

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**PALEOPLUVIOSIDADE E PALEOAMBIENTE DOS ÚLTIMOS 4.100 ANOS EM  
IPORANGA-SP COM BASE NA GEOQUÍMICA ISOTÓPICA E ELEMENTAR DE  
ESPELEOTEMAS**

---

Maria Carolina Amorim Catunda

---

Orientador: Prof. Dr. Francisco William da Cruz Jr.

**MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA  
(TF-2012/31)**

SÃO PAULO  
2012

*“A um quilômetro dali havia um morro com grande desbarrancado — a "barreira", como se dizia no sítio. O Visconde levou-os para lá. Diante da barreira, parou e sorriu. Os meninos entreolharam-se. Não comprehendiam que o Visconde encontrasse matéria para sorriso num barranco feio como todos os mais.*

*— Que gosto é esse, Visconde? — perguntou Emília.  
— Ah, o sorriso que tenho nos lábios é um sorriso geológico — o sorriso de quem sabe, olha, vê e comprehende. Este barranco é para mim um livro aberto, uma página da história da Terra na qual leio mil coisas interessantíssimas.”*

*-O Poço do Visconde, Monteiro Lobato.*

*“Rocks are records of events that took place at the time they formed. They are books. They have a different vocabulary, a different alphabet, but are just waiting to be read.”*

*-John McPhee*

*“Civilization exists by geological consent, subject to change without notice.”*

*-Will Durant*

## Resumo

Estudos integrados de múltiplos indicadores, razões isotópicas de oxigênio e carbono ( $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$ ) e elementares de traço (Sr, Mg, Ba, Zn, U e P entre outros) em espeleotemas podem indicar tanto parâmetros climáticos, como pluviosidade, quanto produtividade do solo, características da vegetação, processos hidroquímicos e intempéricos na zona epicárstica da caverna, composição pedológica e outras características externas (Fairchild *et al.*, 2000).

O presente estudo é uma continuidade a pesquisa paleoclimática com base em análises isotópicas da stalagmite CR1 da Caverna Cristais, localizada nas proximidades do Parque Estadual Turístico do Alto do Ribeira (PETAR) no município de Iporanga (sul do estado de São Paulo). De forma complementar a reconstituição paleoclimática a partir de estudos prévios (Taylor, 2010; Vuille *et al.*, 2012),, foi feita a comparação dos dados isotópicos previamente obtidos a partir da stalagmite CR1 com os novos registros de elementos traços de alta resolução das oscilações climáticas ocorridas nos últimos 4100 anos AP, com o emprego da técnica de *Inductively coupled plasma mass spectrometry* (LA-ICP-MS).

Os resultados obtidos confirmaram os processos de *Prior Calcite Precipitation* (PCP)/*Incongruent Calcite Dissolution* (ICD) como moduladores da interação água de percolação e rocha fonte, levando a covariação em fase das curvas Mg/Ca, Sr/Ca, Ba/Ca e  $\delta^{13}\text{C}$ . A associação das razões isotópicas de carbono às elementares é explicada pelo enriquecimento da solução em  $^{13}\text{C}$  decorrente da degaseificação e precipitação de calcita em fraturas do aquífero suspenso e concomitante enriquecimento da solução nos cátions de elementos alcalinos terrosos em períodos de menor pluviosidade.

As curvas das razões de Pb/Ca, Zn/Ca e Fe/Ca oscilam em fase com semelhanças às razões de  $\delta^{13}\text{C}$ . Esta correlação se deve ao provável aumento na erosão e carreamento de elementos detriticos típicos do solo para o sistema cárstico em períodos de menor produção biológica. Os resultados mostraram também que a oscilação de sinal dos elementos detriticos é defasada em relação aos demais indicadores o que confirma ainda mais sua relação com a proporção entre tipos vegetais acima do sistema cárstico (já que a vegetação demora para se ajustar a mudanças climáticas).

Ao fim, se discute a importância de realizar análises químicas na rocha e solo do sítio de estudo, assim como desenvolver campanhas de monitoramento visando acoplar as oscilações elementares às mudanças de pluviosidade e de solo, pois o aumento da compreensão dos processos no aquífero cárstico local devem propiciar a utilização de novos proxies em estudos futuros e possibilitar o entendimento mais completo das mudanças climáticas e ambientais passíveis de serem lidas a partir dos sinais geoquímicos em stalagmites.

## Abstract

Multiproxy studies can help unraveling the complete history of the karstic systems evolution and the signals for climatic parameters, such as precipitation amount, soil biologic productivity and composition, vegetation characteristics, hydrochemical and weathering processes on and above the epikarst and others (Fairchild *et al.*, 2000). In this context, understanding the trace element oscillations is of critical importance for the paleoclimate science development given that multiproxy studies on speleothems are the way forward to comprehend the hydrological past of the karst systems and the climate conjunctures during the period in which they were formed.

In former studies, isotopic analysis of the CR1 stalagmite, collected from Cristais Cave in the surroundings of Iporanga (southern São Paulo state) provided high resolution record of climatic changes throughout the last 4100 years before present (Taylor, 2010). For this graduation thesis this isotopic data was compared to new trace elements records obtained from the same sample.

The results confirmed the PCP/ICD as the dominant mechanism of rock/water interaction; which is inferred by the covariation of Mg/Ca, Sr/Ca, Ba/Ca and  $\delta^{13}\text{C}$ . This relationship can be explained in terms of simultaneous enrichment of  $^{13}\text{C}$  and Mg, Sr and Ba in solution due to  $\text{CO}_2$  degassing and calcite precipitation upstream in the vadose zone during dryer periods, when the fractures and small conduits are partially ventilated.

It was also found that Pb/Ca, Zn/Ca and Fe/Ca oscillate positively with the  $\delta^{13}\text{C}$  variation. This correlation is likely to happen due to increase in soil/sediment erosion on surface and consequently higher transportation of terrigenous related elements to the karstic aquifer during high infiltration events. Because the decrease in these trace element ratios is correlated with low values of  $\delta^{13}\text{C}$ , it is inferred that the less detritus material is transported into the cave when a denser forest cover is present. In addition, the changes in these trace element ratios are commonly lagged in comparison to the carbon and oxygen isotope ratios possibly because the vegetation responds more gradually to changes in rainfall regime.

For last, it's discussed the importance of knowledge about the soil and rock chemistry based on hydrochemistry monitoring programs in the attempt to use trace element studies as a proxy for reconstruction of paleo-precipitation and processes taking places in soil cover. This study aimed to be a step forward to the development of multiproxy studies by the isotope and trace element record comparison.

# Agradecimentos

Antes de tudo e todos, agradeço aos meus pais, Maria Alice C. A. Catunda e Heitor V. Catunda por terem me dado a possibilidade e o suporte necessários para conclusão desta e todas as outras etapas da minha vida acadêmica e por ter, desde cedo despertado a minha curiosidade sobre livros e a ciência. Agradeço aos meus irmãos, Gustavo e Arthur por estarem invariavelmente ao meu lado, querendo eu ou não.

Agradeço aos meus amigos, lindos, maravilhosos e essenciais, que estando eu no Brasil ou mesmo do outro lado do mundo, me deram força, me ouviram desabafar, me fizeram rir e, de vez em quando, me mostraram que eu estava sendo louca.

Ao meu orientador oficial, Chico Bill, e ao não oficial, Pânicó/Nicolás Strikis, por me mostrarem o pouco que eu sei sobre paleoclimatologia e pela paciência com que lidaram com as minhas dúvidas. Ao Chico especialmente por ter me dado a oportunidade de ir ao México comer muita pimenta e produzir os dados que foram a base deste trabalho. Agradeço também a todos meus colegas de laboratório, Pânicó, Thaize, Eline, Xang, Valdir, James, Maria Gracia e Jean Sébastien pelas discussões científicas ao lado da churrasqueira.

Agradeço aos meus colegas de turma, de caverna (a galera da truculência), de festa e de Kombi (dentro, fora, em cima e embaixo dela) por serem inesquecíveis (Bixa, Cotoco, Gemida, Mihang, Spanhola, Pig, Xumaço entre outros).

Agradeço aos professores e funcionários do Instituto de Geociências da USP (Alô Durval!!!) por me mostrarem o quanto eu acertei ao escolher a geologia como carreira, paixão e estilo de vida.

Agradeço ao Prof. Dr. Juan Pablo Bernal, da Universidad Autónoma de México, por ter me recebido tão bem em sua casa e em seu país e por ter continuado me guiando e assistindo ao longo deste trabalho de formatura e à minha amiga, Beatriz Díaz Bravo, por ter me dado teto e aulas grátis de espanhol.

Por último, porém não menos importante, agradeço ao meu primo, João Pedro, por ter me ajudado a realizar os meus projetos, acadêmicos e asiáticos, e ao meu irlandês, Fiachra, por ter se aventurado comigo do outro lado do mundo e ainda ter me dado amor e suporte, mesmo nos períodos mais estressantes.

# Índice

<b>1. INTRODUÇÃO, OBJETIVO E JUSTIFICATIVA .....</b>	<b>1</b>
<b>2. ÁREA DE ESTUDO E CLIMATOLOGIA MODERNA.....</b>	<b>3</b>
2.1 LOCALIZAÇÃO E GEOLOGIA .....	3
2.2 CLIMATOLOGIA MODERNA DO SUDESTE BRASILEIRO .....	5
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>7</b>
3.1 OS FATORES QUE AFETAM A COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA E ELEMENTAR DA ÁGUA DE GOTEJAMENTO... 9	
<i>A assinatura isotópica do <math>\delta^{13}\text{C}</math> .....</i>	10
<i>Aqüífero cárstico e a incorporação de elementos traço em espeleotemas .....</i>	12
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>17</b>
4.1 A AMOSTRA EM ESTUDO (CR1) .....	17
4.2 RAZÕES ISOTÓPICAS DE OXIGÊNIO E CARBONO .....	18
4.3 AS RAZÕES ENTRE ELEMENTOS TRAÇO E CÁLCIO.....	19
<b>5. APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>23</b>
5.1 AS RAZÕES ISOTÓPICAS .....	23
5.2 RAZÕES ELEMENTARES LIGADAS À INTERAÇÃO ÁGUA-ROCHA.....	24
5.3 ELEMENTOS DE ORIGEM DETRÍTICA.....	28
5.4 OUTRAS RAZÕES ELEMENTARES.....	29
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>32</b>
<b>7. BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>34</b>

# 1. Introdução, objetivo e justificativa

Estender os registros das oscilações climáticas além das poucas décadas ou séculos de observação instrumental tem há muito tempo sido o objetivo de paleoclimatogistas em todo o mundo. A utilização de *proxies* ou indicadores geológicos para a reconstrução do passado climático do nosso planeta possibilita aumentar grandemente a resolução temporal e espacial de dados utilizados para a compreensão climática local e, em alguns casos, regional a global.

Espeleotemas representam uma das melhores possibilidades de se obter registros terrestres contínuos e altamente detalhados fora das latitudes polares. Passíveis de comparação a testemunhos de gelo e registros marinhos, espeleotemas são ideais para estudos paleoclimáticos porque eles incorporam inúmeros sinais geoquímicos que fornecem informações sobre o meio físico no qual eles se desenvolveram, como isótopos estáveis e elementos traço. A principal vantagem é que eles também podem ser precisamente datados até centenas de milhares de anos antes do presente medindo o desequilíbrio entre os elementos químicos da série do urânio utilizando *Thermal Ionization Mass Spectrometry* (TIMS) ou *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* (ICPMS).

Estudos baseados em razões isotópicas de oxigênio e carbono ( $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$ ) representam atualmente o carro chefe das reconstruções paleoclimáticas em espeleotemas. Estas razões isotópicas podem indicar tanto parâmetros climáticos, como temperatura e precipitação, quanto produtividade do solo e características da vegetação (Gascoyne, 1992), além disso, os processos que controlam suas oscilações são relativamente bem conhecidos.

Outro indicador climático estudado em espeleotemas são os elementos traço (Sr, Mg, Ba, Zn, U e P, por exemplo). Variações na concentração destes elementos na calcita podem refletir os processos hidroquímicos e intempéricos na zona epicárstica da caverna, composição pedológica e outras características externas (Fairchild *et al.*, 2000). Sob certas circunstâncias, Mg e Sr também podem ser utilizados como traçadores hidrológicos com variações ligadas à quantidade de chuva sobre o sistema cárstico (Cruz *et al.*, 2007). Por isso, oscilações na concentração desses elementos ao longo da história deposicional do espeleotema têm sido utilizadas para reconstruir mudanças climáticas tal qual é feito com os isótopos estáveis de oxigênio e carbono, porém em menor escala.

Parte da reticência na utilização de elementos traço advém da ampla variedade de processos que podem afetar suas concentrações na calcita e também do fato de que muitos destes mecanismos atuam localmente no sistema cárstico, dificultando a interpretação destes registros paleoclimáticos em escala regional. Por exemplo, os seguintes processos foram identificados como potencialmente controladores da incorporação de Mg e/ou Sr em

espeleotemas: temperatura, taxa de crescimento, PCP (*Prior Calcite Precipitation*), ICD (*Incongruent Calcite Dissolution*), mudanças no tempo de residência da água no aquífero cárstico, mudanças na dinâmica hidrológica do carste, atmosfera da caverna, aerossóis marinhos, tamanho e geometria dos cristais de calcita, processos pedológicos, entrada de material detritico no sistema etc (Fairchild *et al.*, 2000; Hellstrom & McCulloch, 2000; Tooth & Fairchild, 2003; Treble *et al.*, 2003; Desmarchelier *et al.*, 2006; Fairchild *et al.*, 2006; Johnson *et al.*, 2006).

A variedade de indicadores presentes em espeleotemas possibilita uma impressionante integração de dados paleoambientais e paleoclimático em estudos *multiproxy*, como pluviosidade, temperatura, condições do solo,  $P_{CO_2}$  da caverna etc. Neste contexto, a evolução da compreensão sobre oscilações elementares é de crítica importância para o desenvolvimento desta ciência, já que estudos *multiproxy* são vitais entender o passado hidrológico dos sistemas cársticos e da conjuntura climática na qual eles se formaram.

Em estudos anteriores, análises isotópicas da stalagmite CR1 da Caverna Cristais, localizada nas proximidades do Parque Estadual Turístico do Alto do Ribeira (PETAR) no município de Iporanga (sul do estado de São Paulo), propiciaram a obtenção de registro isotópico de alta resolução das oscilações climáticas ocorridas nos últimos 4100 anos AP (Taylor, 2010). Neste trabalho de formatura foram comparados os dados isotópicos previamente obtidos a partir da stalagmite CR1 com os novos dados de elementos traços da mesma amostra. Embora este estudo tenha tido como objetivo primário dar continuidade à análise de tais dados isotópicos e tecer novas conclusões a partir da comparação destes com suas correspondentes oscilações químicas de traço, este projeto visou, sobretudo, contribuir à compreensão e futuras interpretações de caráter paleoclimático a partir da interação de dados dos ambos *proxies* em análise (razões isotópicas e de traços).

Este trabalho de formatura também foi executado em continuidade ao projeto de Iniciação Científica: Paleopluviosidade associada ao Sistema de Monções de Verão durante o Quaternário Tardio e Holoceno no norte de Minas Gerais, com base nas razões isotópicas do oxigênio e carbono de espeleotemas, realizado também sob a orientação do Prof. Francisco William da Cruz Júnior, nas dependências do Laboratório de Sistemas Cársticos do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo e da Universidad Nacional Autónoma de México, entre os anos de 2009 e 2010 e financiado pela FAPESP (Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de São Paulo). Tal projeto visou correlacionar dados isotópicos de stalagmites com dados de elementos traços para complementar o registro paleoclimático do Holoceno em cavernas do norte do estado de Minas Gerais.

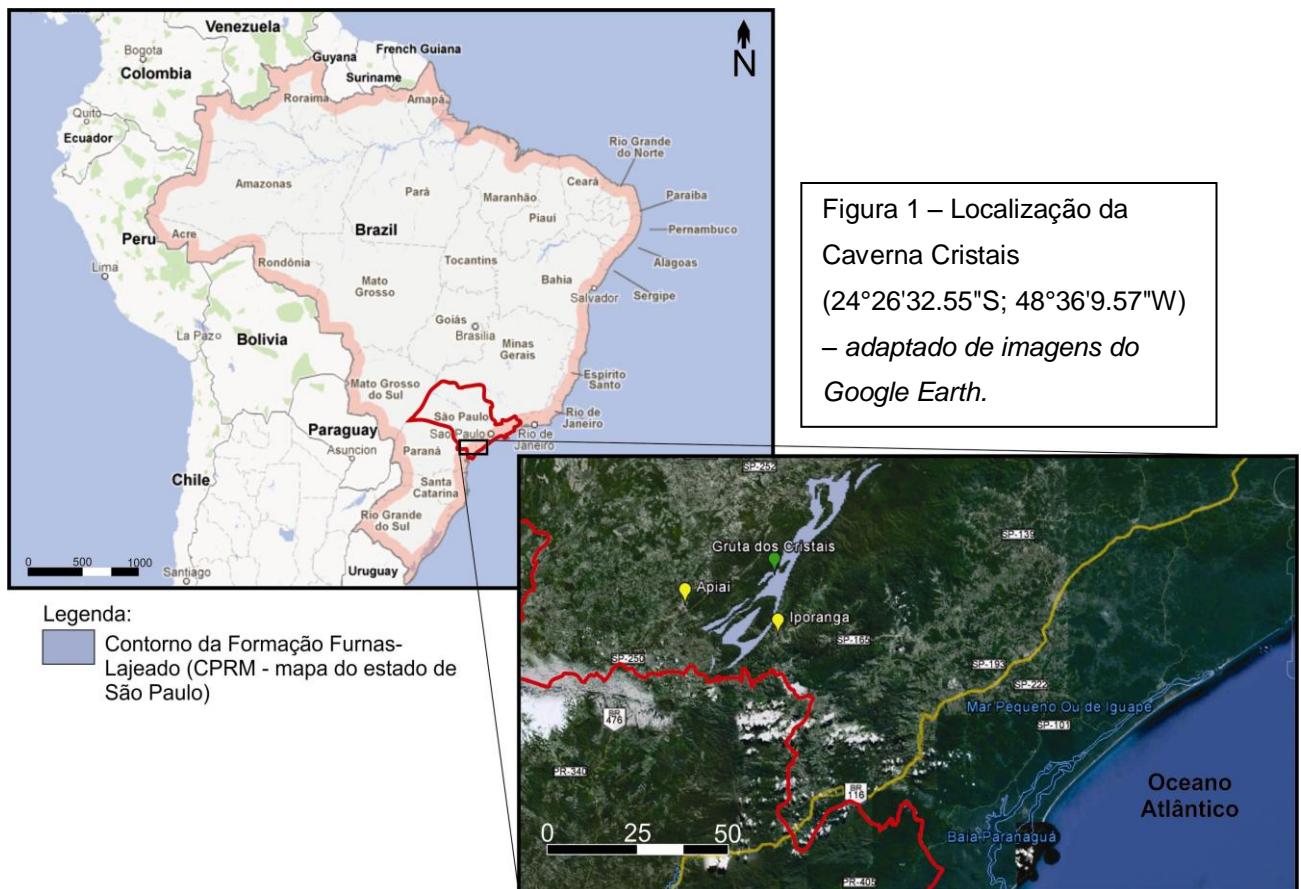
## 2.Área de estudo e climatologia moderna

### 2.1 Localização e geologia

A caverna da qual foi coletada a amostra em estudo está localizada entre os municípios paulistas de Iporanga e Apiaí, em propriedade particular nos arredores do Parque Estadual Turístico do Alto do Ribeira (PETAR) – **Figura 1**. A Caverna Cristais, intitulada Gruta dos Cristais no registro do CECAV (24°26'32.55"S; 48°36'9.57"W), assim como a maior parte das cavernas do sul do estado de São Paulo, desenvolve-se na unidade carbonática Formação Furnas-Lajeado, Subgrupo Lajeado do Supergrupo Açungui (GeoBank, CPRM, nota explicativa do Mapa Geológico do estado de São Paulo, 2003). Em Campanha & Sadowski (1999) e Faleiros (2000), a mesma formação era nomeada Formação Bairro da Serra, parte do Subgrupo Lajeado/Grupo Votuverava juntamente com mais 6 formações: Betari, Água Suja, Mina de Furnas, Serra da Boa Vista, Passa Vinte e Gorotuba. Ainda mais anteriormente, a Formação Furnas-Lajeado era dita Sequência Depositional Furnas-Lajeado, unidade informal do Subgrupo Lajeado encontrada nos domínios da Faixa de Dobramentos Apiaí (Hasui *et al.* 1975). O Subgrupo Lajeado foi primeiro criado por Campanha *et al.* (1986) para caracterizar o pacote de rochas carbonáticas e psamíticas terrígenas com baixo grau metamórfico, limitado por falhamentos regionais, na região de Apiaí e Iporanga no sul do Estado de São Paulo.

A Formação Furnas-Lajeado apresenta duas unidades intercaladas, carbonática e terrígena (nota explicativa do mapa da CPRM para o estado de São Paulo). Ambas interpretadas como depósitos hemipelágicos em ambiente de plataforma carbonática rasa no Proterozoico (Pires, 1991). As rochas predominantes nessa unidade são as carbonáticas, constituídas por calcarenitos, calcilutitos e metacalcários calcíticos. Os calcarenitos podem apresentar laminação cruzada e *climbing ripples* e os calcilutitos são impuros, geralmente bandados, predominantemente calcíticos e com intercalações de calcixistos, metassiltitos e filitos. Os metacalcários são calcíticos impuros, bandados, com cores acinzentadas e com intercalações de cálcio-filitos, metarenitos, metassiltitos e sericita-filitos (Campanha & Sadowski, 1999). As rochas pertencentes a essa unidade apresentam-se, em geral, recristalizadas como reflexo do metamorfismo que afetou a área.

No trabalho de campo feito à Caverna Cristais em outubro deste ano, foi observado que o conduto se desenvolve preferencialmente seguindo o acamamento verticalizado. Nas paredes da caverna, se podia notar também as camadas cinza escuras de metacalcário alternadas com camadas de espessura milimétrica a centimétrica de filito e metamarga. Foram feitas medições de temperatura,  $P_{CO_2}$  e umidade relativa tanto fora da caverna quanto no local do qual foi retirada a amostra CR1, tais dados estão expostos na **Tabela 1**.



Quando da visita, não foi sentido nenhum tipo de corrente de ar no local de amostragem, aproximadamente 6m acima do piso do conduto principal sobre uma série de escorrimientos de calcita e travertinos desativados. O gotejamento correspondente à amostra vinha de um canudo e ainda encontrava-se ativo, porém com vazão muito baixa (< 1 gota/10 minutos). Na **Figura 2** observa-se a pequena entrada da Caverna Cristais, descoberta em meados dos anos 2000 pelo Guia Joílson que posa junto à abertura para o conduto.

Parâmetros ambientais	Boca da caverna	Local de amostragem da CR1
$P_{CO_2}$	370ppm	1350ppm
temperatura	24°C	20.5°C
umidade relativa	55%	97%

Tabela 1: parâmetros ambientais da Boca da Caverna/Gruta Cristais e do sítio de amostragem da estalagmite CR1.



Figura 2: O monitor ambiental Joílson na entrada para o conduto da Caverna Cristais.

## 2.2 Climatologia Moderna do sudeste brasileiro

O clima moderno do sudeste brasileiro é caracterizado como subtropical, com precipitação e temperatura relativamente regulares ao longo do ano. Em um ano típico, as amplitudes médias de temperatura e pluviosidade são entre 1250 mm e 2000 mm e entre 17°C e 24°C, respectivamente (Cruz et al. 2006a).

O período entre outubro e março é o período mais úmido do ano, apresentando porcentagem ligeiramente maior de chuva do que nos outros meses. A vegetação da região compreende florestas decíduas de tipo tropical (Sparovek et al., 2007).

Durante o verão austral, a direção de vento predominante é de noroeste trazendo umidade proveniente principalmente da Bacia Amazônica. Contrariamente, no inverno, os ventos trazem principalmente umidade do Oceano Atlântico subtropical durante toda a estação (Garreaud et al., 2009).

O clima da região, seus ciclos sazonais e distribuição das chuvas, assim como de todo o continente sul americano tem dois principais processos reguladores: a migração sazonal da Zona de Convergência Intertropical (ITCZ) – para sul no verão austral e para norte no inverno – e a movimentação das massas de ar de acordo com as variações de gradiente

térmico entre o continente e o oceano circundante (Cruz *et al.*, 2006a). Quando a ITCZ encontra-se na sua posição mais ao sul no continente sobre a Bacia Amazônica gera-se uma situação singular, na qual a intensa convecção na Amazônia impulsiona grande fluxo de umidade para a porção sudeste do Brasil através dos jatos de baixos níveis, uma das características que definem o Sistema de Monções da América do Sul (SMAS, Vuille *et al.*, 2012).

O SMAS é característica intrínseca à dinâmica climática do sudeste do Brasil devido ao fato de que ela é responsável por modular as abundantes chuvas de verão. Uma vez que o SMSA é estabelecido, é responsável por aproximadamente 50% do total da precipitação anual das porções tropical e subtropical da América do Sul (Vuille & Werner, 2005). O Oceano Pacífico, principalmente por conta dos Andes, que bloqueiam circulações de baixo nível em direção ao centro do continente, exerce menor influência relativa na modulação da SMAS.

Embora, como já tenha sido dito, a SMAS seja responsável pela maior parte da pluviosidade que cai sobre o sudeste brasileiro, também é importante relacionar a fonte da umidade de inverno. Esta é mais local, derivada da água superficial costa afora, no sudoeste do Oceano Atlântico. Esta umidade é trazida pelos ventos alíseos de sudeste. No que concerne ao estudo de isótopos de oxigênio, de acordo com publicação de Cruz *et al.* (2005), as composições isotópicas de  $\delta^{18}\text{O}$  das chuvas modernas gira entorno de  $-3\text{\textperthousand}$  nas chuvas de inverno com origem local enquanto as chuvas de verão apresentam valores ao redor de  $-7\text{\textperthousand}$  (devido principalmente ao *amount effect*, dada a distância da fonte desta umidade, a Bacia Amazônica).

### 3. Revisão Bibliográfica

Em frente ao crescente debate sobre as influências antropogênicas no clima e meio ambiente, a investigação do passado climático terrestre e dos mecanismos que causam oscilações é alvo de crescente curiosidade e pesquisa por parte da academia. Espeleotemas apresentam larga distribuição global e possibilitam a obtenção de registros climáticos que se estendem por dezenas ou centenas de milhares de anos antes do presente com resoluções temporais tão altas quanto anual. Principalmente em estudos sobre o Holoceno Tardio, caracterizado por mudanças de curta amplitude e duração, é importante a utilização de diversos indicadores (*multiproxy*) em conjunto para possibilitar inferências paleoclimáticas e paleoambientais mais confiáveis.

Com base principalmente em análises de  $\delta^{18}\text{O}$  em testemunhos de gelo da Groenlândia, o histórico climático do último período glacial já é relativamente bem conhecido e constitui-se basicamente de eventos mais quentes, Dansgaard-Oeschger, e mais frios, Heinrich, este último definido com base na variação da concentração de IRD (*Ice Rafted Debris*) em sedimento marinho profundo.

Variações de paleotemperatura baseadas no índice IRD, em concordância com variações de  $\delta^{18}\text{O}$  nos testemunhos de gelo da Groenlândia, já haviam sido observada por Dansgaard *et al.* (1993) para os últimos 250 ky, período que corresponde às duas últimas glaciações incluindo o último interglacial entre 115 e 130 ky (conhecido com interglacial Riss-Würm nos Alpes, Sangmon na América do Norte e Eemian nos países baixos). No entanto, o registro de  $\delta^{18}\text{O}$  nos testemunhos de gelo, embora muito utilizados para avaliação da variação das condições climáticas pleistocênicas (até ~1Ma), se mostraram pouco efetivos nas mesmas pesquisas relativas ao período Holoceno (últimos 10 mil anos).

Em 1997, Bond *et al.* apresentou dados de alta resolução, baseado em multindicadores de paleotemperatura da superfície do mar em testemunhos marinhos no Atlântico Norte. Este revelou a ocorrência de mudanças climáticas abruptas durante o Holoceno. Foram utilizados para o registro de variabilidade de parâmetros climáticos os seguintes índices: concentração de sedimentos líticos ou IRD, como a variação no porcentual de certos tipos petrológicos de material clástico (quartzo manteado por hematita – *Hematite StainedGrains*, HSG - e vidro vulcânico) e variação de isótopos de carbono e oxigênio em foraminíferos.

De acordo com Bond *et al.* (1997), os eventos de maior ocorrência de IRD no Holoceno exibem padrões com ciclicidade variável dentro da escala milenar, com picos ao

redor de 1.4, 2.8, 4.2, 5.9, 8.2, 9.4 mil anos antes do presente (AP). Cada um desses eventos - chamados a partir de então de Eventos Bond - teve intensidade suficiente para gerar um aumento na deposição de sedimentos liberados pelo derretimento *icebergs* (IRD) em regiões a mais de 1000 km a sul do limite atual.

As variações nos parâmetros paleoceanográficos, principalmente temperatura da superfície do oceano (*Sea Surface Temperature* - SST), exercem influência muito importante na circulação atmosférica e por sua vez nos regimes sazonais de pluviosidade e temperatura. As condições climáticas nas latitudes médias a altas produzem anomalias nos alísios de nordeste e sudeste próximos à linha do Equador, o que pode ocasionar excedentes de chuva num hemisfério e déficits em outro. Por exemplo, as condições predominantemente frias nos mares e continentes do hemisfério norte durante o Evento 8,2 (ky) são, segundo estudos paleoclimáticos em registros de espeleotemas, tidas como responsáveis por clima anomalamente secas nos trópicos do hemisfério norte (Fleitmann, 2003) e úmidas no hemisfério sul (Cheng *et al.*, 2009).

Dado que os regimes de vento do planeta estão naturalmente interconectados através das células de circulação norte-sul tipo Hadley, não é difícil imaginar que as oscilações no regime de ventos do Hemisfério Norte possam impactar os sistemas climáticos dos trópicos, incluindo o Hemisfério Sul. A possível expressão global dos eventos Bond motiva estudos paleoclimáticos de alta resolução baseados em indicadores paleoclimáticos e paleoambientais direta ou indiretamente relacionados ao ciclo hidrológico nas zonas tropicais e de médias latitudes. O estudo das flutuações das razões de isótopos de oxigênio em espeleotemas apresenta grande potencial para a análise das oscilações climáticas do Holoceno no continente sul americano. Registros longos e de alta resolução, das razões isotópicas de oxigênio ( $\delta^{18}\text{O}$ ) e carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) de espeleotemas durante a última glaciação têm revelado expressivas relações entre as variações do regime de chuvas associadas à atividade do Sistema de Monções da América do Sul (SMAS) no Brasil os eventos climáticos abruptos do último período glacial (Cruz *et al.*, 2006; Cruz *et al.* 2009).

No caso das regiões (sub)tropicais, interpretações baseadas nos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  em espeleotemas são fortemente direcionadas a reconstituições de paleopluviosidade, sustentadas na forte relação entre a composição isotópica da chuva e as variações pluviométricas (Lachniet, 2009). O condicionante isotópico *amount effect* (efeito quantidade) é responsável por correlações negativas entre valores de  $\delta^{18}\text{O}$  da chuva e a quantidade de precipitação (Vuille *et al.*, 2003). A composição isotópica da chuva também é relacionada às possíveis fontes de umidade (Cruz *et al.*, 2005).

Em concordância aos trabalhos de Bond *et al.* (1997, 2001), Strikis *et al.* (2011) compararam o registro isotópico de espeleotemas da Caverna Lapa Grande, localizada no

norte de Minas Gerais, com dados de IRD do Atlântico Norte e outros indicadores paleoclimáticos da América do Sul e leste da China. Em seu registro, que remonta até a 10.500 anos AP, trechos onde o  $\delta^{18}\text{O}$  da estalagmite da Caverna Lapa Grande oscila bruscamente a valores mais negativos apresentam grande coincidência com Eventos Bond durante o Holoceno Inferior e Médio, o que é consistente com o conceito de intensificação do Sistema de Monções da América do Sul (SMAS) durante eventos frios no Hemisfério Norte (Cheng *et al.*, 2009). Tais incursões negativas abruptas nos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  associadas com aumento da precipitação no centro-leste brasileiro correspondem a situações anormalmente frias no Atlântico Norte durante Eventos Bond 6, 5 e 4 e o Evento 8,2. No entanto, no registro destes espeleotemas também apareceram outros eventos úmidos significativos a 7.1 e 6.6 mil anos AP em momentos com baixo índice de IRD no Atlântico Norte, aparentemente não relacionados a Eventos Bond.

Os dados de Strikis *et. al.* (2011) também mostram que o Holoceno Tardio, antes de 3.000 AP, é caracterizado por valores por volta de 1% mais negativos de  $\delta^{18}\text{O}$ . Isto sugere aumento significativo de chuva monçônica sobre a região neste período, assim como observado por outros registros de espeleotemas na do sul do Brasil (Cruz *et al.*, 2006). Outra diferença observada no Holoceno Tardio é que seus eventos úmidos abruptos, embora de mesma amplitude do que os seus predecessores, apresentam duração mais curta, não durando mais de 100 anos. O evento mais longo aparece centrado em 2.700 anos AP (com duração aproximada de 100 anos) e foi seguido por outros de aproximadamente 50 anos por volta de 3.700 e 3.100 anos AP. Outros eventos (3.000, 2.300, 2.200 e 1.700 anos AP) duraram somente por volta de 20 anos. Os resultados de Strikis *et al.* (2011) foram interpretados como apresentando significativas diferenças entre os mecanismos controladores da variabilidade multidecadal e centenial do SMAS entre o Holoceno Tardio e restante do Recente.

### **3.1 Os fatores que afetam a composição isotópica e elementar da água de gotejamento.**

Os fatores que podem influenciar na composição isotópica de oxigênio e carbono da calcita vão além do contexto da variabilidade climática regional. A compreensão dos mecanismos que afetam a composição de indicadores isotópicos e elementares em estalagmitas é crucial para as posteriores inferências paleoclimáticas e paleoambientais a partir deste tipo de registro. Além do componente atmosférico, há principalmente 4 fontes de variação da composição geoquímica do espeleotemas: cobertura de vegetação/solo, aquífero cárstico (efeito reservatório) e a taxas de precipitação da calcita. Todos esses fatores são independentemente importantes e estão presentes nos processos cársticos

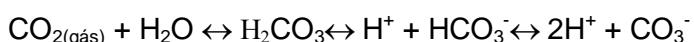
desde o princípio da infiltração da água até a formação do espeleotema (Fairchild *et al.*, 2006).

### A assinatura isotópica do $\delta^{13}\text{C}$

Assinaturas isotópicas de carbono em espeleotemas são relacionadas às fontes do carbono dissolvido na solução percolante do aquífero como:  $\text{CO}_2$  do solo, do  $\text{CaCO}_3$  da rocha hospedeira e a atmosfera. A contribuição relativa de cada um desses fatores é dependente dos mecanismos controladores da dissolução da rocha encaixante e precipitação do carbonato no sistema cárstico (Genty *et al.*, 2001).

Em solos ricos em matéria orgânica, a acidificação da água pela formação de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  é maior em função da elevada concentração de  $\text{CO}_2$ , produzido pela respiração celular das raízes das plantas e pela decomposição da matéria orgânica (Clark e Fritz, 1997; Kaufmann & Dreybrodt, 2004; Oster *et al.*, 2010).

A origem do carbono orgânico (CO) incorporado aos espeleotemas vem do  $\text{CO}_2$  dissolvido na água durante sua passagem pelo solo. A pressão parcial de  $\text{CO}_2$  ( $P_{\text{CO}_2}$ ) é muito maior no solo do que na atmosfera e é proporcional à produção biogênica relacionada aos processos de decomposição da matéria orgânica e da respiração celular que ocorre nas raízes das plantas (Ford & Williams, 2007). Quanto maior a concentração da matéria orgânica no solo, maior será a pressão parcial de  $\text{CO}_2$  ( $P_{\text{CO}_2}$ ) e consequentemente maior será a incorporação de C na solução de infiltração. Este  $\text{CO}_2$  incorporado aparece em quatro espécies distintas:  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (ácido carbônico),  $\text{HCO}_3^-$  (íon bicarbonato) e o  $\text{CO}_3^{2-}$  (íon carbonato), que são geralmente agrupadas pela literatura no chamado carbono total dissolvido (CTD). A proporção entre esses compostos é controlada pelo pH, pela temperatura e pela  $P_{\text{CO}_2}$  do solo e taxa de dissolução da rocha carbonática encaixante (Clark & Fritz, 1997; Kaufmann & Dreybrodt, 2004). A sequência de reações abaixo ilustra o processo de dissolução do carbonato e a formação dos demais compostos que juntos compõem o CTD na água de infiltração:



O  $\delta^{13}\text{C}$  de espeleotemas pode ser associado a mudanças na vegetação induzidas por forçantes climáticas porque a composição isotópica da matéria orgânica do solo é influenciada pelas mudanças na comunidade de plantas da superfície. Os vegetais C4 são, de modo geral, representados pelas gramíneas, plantas características de clima mais seco e apresentam valores de  $\delta^{13}\text{C}$  que oscilam entre -17 a -9‰. Os vegetais C3 são representados por plantas mais complexas e de maior porte como árvores e são, portanto, associadas a clima mais úmido. Estas, plantas C3, causam maior fracionamento relativo do carbono que absorvem (de preferência o  $^{12}\text{C}$ ) e por isso apresentam valores de  $\delta^{13}\text{C}$

relativamente mais negativos, que variam entre -32 a -20‰ (Boutton, 1996; Pessenda *et al.*, 1996).

A influência da atividade biológica sobre o  $\delta^{13}\text{C}$  do CTD da água de infiltração pode definida como iniciando na liberação de  $\text{CO}_2$  durante a decomposição da matéria orgânica pelas bactérias e/ou pela respiração celular que ocorre nas raízes das plantas. A decomposição bacteriana libera  $\text{CO}_2$  com  $\delta^{13}\text{C}$  muito próximo ao  $\delta^{13}\text{C}$  da matéria orgânica vegetal original, que por sua vez, reflete a composição isotópica das plantas dominantes (plantas C3, C4 ou mistura). Após esse processo ainda pode ocorrer um fracionamento da ordem de 4‰ por difusão gerada pela perda preferencial de  $^{12}\text{CO}_2$  para a atmosfera em virtude do gradiente de  $P_{\text{CO}_2}$  entre o solo e a atmosfera (Boutton, 1996; Clark & Fritz, 1997).

Dentre as diversas reações nas quais ocorre o fracionamento isotópico do carbono desde a dissolução do  $\text{CO}_2$  na água ( $\text{CO}_{2(\text{gás})}$  para  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ ) até a formação dos demais compostos do CTD, a mais significativa (da ordem de 10‰) ocorre durante a hidratação do  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  para a formação do íon  $\text{HCO}_3^-$ . Após esta etapa, pouca coisa ocorre em termos de fracionamento isotópico do C até a precipitação final da calcita nos espeleotemas, tendo como exceções os casos em que esta não ocorre em equilíbrio isotópico ou quando a água de percolação foi fracionada por precipitação de calcita ainda no aquífero suspenso – PCP. O valor de  $\delta^{13}\text{C}$  encontrado em espeleotemas geralmente varia entre -16‰ e +2‰. (Fairchild *et al.*, 2006).

Apesar da composição isotópica do carbono ser mais comumente relacionada a variações no tipo de vegetação (Dorale *et al.*, 1998), outros fatores como a produtividade de  $\text{CO}_2$  biogênico no solo ou mesmo a erosão do solo podem modular o  $\delta^{13}\text{C}$  dos espeleotemas (Cruz *et al.*, 2006b). O melhor exemplo disso é observado nos estudos paleoclimáticos de regiões onde não ocorrem plantas C4, como na Austrália (Desmarchelier *et al.*, 2000). Nesse contexto, fatores climáticos relacionados a variações da disponibilidade hídrica ou mesmo variações de temperatura podem afetar a produtividade do  $\text{CO}_2$  biogênico no solo e consequentemente a composição isotópica das águas de infiltração (Cruz *et al.*, 2006b).

A assinatura isotópica do carbono também tem sido correlacionada com as taxas de crescimento em espeleotemas. Em seu trabalho, Drysdale *et al.* (2004) apontou que a covariância entre estes dois *proxies* deve ser associada com a quantidade de  $\text{CO}_2$  disponível no solo e sua subsequente influência na quantidade de carbonato inorgânico da rocha fonte que é dissolvido pela água percolante. Neste caso, quanto maior a disponibilidade de  $\text{CO}_2$  no solo, mais ácida seria a água que chegaria ao epicarste e maior seria seu poder de dissolução facilitando a supersaturação do fluido percolante em  $\text{CaCO}_3$  e, possivelmente, aumentando o gradiente entre a  $P_{\text{CO}_2}$  da solução de gotejamento e a  $P_{\text{CO}_2}$  do ambiente da

caverna, o que aumentaria a velocidade de degaseificação da gota em CO<sub>2</sub> e a taxa de crescimento em espeleotemas.

Há casos nos quais mudanças no ambiente da caverna podem se superimpor a mudanças no solo, como o enriquecimento em  $\delta^{13}\text{C}$  (e  $\delta^{18}\text{O}$  também, note-se) por fracionamento isotópico devido exposição da solução a condições evaporativas, o que também diminuiria a taxa de crescimento de espeleotemas associados. A precipitação de calcita nos condutos acima da caverna (*Prior Calcite Precipitation*) e incursões de ar de fora da caverna com menor  $P_{\text{CO}_2}$  também podem causar o enriquecimento em  $\delta^{13}\text{C}$  não relacionado a aumento na taxa de crescimento (Genty *et al.*, 2001).

### **Aqüífero cárstico e a incorporação de elementos traço em espeleotemas**

Espeleotemas se estabeleceram na atualidade como importantes registros paleoambientais contendo diversos tipos de indicadores. Embora razões de elementos traço tenham sido muito menos utilizadas e compreendidas do que razões isotópicas ( $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ ), as primeiras apresentam mais ampla gama de influências em um estudo *multiproxy*.

Quando do estudo paleoambiental de espeleotemas, faz-se importante levar em consideração diversos aspectos da caverna (físicos, hidrológicos, geológicos etc). A mistura entre águas de infiltração mais antigas e mais novas na zona vadosa (efeito reservatório) pode acarretar em mudanças na composição isotópica e elementar da água de gotejamento e inclusive causar obliteração ou dissolução, ao longo do tempo, do sinal que se está tentando estudar. Em cavernas rasas, nas quais a espessura da zona vadosa é pequena, esse problema é minimizado, porque os reservatórios de água do aqüífero suspenso são relativamente pequenos e o tempo de percolação da água desde o solo até caverna é mais curto, o que torna estas cavernas locais ideais para coleta que visam estudos paleoclimáticos de alta resolução. Diferentemente, cavernas mais profundas são indicadas para estudos paleoclimáticos de escala temporal mais longa. Nestas, os gotejamentos tendem a ser mais constantes ao longo do tempo, o que propicia a formação de espeleotemas de crescimento contínuo em maiores intervalos de tempo (Cruz *et al.*, 2009b). Com aproximadamente 20 metros de profundidade, a Caverna Cristais é considerada rasa, ideal para o tipo de estudo proposto.

Variações dos teores de elementos traços nos espeleotemas são relacionadas a parâmetros ambientais e climáticos comumente associados a variações do ciclo hidrológico. Dentre os fatores que mais influenciam na concentração dos elementos traços nas soluções de percolação estão: mudanças da temperatura da caverna, alterações da taxa de crescimento dos espeleotemas, deposição de calcita na rede de condutos (PCP), variações da taxa de dissolução da rocha carbonática e variações da produtividade orgânica dos solos (Fairchild & Treble, 2009; Karmann *et al.*, 2007).

A maior parte dos estudos sobre elementos traço focam em elementos que formam cátions bivalentes em solução e substituem o Ca no retículo cristalino do carbonato, particularmente Mg, Sr e Ba. Para tais espécies é utilizada uma simples equação, na qual se usa o coeficiente de partição para relacionar a composição do mineral e solução da qual ele se originou:

$$\text{Tr/Ca}_{\text{CaCO}_3} = K_{\text{Tr}}(\text{Tr/Ca})_{\text{solução}}$$

Na qual, Tr = íon traço e  $K_{\text{Tr}}$  é o coeficiente de distribuição empírico, o qual pode variar em maior ou menor extensão com a temperatura (principalmente o  $K_{\text{Mg}}$ ), taxa de precipitação, morfologia do cristal ou outros aspectos compositionais da solução (Fairchild & Treble, 2009).

Outros elementos podem ser incorporados no  $\text{CaCO}_3$  por diferentes mecanismos. Por exemplo, eles podem ser transportados e depositados no espeleotemas pela água em associação a partículas detriticas finas ou colóides submicrométricos. Altas concentrações destes elementos indicariam carreamento pela água durante períodos de alta infiltração. Idealmente, mapeamento microscópico seria necessário para identificar as camadas com presença de matéria húmica fluorescente, mais ricas em principalmente U, P e Th (Borsato *et al.*, 2007). Fairchild & Treble (2009) assumem que elementos como o Na e o Cl são preferencialmente associados a inclusões fluidas em espeleotemas, que, no entanto, são muito pequenas e insuficientemente salinas para serem analisadas individualmente. Os íons de Na ainda podem também ser incorporados em defeitos cristalinos (Busenberg & Plummer, 1985). Estudos sobre a incorporação de elementos em stalagmites estão ainda na fronteira do conhecimento, mesmo com a utilização de técnicas de estudo das mais especializadas, porém parte dos elementos traço podem substituir o cátion  $\text{Ca}^{2+}$ , ou o ânion  $\text{CO}_3^{2-}$  ou aparecer em defeitos no retículo cristalino (como ETR, por exemplo), no qual o tamanho exato do íon é de menor importância relativa. A abundância de elementos em defeitos cristalinos é aumentada em faces de crescimento cristalino irregulares, características de crescimento acelerado, consequente de soluções fortemente supersaturadas (Fairchild & Treble, 2009).

As fontes primárias de elementos traço para a solução são a rocha e o regolito sobre a caverna (embora haja exceções, como no caso de elementos trazidos por aerossóis marinhos). Onde o leito rochoso apresenta tanto fases calcíticas como dolomíticas, fontes de Mg e Sr para a solução percolante, a proporção entre essas composições pode auxiliar no entendimento sobre como os sinais de elemento traço são originados e modificados no sistema cárstico.

Fairchild & Treble (2009) também discorrem sobre a diferença no tempo de incorporação dos elementos traço vindos de diversas fontes na solução percolante, sendo a

dissolução de calcita por soluções com alta  $P_{CO_2}$  muito rápidas, atingindo a saturação possivelmente em questão de horas, por isso, soluções de gotejamento subsaturadas corresponderiam a curto tempo de percolação no epicarste. Acredita-se que a assimilação de íons liberados por intemperismo químico em fases menos solúveis, como dolomitos, silicatos, fosfatos e óxidos, seria significativamente mais lenta.

A água de gotejamento também pode se enriquecer em elementos traço característicos relacionados à interação entre processos de dissolução e comportamento hidrológico sob condições de fluxo lento e rápido. Enriquecimento em espécies traço pela solução em regime de fluxo lento deve indicar tempos de reação mais longos, em aquíferos de relativa baixa permeabilidade e velocidade lenta de infiltração. Fluxos de alta velocidade também podem estar associados com enriquecimento em elementos traço, porém basicamente de espécies transportadas por colóides em eventos úmidos - Al, Mn, Fe, U, P e ETR, por exemplo (Zhou *et al.* 2008).

Uma propriedade fundamental da formação de espeleotemas em ambientes cársticos é que a solução percolante passa de um regime de dissolução para um regime de precipitação (Fairchild *et al.*, 2006) assim que entra em contato com  $P_{CO_2}$  mais baixa na caverna (em relação a qual ela havia previamente se equilibrado no solo). A consequente perda de  $CO_2$  leva a supersaturação de  $CaCO_3$  em solução e posterior precipitação de calcita de acordo com a reação:



Esse efeito tende a ser intensificado se também há evaporação atuando nos condutos e é comum encontrar casos nos quais a água do gotejamento sobre um espeleotemas já tenha sofrido algum tipo de alteração como resultado de precipitação fluxo acima, *Prior Calcite Precipitation* (Fairchild *et al.*, 2000). Sob ação do PCP, como qualquer precipitação de calcita retira preferencialmente cátions de  $Ca^{2+}$  da solução, o fluido de gotejamento tende a se enriquecer fortemente em elementos como Sr, Mg e Ba em relação à rocha encaixante e, como este efeito é aumentado quando maior for a degaseificação de  $CO_2$  das águas cársticas no aquífero suspenso, argumenta-se que em períodos climáticos secos, quando há maior espaço preenchido por ar nas fraturas, deve haver maior concentração destes elementos na solução que chega ao gotejamento (Fairchild *et al.*, 2000). Há diversos exemplos na literatura mostrando esta correlação inclusive nas proximidades da área de estudo (Karmann *et al.*, 2007, Fairchild *et al.* 2006a). Outro fator que deve ser considerado é o efeito pistão, considerado em Tooth & Fairchild (2003) como explicação para o aumento de Mg/Ca e Sr/Ca durante aumento de fluxo em um de seus sítios de estudo. É chamado efeito pistão o deslocamento de um reservatório previamente estático (sob condições favorecedoras a PCP) em eventos com alta taxa de infiltração.

Como a forte covariação entre Mg, Sr, Ba e U pode ser explicada pelo PCP (McMillan *et al.*, 2005; Fairchild & Treble, 2009) assim como o aumento sistemático dos valores de  $\delta^{13}\text{C}$ , pela degaseificação de  $\text{CO}_2$ , a comparação entre estes diversos *proxies* deve indicar maior ou menor atuação de PCP no aquífero suspenso. Johnson *et al.* (2006) quando comparando dados subanuais positivamente relacionados de Mg/Ca, Sr/Ca e  $\delta^{13}\text{C}$  com  $\delta^{18}\text{O}$  em stalagmite de caverna chinesa pode demonstrar a diminuição do efeito PCP logo após o início de um período de monções. Tanto estes autores quanto McMillan *et al.* 2005 concluíram que, se tal mecanismo pode ser observado em escala subanual, dados de maior escala em registros mais longos poderiam ser interpretados de maneira análoga.

Variações das razões de elementos traços podem também ser relacionadas a fatores que controlam o coeficiente de partição. Por exemplo, ao passo que o coeficiente de partição do Mg é sensível a variações de temperatura ( $K_{\text{Mg}} = 0.031$  a  $25^\circ\text{C}$  e cai para 0.019 a  $15^\circ\text{C}$ ), o coeficiente de partição do Sr ( $K_{\text{Sr}}$ ) e do Ba ( $K_{\text{Ba}}$ ) são influenciados por mudanças na taxa de crescimento (Huang e Fairchild, 2001; Roberts *et al.*, 1998). No entanto, para que ocorram variações significativas de Sr/Ca e Mg/Ca devido a mudanças de temperatura são necessárias variações muito expressivas deste parâmetro, o que não é característico das cavernas nas proximidades da área de estudo.

Pingitore & Eastman (1986) propuseram que a incorporação de Sr em quantidades maiores a maiores taxas de crescimento se deve a sua ocupação em defeitos do retículo cristalino, além da sua entrada na calcita no lugar do Ca. Talvez isso possa explicar porque nos resultados de Borsato *et al.* (2007) em estudo em amostra da Caverna Ernesto encontrou-se o Sr relacionado à taxa de crescimento em algumas porções da stalagmite e em outras não.

Outra potencial interação calcita-água que poderia fracionar o Mg e Sr em relação ao Ca é a dissolução incongruente da calcita – *Incongruent Calcite Dissolution*, ICD – que lixivia preferencialmente Sr e Mg de superfícies frescas de calcita (Fairchild *et al.* 1999, Sinclair, 2011).

Fairchild *et al.* (2000) reconheceram por meio de modelos numéricos que Mg/Ca e Sr/Ca aumentam proporcionalmente a precipitação de calcita, de acordo com um vetor de coeficiente angular constante ( $m$ , calculado em  $\sim 0,88 \pm 0,13$  se  $K_{\text{Sr}}$  e  $K_{\text{Mg}}$  forem constantes no tempo) em um gráfico de dispersão  $\ln(\text{Sr/Ca}) \times \ln(\text{Mg/Ca})$  e esse princípio foi utilizado por McMillan *et al.* (2005) para identificar PCP em seu espeleotema de estudo. No entanto, Sinclair (2010) ao desenvolver dois modelos matemáticos para estudar a partição de Mg e Sr pelo processo de ICD, mostrou que seus testes também levavam a correlações lineares entre  $\ln(\text{Sr/Ca})$  e  $\ln(\text{Mg/Ca})$  com coeficiente angular ( $m$ ) de mesmo valor definido para o PCP. Os modelos de Sinclair (2011) representavam cenários de dissolução e recristalização

em sistemas fechados. O primeiro modelo foi baseado na premissa de que ICD representa dissolução congruente de  $\text{CaCO}_3$  com reprecipitação simultânea de calcita secundária de composição ditada pela composição da solução e os coeficientes de partição para Mg e Sr encontrados na literatura (Fairchild & Huang, 2001). O segundo modelo foi baseado no princípio de que, em uma fina camada de calcita em uma superfície fresca, Mg, Sr e Ca dissolvem para a solução com coeficientes de partição constantes. Este modelo representa lixiviamento iônico de sítios móveis no cristal, e simula a curta “explosão” de Mg e Sr que é frequentemente observada após a exposição de superfícies frescas de calcita (Fairchild *et al.*, 1999; McGillen & Fairchild, 2005). Ambos modelos de ICD predizem que, sob as circunstâncias que devem prevalecer em sistemas cársticos, gráficos de  $\ln(\text{Sr/Ca})$  versus  $\ln(\text{Mg/Ca})$  se aproximam da linearidade com inclinação da reta dada por  $[(\text{KSr-1})/(\text{KMg-1})]$  (Sinclair, 2011). Este resultado é idêntico ao previsto para o PCP e, por isso, o coeficiente angular (calculado em  $m= \sim 0,88 \pm 0,13$ ) é também uma propriedade do sistema dominado por ICD, independentemente da composição da rocha fonte ou da solução percolante, mesmo que no primeiro processo ocorra uma pequena sensibilidade a taxa de crescimento. Por isso, Sinclair *et al.* (2012) conclui que o cálculo dos coeficientes angulares de retas ajustadas a gráficos  $\ln(\text{Sr/Ca}) \times \ln(\text{Mg/Ca})$  podem ser confiavelmente utilizados para identificar processos de interação calcita-água na concentração resultante de Mg e Sr em qualquer sistema cárstico. Partindo deste princípio os autores dizem que, especialmente em espeleotemas, esta propriedade pode ser extremamente útil para diagnosticar controle hidrológico sobre a partição de Mg e Sr, fazendo-os utensílios para reconstrução de pluviosidade ainda quando não se conhece a composição do gotejamento ou da rocha fonte.

Há também razões elementares que têm sido associadas especificamente a mudanças no solo e vegetação da superfície e a produtividade biológica relacionada. No seu estudo em stalagmite da Caverna Ernesto, na Itália, Huang *et al.* (2001) relacionou picos de P a eventos outonais de maior carreamento de solo para a água subterrânea. Também na Austrália, Treble *et al.* (2003) demonstrou a próxima relação entre a concentração de P da Caverna Moondyne com o registros instrumentais de pluviosidade e também observou tendência similar do comportamento do U, ambos elementos provavelmente transportados associados em complexos químicos.

Outros estudos feitos na Caverna Ernesto por Borsato *et al.* (2007), associaram o aumento de concentração de outros elementos traço como F, Y, Pb, Cu, Zn, P e Br a períodos de maior infiltração no solo. A área ao redor desta caverna é atualmente florestada, porém durante a 1<sup>a</sup> Guerra Mundial sabe-se que ali houve intenso desflorestamento, o que aparece no registro da stalagmite como forte aumento na abundância destes elementos, interpretado como aumento de erosão do solo para o aquífero cárstico em função da ausência de vegetação.

## 4. Materiais e Métodos

O estudo apresentado nesta monografia teve como base dados isotópicos (de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$ ) e de (elementos traço)/Cálcio da amostra CR1, stalagmite da Caverna Cristais, localizada no município de Iporanga, sul do estado de São Paulo. Os dados isotópicos apresentados foram produzidos por Brandon L. Taylor, mestre em ciências pela University of Minnesota, para sua tese defendida em 2010. Os quais foram recentemente publicados por Vuille *et al.* (2012). Diferentemente, as razões elementares sobre as quais se discute no decorrer deste trabalho foram produzidas pela própria autora desta dissertação em janeiro de 2010, no laboratório de ELA-ICP-MS do Centro de Geociencias da Universidad Nacional Autónoma de México, durante a vigência de seu prévio projeto de iniciação científica.

### 4.1 A amostra em estudo (CR1)

A stalagmite CR1 foi coletada enquanto aparentemente ativa em junho de 2007, durante sua coleta a amostra foi quebrada em duas partes, cada qual nomeada CR1a (topo) e CR1b (base). Em laboratório, cada parte foi cortada e polida segundo seu eixo de crescimento vertical para possibilitar a visualização das camadas e amostragem para datação e análise isotópica. As duas partes se encaixam perfeitamente, o que possibilitou assumida continuidade nas interpolações dos dados isotópicos e elementares.

A amostra, medida pelo eixo de crescimento, apresenta comprimento total de 282 mm e foi, até o presente momento, submetida a três fases de amostragem para datação. A primeira consistiu de 8 furos distribuídos por toda a amostra numerados simplesmente de 1 a 8. Na segunda fase, decidiu-se nomear os as amostras de acordo com sua distância em milímetros do topo absoluto da stalagmite (seguindo o eixo principal de crescimento) para evitar futuras confusões na identificação de cada ponto. Nesta segunda etapa, refinou-se o conhecimento da distribuição das idades na stalagmite pela amostragem e análise em 7 novos pontos da CR1. Todas as 15 idades obtidas neste processo encontram-se na **Tabela 2**, juntamente com seus erros correspondentes.

A terceira etapa consistiu de um novo furo localizado na porção superior, a 1mm do topo da stalagmite, visando precisar ainda mais os dados relativos aos últimos 120 anos

Estalagmite CR1	
Amostra	Idade corrigida
ID	anos AP
CR1-3.25 mm	<b>122</b> $\pm$ 9
CR1-11 mm	<b>280</b> $\pm$ 8
CR1-1	<b>309</b> $\pm$ 7
CR1- 31.8 mm	<b>446</b> $\pm$ 7
CR1-44.6 mm	<b>592</b> $\pm$ 6
CR1-2	<b>781</b> $\pm$ 10
CR1- 72 mm	<b>993</b> $\pm$ 8
CR1-84 mm	<b>1132</b> $\pm$ 10.1
CR1-3	<b>1237</b> $\pm$ 11
CR1-118 mm	<b>1681</b> $\pm$ 12.6
CR1-4	<b>1922</b> $\pm$ 17
CR1-5	<b>2484</b> $\pm$ 19
CR1-6	<b>3230</b> $\pm$ 21
CR1-7	<b>3738</b> $\pm$ 22
CR1-8	<b>4101</b> $\pm$ 26

Tabela 2 - Idades U-Th para a amostra CR1 obtidas por ICP-MS.

de registro. Esta amostra foi enviada aos Estados Unidos para processamento, porém devido a um equívoco durante a preparação química para análise a amostra foi inutilizada.

## 4.2 Razões isotópicas de oxigênio e carbono

Os dados iniciais das razões isotópicas de oxigênio da stalagmite CR1 foram produzidos por Brandon Lee Taylor durante a aquisição de dados para sua tese de mestrado realizado entre os anos de 2007 e 2010. Para utilização neste trabalho, tais dados foram reinterpolados em função das diversas datações obtidas para a amostra.

A amostragem para análise isotópica foi feita utilizando um “milling device” Sherline micromill equipado com eixo XYZ que possibilita amostragem em intervalos de 100  $\mu\text{m}$ . Para cada análise foram obtidos cerca de 50 a 100  $\mu\text{g}$  de carbonato de cálcio em pó. Tais amostras foram então analisadas para isótopos estáveis de carbono e oxigênio utilizando um espectrômetro de massa Thermo Finnegan Delta+XL acoplado a um dispositivo para preparação de carbonato Kiel III. O acoplamento destes dois equipamentos permite a análise de amostras de carbonato da ordem de microgramas com precisão de  $\pm 0,05\%$ .

A resolução de análise é amplamente relacionada à taxa de crescimento do espeleotemas e à precisão e acurácia do Sherline micromill. Como descrito por Taylor (2010), na amostra CR1 existem dois padrões de crescimento distintos que levaram a amostragem com resolução quase anual na porção relativa aos últimos 750 anos e subdecadal (geralmente menor do que 5 anos), na porção restante.

O espectrômetro de massa Delta +XL utilizado nas análises requer que o carbonato seja convertido em gás pelo dispositivo Kiel III que funciona essencialmente reagindo o material com ácido fosfórico e possibilitando a liberação de  $\text{CO}_2$ . Esse gás é então separado do vapor de água e enviado ao espectrômetro de massa, que mede ambos elementos (o oxigênio e o carbono) simultaneamente.

Razões isotópicas são expressas pela notação delta ( $\delta$ ), que são calculadas como sendo a diferença entre as razões isotópicas de um padrão de referência e a medida na amostra. O padrão de referência usualmente utilizado para carbonatos chama-se PDB (*PeeDee Belemnite*) ou VPDB (*Vienna PeeDee Belemnite*) e é normatizado em relação à composição química de conchas do fóssil *Belemnitella americana* coletadas na Formação PeeDee de idade cretácica encontrada no estado da Carolina do Sul nos Estados Unidos (fonte: site da USGS – *United States Geological Survey*).

As equações utilizadas para o cálculo das razões isotópicas  $\delta^{18}\text{O}$  (com base nos isótopos de massa atômica 16 e 18) e  $\delta^{13}\text{C}$  (com base nos isótopos de massa atômica 12 e 13) são mostradas abaixo:

$$\delta^{18}\text{O}(\text{‰}) = \{(\text{^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{amostra}} / [(\text{^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{padr\ao}-1]\} \times 1000$$

$$\delta^{13}\text{C}(\text{‰}) = \{(\text{^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{amostra}} / [(\text{^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{padr\ao}-1]\} \times 1000$$

Utilizando o número total de amostras de isótopos em cada intervalo entre as 15 datações absolutas foram feitas interpolações lineares, fazendo com que cada razão isotópica obtida tenha uma idade estimada correspondente.

### 4.3 As razões entre elementos traço e cálcio

Para a obtenção das razões Elemento/Ca foram realizadas análises de alta resolução de laboratório de ELA-ICP-MS do Centro de Geociencias da Universidad Nacional Autonoma de Mexico. Para tal, a amostra CR1 foi cortada em tabletes de dimensão máxima 5cm x 2,8cm x 0,8cm. Como estalagmites são depositadas em camadas com concavidade para baixo pode-se afirmar que o carbonato mais jovem está no topo e sua idade aumenta em direção à sua base. Foi então convencionado que os tabletes seriam analisados o mais próximo e paralelo possível ao eixo de crescimento da estalagmite e sempre da sua base para o topo, tanto do espécime quanto do tablete.

O ELA-ICP-MS utilizado foi o modelo Thermo X-Series II ICP-MS, produzido pela Resonetics LLC. Neste, o dispositivo de ablação utiliza um *excimer laser* Lambda-Physic LPX com comprimento de onda de 193nm. Para as referidas análises foi escolhida uma máscara de aproximadamente 199  $\mu\text{m}$  por 22 $\mu\text{m}$ , determinadora do diâmetro do feixe de raios laser incidente sobre as amostras. A escolha do diâmetro do laser foi determinada com base na taxa de crescimento média do conjunto de amostras a serem analisadas naquele momento de modo que a resolução dos dados analíticos fosse subanual. A fluência do laser estava em 5-6  $\text{J/cm}^2$ .

Para checagem contínua da calibração do equipamento e normalização dos dados foram utilizados dois padrões, ambos analisados antes e depois de cada amostra e sempre na mesma ordem, NIST610 e NIST612 (NIST610, NIST612, amostra, NIST610 e NIST612).

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

O equipamento de ICP-MS foi programado para quantificar os seguintes elementos/isótopos (nem todos mostrados neste trabalho de formatura):  $^{7}\text{Li}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{30}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{44}\text{Ca}$ ,  $^{46}\text{Ca}$ ,  $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{48}\text{Ca}$ ,  $^{51}\text{V}$ ,  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{53}\text{Cr}$ ,  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{137}\text{Ba}$ ,  $^{138}\text{Ba}$ ,  $^{139}\text{La}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ,

$^{141}\text{Pr}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{238}\text{U}$ . Utilizando os dados dos padrões e os valores obtidos pelo ICP-MS foram calculadas todas as relações Elemento/ $^{46}\text{Ca}$ . Os valores de todos os isótopos foram normalizados utilizando dados de ambos os padrões, porém análise posterior mostrou que a normalização com o NIST610 apresenta resultados mais coerentes e significativos em relação a todos os elementos e por isso os dados gerados utilizando o padrão NIST612 foram descartados.

Durante o primeiro semestre de realização deste trabalho de formatura, os dados de elementos traço das 7 pastilhas pertencentes à amostra CR1 foram compilados e interpolados em relação às idades previamente obtidas para a stalagmite. Devido à alta resolução com que a amostra foi analisada, foi obtida quantidade excepcional de dados (vide **Tabela 3**).

Amostras	Idade correspondente	Quantidade de pontos entre idades		Pontos de traços/Ca para cada ponto de $\delta^{18}\text{O}/\delta^{13}\text{C}$
		$\delta^{18}\text{O}/\delta^{13}\text{C}$	traços/Ca	
topo*	6*	-	-	-
CR1-3.25 mm	122	32	634	20
CR1-11 mm	280	77	1792	23
CR1-1	309	65	1785	27
CR1- 31.8 mm	446	91	2580	28
CR1-44.6 mm	592	116	2702	23
CR1-2	781	99	2935	30
CR1- 72 mm	993	70	3294	47
CR1-84 mm	1132	57	2632	46
CR1-3	1237	65	2618	40
CR1-118 mm	1681	110	4159	38
CR1-4	1922	91	3971	44
CR1-5	2484	162	7465	46
CR1-6	3230	261	10139	39
CR1-7	3738	154	6693	43
CR1-8	4101	127	5431	43
base	-	13	843	65
total de pontos	-	1590	59673	38
* idade inferida com base no fato de que a amostra aparentava estar ativa quando coletada em 2007				
Tabela 3: relação entre quantidade de dados de isótopos estáveis e de elemento traço/Ca para a amostra CR1.				

Para a interpolação dos dados foi necessário realizar minuciosa correlação entre a face da stalagmite contendo a amostragem para isótopos estáveis e localização das idades

obtidas para a estalagmite (**Figura 3a**) e os tabletes utilizados para obtenção do registro de elementos traço (**Figura 3b**), todo este processo se mostrou muito trabalhoso e foi feito com todo cuidado possível. Com base na tabela resultante desta interpolação foram confeccionados os gráficos de tempo *versus* elemento traço mostrados neste relatório. Os elementos traço são quantificados em mmol/mol e o tempo em anos antes do presente (AP), sendo que deve-se ter em mente que o presente refere-se ao ano de coleta da estagmite, 2007. Também foram confeccionados gráficos para comparação das razões elementares com as razões isotópicas e taxas de crescimento, mostrados no capítulo 5 desta monografia. Para a confecção dos gráficos, todas as razões elementares foram suavizadas utilizando-se médias móveis de 201 pontos. As razões elemento traço/Ca foram então divididas em 3 grupos para comparação: as resultantes de interação água-rocha encaixante (Mg/Ca, Sr/Ca e Ba/Ca), os de origem provavelmente detritica ligados à interação água solo (Fe/Ca, Zn/Ca e Pb/Ca) e outros, que apresentaram semelhanças inesperadas com outros elementos ou razões isotópicas (Na/Ca e Y/Ca). Alguns dos elementos analisados apresentaram resultados visivelmente incoerentes ( $^{29}\text{Si}$ ,  $^{30}\text{Si}$ ,  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{53}\text{Cr}$ ,  $^{31}\text{P}$  e  $^{238}\text{U}$ ) ou concentração tão baixa que deixavam lacunas em suas curvas ( $^{140}\text{Ce}$ ,  $^{141}\text{Pr}$  e  $^{232}\text{Th}$ , por exemplo) e por isso não foram considerados nesta monografia.

As taxas de crescimento foram calculadas dividindo-se a distância em milímetros entre duas datações consecutivas e sua diferença de idade em anos, desconsiderando os erros. As idades, suas identificações, a distância entre cada par de valores e a resultante taxa de crescimento em mm/ano está mostrada na **Tabela 4**.

Datação	Idade (anos AP)	Duração do intervalo (anos)	Distância (mm)	Taxa de crescimento (mm/ano)
<b>topo</b>	0.0	-	-	-
<b>3.25mm</b>	121.6	121.6	3.07	0.025
<b>11mm</b>	280.0	158.4	8.23	0.052
<b>1</b>	308.7	28.7	8.20	0.286
<b>31.8mm</b>	446.5	137.8	11.87	0.086
<b>44.6mm</b>	592.3	145.8	12.27	0.084
<b>2</b>	780.7	188.5	13.49	0.072
<b>72mm</b>	992.9	212.2	15.38	0.072
<b>84mm</b>	1131.9	139.0	12.10	0.087
<b>3</b>	1237.1	105.2	12.07	0.115
<b>118mm</b>	1681.2	444.1	22.17	0.050
<b>4</b>	1922.0	240.8	16.90	0.070
<b>5</b>	2484.1	562.1	34.06	0.061
<b>6</b>	3230.3	746.2	46.16	0.062
<b>7</b>	3737.8	507.5	31.90	0.063
<b>8</b>	4100.9	363.0	25.31	0.070

Tabela 4: planilha de cálculo para as taxas de crescimento entre cada intervalo de datações para a amostra CR1.

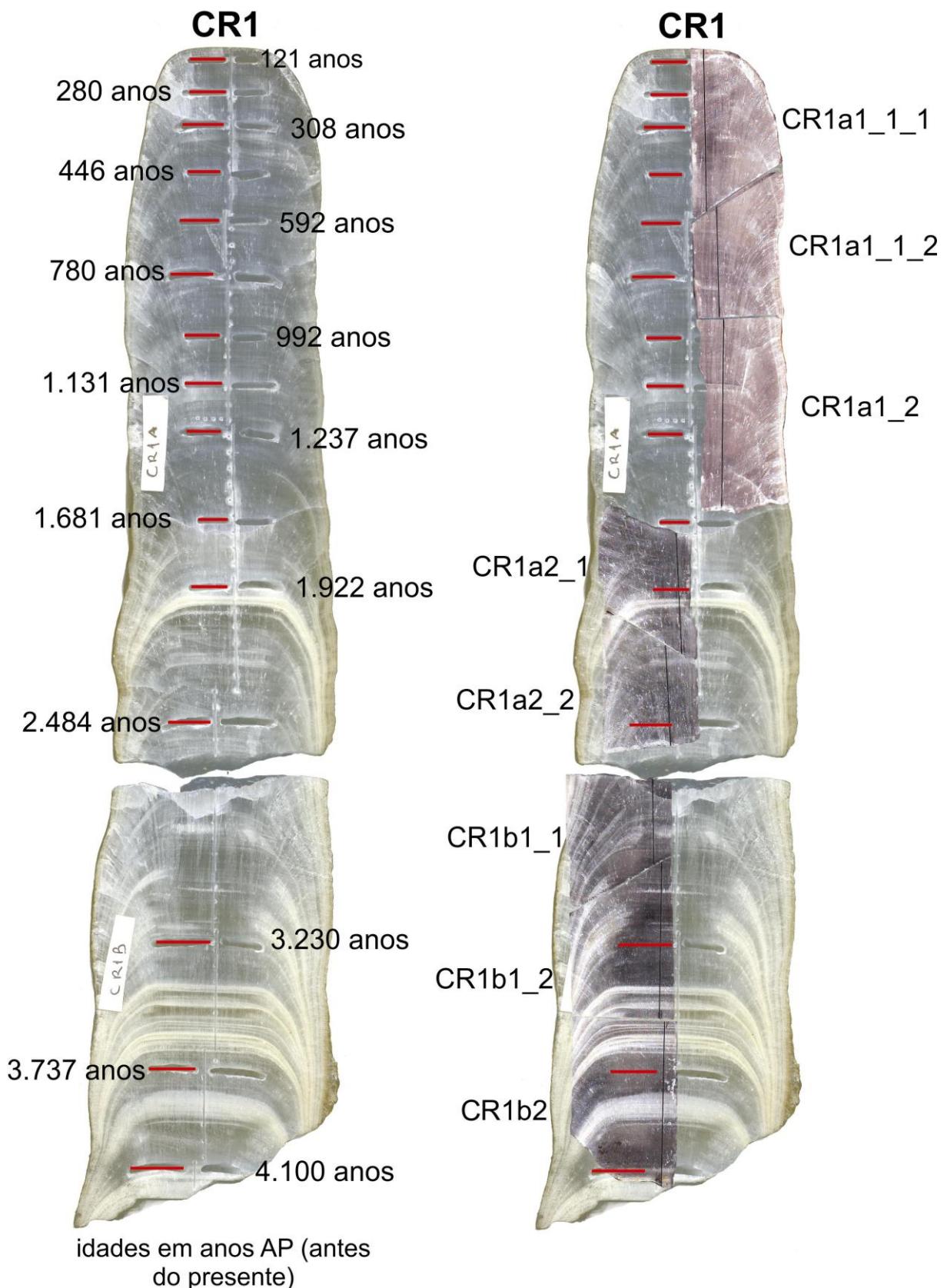


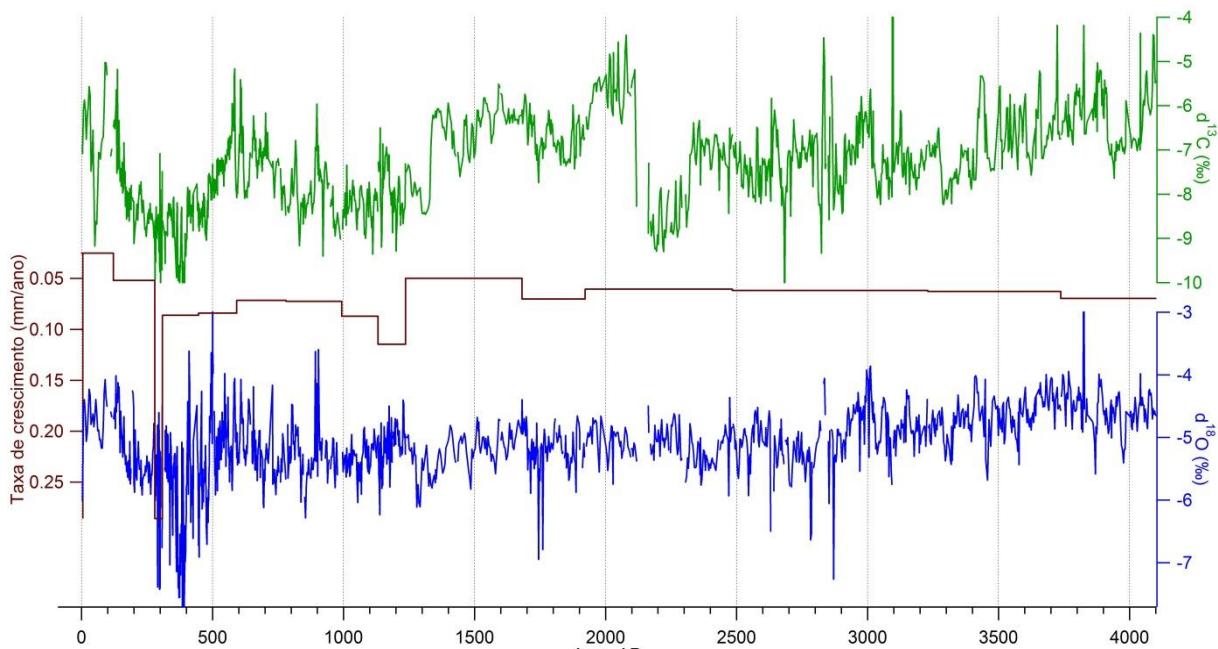
Figura 3: Duas imagens da seção da estalagmite CR1, a imagem a esquerda (figura 3a) mostra a localização e idade dos 15 furos para datação e a imagem a direita (figura 3b) mostra as 7 pastilhas utilizadas na análise de elementos traço por LA-ICP-MS e também suas respectivas identificações.

## 5. Apresentação de resultados e discussão

Para este trabalho foram incluídos além dos dados de isotópicos, elementos traço/Ca e de taxas de crescimento da estalagmite CR1. Todos os dados obtidos foram plotados em função da idade interpolada (em anos antes do presente) entre duas datações U/Th. Cada ponto das curvas corresponde a uma média móvel entre 201 pontos, de forma distinguir melhor as variações da curva de possíveis ruídos analíticos. Também, para melhor representação em escala gráfica dos dados, foram retirados os pontos correspondentes ao período de 3950 a 4100 anos AP, pois neste período estava localizada uma camada com valores de razões elementos traço/Ca muito maiores às do restante da estalagmite.

### 4.4 As razões isotópicas

A **Figura 4**, em seguida, ilustra as relações entre as razões isotópicas  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  e as taxas de crescimento obtidas para a amostra.



Na curva relativa às razões isotópicas de oxigênio, o  $\delta^{18}\text{O}$  possui valores que variam entre  $-8\text{\textperthousand}$  a  $-3\text{\textperthousand}$ , no entanto sua interpretação não é simples nem direta. Como já discutido no item 2.2 (climatologia), a variação do  $\delta^{18}\text{O}$  é resultado da combinação entre a composição isotópica das chuvas de monções de verão direcionadas ao sudeste brasileiro pela ZCAS e das chuvas de inverno, cujos valores são relativamente mais altos. Os valores mais negativos de sinal isotópico são função do longo transporte de umidade desde a bacia Amazônica até a costa sudeste do Brasil, enquanto os valores mais altos nas chuvas de

inverno e primavera são devido a maior contribuição de umidade proximal do oceano Atlântico. São notáveis nesta curva os valores mais negativos que definem um vale entre 500 anos AP e 200 anos AP, correspondente ao fortalecimento das chuvas de monções de verão durante o *Little Ice Age* (LIA).

O sinal de  $\delta^{13}\text{C}$  varia de  $-10\text{\textperthousand}$  a  $-4\text{\textperthousand}$ , portanto com amplitude de aproximadamente  $6\text{\textperthousand}$ , ou seja, um pouco maior do que observado no caso do  $\delta^{18}\text{O}$ . São dignos de nota: o platô menos negativo entre 1300 e 2100 anos AP, que não aparece claramente no sinal relativo ao  $\delta^{18}\text{O}$  e a similaridade que ambas razões isotópicas passam a apresentar a partir dos últimos 1300 anos (em fase), mostrando que pelo menos durante esse período mais recente do registro as variações de pluviosidade provavelmente influíram mais diretamente na produção biológica do Vale do Ribeira.

As taxas de crescimento aparecem em concordância com o sinal de  $\delta^{13}\text{C}$  a partir dos últimos 2000 (porção do espeleotema com maior número de datações), o que indica que, em concordância com a literatura (Cruz *et al.*, 2006), o aumento da produção biológica na área indicada pelo sinal de  $\delta^{13}\text{C}$  mais negativo deve ter aumentado a  $P_{\text{CO}_2}$  no solo que deve ter propiciado a maior supersaturação relativa em  $\text{CaCO}_3$  da solução percolante e consequentemente o aumento da taxa de crescimento de espeleotemas na região. Notadamente durante o período correspondente ao LIA.

Como indicado pela falta de correlação significativa entre as razões isotópicas  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  (calculada em  $R^2=0,26$ ), a amostra aparenta ter sido depositada em equilíbrio isotópico com a água de gotejamento da caverna (Hendy, 1971).

#### 4.5 Razões elementares ligadas à interação água-rocha

A maior parte dos estudos sobre elementos traço focam em elementos alcalinos terrosos, que formam cátions bivalentes em solução e substituem o Ca no retículo cristalino do carbonato, particularmente Mg, Sr e Ba. Interpreta-se que a concentração de tais elementos em espeleotemas está associada a interações água-rocha no aquífero cárstico em processos como o PCP e ICD, abordados no capítulo 3 desta dissertação. A **Figura 5** é o gráfico que correlaciona Ba/Ca, Sr/Ca, Mg/Ca,  $\delta^{13}\text{C}$ , taxas de crescimento e  $\delta^{18}\text{O}$ .

Na **Figura 5** é notável a concordância entre as três razões elementares (principalmente entre Sr/Ca e Ba/Ca), em fase. Estas também apresentam diversas semelhanças com o  $\delta^{13}\text{C}$ , como os platôs entre 1300 e 2000 anos AP e entre 3500 e 3900 AP e os vales e montes que aparecem nos últimos 1300 anos AP. Entre as razões elementares e o  $\delta^{18}\text{O}$ , a correlação positiva aparece mais marcada somente nos últimos 1300 anos AP. A princípio, a boa correlação com os dados de  $\delta^{13}\text{C}$  na maior parte do registro sugere que a variação nos dados destas razões elementares está mais diretamente

relacionada com os processos que ocorrem no solo, como dissolução da rocha mãe. Por outro lado, a falta de correlação com o  $\delta^{18}\text{O}$  confirma que as razões isotópicas do oxigênio não podem ser simplesmente interpretadas como variação hidrológica no sistema cárstico, pois na região a composição isotópica da chuva é muito sensível ao tipo de fonte de umidade: distal (amazônica) ou proximal (oceano Atlântico). Uma evidência disso é a correlação positiva entre Mg/Ca, Sr/Ca e  $\delta^{13}\text{C}$  com o aumento da taxa de crescimento dos espeleotemas (**Figura 5**). Nesse caso essa relação pode ser dependente da produção biológica de  $\text{CO}_2$  no solo, cuja influência se estende da intensidade na qual a rocha fonte é dissolvida à precipitação de carbonato da caverna (a partir de solução de gotejamento superersaturada em calcita). Essa produção biogênica no solo pode ser aumentada em períodos mais úmidos, por exemplo, devido a maior respiração de raízes e decomposição da matéria orgânica (Genty *et al.*, 2001). O aumento da respiração causa diminuição nos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  do  $\text{CO}_2$  do solo já que o  $^{12}\text{C}$  é preferencialmente liberado nesse processo. Da mesma forma, o aumento de  $P_{\text{CO}_2}$  no solo gera maior produção de  $\text{HCO}_3^-$ , que leva a maior e mais rápida dissolução da rocha encaixante da caverna e saturação da água em calcita. Como consequência deste processo tem-se o aumento da taxa de crescimento em espeleotemas (**Figura 5**).

Aparentemente, entre 2000 e 4000 anos AP os dois grupos de indicadores mostram menor covariação e maior entre 0 e 2000 anos AP. Para este fato foram levantadas duas explicações possíveis, sendo a primeira de que como ambos tipos de sinal, isotópico e elementar, foram analisados e interpolados separadamente, com marcante diferença entre o número de amostras, poderiam haver atrasos ou adiantamentos de sinal entre elas (assim “camuflando” semelhanças). A segunda possibilidade considera que o sistema cárstico tenha sofrido mudanças em sua dinâmica com o passar do tempo e de que outros fatores (não conhecidos) estariam associados ao desacoplamento desses dados. Embora de natureza bastante diferente, acredita-se que a resposta seja uma mistura de ambos fatores.

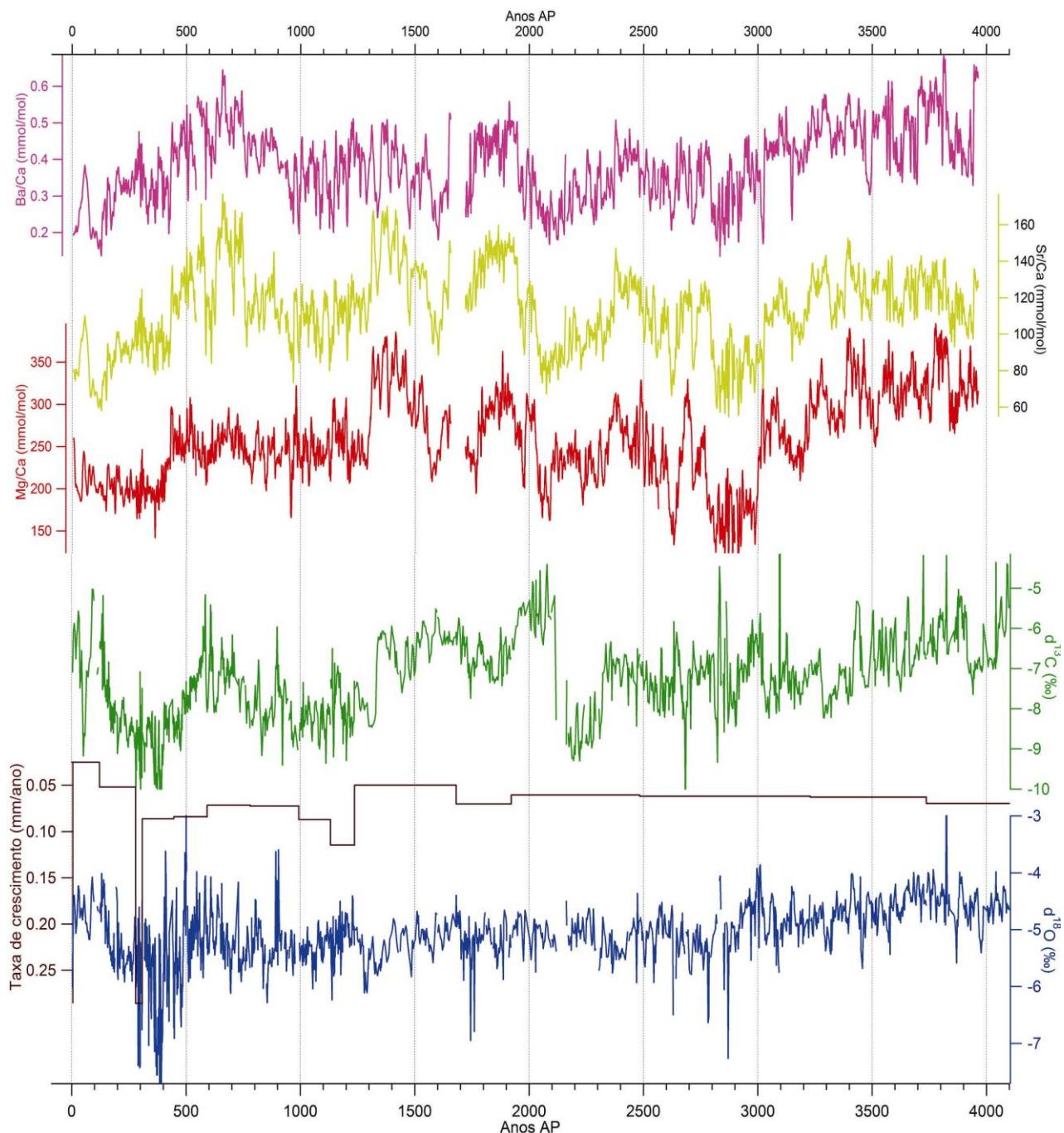


Figura 5: Gráfico relacionando Ba/Ca, Sr/Ca, Mg/Ca,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  e taxas de crescimento versus tempo.

Para analisar mudanças no sistema cárstico com o tempo foram feitos 4 gráficos de  $\ln(\text{Sr/Ca})$  versus  $\ln(\text{Mg/Ca})$ , um para cada milênio compreendido pela estalagmite CR1 (**Figuras 6.1, 6.2, 6.3 e 6.4**). Os coeficientes angulares das retas ajustadas ( $m$ , sendo a equação de reta  $y=mx+q$ ) às nuvens de pontos e os valores dos coeficientes de correlação linear de Pearson ( $\rho$ ) entre Sr/Ca e Mg/Ca encontram-se na **Tabela 5**.

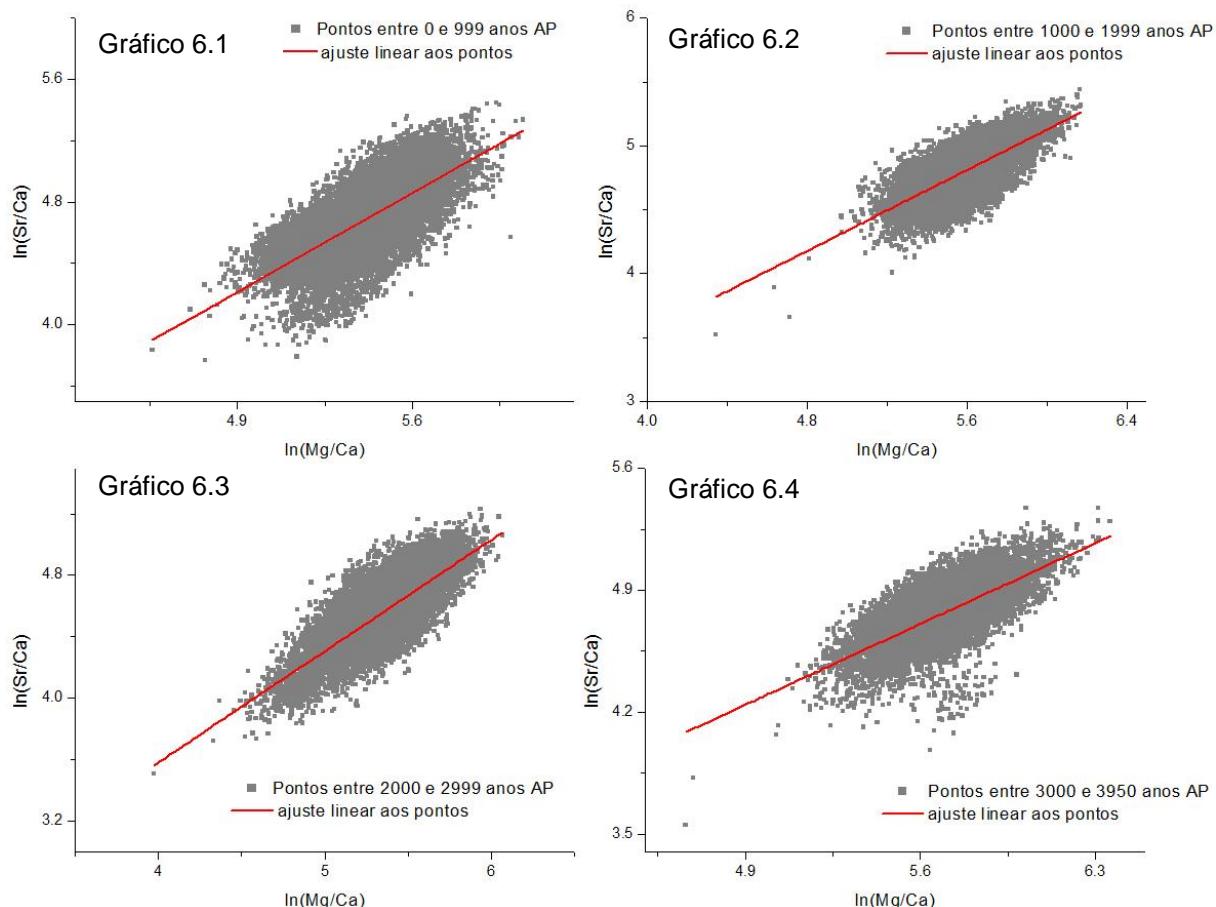


Figura 6: comparação milenar da distribuição de pontos em gráficos de  $\ln(\text{Sr/Ca})$  x  $\ln(\text{Mg/Ca})$  com seus respectivos ajustes lineares. Gráfico 6.1 – de 0 a 999 anos AP; Gráfico 6.2 – de 1000 a 1999 anos AP; Gráfico 6.3 – de 2000 a 2999 anos AP; Gráfico 6.4 – de 3000 a 3950 anos AP.

Como já esperado devido à grande semelhança visual, Sr/Ca e Mg/Ca são fortemente e positivamente correlacionados durante os 3950 anos de registro da amostra CR1, com o coeficiente de correlação de Pearson ( $\rho$ ) nunca menor do que +0,704. Isto confirma que no sistema cárstico da Caverna Cristais, um mesmo processo deve ser o modulador das concentrações de Sr e Mg (e também Ba, provavelmente) depositadas na estalagmite de estudo.

Gráfico	Período (anos AP)	$m$ (PCP/ICD entre 1.01 e 0.75)	$\rho$ (coeficiente de correlação de Pearson)	Tabela 5: coeficientes angulares de retas ajustadas em gráficos $\ln(\text{Sr/Ca})$ x $\ln(\text{Mg/Ca})$ e de correlação linear de Pearson entre as razões Sr/Ca e Mg/Ca para cada milênio e para todo o período compreendido pela estalagmite CR1.
6.1	0 a 999	0.9224	0.705	
6.2	1000 a 1999	0.79114	0.75	
6.3	2000 a 2999	0.72603	0.78	
6.4	3000 a 3950	0.6627	0.704	
-	0 a 3950	0.71174	0.71697	

Trabalhos de modelagem matemática preveem que a ocorrência de PCP/ICD produza gráficos de dispersão lineares de  $\ln(\text{Sr/Ca})$  x  $\ln(\text{Mg/Ca})$  com coeficiente angular teórico ( $m$ ) calculado em  $\sim 0,88 \pm 0,13$  (entre 0,75 e 1,01) invariavelmente à composição da rocha ou

água de gotejamento (Fairchild *et al.*, 2000; Sinclair *et al.*, 2012). Na stalagmite CR1, coeficientes angulares variam gradualmente de 0,6627 entre 3000 e 3950 anos a 0,9224 entre 0 e 999 anos AP, o que indica que, pelo menos a partir dos últimos 2000 anos, o PCP/ICD é de fato o principal processo modulando a composição química da água de gotejamento.

#### 4.6 Elementos de origem detritica

A concentração de elementos traço metálicos em espeleotemas é geralmente associada a eventos ou períodos de alta infiltração de água, que carregam solo e material de coberturas sedimentares em suspensão para o interior das cavernas. No gráfico da **Figura 7** foram plotadas as razões isotópicas,  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ , em comparação às razões elementares, Fe/Ca, Zn/Ca e Pb/Ca. Estes metais, foram encontrados em concentrações muito menores do que Mg e Sr e, por isso, foram plotados em escala logarítmica, para facilitar a visualização das oscilações em suas curvas. Essas três razões elementares se apresentam perfeitamente em fase entre si e, em geral, com a assinatura isotópica do carbono,  $\delta^{13}\text{C}$ , todas as curvas mostrando diminuição nos valores relativos aos últimos 1000 anos. É interessante notar que a descida do platô visto no  $\delta^{13}\text{C}$ , por volta de 1300 anos AP, aparece com atraso de quase 300 anos nos elementos traços de origem detritica, como claramente visto no sinal do Zn/Ca em 1000 anos AP. Essas evidências apontam fortemente para processos superficiais no solo como moduladores das concentrações de Pb/Ca, Zn/Ca e Fe/Ca. Como por exemplo, mudanças na cobertura vegetal sobre o solo devido ao aumento da proporção de plantas rasteiras, tipo C4 (valores mais altos de  $\delta^{13}\text{C}$ ), devem ter deixado o regolito mais suscetível à erosão e, consequentemente, levado ao maior aporte de elementos detriticos para o aquífero cártico em eventos de alta infiltração meteórica.

No entanto, a diminuição na cobertura vegetal sobre o solo não explica todo o processo de carreamento detritos do solo para a caverna. Por exemplo, contrariamente ao que foi observado na maior parte do registro, ocorre na porção mais recente do gráfico um pico localizado entre 200 e 400 anos AP, em antifase destes três elementos e as razões isotópicas (que mostram o pico de pluviosidade correspondente ao LIA devido a valores muito baixos de  $\delta^{18}\text{O}$  no período). Nesse caso, o excesso de chuvas de verão pode ser mecanismo transportador deste tipo de elementos para o sistema cártico, mesmo em períodos com maior cobertura vegetal, indicada pela covariação mais negativa do  $\delta^{13}\text{C}$  (causada provavelmente por aumento na proporção de plantas C3, como árvores).

Não pode ser descartada, a hipótese de que uma pequena parte destes elementos considerados detriticos tenha como fonte a própria rocha calcária encaixante da caverna. No entanto, para seguir esta linha de interpretação, seria necessária a análise química da rocha mãe e comparação destas concentrações com as de elementos encontrados nos espeleotemas.

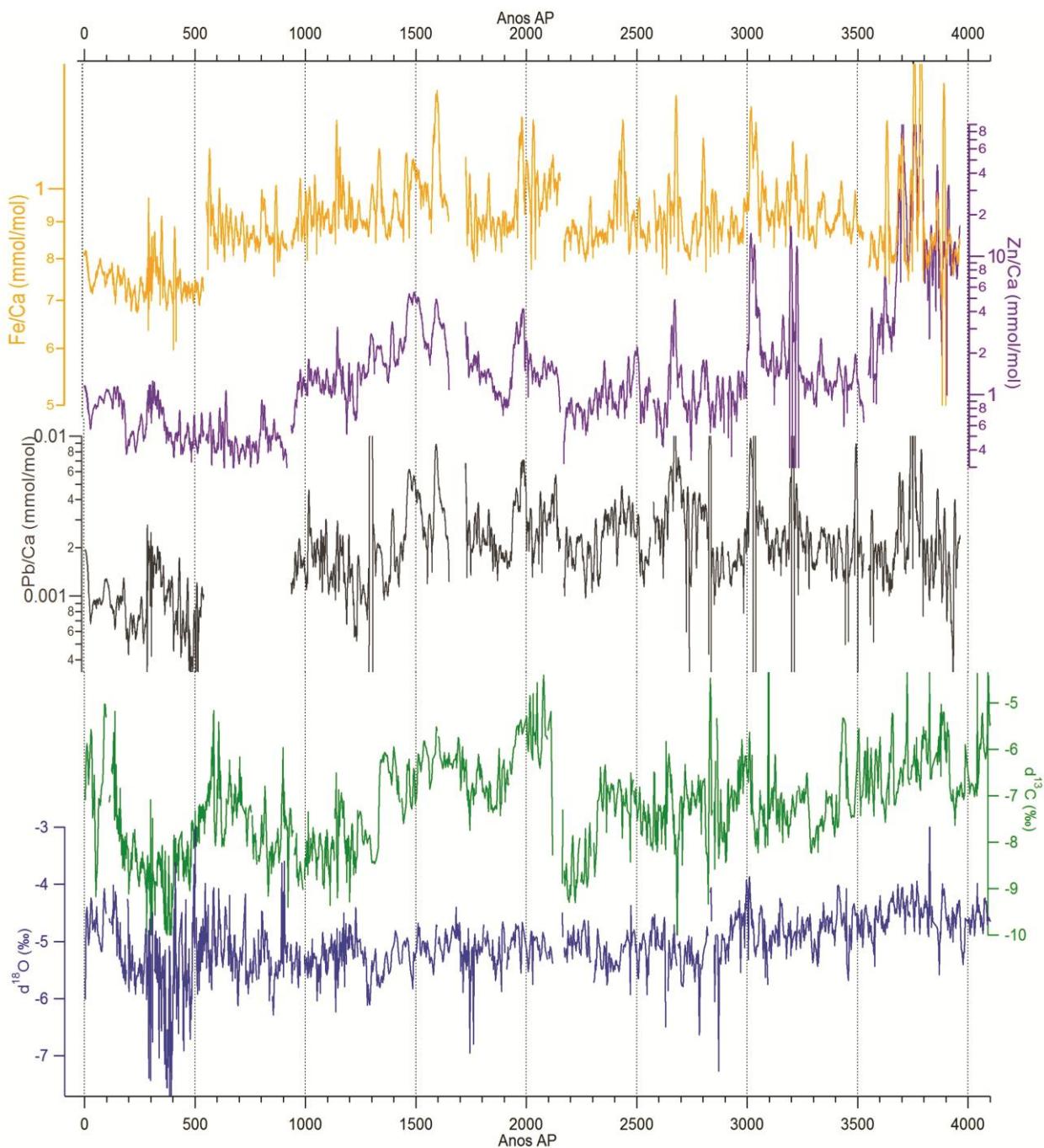


Figura 7: Gráfico relacionando curvas de Fe/Ca, Zn/Ca, Pb/Ca,  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  versus tempo, referentes à amostra CR1 (Nota: os dados de Pb/Ca entre 500 e 900 AP foram excluídos por apresentarem incoerências analíticas).

#### 4.7 Outras razões elementares

Durante a fase de seleção dos elementos que seriam considerados neste trabalho foram encontradas semelhanças inesperadas entre algumas razões elementares. Estas são mostradas nos gráficos das **Figuras 8 e 9**, a seguir.

O gráfico da **Figura 8** mostra a covarição em fase entre as razões Y/Ca e Mg/Ca (e Sr/Ca também, por consequência) a partir de 3000 anos AP até o presente. Tal notável coincidência de ambos indicadores aponta que, no sistema cárstico em estudo, as concentrações de Y também devem ser resultantes de interação rocha/solução percolante. Tal qual mostrado no item 5.2 desta seção, a influência de PCP/ICD na partição de elementos como Mg e Sr aumentou ao longo da história deposicional da stalagmite CR1, sendo o coeficiente angular ( $m$ ) da reta ajustada em gráficos de dispersão  $\ln(\text{Sr/Ca}) \times \ln(\text{Mg/Ca})$  muito próximo ou dentro do intervalo definidor da atuação de desses processos no aquífero, a partir de 3000 anos. Neste trabalho, levanta-se a possibilidade de que o Y encontrado na amostra tenha origem na rocha mãe e tenha sido lixiviado ou concentrado na solução de gotejamento por PCP/ICD, em discordância aos resultados encontrados por Borsato *et al.* (2007) (que associou aumentos da concentração de Y em suas stalagmitas a períodos de maior infiltração no solo).

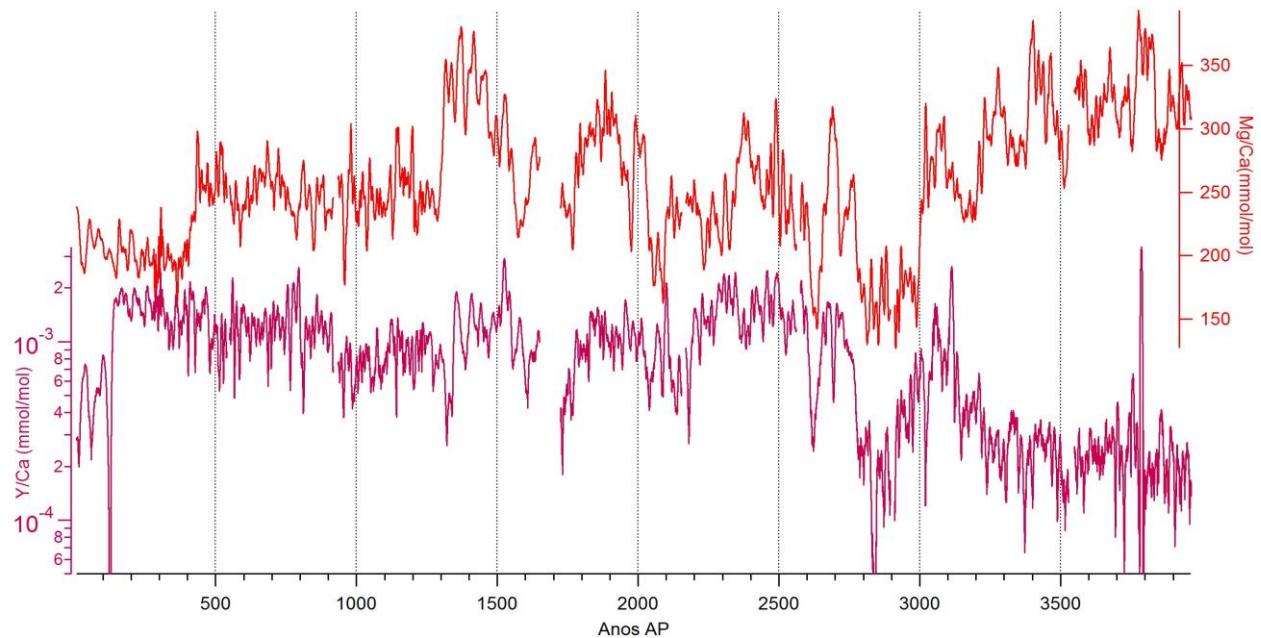


Figura 8: Gráfico Mg/Ca e Y/Ca (predominantemente em fase) versus tempo.

A **Figura 9** contém o gráfico dos dados de Na/Ca em comparação à razão isotópica de oxigênio ao longo do espeleotema. É pertinente notar que, neste trabalho, nenhum outro proxy (incluindo o  $\delta^{13}\text{C}$ ) apresentou tantas semelhanças com o  $\delta^{18}\text{O}$  quanto o Na.

Embora não tenham sido encontradas citações na literatura sobre possíveis explicações as concentrações de Na em espeleotemas, cogitou-se a possibilidade destes terem sido trazidos na forma de aerossóis pelas chuvas que atingem a área no inverno e primavera através de ciclones extratropicais. Tal explicação estaria de acordo com a correspondência em fase de picos de Na com valores menos negativos de  $\delta^{18}\text{O}$ , os quais foram associados a aumento na frequência da ocorrência de ciclones extratropicais na costa sudeste do Brasil e consequente aumento de pluviosidade no período de inverno e primavera (Cruz *et al.*, 2005).

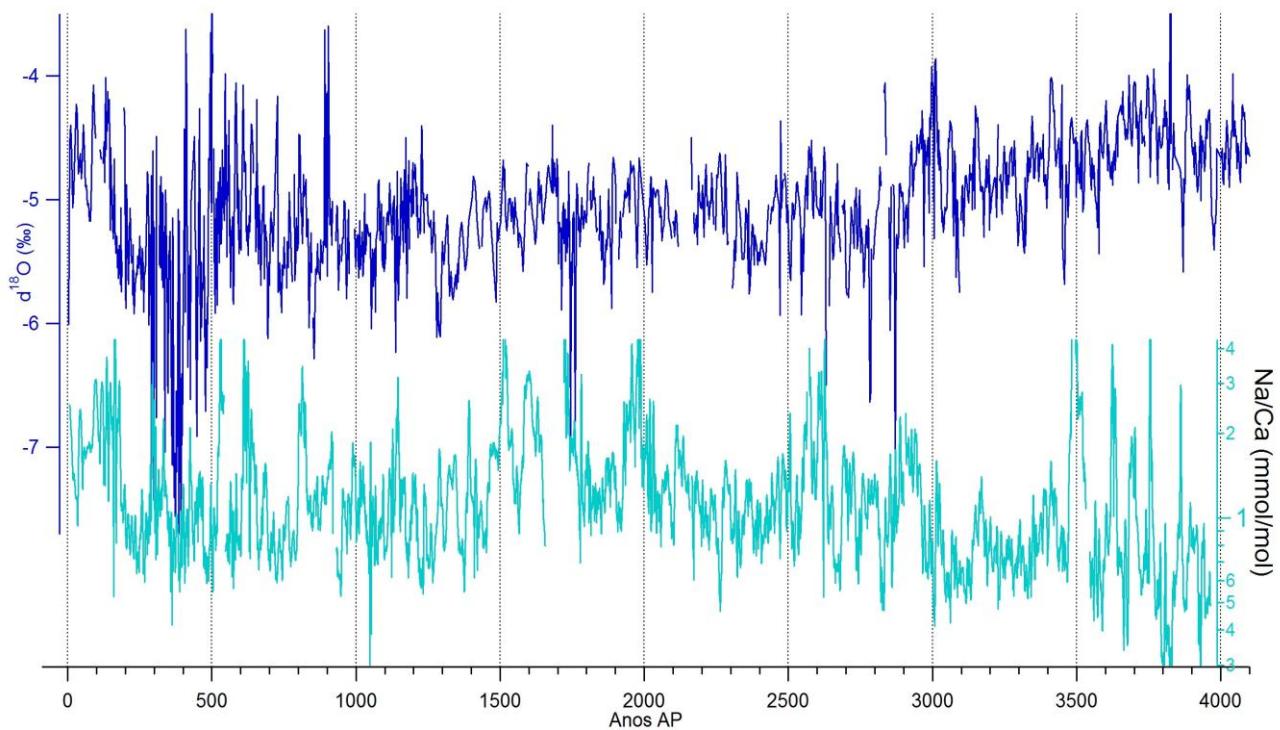


Figura 9: Gráfico de  $\delta^{18}\text{O}$  e Na/Ca versus tempo.

## 5. Conclusões

Em estudos anteriores, análises isotópicas da stalagmite CR1 da Caverna Cristais, localizada no Parque Estadual Turístico do Alto do Ribeira (PETAR) no município de Iporanga (sul do estado de São Paulo), propiciaram a obtenção de registro isotópico de alta resolução das oscilações climáticas ocorridas nos últimos 4100 anos AP (Taylor, 2010). Neste trabalho de formatura, estes dados isotópicos foram comparados a razões (elementos traço)/Ca da mesma amostra na busca de aumentar a compreensão sobre os mecanismos geradores dos sinais elementares e contribuir à compreensão e futuras interpretações de caráter paleoclimático em estudos *multiproxy*.

Os resultados aqui apresentados mostraram a covariação entre Mg/Ca, Sr/Ca, Ba/Ca e  $\delta^{13}\text{C}$  em consistência com parâmetros matemáticos indicativos de *Prior Calcite Precipitation* (PCP) e/ou *Incongruent Calcite Dissolution* (ICD) como os processos dominantes na interação água/rocha mãe. Estes, coeficientes angulares em gráficos de dispersão  $\ln(\text{Sr/Ca})$  x  $\ln(\text{Mg/Ca})$ , nos mostram que houve evolução da dinâmica hidrológica no sistema cárstico, culminando, a partir de pelo menos 2000 anos AP, em concordância didática com os padrões definidos para PCP/ICD. A forte concordância das razões isotópicas de carbono com as razões de traço aponta que a partição entre tais elementos químicos na água de solução está fortemente ligada aos processos de dissolução da rocha impulsionada por processos no solo, devido ao processo de ICD. Já a diminuição nas razões de Mg/Ca, Sr/Ca, Ba/Ca em períodos relativamente úmidos (baixos valores das razões isotópicas) é explicado pelo processo de PCP. Tais dados estão em concordância com trabalhos anteriores conduzidos nas redondezas de Iporanga (Karmann *et al.*, 2007; Cruz *et al.* 2007). Assim conclui-se que a pluviosidade teve bastante impacto nos processos superficiais do solo e consequente impacto nas interações elementares na zona vadosa e, embora o parâmetro relacionado à pluviosidade ( $\delta^{18}\text{O}$ ) não possa ser considerado indicador direto por ser sinal resultante de mistura de fonte, a pluviosidade deve ser moduladora de grande parte da produção biológica na superfície do carste.

Os resultados observados para as razões Fe/Ca, Zn/Ca e Pb/Ca mostraram forte covariação entre si, o que indica, ao menos localmente, que estes três elementos são concentrados na stalagmite seguindo o mesmo processo de lavagem de detritos do solo para cavernas. A também correlação destes elementos com as razões isotópicas do carbono permite concluir que os mecanismos ligados a maior concentração destes elementos terrígenos no espeleotema estão associados a menor cobertura vegetal sobre o solo, o que torna este e coberturas sedimentares mais susceptíveis a erosão. No entanto, o processo de carreamento de detritos pode ser também alavancado pelo aumento de eventos extremos de chuvas, como sugere alguns picos de Fe/Ca, Zn/Ca e Pb/Ca

observados no evento *Little Ice Age*. Em alguns casos mudanças nessas razões ocorrem com atraso de até 300 anos em relação aos valores de  $\delta^{13}\text{C}$ , o que sugere uma possível resposta mais gradual de processos de solo e cobertura vegetação a mudanças no regime de chuvas. É possível também que o aumento das concentrações de elementos detriticos na amostra CR1 nos últimos 100 anos esteja ligado ao aumento da erosão do solo na área devido a desflorestamento associado a aumento da ocupação humana na área de estudo.

Correlações não abordadas na literatura apresentadas neste trabalho mostram o quanto o estudo das variações de elementos traço em espeleotemas ainda pode ser extendido, a exemplo disso são as razões Y/Ca e Na/Ca. No caso da razão Y/Ca, levanta-se a possibilidade de que o Y encontrado na amostra tenha origem na rocha mãe e tenha sido lixiviado ou concentrado na solução de gotejamento por PCP/ICD, em discordância a outros resultados publicados. Assim, Y/Ca tem potencial de, em estudos futuros, ser também um tipo de indicador de mudanças hidrológicas no aquífero cárstico local. Também, o aumento dos valores de Na/Ca parece apontar para períodos de maior contribuição de umidade de ciclones extratropicais atuantes no sul do estado de São Paulo nas estações de inverno e primavera. Caso tal associação seja confirmada, Na/Ca se mostraria instrumento muito útil para o estudo do impacto das chuvas de inverno/proximais em áreas com mistura de fonte.

## 6. Bibliografia

- Behling H. 2002. South and Southeast Brazilian grasslands during late Quaternary times: a synthesis. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 177: 27-19.
- Bond G., Kromer B., Beer J., Muscheler R., Evans M. N., Showers W., Hoffmann S., Lotti-Bond R., Hajdas I., Bonani G., 2001. Persistent solar influence on North Atlantic climate during the Holocene. *Science*, 294: 2130-2136, doi:10.1126/science.1065680.
- Bond G., Showers W., Cheseby M., Lotti R., Almasi P., deMenocal P., Priore P., Cullen H., Hajdas I., Bonani G. 1997. A Pervasive Millennial-Scale Cycle in North Atlantic Holocene and Glacial Climate. *Science*, 278(14):1257-1266.
- Boutton T.W. 1996. Stable carbon isotope ratios of soil organic matter and their use as indicators of vegetation and climate change. In: Boutton, T.W., Yamasaki, S.I. (Eds.), *Mass Spectrometry of Soils*. Marcel Dekker, New York, 47-82.
- Borsato A., Frisia S., Fairchild I. J., Somogyi A., Susini J. 2007. Trace element distribution in annual stalagmite laminae mapped by micrometer-resolution X-ray fluorescence: implications for incorporation of environmentally significant species. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 71: 1494-1512.
- Busenberg E., Plummer L.N. 1985. Kinetic and thermodynamic factors controlling the distribution of  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{Na}^+$  in calcites and selected aragonites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49: 713-725.
- Campanha G. A. C., Gimenez Filho A., Caetano S. L. V., Pires F. A., Dantas A. S. L., Teixeira A. L., Dehira L. K. 1986. Geologia e estratigrafia da região das Folhas Iporanga e Gruta do Diabo, Vale do Ribeira, São Paulo. *Anais do 34º Congresso Brasileiro de Geologia, SBG*, 2:1058-1073.
- Campanha G. A. C., Sadowski G. R. 1999. Tectonics of the Southern Portion of the Ribeira Belt (Apiaí Domain). *Precambrian Research*, 98(01):31-51.
- CECAV (Centro Nacional de Pesquisa e Conservação de Cavernas). Base de dados geoespecializados das cavernas do Brasil, mapa de cavernas do estado de São Paulo. <http://www.icmbio.gov.br/cecav/downloads/mapas.html>
- Cheng H., FleitmannD., Edwards R. L., Wang X., Cruz F.W., Auler A. S., Mangini A., Wang Y., Kong X., Burns S. J., Matter A. 2009. Timing and structure of the 8.2 kyr B.P. event inferred from  $\delta^{18}\text{O}$  records of stalagmites from China, Oman and Brasil. *Geology*, 37(11): 1007-1010.
- Clark I. & Fritz P. 1997. Environmental Isotopes in Hydrology. CRC Press, Boca Raton, 328.
- CPRM, Serviço Geológico do Brasil. 2003. Breve descrição das unidades litoestratigráficas florantes no estado de São Paulo. Nota explicativa do mapa geológico do estado de São Paulo. *Geobank*.37-38.
- Cruz F. W., Vuille M., Burns S. J., Wang X., Cheng H., Werner M., Edwards L. R., Karmann I., Auler A. S., Nguyen H. 2009a. Orbitally driven east-west antiphasing of South American precipitation. *Nature geoscience*, 2: 210-214.

- Cruz F.W., Wang X., Auler A., Vuille M., Burns S.J., Edwards L.R., Karmann I., Cheng H. 2009b. Orbital and millennial-scale precipitation changes in Brazil from speleothem records. In FRANCOISE V. et al. (Eds.). *Past Climate Variability in South America and Surrounding Regions*. Paris: Springer.
- Cruz F.W., Burns S.J., Jercinovic M., Karmann I., Sharp W.D., Vuille M. 2007. 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*, 71: 2250- 2263.
- Cruz F.W., Burns S. J., Karmann I., Sharp W.D., Vuille M. 2006a. Reconstruction of regional atmosphere circulation features during the late Pleistocene in subtropical Brazil from oxygen isotope composition of speleothems. *Earth and Planetary Science Letters*, 248: 494-506.
- Cruz F.W., Burns S.J., Karmann I., Sharp W.D., Vuille M., Ferrari J.A. 2006b. A stalagmite record of changes in atmospheric circulation and soil processes in the Brazilian subtropics during the Late Pleistocene. *Quaternary Science Reviews*, 25: 2749-2761.
- Cruz F.W. 2005. Insolation-driven changes in atmospheric circulation over the past 116,000 years in subtropical Brazil. *Nature London*, 434: 63-66.
- Dansgaard W., Johnsen S. J., Clausen H. B., Dahl-Jensen D., Gundestrup N. S., Hammer C. U., Hvidberg C. S., Steffensen J. P., Sveinbjörnsdóttir A. E., Jouzel J., Bond G. 1993. Evidence for general instability of past climate from a 250-kyr ice-core record. *Nature*, 364: 218–220.
- Desmarchelier J. M., Hellstrom J.C., McCulloch M.T. 2006. Rapid trace element analysis of speleothems by ELA-ICP-MS. *Chemical Geology*, 31: 102–117.
- Desmarchelier J.M., Goede A., Ayliffe L.K., McCulloch M.T., Moriarty K. 2000. Stable isotope record and its palaeoenvironmental interpretation for a late Middle Pleistocene speleothem from Victoria Fossil Cave, Naracoorte, South Australia. *Quaternary Science Reviews*, 19: 763–774.
- Dorale J.A., Edwards R.L., Ito E., González L.A. 1998. Climate and vegetation history of the midcontinent from 75 to 25 ka: A speleothem record from Crevice Cave, Missouri, USA. *Science*, 282: 1871–1874.
- Fairchild I. J., Treble P. C. 2009. Trace elements in speleothems as recorders of environmental change. *Quaternary Science Reviews*, 28: 449-468.
- Fairchild I. J., Smith C.L., Baker A., Fuller L., Spötl C., Matthey D., McDermott F., EIMF (Edinburgh Ion Microprobe Facility), 2006. Modification and preservation of environmental signals in speleothems. *Earth Science Reviews*, 75: 105–153.
- Fairchild I.J., Borsato A., Tooth A.F., Frisia S., Hawkesworth C.J., Huang Y., McDermott F., Spiro B. 2000. Controls on trace element (Sr-Mg) compositions of carbonate cave waters: implications for speleothem climatic records. *Chemical Geology*, 166: 255-269.
- Fairchild I.J., Killawee J.A., Sharp M.J., Spiro B., Hubbard B.P., Lorrain R. D., Tison J.L. 1999. Solute generation and transfer from a chemically reactive Alpine glacial-proglacial system. *Earth Surface Processes and Landforms*, 24: 1189–1211.

- Faleiros F. M., 2000. Estratigrafia e tectônica de parte do Subgrupo Lajeado, Iporanga, SP. Monografia de Trabalho de Formatura, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- Fleitmann D., Burns S. J., Mudelsee M., Neff U., Kramers J., Mangini A., Matter A. 2003. Holocene forcing of the Indian Monsoon recorded in a stalagmite from southern Oman. *Science*, 300: 1737-1739.
- Ford D.C. & Williams P. 2007. Karst Hydrogeology and Geomorphology. *Edição Revisada. Chichester, England: John Wiley & Sons.*
- Gascoyne M. 1992. Palaeoclimate determination from cave calcite deposits. *Quaternary Science Reviews*, 11(6):609-632.
- Garreaud R. D., Vuille M., Compagnucci R., Marengo J. 2009. Present-day South American climate, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 281: 180-195.
- Genty D., Baker A., Massault M., Proctor C., Gilmour M., Pons-Branchu E., Hamelin B. 2001. Dead carbon in stalagmites: carbonate bedrock paleodissolution vs. ageing of soil organic matter: Implications for  $^{13}\text{C}$  variations in speleothems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65: 3443–3457.
- Haug G. H., Hughen K. A., Sigman D. M., Peterson L. C., Röhl U. 2001. Southward migration of the intertropical convergence zone through the Holocene. *Science*, 293: 1304-1308.
- Hasui Y., Carneiro C. D. R., Coimbra A. M. 1975. The Ribeira Folded Belt. *Revista Brasileira de Geociências*, 5(04): 257-262.
- Hellstrom J.C., McCulloch M.T. 2000. Multi-proxy constraints on the climatic significance of trace element records from a New Zealand speleothem. *Earth and Planetary Science Letters*, 179: 287–297.
- Hendy C.H. 1971. The isotopic geochemistry of speleothems – I. 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* 35: 801–824.
- Huang Y., Fairchild I.J. 2001. Partitioning of  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  into calcite under karst-analogue experimental conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65: 47–62.
- Huang Y., Fairchild I.J., Borsato A., Frisia S., Cassidy N.J., McDermott F., Hawkesworth C.J. 2001. Seasonal variations in Sr, Mg and P in modern speleothems (Grotta di Ernesto, Italy). *Chemical Geology*, 175: 429–448.
- Johnson K.R., Hu C., Belshaw N.S., Henderson G.M. 2006. Seasonal trace-element and stable isotope variations in a Chinese speleothem: the potential for high resolution paleomonsoon reconstruction. *Earth and Planetary Science Letters*, 244: 394–407.
- Karmann I., Cruz F.W., Viana Jr. O., Burns S.J. 2007. Climate influence on trace element geochemistry of waters from Santana–Pérolas cave system, Brazil. *Chemical Geology*, 244: 232–247.
- Kaufmann G. & Dreybrodt W. 2004. Stalagmite growth and palaeoclimate: an inverse approach. *Earth and Planetary Science Letters*, 224: 529–545.

- Lachniet M. S. 2009. Climatic and environmental controls on speleothem oxygen-isotope values. *Quaternary Science Reviews*, 28: 412-432.
- McGillen M. R. & Fairchild I. J. 2005. An experimental study of incongruent dissolution of  $\text{CaCO}_3$  under analogue glacial conditions. *Journal of Glaciology*, 51: 383-390.
- McMillan E. A., Fairchild I. J., Frisia S., Borsato A., McDermott F. 2005. Annual trace element cycles in calcite–aragonite speleothems: evidence of drought in the western Mediterranean 1200–1100yr BP. *Journal of Quaternary Sciences*, 20: 423–433.
- Oster J. L., Montañes I. P., Guilderson T. P., Sharp W. D., Banner J. L. 2010. Modeling speleothem  $\delta^{13}\text{C}$  variability in a central Sierra Nevada cave using  $^{14}\text{C}$  and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 74: 5228-5242.
- Pessenda L. C. R., Aravena R. M., Melfi A. J. 1996. The use of carbon isotopes ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$ ) in soil to evaluate vegetation changes during the Holocene in central Brazil. *Radiocarbon*, 38: 191–201.
- Pingitore N. E. & Eastman M. P. 1986. The coprecipitation of  $\text{Sr}^{2+}$  with calcite at  $25^\circ\text{C}$  and 1 atmosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50: 2195–2203.
- Pires F.A. 1991. Relações estratigráficas e dinâmica deposicional das sequências Betari e Furnas-Lageado (Grupo Açuñui) na Região de Iporanga e Apiaí. *Atas do 2º Simpósio de Geologia do Sudeste, SBG*, 37-44.
- Roberts M. S., Smart P., Baker A. 1998. Annual trace element variations in a Holocene speleothem. *Earth and Planetary Science Letters*, 154: 237–246.
- Sinclair D. J., Banner J. L., Taylor F. W., Partin J., Jenson J., Mylroie J., Goddard E., Quinn T., Jocson J., Miklavic B. 2012. Magnesium and Strontium systematics in tropical speleothems from the Western Pacific. *Chemical Geology*, 294-295: 1-17.
- Sinclair D. J. 2011. Two mathematical models of Mg and Sr partitioning into solution during incongruent calcite dissolution: Implications for dripwater and speleothem studies. *Chemical Geology*, 283(3-4):119-133.
- Sparovek G., Van Lier Q. D. J. and Dourado Neto D. 2007. Computer assisted Koeppen climate classification: a case study for Brazil. *International Journal of Climatology*, 27: 257-266, doi: 10.1002/joc.1384.
- Spötl & Vennemann. 2003. Continuous-flow isotope ratio mass spectrometric analysis of carbonate minerals. *Rapid communications in mass spectrometry*, 17: 1004–1006.
- Strikis N. M., Cruz F. W., Cheng H., Karmann I., Edwards R. L., Vuille M., Wang X. Paula M. S., Novello V. F. 2011. Abrupt variations in monsoonal rainfall during the Holocene in central-eastern Brazil. *Geology*, 39: 1075–1078 doi:10.1130/G32098.1.
- Taylor B. L. 2010. A speleothem-based high resolution reconstruction of climate in southeastern Brazil over the past 4100 years. *Master Thesis*, University of Massachusetts.
- Tooth A. F. & Fairchild I. J. 2003. Soil and karst aquifer hydrological controls on the geochemical evolution of speleothem-forming drip waters, Crag Cave, southwest Ireland. *Journal of Hydrology*, 273: 51–68.

- Treble P., Shelley J. M. G., Chappell J. 2003. Comparison of high-resolution subannual records of trace elements in a modern (1911–1992) speleothem with instrumental climate data from southwest Australia. *Earth and Planetary Science Letters*, 216: 141–153.
- USGS (United States Geological Survey). Stable Isotope Standards, *Resources on Isotopes*, <http://wwwrcamnl.wr.usgs.gov/isoig/res/funda.html>
- Vuille M., Burns S. J., Taylor B. L.; Cruz F. W., Bird B. W., Abbot M., Kanner L. C., Cheng H., Novello V. F. 2012. A review of the South American monsoon history as recorded in stable isotopic proxies over the past two millennia. *Climate of the Past*, 8(4): 1309–1321.
- 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, doi: 10.1007/s00382-005-0049-9.
- Vuille M., Bradley R.S., Werner M., Healy R., Keimig F. 2003. Modeling  $\delta^{18}\text{O}$  in precipitation over the tropical Americas: 1. Interannual variability and climatic controls. *Journal of Geophysical Research*, 108(D6): 4174, doi: 10.1029/2001JD002038.
- Wang Y., Cheng H., Edwards R. L., He Y., Kong X., An Z., Wu J., Kelly M. J., Dykoski C. A., Li X. 2005. The Holocene Asian Monsoon: links to solar changes and North Atlantic climate. *Science*, 308: 854–857.
- Wang, Y. et al. 2008. Millennial- and orbital-scale changes in the East Asian monsoon over the past 224,000 years. *Nature*, 451: 1090–1093.
- Zhou H., Chi B., Lawrence M., Zhao J., Yan J., Greig A., Feng Y. 2008. High resolution and precisely dated record of weathering and hydrological dynamics recorded by manganese and rare-earth elements in a stalagmite from Central China. *Quaternary Research*, 69: 438–446.