCZ contributed to enhanced precipitation in this domain during HS1a and HS1c. The strengthening of the SACZ observed during HS1, the Mega-SACZ episode, is strongly modulated by the cooling of tropical/subtropical areas of the North Atlantic and consequent change in tropical interhemispheric SST gradients. As shown in Figure 3, the strengthening of the SAMS that characterizes the onset of HS1 over the eastern border of the SAMS domain occurs concomitantly with the cooling recorded in the subtropical North Atlantic [Bard *et al.*, 2000]. A similar synchronicity is also present during the demise of the positive monsoon precipitation anomaly of HS1a, when a weakening in the SACZ activity occurs in conjunction with a warming of approximately 4.5°C and 1°C at the Iberian margin [Bard *et al.*, 2000] and off northeastern Brazil [Jaeschke *et al.*, 2007], respectively (Figure 3). In addition, precipitation fluctuations at centennial time scales at the studied sites are consistent with changes in the SST record from GeoB3910-2 [Jaeschke *et al.*, 2007] (Figure 3). Thus, the excellent coupling between our paleomonsoon reconstruction and tropical and extratropical Atlantic SST during HS1 (Figure 3) strongly suggests an almost immediate response of SAMS circulation to changes in cross-equatorial heat transport.

In the marine records, the internal structure of HS1 is also defined by a double plunge with two wet events centered near 17.4 (HS1c) and 15.7 (HS1a) kyr B.P., separated by a distinctly drier excursion (HS1b), similar to the speleothem records. Similarly, the structure of the longest dry event in the marine records, characterized by lower Ti/Ca and BIT index values, is consistent with the variations in $\delta^{18}\text{O}$ seen in the speleothems (Figure 2). Overall, the timing of the wet events HS1a (16.11 to 14.69 kyr B.P.) and HS1c (18.1 to 16.66 kyr B.P.) and the drier intervening phase HS1b (16.66 to 16.11 kyr B.P.) is consistent between the speleothem and marine records and reinforces the notion of synchronous changes in climate over a significant portion of the eastern SAMS domain that extends at least from 16°S to 4°S.

5. Discussion

Ranging from 16°S to 4°S our paleomonsoon precipitation records show a consistent scenario of noticeable strengthening of monsoon precipitation over the eastern portion of the SAMS domain embracing areas from central- to northeastern Brazil during HS1 (Figure 2). Equivalent episodes of increasing SAMS precipitation are also reported from the western Amazon basin in speleothem records from El Condor [Cheng *et al.*,

Figure 4. Comparison between (a) $\delta^{18}\text{O}$ record from Greenland Ice Core Project (GRIP) ice core plotted versus the Greenland Ice Core Chronology 2005 (GIACC05) [Rasmussen et al., 2006]; (b) GRIP Ca^{2+} concentration plotted versus the (GIACC05) [Rasmussen et al., 2006]; (c and d) $\delta^{18}\text{O}$ from speleothems collected in northeastern and central-eastern Brazil, respectively (this study). Dashed vertical lines connect centennial-scale departures. Light blue and yellow fields delimit the intervals of HS1 and the Bolling-Allerød or Greenland Interstadial (GI) 1e, respectively.

Important features of the Mega-SACZ episodes observed during HS1a and HS1c correspond with noticeable changes in the hydrologic regime of the global tropics but identified and accurately dated for the first time in South America. The double-plunge structure observed in our paleomonsoon precipitation reconstruction mirrors variations in precipitation recorded over lowland Central America described as “symmetric” antiphased pattern between the SAMS and the Central America monsoon regime [Escobar et al., 2012] (Figure S6). The dry excursion presented in our records (i.e., HS1b) was also documented by Dupont et al. [2010] based on $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ in sediments from the same marine core investigated in this study (Figure S6).

The weakening of SAMS activity during HS1b is also coherent with a warming in the subtropical North Atlantic (Figure S7). As shown in Figure S7, HS1 SST reconstructions from the subtropical northeastern North Atlantic [e.g., Pailler and Bard, 2002 and Martrat et al., 2014] report a similar double-plunge structure with the intervening warm excursion as large as 3°C . The good temporal and structural correspondence between the convective activity over the SACZ region and SST anomalies in the subtropical North Atlantic suggests that a strengthening in the cross-equatorial heat transport, probably driven by intensification in the Atlantic Meridional Overturning Circulation (AMOC), was the possible cause for the drier HS1b.

enough in the cross-equatorial heat transport, probably driven by intensification in the Atlantic Meridional Overturning Circulation (AMOC), was the possible cause for the drier HS1b.

In order to investigate the dominant multidecadal and centennial modes of climate variability present in our $\delta^{18}\text{O}$ time series, we performed wavelet analyses in the isotopic records from Lapa Sem Fim and Paixão caves. As shown in Figure S8, a persistent periodicity with pacing near 64 years was identified in the Lapa Sem Fim isotopic record extending from 17.5 to 15.1 kyr B.P. A similar pacing (persistent between 16 and 15.1 kyr B.P.) was also observed in a record of La Plata River drainage basin discharge [Chiessi et al., 2009] and associated with variability in the SACZ and the AMOC. Our results highlight the pervasive character of the multidecadal variability in the SACZ activity.

Among the main climate fluctuations observed during HS1, the abrupt strengthening in SAMS at 16.1 kyr B.P. (onset of HS1a) presents a remarkable match in the timing and structure with a dramatic weakening of the East Asian monsoon recorded in speleothems from eastern China [Zhang et al., 2014]. The abrupt event at 16.1 kyr B.P. also coincides with the strongest peak of ice-rafted debris (IRD) deposition over the Ruddiman belt during HS1 and with a strengthening of the Northern Hemisphere polar vortex (Figures 3 and 4). Centennial-scale increases in SAMS strength over central-eastern and northeastern Brazil during HS1c, including the abrupt resumption of wet conditions at 16 kyr B.P., closely match the peaks of Ca^{2+} concentration recorded in Greenland ice cores (Figure 4) [Rasmussen et al., 2006]. Thus, in light of the enormous amount of ice discharge necessary to form an IRD layer [Bond et al., 1999; Hemming, 2004], we suggest that the abrupt bidirectional change in Northern and Southern Hemisphere monsoons, observed at 16.1 kyr B.P., occurred as a consequence of the adjustment of the ITCZ to Northern Hemisphere

midlatitude cooling caused by the massive surging of icebergs. As clearly documented in the speleothem $\delta^{18}\text{O}$ profile, the southward shift of the ITCZ and the strengthening in the SAMS occurred almost instantaneously.

Also noteworthy is the two-step character of the drying trend observed during the demise of HS1a, transitioning rather abruptly from very wet conditions at the onset of HS1 to much drier conditions at the time of Bølling-Allerød. This two-step transition is also very well defined in the reconstruction of the strength of the polar vortex (Figure 4) [Rasmussen *et al.*, 2006]. A more gradual transition is apparent in marine records off northeastern Brazil related to $\delta^{13}\text{C}$ of terrigenous organic matter input [Dupont *et al.*, 2010], as well as to SST reconstructions [Jaeschke *et al.*, 2007] (Figures S6 and 3). In both the SAMS and the East Asian monsoon domain [Zhang *et al.*, 2014], the final transition is characterized by an abrupt change at 14.7 kyr B.P. The timing for the onset of the climate anomalies related to the Bølling-Allerød over the SAMS is identical, within dating errors, to the corresponding transition from Greenland Stadial 2.1a to Greenland Interstadial 1e at 14.692 kyr B.P. reported by Rasmussen *et al.* [2014] based on the synchronized Greenland ice core records using the annual layer counted Greenland Ice Core Chronology 2005 (GICC05) (Figure 4).

6. Conclusions

Our multiproxy paleoprecipitation records comprise accurately dated speleothem $\delta^{18}\text{O}$ -derived variations of monsoon precipitation over central and northeastern Brazil during HS1, which are consistent with organic and inorganic terrestrial input to the western equatorial Atlantic. Our reconstruction of the timing and structure of HS1-related precipitation changes over tropical South America is unprecedented both in terms of its high temporal resolution and dating accuracy. Furthermore, the reported monsoon variations during HS1 are in agreement with changes in Atlantic SST suggesting a rapid reorganization of atmospheric circulation in response to variations in ocean heat transport.

Over the eastern portions of the SAMS domain the footprint of HS1 is characterized by a strengthening of monsoonal circulation involving an intensification of the SACZ and a southward shift of the ITCZ. This pattern is accompanied by enhanced moisture convergence and convection over the western Amazon basin. Our paleoclimate reconstruction supports the notion that the strength and position of the SACZ is sensitive to tropical interhemispheric SST gradients. Finally, our high-resolution and very precisely and accurately dated speleothem records suggest that within dating uncertainty, the response of the SAMS to this Northern Hemisphere forcing during HS1 was synchronous, hence no time lag was required for the SAMS reorganization, following the abrupt cooling over midlatitude areas of the North Atlantic.

Acknowledgments

We thank L. Mancine and O. Antunes for their support during the stable isotope data acquisition at the University of São Paulo. H. Grotheer is acknowledged for organic geochemical analyses determining the BIT index. We are grateful to Pedro L. Silva Dias for fruitful discussions and two reviewers for their helpful comments. We thank the IBAMA and ICMBio for permission to collect stalagmite samples. Marine sediment sample material has been provided by the GeoB Core Repository at the MARUM-Center for Marine Environmental Sciences, University of Bremen, Germany. This work was supported by the Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Brazil (PhD fellowship to Strikis) 2011/12087-4; grants to Chiessi 2012/17517-3; Cruz, 2012/50260-6, Kamman 2012/01187-4, BIOTA, 2013/50297 by the NSF 1103403 to RLE and H.C. and 1303828 to M.V. and DEB 1343578 and NASA through the Dimensions of Biodiversity Program. The data presented in this paper can be found at PANGAEA database (<http://doi.pangaea.de/10.1594/PANGAEA.847283>).

The Editor thanks two anonymous reviewers for their assistance in evaluating this paper.

References

- Allen, B. D., and R. Y. Anderson (2000), A continuous, high-resolution record of late Pleistocene climate variability from the Estancia basin, New Mexico, *Geol. Soc. Am. Bull.*, 112, 1444–1458, doi:10.1130/0016-7606(2000)112<1444:ACHRRO>2.0.CO.
- Alley, R. B., and A. M. Ágústsson (2005), The 8 k event: Cause and consequences of a major Holocene abrupt climate change, *Quat. Sci. Rev.*, 24, 1123–1149, doi:10.1016/j.quascirev.2004.12.004.
- Arz, H. W., J. Pätzold, and G. Wefer (1998), Correlated millennial-scale changes in surface hydrography and terrigenous sediment yield inferred from last glacial marine deposits off northeastern Brazil, *Quat. Int.*, 50(2), 157–166, doi:10.1006/qres.1998.1992.
- Bard, E., F. Rostek, J. L. Turon, and S. Gendreau (2000), Hydrological impact of Heinrich events in subtropical South Atlantic, *Science*, 289(25), 1321–1324, doi:10.1126/science.289.5483.1321.
- Bond, G. C., W. Showers, M. Elliot, M. Evans, R. Lotti, I. Hajdas, G. Bonani, and S. Johnsen (1999), The North Atlantic's 1–2 kyr climate rhythm: Relation to Heinrich events, Dansgaard/Oeschger cycles and the Little Ice Age, in *Mechanisms of Global Climate Change at Millennial Time Scales*, *Geophys. Monogr. Ser.*, vol. 112, edited by P. U. Clark, R. S. Webb, and L. D. Keigwin, pp. 35–68, AGU, Washington, D. C.
- Bony, S., C. Risi, and F. Vimeux (2008), Influence of convective processes on the isotopic composition ($\delta^{18}\text{O}$ and δD) of precipitation and water vapor in the tropics: 1. Radiative–convective equilibrium and Tropical Ocean–Global Atmosphere–Coupled Ocean–Atmosphere Response Experiment (TOGA–COARE) simulations, *J. Geophys. Res.*, 113, D19305, doi:10.1029/2008JD009942.
- Broecker, W. S., D. McGee, K. D. Adams, H. Cheng, R. L. Edwards, C. G. Oviatt, and J. Quade (2009), A great basin-wide dry episode during the first half of the Mystery Interval?, *Quat. Sci. Rev.*, 28, 2557–2563, doi:10.1016/j.quascirev.2009.07.007.
- Carvalho, L. M. V., C. Jones, and B. Liebmam (2004), The South Atlantic Convergence Zone: Intensity, form, persistence, and relationships with intraseasonal to interannual activity and extreme rainfall, *J. Clim.*, 17, 88–108.
- Chen, T.-C., and S.-P. Weng (1999), Maintenance of austral summertime upper-tropospheric circulation over tropical South America: The Bolivian High–Nordeste Low System, *Atmos. Res.*, 56, 2081–2100, doi:10.1175/1520-0469(1999)056<2081:MOASUT>2.0.CO;2.
- Cheng, H., A. Sinha, X. Wang, F. W. Cruz, and R. L. Edwards (2012), The global paleomonsoon as seen through speleothem records from Asia and the Americas, *Clim. Dyn.*, 39, 1045–1062, doi:10.1007/s00382-012-1363-7.
- Cheng, H., *et al.* (2013a), Improvements in ^{230}Th dating, ^{230}Th and ^{234}U half-life values, and U–Th isotopic measurements by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 371–371, 82–91, doi:10.1016/j.epsl.2013.04.006.

- Cheng, H., A. Sinha, F. W. Cruz, X. Wang, R. L. Edwards, F. M. d'Horta, C. C. Ribas, M. Vuille, L. D. Stott, and A. S. Auler (2013b), Climate change patterns in Amazonia and biodiversity, *Nat. Commun.*, **4**, 1411, doi:10.1038/ncomms2415.
- Chiang, J. C. H., and C. M. Bitz (2005), Influence of high latitude ice cover on the marine Intertropical Convergence Zone, *Clim. Dyn.*, **25**, 477–496, doi:10.1007/s00382-005-0040-5.
- Chiessi, C. M., S. Mulitza, J. Pätzold, G. Wefer, and J. A. Marengo (2009), Possible impact of the Atlantic Multidecadal Oscillation on the South American summer monsoon, *Geophys. Res. Lett.*, **36**, L21707, doi:10.1029/2009GL039914.
- Cruz, F. W., S. J. Burns, I. Karmann, W. D. Sharp, M. Vuille, A. O. Cardoso, J. A. Ferrari, P. L. Silva Dias, and O. Viana Jr. (2005), Insolation-driven changes in atmospheric circulation over the past 116 ky in subtropical Brazil, *Nature*, **434**, 63–66, doi:10.1038/nature03365.
- Cvijanovic, I., and J. C. H. Chiang (2013), Global energy budget changes to high latitude North Atlantic cooling and the tropical ITCZ response, *Clim. Dyn.*, **40**, 1435–1452, doi:10.1007/s00382-012-1482-1.
- Dupont, L. M., F. Schlutz, C. Ewahn, T. C. Jennerjaahn, A. Paul, and H. Behling (2010), Two-step vegetation response to enhanced precipitation in Northeast Brazil during Heinrich event 1, *Global Change Biol.*, **16**, 1647–1660, doi:10.1111/j.1365-2486.2009.02023.x.
- Escobar, J., et al. (2012), A ~43-ka record of paleoenvironmental change in the Central American lowlands inferred from stable isotopes of lacustrine ostracods, *Quat. Sci. Rev.*, **37**, 92–104, doi:10.1016/j.quascirev.2012.01.020.
- Fischer, D., J. M. Mogollón, M. Strasser, T. Pape, G. Bohrmann, N. Fekete, V. Spiess, and S. Kasten (2013), Subduction zone earthquake as potential trigger of submarine hydrocarbon seepage, *Nat. Geosci.*, **6**, 647–651, doi:10.1038/ngeo1886.
- Fischer, G., et al. (1996), Report and preliminary results of meteor-cruise M34/4, *Berichte Fachbereich Geowissenschaften, Universität Bremen*, **80**, 1–105.
- Gandu, A. W., and P. L. Silva Dias (1998), Impact of tropical heat sources on the South American tropospheric upper circulation and subsidence, *J. Geophys. Res.*, **103**, 6001–6015, doi:10.1029/97JD03114.
- Govin, A., U. Holzwarth, D. Helsop, L. F. Keeling, M. Zabel, S. Mulitza, J. A. Collins, and C. Chiessi (2012), Distribution of major elements in Atlantic surface sediments (36 N–49 S): Imprint of terrigenous input and continental weathering, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, **13**, Q01013, doi:10.1029/2011GC003785.
- Hastenrath, S. (1990), Prediction of Northeast Brazil rainfall anomalies, *J. Clim.*, **3**, 893–904, doi:10.1175/1520-0442(1990)003<0893>2.CO;2.
- Heinrich, H. (1988), Origin and consequences of cyclic ice rafting in the northeast Atlantic Ocean during the past 130,000 years, *Quart. Res.*, **29**(2), 142–152, doi:10.1016/0033-5894(88)90057-9.
- Hemming, S. R. (2004), Heinrich events: Massive Late Pleistocene detritus layers of the North Atlantic and their global climate imprint, *Rev. Geophys.*, **42**, RG1005, doi:10.1029/2003RG000128.
- Hopmans, E. C., J. W. H. Weijers, E. Schefuß, L. Herfort, J. S. S. Damsté, and S. Schouten (2004), A novel proxy for terrestrial organic matter in sediments based on branched and isoprenoid tetraether lipids, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **255**, 107–116, doi:10.1016/S0027-3791(03)00204-X.
- Jaeschke, A., C. Rühlemann, H. Arz, G. Heil, and G. Lohmann (2007), Coupling of millennial-scale changes in sea surface temperature and precipitation off northeastern Brazil with high-latitude climate shifts during the last glacial period, *Paleoceanography*, **22**, PA4206, doi:10.1029/2006PA001391.
- Marengo, J. A., et al. (2012), Recent developments on the South American monsoon system, *Int. J. Climatol.*, **32**, 1–12, doi:10.1002/joc.2254.
- Martrat, B., P. Jimenez-Amat, R. Zahn, and J. O. Grimalt (2014), Similarities and dissimilarities between the last two deglaciations and interglaciations in the North Atlantic region, *Quat. Sci. Rev.*, **99**, 122–134, doi:10.1016/j.quascirev.2014.06.016.
- Mosblech, N. A. S., et al. (2012), North Atlantic forcing of Amazonian precipitation during the Last Ice Age, *Nature*, **5**, 817–820, doi:10.1038/NGEO1588.
- Pailler, D., and E. Bard (2002), High frequency palaeoceanographic changes during the past 140000 yr recorded by the organic matter in sediments of the Iberian Margin, *Paleoceanogr. Paleoclimatol. Paleoeconol.*, **181**, 431–452, doi:10.1177/0959683609350391.
- Rao, V. B., I. F. A. Cavalcanti, and K. Hada (1996), Annual variation of rainfall over Brazil and water vapor characteristics over South America, *J. Geophys. Res.*, **101**, 26,539–26,551, doi:10.1029/96JD01936.
- Rasmussen, S. O., I. K. Seierstad, K. K. Andersen, M. Bigler, D. Dahl-Jensen, and S. J. Johnsen (2006), Synchronization of the NGRIP, GRIP, and GISP2 ice cores across MIS 2 and palaeoclimatic implications, *Quat. Sci. Rev.*, **27**, 18–28, doi:10.1016/j.quascirev.2007.01.016.
- Rasmussen, S. O., et al. (2014), stratigraphic framework for abrupt climatic changes during the Last Glacial period based on three synchronized Greenland ice-core records: Refining and extending the INTIMATE event stratigraphy, *Quat. Sci. Rev.*, **106**, 14–28, doi:10.1016/j.quascirev.2014.09.007.
- Risi, C., S. Bony, and F. Vimeux (2008), Influence of convective processes on the isotopic composition ($\delta^{18}\text{O}$ and δD) of precipitation and water vapor in the tropics: 2. Physical interpretation of the amount effect, *J. Geophys. Res.*, **113**, D19306, doi:10.1029/2008JD009943.
- Rozanski, K., S. L. Araguás-Araguá, and R. Gonfiantini (1993), Isotopic patterns in modern global precipitation, in *Climate Change in Continental Isotopic Records*, edited by P. K. Swart et al., pp. 1–37, AGU, Washington, D. C.
- Sánchez-Goni, M. F., and S. P. Harrison (2010), Millennial-scale climate variability and vegetation changes during the Last Glacial: Concepts and terminology, *Quat. Sci. Rev.*, **29**, 2823–2827, doi:10.1016/j.quascirev.2009.11.014.
- Schouten, S., E. C. Hopmans, and J. S. Sinninghe Damsté (2013), The organic geochemistry of glycerol dialkyl glycerol tetraether lipids: A review, *Org. Geochem.*, **54**, 19–61, doi:10.1016/j.orggeochem.2012.09.006.
- Stager, J. C., D. B. Ryves, B. M. Chase, and F. S. R. Pausata (2011), Catastrophic drought in the Afro-Asian monsoon region during Heinrich Event 1, *Science*, **331**, 1299–1302, doi:10.1126/science.1198322.
- Thouveny, N., E. Moreno, D. Delanghe, L. Candon, Y. Lancelot, and N. J. Shackleton (2000), Rock magnetic detection of distal ice-rafted debris: Clue for the identification of Heinrich layers on the Portuguese margin, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **180**, 61–75, doi:10.1016/S0012-821X(00)00155-2.
- Vera, C., et al. (2006), Toward a unified view of the American monsoon systems, *J. Clim.*, **19**, 4977–5000, doi:10.1175/JCLI3896.1.
- Vuille, M., and M. Werner (2005), Stable isotopes in precipitation recording South American summer monsoon and ENSO variability: Observations and model results, *Clim. Dyn.*, **25**, 401–413, doi:10.1007/s00382-005-0049-9.
- Vuille, M., R. S. Bradley, M. Werner, R. Healy, and F. Keimig (2003), Modeling $\delta^{18}\text{O}$ in precipitation over the tropical Americas: 1. Interannual variability and climatic controls, *J. Geophys. Res.*, **108**(D6), 4174, doi:10.1029/2001JD002038.
- Wang, X., A. S. Auler, R. L. Edwards, H. Cheng, P. S. Cristalli, P. L. Smart, D. A. Richards, and C.-C. Shen (2004), Wet periods in northeastern Brazil over the past 210 kyr linked to distant climate anomalies, *Nature*, **432**, 740–743, doi:10.1038/nature03067.
- Wang, Y. J., H. Cheng, R. L. Edwards, Z. S. An, J. Y. Wu, C.-C. Shen, and J. A. Dorale (2001), A high-resolution absolute-dated Late Pleistocene monsoon record from Hulu Cave, China, *Science*, **294**, 2345–2348, doi:10.1126/science.1064618.
- Zhang, W., J. Wu, Y. Wang, H. Cheng, X. Kong, and F. Duan (2014), A detailed East Asian monsoon history surrounding the 'Mystery Interval' derived from three Chinese speleothem records, *Quat. Res.*, **82**, 154–163, doi:10.1016/j.jyqres.2014.01.010.

Geophysical Research Letters

Supporting Information

Introduction

The supporting information file contains detailed information regarding the sites description, methods and analytical procedures applied in oxygen isotope analysis of speleothems and in the biomarkers and geochemical analysis performed in the marine sediments (Figures S1 to S4). We also add information about analytical procedures related to the U-Th geochronology. The geochronological results are presented in Table S1. In addition this file presents supporting figures (S5 to S8) referred to in this discussion section of the manuscript.

Text S1.**Cave site description**

Lapa Sem Fim is a cave with 21 km of planimetric development with a dominant network maze morphology. Two candle shaped stalagmites were collected: LSF3 and LSF16. The relative humidity at Lapa Sem Fim cave lies near 100% with a relatively high CO₂ concentration varying from 600 to 800 ppm according to punctual measurements during field work. The present-day climate at Lapa Sem Fim and Paixão cave sites is tropical savannah-like with dry winters (Aw) and arid, steppe-like hot (BSh) respectively, according to the Köppen-Geiger classification [Peel *et al.*, 2007].

Marine records

The upper water column at our core site is bathed by the northwestward-flowing North Brazil Current (NBC). Starting at around 10°S, the NBC originates from the South Equatorial Current (SEC), and is described as an undercurrent with a weak surface component, which intensifies further downstream [Peterson and Stramma, 1991]. Surface to thermocline conditions in the western tropical Atlantic are linked to the seasonal variability in trade wind intensity and the position of the ITCZ [Hastenrath and Merle, 1987].

The present day climate for the Acú river drainage basin varies from savannah-like with dry winter (Aw) to arid steppe-like hot (BSh) respectively, according to the Köppen-Geiger classification [Peel *et al.*, 2007].

Text S2.**Methods****Speleothem records: oxygen isotope and geochronological records**

Due to its superior geochronological control, we opted to use the LSF3 $\delta^{18}\text{O}$ record to reconstruct the isotope curve for the time period between 19.4 to 17.3 kyr BP. The superior quality of the geochronological control of LSF3 when compared to LSF16 is shown in Figure S2. As is evident from Figure S2, the LSF3 stalagmite is characterized by significant changes in the stalagmite growth rates between 19.4 to 17.3 kyr BP, not seen in the LSF16 stalagmite record, due to its much lower geochronological control during this particular time period.

For the Paixão cave stalagmites the chronology is based on 11 U/Th dates: 9 for PX7 stalagmite covering a period between 15.0 to 19.2 kyr BP and 2 for PX5 stalagmite covering a period between 12.0 to 14.8 kyr BP (Figure S3). The ages were obtained by using a multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry technique (MC-ICP-MS, Thermo-Finnigan NEPTUNE) at the University of Minnesota following the procedures described by Cheng *et al.* [2013a]. Most dates present errors (2σ) <1% (supplementary Table S1). The samples weighing between 150 and 300

mg were dissolved in HNO₃ and equilibrated with a ²³⁶U-²³³U-²²⁹Th spike and then separated and purified using methods described in *Edwards et al.* [1987]. Initial ²³⁰Th values were corrected with a typical bulk earth ratio, i.e. atomic ratio of ²³⁰Th/²³²Th = 4.4 ± 2.2. The age model was developed for each speleothem by linearly interpolating ages between dates as shown in Figure S4.

Marine record: biomarkers and geochemistry

BIT index

Lipid extraction of freeze-dried powdered samples was performed with ultrasonic probes. Extracts were saponified and further separated on Bond-Elut SiO₂ columns; polar fractions containing glycerol dialkyl glycerol tetraethers (GDGTs) were eluted with 2 mL MeOH. Prior to analysis by high performance liquid chromatography / atmospheric pressure chemical ionization – mass spectrometry (HPLC/APCI-MS), samples were filtered through a 4 µm pore size PTFE filter and dissolved in hexane/isopropanol (99:1; v/v). An Agilent 1200 series HPLC/APCI-MS system equipped with a Grace Prevail Cyano column (150 mm x 2.1 mm; 3 µm) was used, and separation was achieved in normal phase using the method described by *Leider et al.* [2010]. GDGTs were detected by selective ion monitoring of the protonated molecular ion (M+H) peaks. Peaks with the following protonated molecular ion masses were considered: 1022 (I), 1036 (II), 1050 (III), and 1292 (crenarchaeol). The BIT index was calculated according to *Hopmans et al.* [2004] as

$$\text{BIT} = [\text{I} + \text{II} + \text{III}] / [\text{I} + \text{III} + \text{III} + \text{crenarchaeol}] \quad (1)$$

Ti/Ca

Concentrations of Ti and Ca in GeoB3910-2 were determined based on ICP-OES measurements after microwave acid total digestion of freeze dried and homogenized sediments. Complete digestion of about 50 mg of sediment was achieved using a MLS ETHOS 1600 Microwave system the following quantities of acids: 3 ml HNO₃, 2 ml HCl, and 0.5 ml HF. After evaporation of the acids, the residues were re-dissolved in 1 M HNO₃. The accuracy of the analytical procedure was checked by processing the standard reference sediment NIST SRM 2702 every 4-5 samples. Element concentrations (Ca and Ti) were subsequently determined by ICP-OES using a Thermo Scientific IRIS Intrepid instrument. A multi-element standards solution at 5 different concentrations prepared from single element stock solutions in 1 M HNO₃ was used for calibration of the measurement.

Text S3.

Results

Speleothem δ¹⁸O profiles

The oxygen isotopic composition of speleothem carbonate is strongly tied to the isotopic composition of the rainfall that seeps through the top of the karst aquifer [*Fairchild et al.*, 2006]. In tropical areas deep convection and vertical uplift of air masses produces an isotopic effect known as “amount effect” [*Vuille et al.*, 2003]. In essence, the amount effect is the inverse proportional variation of the δ¹⁸O of the rainfall with the amount of precipitation [Lachniet, 2009]. At the Lapa Sem Fim cave site, an isotopic monitoring program of rainfall performed since 2011 shows that the isotopic composition of rainfall is strongly controlled by the amount-effect (Figure S1). The observed correlation (R²=0.73) at monthly time scales for the cave site is confirmed by the strong negative correlation between monthly rainfall amount and monthly mean δ¹⁸O at the IAEA-GNIP station in Brasília between 1963 and 1987 (R²=0.65), where precipitation is climatologically identical to the study region (Figure S1).

Relatively low correlation coefficients between δ¹⁸O and δ¹³C along the speleothem's growth axes (Hendy test) suggest that stalagmites LSF16 (R²=0.24) and PX7 (R²=0.33) were deposited close to isotopic equilibrium. However the Hendy test is not decisive to determinate isotopic equilibrium conditions [*Mickler et al.*, 2004]. In further validation of the Hendy test, the good correspondence between the Lapa Sem Fim (LSF16) and Paixão (PX7) isotope records reinforces the notion that the δ¹⁸O fluctuations represent information of paleoclimatic significance on a regional scale.

The $\delta^{18}\text{O}$ isotope values of the Paixão cave records present clear differences in terms of their absolute values (Figure S3). In general, the stalagmites from Lapa Sem Fim cave feature values that are 2 to 3 ‰ more depleted when compared with northeastern stalagmites. The depletion is in agreement with an expected isotope effect caused by the Rayleigh distillation. The Rayleigh distillation describes the lowering of the isotope values as a consequence of the progressive condensation and removal of heavier isotopes during condensation in an air mass [Fairchild *et al.*, 2006, Lachniet, 2009].

The amplitudes of the $\delta^{18}\text{O}$ depletion within the different wet events during HS1 are equivalent between the Lapa Sem Fim and Paixão stalagmite records despite the discrepancy in absolute values (Figure S2 and S3). For instance, during the dry phase centered at 16.5 kyr B.P., both isotope records undergo an isotopic enrichment of ca. 2.3 ‰. The same holds true during the most humid event (i.e., HS1a) at 16.0 kyr B.P., when both records present an isotopic depletion of about 2.5 ‰ (Figure S2 and S3).

References

- Cheng, H., R. L. Edwards, C.-C. Shen, V. J. Polyak, Y. Asmerome, J. Woodhead, J. Hellstrom, Y. Wang, X. Kong and C. Spötl, X. Wang and C. Alexander Jr. (2013a), Improvements in ^{230}Th dating, ^{230}Th and ^{234}U half-life values, and U–Th isotopic measurements by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 371–371, 82–91, doi: 10.1016/j.epsl.2013.04.006.
- Chiessi, C. M., S. Mulitza, J. Pätzold, G. Wefer, J. A. Marengo (2009), Possible impact of the Atlantic Multidecadal Oscillation on the South American summer monsoon, *Geophys. Res. Lett.*, 36, L21707, doi: 10.1029/2009GL039914.
- Cheng, H., A. Sinha, F. W. Cruz, X. Wang, R. L. Edwards, F. M. d'Horta, C. C. Ribas, M. Vuille, L. D. Stott and A. S. Auler (2013b), Climate change patterns in Amazonia and biodiversity, *Nat. Comm.* 4, 1411, doi: 10.1038/ncomms2415.
- Dupont, L. M., F. Schlutz, C. Ewah, T. C. Jennerjahn, A. Paul and H. Behling (2010), Two-step vegetation response to enhanced precipitation in Northeast Brazil during Heinrich event 1, *Glob. Change Biol.*, 16, 1647–1660, doi: 10.1111/j.1365-2486.2009.02023.x.
- Edwards, R. L., J.H. Cheng and G.J. Wassenburg (1987), ^{238}U – ^{234}U – ^{230}Th – ^{232}Th systematics and the precise measurement of time over the past 500,000 years, *Earth Planet. Sci. Lett.* 81, 175–192.
- Escobar, J., D. A. Hodell, M. Brenner, J. H. Curtis, A. Gilli, A. D. Mueller, F. S. Anselmetti, D. Ariztegui, D. A. Grzesik, L. Pérezi, A. Schwalb and T. P. Guilderson (2012), A ~43-ka record of paleoenvironmental change in the Central American lowlands inferred from stable isotopes of lacustrine ostracods, *Quaternary Sci. Rev.*, 37, 92–104, doi: 10.1016/j.quascirev.2012.01.020.
- Fairchild, I. J., C.L. Smith, A. Baker, L. Fuller, C. Spötl, D. Matthey and F. McDermott (2006), Modification and preservation of environmental signals in speleothems, *Earth-Sci. Rev.* 75, 105–153.
- Govin, A., U. Holzwarth, D. Helsop, L.F. Keeling, M. Zabel, S. Mulitza, J.A. Collins and C. Chiessi (2012), Distribution of major elements in Atlantic surface sediments (36 N–49 S): Imprint of terrigenous input and continental weathering. *Geochem. Geophys. Geosy.*, 13, Q01013 doi: 10.1029/2011GC003785.
- Govindaraju, K (1994), Compilation of working values and descriptions for 383 Geostandards. *Geostandards Newslett.*, 18, 1–158.
- Hastenrath, S. and J. Merle (1987), Annual cycle of subsurface thermal structure in the tropical Atlantic Ocean, *J. Phys. Oceanogr.* 17, 1518 – 1538.
- Hopmans, E. C., J. W. H. Weijers, E. Schefuß, L. Herfort, J.S.S. Damsté and S. Schouten (2004), A novel proxy for terrestrial organic matter in sediments based on branched and isoprenoid tetraether lipids, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 255, 107–116 doi: 10.1016/S0277-3791(03)00204-X.
- Lachniet, M. (2009), Climatic and environmental controls on speleothem oxygen-isotope values. *Quaternary Sci. Rev.* 28, 412–432.
- Leider, A., K-U. Hinrichs, G. Mollenhauer, G.J.M. Versteegh (2010), Core-top calibration of the lipid-based View the MathML source and TEX86 temperature proxies on the southern Italian shelf (SW Adriatic Sea, Gulf of Taranto), *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 300, 112–124, doi: 10.1016/j.epsl.2010.09.042,
- Martrat, B., P. Jimenez-Amat, R. Zahn, J. O. Grimalt (2014), Similarities and dissimilarities between the last two deglaciations and interglaciations in the North Atlantic region, *Quaternary Sci. Rev.*, 99, 122–134, doi: 10.1016/j.quascirev.2014.06.016
- Mickler, P., J.L. Banner, L. Stern, Y. Asmerom, R.L. Edwards and E. Ito (2004), Stable isotope variations in modern tropical speleothems: Evaluating equilibrium vs. kinetic isotope effects, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68, 4381–4393.
- Mosblech N.A.S, M. B. Bush, W. D. Gosling, D. Hodell, L. Thomas, P. van Calsteren, A. Correa-Metrio, B. G. Valencia, J. Curtis and R. vanWoesik (2012), North Atlantic forcing of Amazonian precipitation during the last ice age, *Nature Geosci.*, 5, 817–820, doi: 10.1038/NNGEO1588.
- Pailler, D. and E. Bard (2002), High frequency palaeoceanographic changes during the past 140000 yr recorded by the organic matter in sediments of the Iberian Margin, *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 181,431–452, doi: 10.1177/0959683609350391.
- Peel, M. C., B. L. Finlayson and T.A. McMahon (2007), Updated world map of the Köppen-Geiger climate classification, *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 11, 1633–1644.
- Peterson, R. G, Stramma L (1991) Upper-level circulation in the South Atlantic Ocean. *Prog. Oceanogr.* 26:1-73.
- Schramm, R. and J. Heckel (1998), Fast analysis of traces and major elements with ED (P)XRF using polarized X-rays: TURBOQUANT, *J. Phys. IV* 8, 335–342.
- Tjallingii, R., U. Röhl, M. Kölling, and T. Bickert (2007), Influence of water content pm X-ray fluorescence core-scanning measurements in soft marine sediments, *Geochem. Geophys. Geosy.* 8(2), Q02004.
- Torrence, C. and G. P. Compo (1998), A Practical Guide to Wavelet Analysis, *Bull. Amer. Meteor. Soc.* 79, 61–78.
- Vuille, M., R.S. Bradley, M. Werner, R. Healy and F. Keimig (2003), Modeling $\delta^{18}\text{O}$ in precipitation over the tropical Americas: 1. Interannual variability and climatic controls, *J. Geophys. Res.*, 108, D6, 4174, doi: 10.1029/2001JD002038.

Wien, K., D. Wissmann, M. Kölling, and H. D. Schulz (2005), Fast application of X-ray fluorescence spectrometry aboard ship: How good is the new portable Spectro Xepos analyzer?, *Geo. Mar. Lett.* 25, 248–264.

Supporting Figures

Figure S1. Comparison of the relationship between monthly rainwater $\delta^{18}\text{O}$ (precipitation-weighted mean) values and monthly rainfall amount for: (a) local monitoring site. The composite monthly rainwater $\delta^{18}\text{O}$ is based on 7 months from October to April. (b) records from IAEA station Brasília (located about 400 km to the southwest from Lapa Sem Fim cave). In (c) cumulative weekly rainfall is plotted versus the isotopic composition of rainfall collected at the cave site during a monitoring program (Oct. 2011 – Feb 2014). Note that the scale of $\delta^{18}\text{O}$ values is reversed.

Figure S2. Comparison between LSF3 (black) and LSF16 (blue) $\delta^{18}\text{O}$ records with associated changes in speleothem growth rate (mm/year). The isotope curve presented in this article was constructed based on the combination of LSF3 and LSF16 $\delta^{18}\text{O}$ records.

Figure S3. Comparison between PX5 (light red) and PX7 (dark red) $\delta^{18}\text{O}$. The isotope curve presented in this article was constructed based on the combination of PX5 and PX7 $\delta^{18}\text{O}$ records.

Figure S4. Age models for stalagmites from Lapa Sem Fim cave (right) and Paixão cave (left). The age models of stalagmites LSF3, LSF16, PX5 and PX7 are based on linear fitting between U/Th dates.

Figure S5. Comparison between: (a) $\delta^{18}\text{O}$ speleothem record from El Condor cave, Peru, western Amazon [Cheng et al., 2013b]; (b) $\delta^{18}\text{O}$ speleothem record from Santiago cave, Ecuador, western Amazon [Mosblech et al., 2012]; (c) $\delta^{18}\text{O}$ speleothem record from Botuverá cave, southeastern Brazil [Cruz et al., 2005]; (d) BIT (Branched and Isoprenoid Tetraether) index from marine sediment core GeoB3910-2 raised off northeastern Brazil (this study); (e) $\delta^{18}\text{O}$ from a speleothem collected in northeastern Brazil (this study) (f) $\delta^{18}\text{O}$ from a speleothem collected in central-eastern Brazil (this study).

Figure S6. Comparison between: (a) $\delta^{13}\text{C}$ of organic material from marine sediment core Geob3910-2 from off-northeastern Brazil [Dupont *et al.*, 2010]; (b) $\delta^{13}\text{C}$ of ostracodes from Lake Petén Itzá, Guatemala [Escobar *et al.*, 2012]; (c) BIT (Branched and Isoprenoid Tetraether) index from marine sediment core GeoB3910-2 raised off northeastern Brazil (this study); (d) $\delta^{18}\text{O}$ from a speleothem collected in northeastern Brazil (this study); (e) $\delta^{18}\text{O}$ from a speleothem collected in central-eastern Brazil (this study).

Figure S7. Comparison between sea surface temperature (SST) from the subtropical northeastern North Atlantic with our South American monsoon reconstruction: a) alkenone SST of marine sediment core MD95-2042 from the Iberian margin [Pailler and Bard, 2002]; b) alkenone SST of marine sediment core ODP-976 from the Alboran Sea [Martrat et al., 2014]; c) Branched and Isoprenoid Tetraether (BIT) index from marine sediment core GeoB3910-2 raised off northeastern Brazil (this study); d) $\delta^{18}\text{O}$ of speleothems from Paixão cave, northeastern Brazil (this study); e) $\delta^{18}\text{O}$ of speleothems from Lapa Sem Fim cave, central-eastern Brazil (this study). Dashed black lines establish visual tie points between our paleo-monsoon reconstruction and SST changes in the subtropical North Atlantic.

Figure S8. Wavelet spectral analyses from (a) Lapa Sem Fim cave $\delta^{18}\text{O}$ record (b) Paixão cave $\delta^{18}\text{O}$ record and (c) Ti intensity from marine sediment core GeoB6211-2 [Chiessi *et al.*, 2009]. Contours correspond to power levels above 75%, 50%, 25%, and 5%, respectively. Black contours on the wavelet power spectrum indicate the 90% confidence level, using a red-noise (autoregressive lag1) background spectrum. The data were equally spaced at 10 years. [Torrence and Campo, 1998].

Table S1

Sample Number	²³⁸ U (ppb)	²³² Th (ppt)	²³⁰ Th / ²³² Th (atomic x10 ⁻⁶)	δ ²³⁴ U* (measured)	²³⁰ Th / ²³⁸ U (activity)	²³⁰ Th Age (yr) (uncorrected)	δ ²³⁴ U _{Initial} ** (corrected)	²³⁰ Th Age (yr BP)*** (corrected)
LSF16-Stalagmite								
LSF16-1	62 ±0.1	136 ±3	2506 ±51	1668 ±3.3	0.3355 ±0.0009	14,457 ±45	1,738 ±3	14,423 ±48
LSF 16 2	73 ±0.1	45 ±1	9167 ±198	1680 ±2.4	0.3391 ±0.0007	14,550 ±33	1,751 ±3	14,533 ±33
LSF16-3	54 ±0.1	15 ±0	20349 ±693	1573 ±2.7	0.3299 ±0.0010	14,765 ±50	1,640 ±3	14,752 ±50
LSF16-4	52 ±0.0	48 ±1	6009 ±129	1570 ±2.4	0.3332 ±0.0008	14,939 ±41	1,638 ±3	14,919 ±41
LSF16-5	74 ±0.1	354 ±7	1184 ±24	1614 ±2.6	0.3454 ±0.0012	15,243 ±58	1,684 ±3	15,181 ±68
LSF16-7	66 ±0.1	60 ±1	6580 ±154	1646 ±2.8	0.3612 ±0.0013	15,768 ±64	1,721 ±3	15,748 ±64
LSF16-8	62 ±0.1	77 ±2	5090 ±111	1704 ±4.2	0.3802 ±0.0016	16,272 ±79	1,784 ±4	16,249 ±79
LSF16-9	76 ±0.1	984 ±20	497 ±10	1685 ±3.0	0.3889 ±0.0010	16,795 ±50	1,766 ±3	16,649 ±108
LSF16-10	34 ±0.0	65 ±1	3453 ±73	1722 ±3.4	0.3969 ±0.0011	16,909 ±54	1,807 ±4	16,880 ±56
LSF16-11	85 ±0.1	393 ±8	1442 ±29	1715 ±3.1	0.4021 ±0.0011	17,194 ±54	1,800 ±3	17,136 ±63
LSF 16 12	125 ±0.1	220 ±4	3789 ±77	1719 ±2.4	0.4053 ±0.0008	17,318 ±40	1,805 ±3	17,290 ±42
LSF16-13	76 ±0.1	725 ±15	731 ±15	1701 ±2.3	0.4246 ±0.0010	18,328 ±50	1,791 ±2	18,218 ±86
LSF3-A	62 ± 0.2	256 ± 2	1626 ±15	1712 ± 7.6	0.4056 ± 0.0028	17,398 ± 139	1,798 ±8	17,346 ±141
LSF3-B	85 ± 0.3	158 ± 1	3758 ±41	1727 ± 8.6	0.4226 ± 0.0028	18,075 ± 141	1,817 ±9	18,047 ±141
LSF3-128	76 ± 0.1	759 ± 15	704 ±14	1714 ± 4.1	0.4284 ± 0.0010	18,409 ± 56	1,804 ±4	18,294 ±92
LSF3-188	70 ± 0.1	139 ± 3	3748 ±77	1730 ± 4.1	0.4522 ± 0.0012	19,385 ± 62	1,827 ±4	19,354 ±64
PX5-10	193 ± 0	666 ± 3	1251 ± 9	1480 ± 5	0.2624 ± 0.0015	12,051 ± 77	1,531 ± 5	12,003 ±79
PX5-11	145 ± 0	994 ± 4	768 ± 6	1458 ± 7	0.3192 ± 0.0024	14,954 ± 130	1,521 ± 8	14,867 ±136
PX7-1	1619 ± 5	2292 ± 5	5501 ± 18	2608 ± 5	0.4727 ± 0.002	15,052 ± 66	2,721 ± 5	15,033 ±66
PX 7-A	1425 ±2.8	2090 ±42	5548 ±112	2540 ± 4	0.4935 ± 0.001	16,094 ±50	2,658 ±4	16,074 ±51
PX 7-B	1524 ±3.8	397 ±8	34301 ±698	2837 ± 5	0.5423 ± 0.002	16,321 ±63	2,970 ±5	16,311 ±63

ANEXO

PX7-4	1196 ± 4	768 ± 2	13741 ± 48	2733 ± 5	0.5354 ± 0.002	16,563 ± 72	2,864 ± 5	16,550 ± 72
PX7-5	1738 5.771	239.7 4.85	62721 ± 1282	2643 5.254	0.5245 0.002303	16,649 81.72	16,647 ± 82	16,639 ± 82
PX 7-C	1628 ± 4.0	1455 ± 29	10381 ± 210	2886 ± 4	0.5627 ± 0.002	16,743 ± 61	3,026 ± 5	16,728 ± 61
PX 7-D	1645 ± 7.1	133 ± 3	111841 ± 2377	2597 ± 8	0.5477 ± 0.003	17,669 ± 116	2,730 ± 8	17,660 ± 116
PX 7 E	732 ± 1.5	95 ± 2	69370 ± 1418	2601 ± 5	0.5487 ± 0.002	17,686 ± 60	2,734 ± 5	17,677 ± 60
PX7-8	2332 ± 13	258 ± 2	80857 ± 501	2496 ± 10	0.5419 ± 0.003	18,038 ± 130	2,627 ± 11	18,029 ± 130
PX7-9	2082 ± 7	220 ± 1	104061 ± 661	3048 ± 5	0.6673 ± 0.003	19,202 ± 93	3,218 ± 6	19,194 ± 93

Table S1. ²³⁰Th dating results. All errors are reported at the 2σ level of uncertainty.

Artigo científico em preaparação

Glacial boundary condition modulating the imprint of millennial scale-variability over South America Monsoon.

Nicolás M Stríkis^{a1}, Francisco W Cruz^a, Mathias Vuille^b; Hamilton dos Reis Sales^c, Hai Cheng^d, Eline A de Souza Barreto^a, Ivo Karmann^a, R. Lawrence Edwards^d, Augusto S. Auler^e, Pedro C Stríkis^a.

^aInstituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Brasil; ^bDepartment of Atmospheric and Environmental Sciences, University at Albany, Albany, New York, USA; ^cInstituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Norte de Minas Gerais – IFET, Januária, Brasil; ^dDepartment of Earth Sciences, University of Minnesota, Minneapolis, USA; ^eInstituto do Carste, Minas Gerais, Brazil.

(1) Corresponding author, e-mail: strikis@gmail.com (Nicolás M. Stríkis) Tel.: 55-11-3091-4213; Fax: 55-11-3091-4207.

Abstract

Paleoclimate studies based on speleothem records suggest that variation in insolation precession and ocean circulation plays an important role in controlling the moisture transport along the South Atlantic Convergence Zone (SACZ), causing abrupt rainfall redistribution over central Brazil. However, little is known about paleoclimate changes in regions directly affected by the SACZ close to its modern axis. In this study we present a novel paleoprecipitation reconstruction based on precisely dated $\delta^{18}\text{O}$ speleothem records from central-eastern covering the last 85 kyr. At orbital time-scale monsoon precipitation over central-eastern Brazil shows limited coupling with insolation forcing, except for the interval between 60 and 85 kyr BP. This feature is attributed to an additional forcing by the glacial boundary conditions that significantly influence the position and strength of the SACZ. On the other hand, during the last glacial, the precipitation variability over the eastern portion of the SACZ region was strongly modulated by millennial-scale climate oscillation recorded on high latitude areas of North Hemisphere. Particularly during the marine isotope stage 3, changes in monsoon precipitation near the axis of SACZ mimics abrupt oscillation pacing by the transition of Greenland stadial and interstadial events. During the wet stadial phases addition increments in the strength of South American monsoon precipitation over central-eastern Brazil show consistent patterns in terms of the timing and structure with the episodes of massive deposition of ice rafting debris in the North Atlantic. Our results suggest a farther southward displacement of the Intertropical

Convergence Zone occurred as a consequence to Northern Hemisphere mid-latitude cooling caused by the massive surging of icebergs. In this context, it is possible that the amplitude of millennial scale paleoprecipitation variability over the SACZ region may played an important role on species dispersion through the forest corridors between the Amazon and Atlantic rain forests.

Introduction

Central-eastern Brazil includes one of the most important ecotonal zones of South America, located in the boundaries of important biomes comprehended by the phytogeographic domains of Atlantic forest (Moist Broadleaf Forest), Cerrado (mostly savanna-like) and Caatinga (Xeric Schrublands) (Figure 1) (Myers et al., 2000; Klink and Machado, 2004; Santos et al., 2011; Giongo et al., 2011; Ratter et al., 1997). Vigorous episode of strengthening in the South America Monsoon System (SAMS) during the last glacial (Wang et al., 2004; Cheng et al., 2013a) is thought to have worked as bridge for species dispersion connecting the Moist Broadleaf Forest biomes of the Atlantic and Amazon Forest (Costa, 2003).

The rainfall over Central-eastern Brazil is entirely modulated by the strength and position of the South Atlantic Convergence Zone (SACZ). The SACZ is a key feature of the South America Monsoon System (SAMS) characterized as an elongated convective band extending from western Amazon basin to southeastern Brazil and protruding into southeastern subtropical South Atlantic (Carvalho et al., 2004; Vera et al., 2006; Marengo et al., 2012). Variation in the strength and position of the SACZ accounts for most of the climate variability over SAMS domain (Carvalho et al., 2004). Given that SACZ plays a fundamental role in the precipitation variability over tropical South America determining the patterns of variation of the hydrologic regime over the SACZ region is of paramount importance to decipher what are the potential driving forces capable to affect the development of biomes over tropical and subtropical areas. However, currently paleoclimate records covering this region are sparse and temporal fragmented. In fact, as a whole, far too little is known about the behavior of SAMS over Central Brazil at orbital and on millennial-scale as well. In the context of the lack of continuous and long paleoclimate record over the SACZ region here we present a novel paleomonsoon reconstruction covering the last 85 kyr based on absolute well dated speleothem $\delta^{18}\text{O}$ record. Our results bring new assessments about the spatial pattern of changes in the hydrologic regime of SAMS at millennial and orbital time-scale with important implications for the reconstruction of biogeography patterns in South America.

Figure 1 – Cave site location in the context of Brazilian terrestrial biomes: modified from Olson et al. (2001); b) precipitation patterns of South America (DJF) and walker cell connecting the Bolivian-High to Nordeste Low.

Site description

The speleothems used in this study were collected in two distinct caves located in central-eastern: Lapa Sem Fim ($16^{\circ}08'52''S$, $44^{\circ}36'38''W$) and Lapa Grande ($14^{\circ}22'45.91''S$, $44^{\circ}17'19.72''W$), respectively. The distance between the two caves is about 290 km (Figure 1).

The present-day climate at Lapa Sem Fim and Lapa Grande cave sites is tropical savannah-like with dry winters (Aw) and arid, steppe-like hot (BSh) respectively, according to the Köppen-Geiger classification (Peel et al., 2007). The annual mean precipitation of the studied areas is around 950 mm (source: www2.ana.gov.br). The precipitation occurs almost exclusively during the active period of the SAMS, starting in October and ending in April, with a maximum activity between November and February that corresponds to almost 70% of total annual precipitation (see supporting Text S1 and Figures S1). The study area is currently occupied by the Cerrado phytogeographic domain also considered as biomes itself. The Cerrado domain covers a vast area of central-Brazil (23% of land surface of the country) and is dominated by semi-deciduous arboreal savanna characteristic of the Tropical/Subtropical Grassland, Savanna and Scrublands biome with enclaves of mesophytic deciduous and semi-

deciduous forest belonging to the Tropical/Subtropical Dry Broadleaf Forest biome (Olson et al., 2001; Coutinho et al., 2005; Klink and Machado, 2004; Ratter et al., 1997).

Methods

Oxygen isotope ratios are expressed in δ notation, the per mil deviation from the VPDB standard. For example, for oxygen, $\delta^{18}\text{O} = [({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O})_{\text{sample}} / ({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O})_{\text{VPDB}} - 1] \times 1000$. For each measurement, approximately 200 mg of powder was drilled from the sample and analyzed with an on-line, automated, carbonate preparation system linked to a Finnigan Delta Plus Advantage at the University of São Paulo. Reproducibility of standard materials is 0.1 ‰ for $\delta^{18}\text{O}$. The ages were obtained by using a multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry technique (MC-ICP-MS, Thermo-Finnigan NEPTUNE) at the University of Minnesota following the procedures described by Cheng (2013b). Most dates present errors (2σ) <1% (supplementary Table S1). The samples weighing between 150 and 300 mg were dissolved in HNO_3 and equilibrated with a ${}^{236}\text{U}$ - ${}^{233}\text{U}$ - ${}^{229}\text{Th}$ spike and then separated and purified using methods described in Edwards (11). Initial ${}^{230}\text{Th}$ values were corrected with a typical bulk earth ratio, i.e. atomic ratio of ${}^{230}\text{Th}/{}^{232}\text{Th} = 4.4 \pm 2.2$.

Results

Our record is based on a suite of 11 stalagmites belonging to Lapa Grande and Lapa Sem Fim caves. The speleothem stable oxygen isotope ($\delta^{18}\text{O}$) records from central-eastern Brazil presented here are based on 4828 samples, yielding a mean temporal resolution of near 20 years. The chronological control of our speleothem record is based on 112 U/Th dates: 34 for stalagmite from Lapa Grande and 78 for stalagmite from Lapa Sem Fim cave. The central-eastern Brazil speleothem record covers most portion of the last 85 kyr, presenting local hiatus, mainly distributed along the MIS3 (Figure 2). In general, the $\delta^{18}\text{O}$ values from Lapa Grande speleothem record are around 1.5 ‰ more enriched than those from Lapa Sem Fim. Besides the difference recorded in absolute values, as we can observe in Figures 2 both isotope records describe consistent variations at millennial and orbital times-scale. At millennial time-scale the isotope record is characterized by numerous oscillations of high amplitude, near 3 ‰, with some excursions showing clear abrupt transitions recording changes up to 3.5 ‰ of magnitude in less than 85 years. Those abrupt events are coherent to the time of Heinrich layer depositions (Figures 3 and 4). At orbital time-scale, changes in $\delta^{18}\text{O}$ records show variation up to 4.6 ‰, as observed between 71.5 to 62.2 kyr BP (Figure 2).

An isotope monitoring program on rainfall performed from 2011-2015 in the study area points to amount effect as primary factor influencing the $\delta^{18}\text{O}$ of precipitation over central-eastern Brazil (Figure 2). The monitoring station is precisely positioned between the caves sites located at the meteorological station from the National Brazilian Meteorological Institute (Instituto Nacional de Meteorologia - INMET) (15°26'52.99"S; 44°21'58.66"W), Januária city. The weighted mean monthly $\delta^{18}\text{O}$ recorded from the precipitations presents a strong negative correlation with the mean monthly rainfall at 99.9 % ($r = -0.92$, $p\text{-value} < 0.001$) (Figure S2). The correlation between monthly rainfall amount and monthly mean $\delta^{18}\text{O}$ assessed for the study site is consistent with data from IAEA-GNIP station in Brasília between 1963 to 1987 ($r = -0.82$, $p\text{-value} < 0.001$), where precipitation is climatologically identical to the study region.

Discussion

Climate assessments

At the eastern portion of SAMS domain the role solar insolation over monsoonal precipitation variability is complex. As we can observe in the Figure 2 during the last eighty five thousand years monsoon precipitation over central-eastern Brazil presents locally coupling with the solar insolation curve, restricted to the interval between 60 and 85 kyr BP. The behavior is similar to the observed in the $\delta^{18}\text{O}$ speleothem record from western Amazon basin (Cheng et al., 2009) (Figure 2) and points to non-linear mechanism, probably dependent of oceanic boundary conditions, connecting the strength and position of SACZ to solar insolation forcing. More specifically, central-eastern Brazil lies in the edge of zonal circulation system, defined as Bolivian High-Nordeste Low system (Lenters and Cook, 1997). The Bolivian High-Nordeste Low system is an east-west upper tropospheric circulation that rises in response to moisture convergence over the Amazon basin and the resultant large-scale subsidence over Northeastern Brazil (Lenters and Cook, 1997; Gandu and Dias, 1998; Chen and Weng, 1999). On orbital time-scale the Bolivian High-Nordeste Low system is known to promote an eastern-western South Atlantic precipitation dipole (SAPD) leading to anti-phased orbital modulation of monsoon precipitation between western Amazon and Southern Brazil with northeastern Brazil (Cruz et al., 2009; Cheng et al., 2013a) (Figure 1). The role of the Bolivian High-Nordeste Low system on driven precipitation variability at orbital-time scale over the studied area is also evidenced by the zonally oriented antiphased behavior recorded between central-eastern and

western Amazon paleomonsoon reconstruction (Figure 2). Following this reasoning, the more restrictive coupling observed between solar forcing and monsoon precipitation over central-eastern Brazil might arise in reason of the vicinity of our study site from the SACZ axis placing this site as a transitory region of the SAPD influence. Thus, depending on the boundary conditions, the SACZ may act as a climate buffer barring the influence of insolation forcing over monsoon intensity.

Nevertheless, the most noticeable feature of precipitation variability over central-eastern Brazil occurs at millennial-scale oscillation. As demonstrated in the Figure 2, during the last glacial the precipitation variability over the eastern portion of the SACZ region was strongly modulated by millennial-scale climate oscillation recorded on high latitude areas of North Hemisphere. Particularly during the Marine Isotope Stage (MIS) 3 (~27-60 kyr BP), variations in the intensity of SACZ mimics abrupt oscillation pacing by the transitions of stadial (cold) and interstadial (warm) events recorded in the $\delta^{18}\text{O}$ isotope stratigraphy of Greenland ice cores (North Greenland Ice Core Project members, 2004; Sanchez-Goñi and Harrison, 2010; Rasmussen et al., 2014a) (Figures 2 and 3). The millennial-scale variability observed in the speleothem record from Central-eastern Brazil presents a different scenario from that recorded in the Ti/Ca of marine sediments from off northeastern Brazil (Jaeschke et al., 2007). While the Ti/Ca record points to climate fluctuation exclusively tied to the Heinrich Stadial (HS) events the speleothem record shows a remarkable coupling of the SAMS intensity to stadial and interstadial events (see supporting Figures S3, S4 and Figure 3).

Figure 2 – a) Greenland ice core $\delta^{18}\text{O}$ record in the GICC05modelext time scale (North Greenland Ice Core Project members, 2004); (b) MIS curve based on $\delta^{18}\text{O}$ of benthic foraminiferals (Lisiecki & Raymo, 2005); (c) $\delta^{18}\text{O}$ speleothem record from central-eastern Brazil (this study); (e) speleothem record from El Condor cave (black) and Cueva del Diamante (green) eastern flank of the Andes (Cheng et al., 2013a); (g) speleothem record from Botuverá cave, Southern Brazil (Cruz et al., 2005); (d), (f) and (g) December, January February insolation curve calculated for 10°S (Berger and Loutre, 1991). Colored error bars represent age uncertainties of U-Th dates of the correspondent speleothem. Red numbers defines the interstadial events according to the Rasmussen et al. (2014a).

The high amplitude of millennial-scale $\delta^{18}\text{O}$ variability ($> 3\text{‰}$) points to substantial changes in monsoon precipitation at the time of stadial-interstadial events and at the time of Heinrich Stadial (HS) events as well (Figures 3 and S4). The impact of stadial events on the hydrologic regime of Central-eastern Brazil is also evidenced in paleo water-table fluctuation recorded in calcite rimes at the Lapa Grande cave walls (Figures 3 and supporting Figure S5). At Lapa Grande cave U-Th age of a underwater carbonate coating located in edge of the cave walls (35.87 ± 1.2 kyr BP) developed on current dry conduit points to significant increase in ground water recharge at the epoch of Greenland Stadial 8 ($36.58 - 35.48$ kyr BP). Analog oscillation in the ground-water recharge recorded over northeastern Brazil based on water-table speleothems reinforces the imprint of cold millennial stadial events in the hydrologic

regime in the Central-eastern/Northeastern Brazil sector (Auler and Smart, 2001). Indeed, over Central-eastern and Northeastern Brazil we frequent faced certain level of speleothem deposition, illustrated by giant stalagmites and fossil travertines, whose occurrence witness a more vigorous hydrological regime than today.

The good coupling between monsoon precipitation over Central-eastern and Northeastern Brazil with North Hemisphere high latitude temperature is explained by the latitudinal shifts in the mean position of the ITCZ as consequence of changes in the tropical interhemispheric SST gradient (Chiang and Bitz, 2005; Cvijanovic and Chiang, 2013). The progression of surface cooling at mid and low-latitudes during stadial and HS events are the main causes of southward displacements of the ITCZ, whose position is dynamically determined by the tropical interhemispheric SST gradient (Chiang and Bitz, 2005). In the same way the strength and position of the SACZ is sensitive to the convective activity in the Amazon basin (Vera et al., 2006; Carvalho et al., 2004; Marengo et al., 2012). This concept is reinforced by the strike resemblance between Central-eastern Brazil paleo-monsoon reconstruction and combined annual-resolved terrigenous input record from Cariaco basin (Deplazes et al., 2013) and mid-latitude SST reconstruction from north Atlantic (Figure 4).

Figure 3 – Comparison between $\delta^{18}\text{O}$ isotope profile of Lapa Grande (blue) and Lapa Sem Fim (purple) cave stalagmite (bottom) with the Greenland ice core $\delta^{18}\text{O}$ record in the GICC05modelext time scale (North Greenland Ice Core Project members, 2004) (top). Light red bars and black dashed lines defines the boundaries of the interstadial events and sub-events, respectively according to the Rasmussen et al. (2014a). Black error bar refers to the U-Th age of shelfstone calcite from Lapa Grande cave.

During the wet stadial phases located increments in the strength of SAMS over Central-eastern Brazil are coherent with the episodes of massive depositional of ice rafting debris (IRD). As we can observe in the Figure 3 and 4 a sharp increase in monsoon precipitation characterized by a steep and brief decrease of $\delta^{18}\text{O}$, lasting less than 85 years, are frequent recorded close to the period of Heinrich layers deposition. During the ice berg surging related to the HS1, H2, H4 and H5 the isotope record from Central-eastern in combination with Northeastern Brazil register negative excursion higher than 3 ‰, reaching values varying from -7 to -9 ‰ (Figure 4). However the same does not holds to Cariaco record. As we can observed in Figure 4, at the time of ice rafted deposition no further perturbation in monsoon precipitation over Cariaco drainage basin can be distinguished. This assessment reinforces the hypothesis that during stadial events, the mean position of the ITCZ was permanently displaced southern of 10 °N in the Atlantic sector (Zarriess et al., 2011; Deplazes et al., 2013).

The uncertainties in ice core chronology derived from stratigraphic disturbances can reach values as high 1700 years for the period of the MIS3 (Rasmussen et al., 2014b). In addition, uncertainties in marine core chronology among, other factors, from the low temporal resolution and large dating uncertainties of the commonly used ^{14}C -dated records (Austin and Hibbert, 2012) prevents to establishing a precise chronology for the timing of environmental and climate changes between continental and marine paleoclimate archives. Thus, in face of the striking resemblance between monsoon variability at SACZ region and North Hemisphere high- and mid-latitude surface temperature speleothem isotope record from tropical areas offers an alternative to ice-core chronology calibration and dating of Heinrich layers (Figures 3 and 4). In fact, atmospheric global circulation model coupled to slab ocean suggests that the high latitude temperatures propagates into the tropics within a matter of years (Chiang and Bitz, 2005; Cvijanovic and Chiang, 2013).

Figure 4 – Comparison between: a) Greenland ice core $\delta^{18}\text{O}$ record in the GICC05modelext time scale (North Greenland Ice Core Project members, 2004); b) Greenland ice core Ca^{2+} record in the GICC05modelext time scale (North Greenland Ice Core Project members, 2004) c) ice rafted debris (IRD) from Iberian margin (core MD95-2040) (Abreu et al., 2003); d) summer sea surface temperature reconstruction from Iberian margin based on planktonic foraminiferal census count (core MD 95-2042) (Salgueiro et al., 2010); e) terrigenous matter input reconstruction from Cariaco drainage basin based on total reflectance core (MD03-2621) (Deplazes et al., 2013); f and g) paleomonsoon reconstruction from central eastern and northeastern Brazil based on $\delta^{18}\text{O}$ isotope profile from Lapa Grande (LG), Lapa Sem Fim (LSF) and Marota Gigante (MAG) caves stalagmite (this study).

In order to better understand the main triggers of climate changes on monsoonal precipitation over Central-eastern Brazil in Figure 4 we visually tied peaks of increase in

monsoon precipitation during stadial events recorded on Central-eastern Brazil with minor changes terrestrial matter input recorded from Cariaco basin, synchronized with GICC05 ice core chronology and peaks of ice rafted deposition at Iberian Margin. As we can observe in Figure 4 in contrast to northern Atlantic mid-latitude SST and the South American monsoonal precipitation record, over Greenland almost no significant climate perturbation is noticed during the episodes of massive ice-rafted deposition (North Greenland Ice Core Project members, 2004). Except for the HS2, the temperature and the strength of polar vortex remains nearly constant whereas SST at Iberian margin and SAMS over central-eastern Brazil underwent abrupt oscillation at millennial-scale during the events of ice berg surging. The concordant behavior observed on both, $\delta^{18}\text{O}$ and Ca^{2+} record (Rasmussen et al., 2014a) suggests a climate buffering of high latitude areas to Heinrich events, possible in reason of sea-ice progression. Indeed in the course of MIS2, during the stadials 2 and 3 (27.73 – 14.64 kyr BP), the atmosphere temperature over Greenland describes a quite monotonous series of climate oscillation when compared with SST temperatures over mid-latitude areas of North Atlantic.

Ecological insights

At the time of Younger Dryas (12.89-11.7 kyr B.P.) and HS1 events (18-14.69 kyr B.P.) (Wang et al., 2004) travertine paleobotanical remains from Salitre river valley (10°30' S; 40° W) on northeastern Brazil, (~ 500 km northern from the studied site) points to the occurrence of dense mesophytic semi-deciduous forest on current dry Caatinga forest. In the same direction, our speleothem records points to substantial increase in monsoon at millennial time-scale extending throughout the stadial events of the last glaciation.

The turbulent history of past rainfall variability over the SACZ region presented here (Figures 2 and 3) supports the notion that the boundaries of biomes enclosed in the Amazon, Cerrado, Caatinga and Atlantic forest phytogeographic domains underwent though abrupt shifts. As demonstrated in the Figure 1 the Cerrado (savanna-like vegetation) and Caatinga (tropical dry forest) domains acts as barriers separating the two major rain forest biomes of Brazil depicted by the Amazon and Atlantic Forest (Costa, 2003). The strengthening in monsoon precipitation across the SACZ during cold millennial events may have played an important role on species dispersion through the establishment of forest corridors between the Amazon and Atlantic rain forests. This concept is supported by the broad overlap of taxa of mammals and amphibians from both Amazon and Atlantic forest on patches of mesophytic forest across the biomes of Cerrado (Redford and Fonseca, 1986; Costa, 2003; Oliveira-Filho

and Ratter, 1995; Johnson et al., 1999) and in the transition zone depicted by the Tropical Dry Broadleaf Forest (Valdujo et al., 2009). Considering their narrow habitat tolerance it is noteworthy to account for the importance of the amphibian to the biogeography studies whereas habitat connectivity plays an important role in regional viability of amphibian population (Cushman, 2006).

Conclusions

Our results also have important implications for the reconstruction of biogeography and speciation patterns in South America due to species dispersion through the forest corridors between the Amazon and Atlantic rain forests during glacial millennial-cold events (Wang et al., 2004), although such events of climatic changes may have displayed similar patterns in the past far beyond our records. Substantial increases in SAMS across de SACZ domain at the time of stadial and HS events may have conditioned the expansion of a dense mesophytic semi-deciduous forest over a large region across Central and Northeastern Brazil, which today is dominated by Savanna (Cerrado) and dry forest (Caatinga), connecting habitat from the Amazon to the Atlantic rain forest.

References

- AULER, A.S.; SMART, P.L. Late Quaternary paleoclimate in semiarid Northeastern Brazil from U-series dating of travertine and water-table speleothems. *Quaternary Research*, v. 55, p. 159-167, 2001.
- AUSTIN, W.E.N. & HIBBERT, F.D. Tracing time in the ocean: a brief review of chronological constraints (60-8 kyr) on North Atlantic marine event-based stratigraphies. *Quaternary Science Reviews*, v. 36, p. 28-37, 2012.
- BERGER, A.; LOUTRE, M. F. Insolation values for the climate of the last 10 million years. *Quaternary Science Reviews*, v. 10, p. 297-317, 1991.
- CARVALHO, L.M.V., JONES, C.; LIEBMANN, B. The South Atlantic Convergence Zone: Intensity, Form, Persistence, and Relationships with Intraseasonal to Interannual Activity and Extreme Rainfall. *Journal of Climate*, v. 17, p. 88-108, 2004.
- CHEN, T-C. & WENG, S-P. Maintenance of Austral Summertime Upper-Tropospheric Circulation over Tropical South America: The Bolivian High–Nordeste Low System. *Journal of the Atmospheric Science*, v. 56, p. 2081-2100, 1999.
- CHENG, H.; FLEITMANN, D.; EDWARDS, L.R.; WANG, X.; CRUZ, F.W.; AULER, A.S.; MANGINI, A.; WANG, Y.; KONG, X.; BURNS, S. J.; MATTER, A. Timing and structure of the 8.2 kyr B.P. event inferred from $\delta^{18}\text{O}$ records of stalagmites from China, Oman, and Brazil. *Geology*, v. 37, p. 1007-1010, 2009.
- CHENG, H.; EDWARDS, R.L.; SHEN, C-C.; POLYAK, J.V.; ASMEROMD, Y.; WOODHEAD, J.; HELLSTROME, J.; WANG, Y.; KONG, X.; SPÖTL, C.; WANG, W.; ALEXANDER JR., C. Improvements in 230Th dating, 230Th and 234U half-life values, and U–Th isotopic measurements by multi-collector inductively

- coupled plasma mass spectrometry. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 371-371, p. 82-91, 2013a.
- CHENG, H.; SINHA, A.; CRUZ, F.W.; WANG, W.; EDWARDS, R.L.; D'HORTA, F. M.; RIBAS, C.C.; VUILLE, M.; STOTT, L.D.; AULER, A.S. Climate change patterns in Amazonia and biodiversity. *Nature Communications*, v. 4, p. 1411, 2013b.
- CHIANG, J.C.H. & BITZ, C.M. Influence of high latitude ice cover on the marine Intertropical Convergence Zone. *Climate Dynamics*, v. 25, p. 477-496, 2005.
- COSTA, L.P. The historical bridge between the Amazon and the Atlantic Forest of Brazil: a study of molecular phylogeography with small mammals. *Journal of Biogeography*, v. 30, p. 71-86, 2003.
- CRUZ, 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*, v. 434, p. 63-66, 2005.
- CRUZ, F.W.; VUILLE, M.; BURNS, S.J.; WANG, X.; CHENG, H.; WERNER, M.; EDWARDS, R.L.; KARMANN, I.; AULER, A.S.; NGUYEN, H. Orbitally driven east-west antiphasing of South American precipitation. *Nature geosciences*, v. 2, p. 1-5, 2009.
- CUSHMAN, S.A. Effects of habitat loss and fragmentation on amphibians: A review and prospectus. *Biological Conservation*, v. 128, p. 231-240, 2006.
- CVIJANOVIC I. & CHIANG, J.C.H. Global energy budget changes to high latitude North Atlantic cooling and the tropical ITCZ response. *Climate Dynamics*, v. 40, p. 1435-1452, 2013.
- DEPLAZES, G.; LÜCKGE, A.; PETERSON, L.C.; TIMMERMANN, A.; HAMANN, Y.; HUGHEN, K.A.; RÖHL, U.; LAJ, C.; CANE, M.A.; SIGMAN, D.M.; HAUG, G.H. Links between tropical rainfall and North Atlantic climate during the last glacial period. *Nature Geoscience*, v. 6, p. 213-217, 2013.
- GANDU, A. W. & SILVA DIAS, P.L. Impact of tropical heat sources on the South American tropospheric upper circulation and subsidence. *Journal of Geophysical Research*, v. 103, p. 6001-6015, 1998.
- GIONGO, V.; GALVÃO, S.R.S.; MENDES, A.M.S; GAVA, C.A.T.; CUNHA, T.J.F. Soil organic carbon in the Brazilian Semi-arid Tropics. *Dynamic Soil, Dynamic Plant*, v. 5, p. 12-20, 2011.
- JAESCHKE, A.; RÜHLEMANN, C.; ARZ, H.; HEIL, G.; LOHMANN, G. Coupling of millennial-scale changes in sea surface temperature and precipitation off northeastern Brazil with high-latitude climate shifts during the last glacial period. *Paleoceanography*, v. 22, PA4206, 2007.
- JOHNSON, M.A.; SARAIVA, P.M.; COELHO, D. The role of Gallery Forest in the distribution of Cerrado Mammals. *Revista Brasileira de Biologia*, v. 59, p. 421-426, 1999.
- KLINK, C.A.; MACHADO, R.B. Conservation of the Brazilian Cerrado. *Conservation Biology*, v.19, p. 707-713, 2005.
- LENTRES, J.D. & COOK, K.H. On the Origin of the Bolivian High and Related Circulation Features of the South American Climate. *Journal of the Atmospheric Sciences*, v. 54, p. 656-677, 1996.
- LISIECKI, L.E.; RAYMO, M.E. A Pliocene-Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic $\delta^{18}\text{O}$ records. *Paleoceanography*, v. 20, PA1003, 2005.
- MARENGO, J.A.; LIEBMANN, B.; GRIMM, A.M.; MISRA, V.; SILVA DIAS, P.L.; CAVALCANTI, F. L. M. V. CARVALHO, I.F.A.; BERBERY, E.H.; AMBRIZZI, T.; VERA, C.S.; SAULO, A.C.; NOGUES-PAEGLE, J.; ZIPSER, E.; SETHK, A.; ALVESE, L.M. Recent developments on the South American monsoon system. *International Journal of climatology*, v.32, p. 1-21, 2012.
- MYERS, N.; MITTERMEIER, R.A.; MITTERMEIER, C.G.; FONSECA, G.A.B.; KENT, J. Biodiversity hotspots for conservation priorities. *Nature*, v. 403, p. 853-858, 2000.
- NGRIP members: High resolution Climate Record of the Northern Hemisphere reaching into the last Glacial Interglacial Period, *Nature*, 431, 147-151, 2004.
- OLIVEIRA-FILHO, A.T. & RATTER, J.A. A study of the origin of Central Brazilian forests by the analysis of plant species distribution patterns. *Edinburgh Journal of Botany*, v. 52, p. 141-194, 1995.
- OLSON, D.M.; DINERSTEIN, E.; WIKRAMANAYAKE, E.D.; BURGESS, N.D.; POWELL, G.V.N.; UNDERWOOD, E.C.; D'AMICO, J.A.; ITOUA, I.; STRAND, H.E.; MORRISON, J.C.; LOUCKS, C.J.; ALLNUTT, T.F.; RICKETTS, T.H.; KURA, Y.; LAMOREUX, J.F.; WETTENGEL, W.W.; HEDAO, P.; KASSEM, K.R. Terrestrial Ecoregions of the World: A New Map of Life on Earth. *Bioscience*, v. 52, p. 933-938, 2001.
- PEEL, M.C.; FINLAYSON, B.L.; MCMAHON, T.A. Updated world map of the Köppen-Geiger climate classification. *Hydrology and Earth System Science*, v. 11, p. 1633-1644, 2007.
- RASMUSSEN, S.O.; BIGLER, M.; BLOCKLEY, S.P.; BLUNIER, T.; BUCHARDT, S.L.; CLAUSEN, H.B.; CVIJANOVIC, I.; DAHL-JENSEN, D.; JOHNSEN, S.J.; FISCHER, H.; GJINIS, V.; GUILLEVIC, M.; HOEK, W.Z.; LOWE, J.J.; PEDRO, J.B.; POPP, T.; SEIERSTAD, I.K.; STEFFENSEN, J.P.; SVENSSON, A.M.;

- VALLELONGA, P.; VINTHER, B.M.; WALKER, M.J.C.; WHEATLEY, J.J.; WINSTRUP, M. Stratigraphic framework for abrupt climatic changes during the Last Glacial period based on three synchronized Greenland ice-core records: refining and extending the INTIMATE event stratigraphy. *Quaternary Science Reviews*, v. 106, p. 14-28, 2014a.
- RASMUSSEN, S.O.; SVENSSON, A.; WINSTRUP, M. State of the art of ice core annual layer dating. *Pages Magazine*, v. 22, p. 26-27, 2014b.
- RATTER, J.A.; RIBEIRO, J.F.; BRIDGEWATER, S. The Brazilian Cerrado Vegetation and Threats to its Biodiversity. *Annals of Botany*, v. 80, p. 223-230, 1997.
- REDFORD, H.K.; FONSECA, G.A.B. The Role of Gallery Forests In the Zoogeography of the Cerrado's Non-volant Mammalian Fauna. *Biotropica*, v. 18, p. 126-135, 1986.
- SALGUEIRO, E.; VOELKER, A.H.L. DE ABREU, L.; ABRANTES, F.; MEGGERS, H.; WEFER, G. Temperature and productivity changes off the western Iberian margin during the last 150 ky. *Quaternary Science Reviews*, v. 29, p. 680-695, 2010.
- SÁNCHEZ-GOÑI, M.F. & HARRISON, S.P. Millennial-scale climate variability and vegetation changes during the Last Glacial: concepts and terminology. *Quaternary Science Reviews*, v. 29, p. 2823-2827, 2010.
- SANTOS, J.C.; LEAL, I.R.; ALMEIDA-CORTEZ, J.S.; FERNANDES, G.W.; TABARELLI, M. Caatinga: the scientific negligence experienced by a dry tropical forest. *Tropical Conservation Science*, v.4, p. 276-286, 2011.
- VALDUJO, P.H.; RECODER, R.S.; VASCONCELLOS, M.M.; PORTELLA A.S. Amphibia, Anura, São Desidério, western Bahia uplands, northeastern Brazil. *Journal of Species Lists and Distribution*, v. 5, p. 903-911, 2009.
- VERA, C.; HIGGINS, W.; AMADOR, J.; AMBRIZZI, T.; GARREAUD, R.; GOCHIS, D.; GUTZLER, D.; LETTENMAIER, D.; MARENGO, J.; MECHOSO, C.R.; NOGUESPAEGLE, J.; SILVA DIAS, P.L.; ZHANG, C. Toward a unified view of the American Monsoon Systems. *Journal of Climate*, v. 19, p. 4977-5000, 2006.
- 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.
- ZARRIESS, M. JOHNSTONE, H.; PRANGE, M.; STEPH, S.; GROENEVELD, J.; MULITZA, S.; MACKENSEN, A. Bipolar seesaw in the northeastern tropical Atlantic during Heinrich stadials. *Geophysical Research Letters*, v. 38, L04706, 2011.

Supporting Information

Glacial boundary condition modulating the imprint of millennial scale-variability over South America Monsoon.

Text S1 - Precipitation at the study site

The mean annual precipitation at the study site was estimated based on data from 8 local meteorological stations from 1936 – 2014. The rainfall dataset was obtained from the National Brazilian Meteorological Institute (Instituto Nacional de Meteorologia - INMET) website (www.inmet.gov.br) and from the Agência Nacional de Água (ANA) website (www.ana.gov.br). As each of these records are discontinuous, we applied a regional vector following the Brunet-Moret method using the software HYDRACCESS¹. This method, developed by the French Institute of Research for the Development (IRD), consists in the construction of a fictive station which takes into account the gap of the records and calculates an annual index exerting a mean value equal to 1 throughout the record (Figure S1).

Figure S1 – Long-term monthly mean rainfall averaged over 8 local meteorological stations. Source: Agência Nacional de Água (ANA) and Instituto Nacional de Meteorologia (INMET).

Figure S2 – Relationship of monthly rainwater $\delta^{18}\text{O}$ (precipitation-weighted mean) values with monthly rainfall amount from 2012 to 2014. The monitoring of precipitation was carried out at a meteorological station located between the cave, at Januária city (15°26'52.99"S; 44°21'58.66"W).

Figure S3 – Comparison between a) Ti/Ca record from marine sediment core GeoB3910-2 from off Northeastern Brazil (Jaeschke et al., 2007); b) Greenland ice core $\delta^{18}\text{O}$ record in the GICC05modelext time scale (North Greenland Ice Core Project members, 2004); c) $\delta^{18}\text{O}$ speleothem record from central-eastern Brazil (this study). Blue bars highlight the time interval of Heinrich layers delimited by de Abreu et al. (2003) for the core MD95-2040.

Figure S4 – Excerpts from $\delta^{18}\text{O}$ speleothem record from central-eastern Brazil (this study) compared with Greenland ice core $\delta^{18}\text{O}$ record in the GICC05modelext time scale (North Greenland Ice Core Project members, 2004).

Figure S5 – Shelfstone deposit from Lapa Grande cave with subaqueous calcite coating. The speleothem records a past water table fluctuation of the vadoze zone on a current dry conduit.

Supplementary Table S1

Amostra	^{238}U	^{232}Th	$^{230}\text{Th} / ^{232}\text{Th}$	$\delta^{234}\text{U}^*$	$^{230}\text{Th} / ^{238}\text{U}$	^{230}Th Age (yr)	^{230}Th Age (yr)	$\delta^{234}\text{U}_{\text{Initial}}^{**}$	^{230}Th Age (yr BP) ^{***}
Número	(ppb)	(ppt)	(atômico $\times 10^{-6}$)	(medido)	(atividade)	(não corrigido)	(corrigido)	(corrigido)	(corrigido)
LG12 - Estalagmite									
LG12-1	71 ± 0	125 ± 1	1336 ± 22	$\pm 387 \pm 5$	0.1428 ± 0.0017	11779 154	11743 ± 155	400 ± 6	11,684 ± 155
LG 12A 18	96 ± 0	123 ± 3	1886 ± 39	$\pm 392 \pm 2$	0.1470 ± 0.0006	12109 52	12083 ± 55	406 ± 2	12,024 ± 55
LG12-a	86 ± 0	165 ± 2	1324 ± 18	$\pm 384 \pm 4$	0.1549 ± 0.0008	12861 77	12821 ± 79	398 ± 4	12,762 ± 79
LG12-b	179 ± 1	111 ± 2	4141 ± 77	$\pm 358 \pm 4$	0.1563 ± 0.0007	13254 76	13241 ± 76	372 ± 4	13,182 ± 76
LG 12A 100	76 ± 0	214 ± 4	1034 ± 21	$\pm 385 \pm 2$	0.1770 ± 0.0007	14825 69	14766 ± 80	401 ± 2	14,707 ± 80
LG 12-III	234 ± 0	65 ± 1	27975 ± 577	$\pm 494 \pm 2$	0.4726 ± 0.0011	40559 132	40553 ± 132	554 ± 2	40,494 ± 132
LG12-IV	290 ± 0	118 ± 2	19611 ± 400	$\pm 498 \pm 2$	0.4822 ± 0.0011	41395 139	41387 ± 139	560 ± 3	41,328 ± 139
LG12-d	370 ± 1	151 ± 2	19942 ± 287	$\pm 490 \pm 4$	0.4936 ± 0.0020	42796 251	42789 ± 251	554 ± 5	42,730 ± 251
LG12-V	298 ± 0	73 ± 2	33674 ± 703	$\pm 488 \pm 2$	0.4991 ± 0.0011	43508 142	43503 ± 142	552 ± 3	43,444 ± 142
LG 12-VII	344 ± 1	112 ± 2	25823 ± 527	$\pm 480 \pm 2$	0.5087 ± 0.0014	44819 171	44813 ± 171	545 ± 3	44,754 ± 171
LG12-404	145 ± 0	136 ± 3	9242 ± 230	$\pm 453 \pm 2$	0.5273 ± 0.0013	47909 165	47891 ± 166	519 ± 2	47,829 ± 166
LG12-VIII	209 ± 0	260 ± 5	6978 ± 146	$\pm 444 \pm 2$	0.5254 ± 0.0031	48107 354	48083 ± 355	508 ± 2	48,024 ± 355
LG12-3	402 ± 1	181 ± 2	19641 ± 180	$\pm 467 \pm 2$	0.5356 ± 0.0023	48202 277	48193 ± 277	536 ± 3	48,134 ± 277
LG12-451	236 ± 0	133 ± 3	15967 ± 397	$\pm 479 \pm 2$	0.5465 ± 0.0012	48945 164	48935 ± 164	550 ± 3	48,873 ± 164
LG 12-IX	300 ± 0	117 ± 2	23207 ± 475	$\pm 463 \pm 2$	0.5476 ± 0.0013	49786 180	49778 ± 180	532 ± 3	49,719 ± 180
LG12-488	217 ± 0	78 ± 2	25870 ± 818	$\pm 477 \pm 2$	0.5594 ± 0.0013	50490 167	50483 ± 167	550 ± 2	50,421 ± 167
LG 12-X	2062 ± 8	124 ± 3	153425 ± 3215	$\pm 451 \pm 3$	0.5582 ± 0.0031	51509 377	51508 ± 377	522 ± 3	51,449 ± 377
LG12-4	261 ± 0	1604 ± 4	1607 ± 6	$\pm 414 \pm 2$	0.6001 ± 0.0022	58386 302	58266 ± 307	488 ± 3	58,207 ± 307
LG 12-XII	186 ± 1	134 ± 3	14122 ± 287	$\pm 421 \pm 14$	0.6153 ± 0.0050	59903 1022	59889 ± 1022	499 ± 17	59,830 ± 1022
Estalagmite LG10									
LG10-1	340 ± 1	447 ± 2	7067 ± 40	$\pm 397 \pm 2$	0.5630 ± 0.0024	54713 322	54687 ± 322	463 ± 3	54,630 ± 322
LG10-I	1208 ± 3	1018 ± 21	12258 ± 250	$\pm 487 \pm 2$	0.6264 ± 0.0024	57669 312	57654 ± 312	573 ± 3	57,597 ± 312

LG10-3	149 ±0	418 ±2	3207 ±21	±274 ±3	0.5467 ±0.0029	59685 467	59624 ±468	324 ±4	59,561 ±468
LG10-II	125 ±0	259 ±5	4549 ±92	±314 ±2	0.5690 ±0.0012	60311 213	60267 ±215	372 ±3	60,210 ±215
LG10-III	108 ±0	323 ±6	3162 ±64	±422 ±2	0.5751 ±0.0012	54907 194	54849 ±199	493 ±3	54,792 ±199
LG10-IV	104 ±0	212 ±4	4476 ±90	±271 ±2	0.5509 ±0.0012	60564 224	60519 ±226	321 ±3	60,456 ±226
LG10-V	288 ±0	743 ±15	3857 ±78	±328 ±2	0.6023 ±0.0014	64010 236	63956 ±239	393 ±2	63,893 ±239
LG10-7	276 ±1	1882 ±5	1428 ±7	±251 ±3	0.5909 ±0.0026	67881 464	67729 ±469	304 ±3	67,672 ±469
Estalagmite LG25									
LG25-10	425 ±1	247 ±5	39019 ±794	±1619 ±4	1.3757 ±0.0037	74446 307	74441 ±307	1998 ±5	74,382 ±307
LG25-10-replica	432 ±1	249 ±5	39329 ±803	±1617 ±3	1.3755 ±0.0029	74500 245	74494 ±245	1996 ±4	74,435 ±245
LG25-11	814 ±2	238 ±5	67989 ±1385	±1241 ±3	1.2034 ±0.0040	77352 386	77349 ±386	1543 ±4	77,290 ±386
LG25-12	580 ±1	175 ±4	67057 ±1372	±1291 ±3	1.2312 ±0.0042	77338 393	77334 ±393	1605 ±5	77,275 ±393
LG25-13	217 ±10	170 ±5	34149 ±1082	±14057 ±3705	1.6211 ±0.0798	12215 3416	12213 ±3416	14550 ±3838	12,154 ±3416
LG-25-3-13-1	279 ±0	137 ±3	40064 ±825	±1194 ±3	1.1925 ±0.0021	78726 242	78720 ±242	1491 ±4	78,661 ±242
LG-25-3-13-2	410 ±1	139 ±3	63907 ±1390	±1370 ±3	1.3149 ±0.0026	80573 263	80569 ±263	1720 ±4	80,510 ±263
REPLICA LG 25-3-13-2	403 ±1	134 ±3	65210 ±1405	±1372 ±3	1.3162 ±0.0033	80573 317	80570 ±317	1723 ±4	80,511 ±317
LG25-14	565 ±1	358 ±7	32523 ±659	±1234 ±3	1.2504 ±0.0037	81871 381	81864 ±381	1554 ±5	81,805 ±381
LG 25-15	504 ±1	283 ±6	40217 ±814	±1400 ±3	1.3708 ±0.0036	83821 341	83815 ±341	1773 ±4	83,756 ±341
LSF19- Estalagmite									
LSF19 (1)-3	150 ±0	1149 ±23	80 ±2	2478 ±5	0.0372 ±0.0003	1,173 ±10	1,109 ±46	2,486 ±5	1,051 ±46
LSF19(1)-95	143 ±0	91 ±2	1347 ±30	2681 ±4	0.0521 ±0.0003	1,553 ±10	1,548 ±11	2,693 ±4	1,490 ±11
LASF19(1)-418	164 ±0	38 ±1	7183 ±223	2711 ±6	0.1005 ±0.0004	2,983 ±13	2,981 ±13	2,734 ±6	2,923 ±13
LSF19(1) 515	186 ±0	114 ±2	2922 ±61	2671 ±6	0.1093 ±0.0004	3,283 ±13	3,278 ±13	2,696 ±6	3,220 ±13
LSF19 (1)-595	159 ±0	20 ±1	15091 ±470	2605 ±4	0.1172 ±0.0004	3,590 ±12	3,589 ±12	2,632 ±4	3,531 ±12
LSF19(1)-668	125 ±0	226 ±5	1273 ±28	2647 ±6	0.1390 ±0.0005	4,220 ±18	4,205 ±20	2,679 ±6	4,147 ±20
LSF19 (1)-811	132 ±0	79 ±2	4716 ±100	2625 ±5	0.1699 ±0.0005	5,208 ±17	5,203 ±17	2,664 ±5	5,145 ±17
LSF19 (1)-886	160 ±0	37 ±1	13212 ±609	2586 ±5	0.1825 ±0.0041	5,665 ±130	5,663 ±130	2,627 ±6	5,605 ±130
LSF19 (1)-982	175 ±0	66 ±1	8453 ±192	2615 ±5	0.1922 ±0.0006	5,920 ±22	5,917 ±22	2,659 ±6	5,859 ±22

LSF19 (1)-1063	127 ±0	62 ±1	7469 ±161	2601 ±6	0.2202 ±0.0006	6,833 ±23	6,830 ±23	2,651 ±6	6,772 ±23
LSF19(1)-1125	164 ±0	60 ±1	11503 ±262	2691 ±6	0.2535 ±0.0008	7,694 ±29	7,691 ±29	2,750 ±6	7,633 ±29
LSF19 (1)-1131	150 ±0	181 ±4	3729 ±77	2755 ±6	0.2722 ±0.0009	8,134 ±32	8,125 ±33	2,819 ±6	8,067 ±33
LSF19 (1)-1196	135 ±0	147 ±3	4575 ±93	2758 ±5	0.3009 ±0.0007	9,012 ±26	9,004 ±26	2,829 ±5	8,946 ±26
LSF15- Estalagmite									
LSF15-1	91 ±0	406 ±8	1069 ±22	1692 ±3	0.2878 ±0.001	12,190 ±33	12,143 ±47	1,751 ±3	12,084 ±47
LSF15-4	72 ±0	201 ±4	1734 ±35	1680 ±3	0.2934 ±0.001	12,498 ±47	12,468 ±51	1,740 ±3	12,409 ±51
LSF15-6	184 ±0	33 ±1	28101 ±663	1718 ±3	0.3064 ±0.001	12,886 ±35	12,884 ±35	1,782 ±4	12,825 ±35
LSF15-8	82 ±0	175 ±4	2483 ±50	1702 ±3	0.3210 ±0.001	13,619 ±39	13,596 ±42	1,768 ±3	13,537 ±42
LSF 15 9	74 ±0	2055 ±41	200 ±4	1689 ±3	0.3366 ±0.001	14,389 ±38	14,095 ±211	1,757 ±3	14,036 ±211
LSF 15 9 REP	77 ±0	1975 ±40	207 ±4	1625 ±3	0.3231 ±0.001	14,137 ±53	13,858 ±204	1,690 ±3	13,799 ±204
LSF15-10	69 ±0	273 ±5	1394 ±28	1628 ±4	0.3355 ±0.001	14,693 ±51	14,650 ±59	1,697 ±4	14,591 ±59
LSF15-11	53 ±0	396 ±8	776 ±16	1649 ±3	0.3515 ±0.001	15,300 ±62	15,220 ±84	1,722 ±3	15,161 ±84
LSF15-12	57 ±0	508 ±10	663 ±14	1641 ±10	0.3552 ±0.002	15,521 ±106	15,426 ±125	1,715 ±10	15,367 ±125
LSF16- Estalagmite									
LSF16-1	62 ±0	136 ±3	2506 ±51	1668 ±3	0.3355 ±0.001	14,457 ±45	14,433 ±48	1,738 ±3	14,373 ±48
LSF 16 2	73 ±0	45 ±1	9167 ±198	1680 ±2	0.3391 ±0.001	14,550 ±33	14,543 ±33	1,751 ±3	14,483 ±33
LSF16-3	54 ±0	15 ±0	20349 ±693	1573 ±3	0.3299 ±0.001	14,765 ±50	14,762 ±50	1,640 ±3	14,702 ±50
LSF16-4	52 ±0	48 ±1	6009 ±129	1570 ±2	0.3332 ±0.001	14,939 ±41	14,929 ±41	1,638 ±3	14,869 ±41
LSF16-5	74 ±0	354 ±7	1184 ±24	1614 ±3	0.3454 ±0.001	15,243 ±58	15,191 ±68	1,684 ±3	15,131 ±68
LSF16-6	68 ±0	4542 ±91	88 ±2	1593 ±3	0.3559 ±0.001	15,869 ±50	15,141 ±518	1,662 ±4	15,081 ±518
LSF16-7	66 ±0	60 ±1	6580 ±154	1646 ±3	0.3612 ±0.001	15,768 ±64	15,758 ±64	1,721 ±3	15,698 ±64
LSF16-8	62 ±0	77 ±2	5090 ±111	1704 ±4	0.3802 ±0.002	16,272 ±79	16,259 ±79	1,784 ±4	16,199 ±79
LSF16-9	76 ±0	984 ±20	497 ±10	1685 ±3	0.3889 ±0.001	16,795 ±50	16,659 ±108	1,766 ±3	16,599 ±108
LSF16-10	34 ±0	65 ±1	3453 ±73	1722 ±3	0.3969 ±0.001	16,909 ±54	16,890 ±56	1,807 ±4	16,830 ±56
LSF16-11	85 ±0	393 ±8	1442 ±29	1715 ±3	0.4021 ±0.001	17,194 ±54	17,146 ±63	1,800 ±3	17,086 ±63
LSF 16 12	125 ±0	220 ±4	3789 ±77	1719 ±2	0.4053 ±0.001	17,318 ±40	17,300 ±42	1,805 ±3	17,240 ±42

LSF16-13	76 ±0	725 ±15	731 ±15	1701 ±2	0.4246 ±0.001	18,328 ±50	18,228 ±86	1,791 ±2	18,168 ±86
LSF3- Estalagmite									
LSF3-A	62 ±0	256 ±2	1626 ±15	1712 ±8	0.4056 ±0.003	17,398 ±139	17,355 ±141	1,798 ±8	17,296 ±141
LSF3-B	85 ±0	158 ±1	3758 ±41	1727 ±9	0.4226 ±0.003	18,075 ±141	18,056 ±141	1,817 ±9	17,997 ±141
LSF3-128	76 ±0	759 ±15	704 ±14	1714 ±4	0.4284 ±0.001	18,409 ±56	18,305 ±92	1,804 ±4	18,246 ±92
LSF3-188	70 ±0	139 ±3	3748 ±77	1730 ±4	0.4522 ±0.001	19,385 ±62	19,365 ±64	1,827 ±4	19,306 ±64
LSF3-C	70 ±0	119 ±1	4578 ±60	1714 ±7	0.4726 ±0.003	20,488 ±164	20,470 ±164	1,816 ±8	20,411 ±164
LSF3-253-REP	81 ±0	88 ±2	7408 ±174	1684 ±3	0.4893 ±0.001	21,502 ±76	21,491 ±76	1,789 ±3	21,432 ±76
LSF3-306	89 ±0	169 ±3	4373 ±89	1691 ±4	0.5058 ±0.001	22,227 ±65	22,207 ±66	1,800 ±4	22,148 ±66
LSF3-316	72 ±0	118 ±2	5173 ±107	1701 ±4	0.5116 ±0.001	22,414 ±70	22,397 ±71	1,811 ±4	22,338 ±71
LSF3-D	51 ±0	2003 ±6	221 ±1	1685 ±9	0.5260 ±0.004	23,282 ±194	22,873 ±281	1,797 ±10	22,814 ±281
LSF 3B 340	86 ±0	282 ±6	2627 ±53	1617 ±3	0.5243 ±0.001	23,831 ±65	23,796 ±70	1,730 ±3	23,737 ±70
LSF 3B-I	81 ±0	371 ±7	1911 ±38	24301 ±60	0.5335 ±0.001	24,301 ±60	24,252 ±69	1,730 ±3	24,193 ±69
LSF3B-II	77 ±0	927 ±19	735 ±15	24552 ±68	0.5404 ±0.001	24,552 ±68	24,424 ±113	1,741 ±4	24,365 ±113
LSF 3-1'	105 ±0	530 ±11	1763 ±36	1593 ±3	0.5383 ±0.002	24,782 ±84	24,728 ±93	1,708 ±3	24,669 ±93
LSF3-415	91 ±0	431 ±9	1991 ±41	1630 ±6	0.5724 ±0.002	26,104 ±129	26,054 ±134	1,754 ±7	25,995 ±134
LSF 3-3'	96 ±0	1033 ±21	872 ±18	1602 ±4	0.5718 ±0.002	26,381 ±95	26,265 ±125	1,726 ±4	26,206 ±125
LSF3-E	87 ±0	298 ±2	2780 ±22	1580 ±8	0.5789 ±0.003	27,040 ±201	27,003 ±202	1,705 ±9	26,944 ±202
LSF13- Estalagmite									
LSF 13 - a	134 ±0	456 ±9	3441 ±70	1863 ±4	0.7123 ±0.002	30,243 ±101	30,210 ±103	2,029 ±5	30,151 ±103
LSF 13-1	186 ±0	5915 ±119	378 ±8	1806 ±3	0.7298 ±0.002	31,793 ±112	31,482 ±247	1,974 ±4	31,423 ±247
LSF13-T	156 ±0	606 ±2	3402 ±20	1832 ±6	0.8038 ±0.004	35,060 ±220	35,022 ±220	2,023 ±7	34,963 ±220
LSF 13 - b	281 ±0	246 ±5	15499 ±313	1836 ±3	0.8244 ±0.002	36,065 ±93	36,057 ±93	2,033 ±4	35,998 ±93
LSF 13 - c	143 ±1	283 ±6	6910 ±140	1790 ±25	0.8313 ±0.006	37,114 ±487	37,095 ±487	1,988 ±28	37,036 ±487
LSF 13 - d	176 ±0	1543 ±31	1589 ±32	1805 ±4	0.8470 ±0.002	37,681 ±118	37,596 ±132	2,007 ±4	37,537 ±132
LSF13-180	185 ±0	3656 ±73	701 ±14	1748 ±4	0.8414 ±0.002	38,320 ±121	38,125 ±184	1,946 ±4	38,066 ±184
LSF 13-d'(1)	134 ±0	129 ±3	15017 ±316	1779 ±4	0.8734 ±0.003	39,486 ±159	39,476 ±159	1,988 ±5	39,417 ±159

LSF 13-d''(2)	190 ±0	352 ±7	7791 ±159	1732 ±3	0.8758 ±0.002	40,418 ±140	40,399 ±141	1,941 ±4	40,340 ±141
LSF13-B	229 ±1	736 ±2	4487 ±22	1734 ±6	0.8760 ±0.004	40,352 ±246	40,320 ±247	1,943 ±7	40,261 ±247
LSF11- Estalagmite									
LSF11-98	108 ±0	53 ±1	36442 ±843	1648 ±4	1.0843 ±0.002	54,167 ±180	54,162 ±180	1,920 ±5	54,103 ±180
LSF11-D	219 ±0	89 ±1	44400 ±733	1666 ±3	1.0993 ±0.004	54,691 ±255	54,687 ±255	1,945 ±4	54,628 ±255
LSF11-E	242 ±0	115 ±2	38608 ±789	1661 ±3	1.1144 ±0.002	55,690 ±175	55,685 ±175	1,943 ±4	55,626 ±175
LSF11-F	215 ±0	315 ±2	12774 ±87	1674 ±4	1.1306 ±0.004	56,399 ±286	56,385 ±286	1,963 ±5	56,326 ±286
LSF11-236	261 ±0	150 ±3	33281 ±676	1548 ±4	1.1626 ±0.002	62,080 ±211	62,074 ±211	1,845 ±5	62,015 ±211
LSF11-G	416 ±1	245 ±2	32423 ±232	1529 ±3	1.1556 ±0.004	62,298 ±300	62,292 ±300	1,823 ±4	62,233 ±300
LSF11-M	996 ±3	345 ±2	54624 ±312	1493 ±3	1.1501 ±0.004	62,972 ±322	62,968 ±322	1,784 ±4	62,909 ±322
LSF11-H	351 ±1	873 ±3	7674 ±34	1522 ±3	1.1547 ±0.004	62,476 ±295	62,450 ±295	1,815 ±4	62,391 ±295
LSF11-IV	377 ±1	1035 ±21	6991 ±141	1510 ±4	1.1623 ±0.003	63,319 ±218	63,290 ±219	1,805 ±5	63,231 ±219
LSF11-I	396 ±1	384 ±2	19980 ±114	1492 ±3	1.1744 ±0.004	64,836 ±320	64,826 ±320	1,792 ±4	64,767 ±320
LSF 11-J	777 ±3	774 ±16	20376 ±419	1441 ±4	1.2298 ±0.006	70,710 ±470	70,700 ±470	1,759 ±5	70,641 ±470
LSF11-B	884 ±2	399 ±2	45208 ±321	1414 ±3	1.2366 ±0.006	72,231 ±494	72,227 ±494	1,734 ±4	72,168 ±494
LSF9- Estalagmite									
LSF9-357	294 ±0	123 ±3	50422 ±1034	1382 ±3	1.2772 ±0.003	76,898 ±270	76,893 ±271	1,717 ±5	76,834 ±271
LSF9-M	767 ±2	660 ±2	24935 ±112	1396 ±2	1.3020 ±0.005	78,212 ±387	78,203 ±387	1,741 ±3	78,144 ±387
LSF9-4	539 ±1	77 ±2	150180 ±3172		1.3054 ±0.005	79,538 ±471	79,536 ±471	1,721 ±6	79,477 ±471
LSF9-E	424 ±1	430 ±2	21193 ±113	1350 ±4	1.3014 ±0.005	80,529 ±472	80,518 ±472	1,694 ±5	80,459 ±472
LSF9-F	348 ±1	274 ±2	27407 ±186	1309 ±3	1.3049 ±0.005	82,882 ±450	82,874 ±450	1,654 ±4	82,815 ±450
LSF9-G	790 ±2	1064 ±3	15747 ±65	1252 ±3	1.2873 ±0.005	84,139 ±469	84,124 ±469	1,588 ±4	84,065 ±469

* $\delta^{234}\text{U} = ([^{234}\text{U}/^{238}\text{U}]_{\text{activity}} - 1) \times 1000$. ** $\delta^{234}\text{U}_{\text{initial}}$ was calculated based on ^{230}Th age (T), i.e., $\delta^{234}\text{U}_{\text{initial}} = \delta^{234}\text{U}_{\text{measured}} \times e^{\lambda_{234} \times T}$.

Corrected ^{230}Th ages assume the initial $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ atomic ratio of $4.4 \pm 2.2 \times 10^{-6}$. Those are the values for a material at secular equilibrium, with the bulk earth $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ value of 3.8. The errors are arbitrarily assumed to be 50%.

***B.P. stands for “Before Present” where the “Present” is defined as the year 1950 A.D.