

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**ESTUDO PALEOCLIMÁTICO E PALEOAMBIENTAL A PARTIR DE  
REGISTROS GEOQUÍMICOS QUATERNÁRIOS EM  
ESPELEOTEMAS DAS REGIÕES DE IPORANGA (SP) E  
BOTUVERÁ (SC)**

FRANCISCO WILLIAM DA CRUZ JUNIOR

Orientador: Prof. Dr. Ivo Karmann

TESE DE DOUTORAMENTO



COMISSÃO JULGADORA

	Nome
Presidente:	Prof. Dr. Ivo Karmann
Examinadores:	Prof. Dr. Augusto Sarreiro Auler
	Prof. Dr. Kenitiro Suguio
	Prof. Dr. Luis Carlos Ruiz Pessenda
	Prof. Dr. Roberto Ventura Santos

Assinatura

SÃO PAULO  
2003

Universidade de São Paulo  
Instituto de Geociências

DEDALUS - Acervo - IGC



30900014089

ESTUDO PALEOCLIMÁTICO E PALEOAMBIENTAL A PARTIR DE REGISTROS  
GEOQUÍMICOS QUATERNÁRIOS EM ESPELEOTEMAS DAS REGIÕES DE IPORANGA  
(SP) E BOTUVERÁ (SC).

FRANCISCO WILLIAM DA CRUZ JUNIOR

Orientador: Prof. Dr. Ivo Karmann



Tese de Doutorado

Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica

SÃO PAULO/2003



Dedico este trabalho aos amigos que fiz durante  
muitas expedições às cavernas, em especial a  
Geraldo Luiz Nunes Gusso, “O Peninha (*in  
memorian*)”, maior responsável pelo meu interesse  
no mundo subterrâneo.

## Agradecimentos

Agradeço ao Prof. Ivo Karmann, por não ter medido esforços para viabilizar este trabalho, por sua dedicação, contribuição científica e apoio pessoal nos momentos mais diversos, mantendo-me sempre otimista quanto ao trabalho que realizo. A coragem dele para enfrentar situações novas, foi um dos pontos mais positivos para realização do presente trabalho.

Ao Dr. Warren Sharp, do Berkeley Geochronology Center, por ter tornado possível todo trabalho geocronológico, assim como por ter me treinado e supervisionado para cumprir todas as etapas envolvidas na obtenção destes dados. Gostaria de agradecer também a Ken Ludwig, Mary Meikle, César Vinasco, o casal Mario e Maria Consuelo Vinasco, Kim Knight, Roland Mundil, Sebastian Nomade e Peter Blisniuk, pelo apoio na minha estadia nos Estados Unidos.

A Oduvaldo Viana, com quem compartilho todo trabalho de monitoramento realizado na caverna Santana, agradeço não somente o companheirismo durante o trabalho de campo, mas também as valiosas discussões dos resultados obtidos.

A Patricia Cristalli, pelo apoio incondicional, que não se limitou ao carinho e compreensão de esposa, mas também a importante contribuição ao trabalho, por meio de discussões científicas e apoio geral na confecção da tese.

Aos membros do Grupo de Espeleologia do Paraná, Claudio Genthner, Antônio Zilli, Luciano Rabelo (*in memoriam*), Luis Rocha e Elaine Nascimento, pela fundamental ajuda nos trabalhos de campo e pelos dados cedidos do monitoramento da caverna Botuverá, em Santa Catarina.

Aos professores Marie-Pierre Ledru (Igc-USP), Luiz Carlos Pessenda (CENA-USP) e Paulo Eduardo de Oliveira (UnG) por todo incentivo e inestimável contribuição científica às discussões sobre mudanças paleoclimáticas desse trabalho.

Aos professores do IQ-USP, Nina Coichev e Hermir Brito e a química Giselle Magdaleno pelo apoio à realização dos trabalhos pelo método de fluorescência.

Ao professor Alcides N. Sial pelo apoio nas análises de isótopos estáveis dos espeleotemas.

Ao Dr. José Antônio Ferrari, do Instituto Geológico, pela ajuda na obtenção dos dados estatísticos do trabalho, além de importantes discussões científicas e ajuda nos trabalhos de campo.

Aos professores Kenitiro Suguio e Setembrino Petri, pelos comentários e sugestões na ocasião do exame de qualificação.

Aos colegas Murilo Valle e William Sallun, do Grupo de Estudos de Geologia de Terrenos Cársticos, pela amizade e mais diversas contribuições.



Aos professores Pedro L. Silva Dias e Maria Assunção Silva Dias e a doutoranda Andréa Cardoso, do IAG-USP pelas sugestões e discussões sobre climatologia.

A Leandro Canaver e Anelise Lima pela ajuda nos trabalhos de campo e tratamento dos dados.

Aos guias dos parques do Parque PETAR, Jurandir Aguiar Santos, Wanderley Saturnino (*in memoriam*) e Botuverá, Evandro Barni, por terem ajudado nas coletas periódicas de amostras de água da caverna Santana e Botuverá.

Aos Técnicos do Instituto de Geociências da USP, Isaac Sayeg, Marcos Mansueto, Sandra Andrade, Elaine Sinfrônio, Cláudio Hopp, Paulo Baixinho, pela ajuda prestada em etapas de preparação e análise.

A Dra. Wânia Duleba pelas discussões e sugestões durante o trabalho.

Ao Prof. Ian McReath pela revisão dos textos em inglês e pelo uso do programa Image-Pro.

A Dra. Ana Figueiredo pelas análises de Urânio feitas no início do trabalho.

Ao Dr. Marcelo Moreira, CENA-USP, pelo auxílio geral para realização das análises isotópicas em água.

Ao Dr. Augusto Auler, pelo incentivo e sugestões bibliográficas no início do trabalho.

A direção do Centro Nacional de Estudo e Proteção e Manejo de Caverna (CECAV), Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira (PETAR) e Parque Municipal de Botuverá, pela autorização ambiental para realização dos trabalhos de monitoramento e coletas nas cavernas Santana e Botuverá.

Aos meus pais, William e Rosalinda, pelo apoio dado, sob condição de que, as escolhas que eu venha fazer nas várias esferas da vida, sejam guiadas pela satisfação pessoal, honestidade e dignidade.

Este trabalho somente foi possível de ser realizado devido apoio Financeiro da Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), através da bolsa de doutorado cedida ao autor deste trabalho (processo 99/01602-5) e mediante auxílio financeiro ao projeto de auxílio a pesquisa "Registros paleoambientais do Quaternário em sistemas cársticos, sob a coordenação do Prof. Ivo Karmann (Processo 99/10351-6).

## Índice

1 - INTRODUÇÃO	01
1.1 - APRESENTAÇÃO DO TEMA	01
1.2 - REGIÕES ESTUDADAS	03
1.2.1 - Região de Iporanga-SP	03
1.2.2 - Região de Botuverá-SC	05
1.3 - OBJETIVOS DA PESQUISA	05
2 - DINÂMICA ATUAL DOS SISTEMAS CÁRSTICOS	07
2.1 - MONITORAMENTO CLIMÁTICO E HIDROLÓGICO	07
2.1.1 - Pontos monitorados na caverna Santana	07
2.1.2 - Pontos monitorados na caverna Botuverá	08
2.1.3 - Métodos e técnicas	08
2.1.4 - Observações climáticas nas áreas das cavernas Santana e Botuverá	10
2.1.5 - Variações de vazão de gotejamentos nas cavernas Santana e Botuverá	15
2.2 - GEOQUÍMICA DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE O E H NAS ÁGUAS DE CHUVA, DE SOLO, DE GOTEJAMENTOS E ESPELEOTEMAS RECENTES NA ÁREA DA CAVERNA SANTANA.	22
2.2.1 - Métodos e técnicas	23
2.2.2 - Relação entre as assinaturas de $\delta D$ e $\delta^{18}O$ em gotejamentos e espeleotemas recentes com parâmetros climáticos	24
2.2.3 - Resultados do monitoramento da composição isotópica em águas e espeleotemas recentes	26
2.2.4 - Sinal climático relacionado ao $\delta^{18}O$ da água do sistema cárstico e espeleotemas recentes	38
2.3 - FLUORESCÊNCIA E CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO EM ÁGUA DE PERCOLAÇÃO VADOSA NA CAVERNA SANTANA	43
2.3.1 - Métodos e técnicas	44
2.3.2 - Resultados mais importantes	45
3 - REGISTROS PALEOCLIMÁTICOS DE ESPELEOTEMAS NAS ESTALAGMITES DE BOTUVERÁ E IPORANGA	48
3.1 - GEOCRONOLOGIA DE ESTALAGMITES	48
3.1.1 - Métodos e técnicas	48
3.1.2 - Resultados	51
3.2 - TAXAS DE CRESCIMENTO DE ESTALAGMITES	57
3.2.1 - Fatores que controlam as taxas de crescimento	57
3.2.2 - Taxas de crescimento das estalagmites Bt2 e St8	59
3.3 - ASSINATURA ISOTÓPICA DE $\delta^{18}O$ E $\delta^{13}C$	60

3.3.1 - Testes Isotópicos em camadas de espeleotemas	60
3.3.2 - Perfis de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ ao longo do eixo crescimento de espeleotemas	64
3.3.3 - Relação entre $\delta^{13}\text{C}$ e taxas de crescimento dos espeleotemas (TC)	73
3.3.4 - Análise espectral	75
3.4 - MICROESTRATIGRAFIA	78
3.4.1 - Características petrográficas	79
3.4.2 - Medidas de espessura	81
3.4.3 - Comparação de frequência de camadas por tempo e taxas de crescimento	83
3.4.4 - Microestratigrafia e mudanças climáticas	83
3.5 - INTENSIDADE DE FLUORESCÊNCIA	86
3.5.1 - Métodos e técnicas	86
3.5.2 - Variações de intensidade de luminescência	87
3.5.3 - Intensidade de luminescência e mudanças climáticas	89
3.6 - CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS MAIORES E MENORES	91
3.6.1 - Variação nos teores de elementos maiores e menores dos gotejamentos da caverna Santana	92
3.6.2 - Métodos e técnicas	95
3.6.3 - Espeleotema Bt2	95
3.6.4 - Espeleotema St4	
4 - INTER-RELAÇÕES PALEOCLIMÁTICAS E PALEOAMBIENTAIS PARTIR DOS ESPELEOTEMAS E OUTROS REGISTROS QUATERNÁRIOS	100
4.1 - SINAL REGIONAL DE PLUVIOSIDADE	100
4.2 - MUDANÇAS DE VEGETAÇÃO E RELAÇÕES ENTRE TEMPERATURA E PLUVIOSIDADE	105
4.2.1 - Sensibilidade das vegetações às mudanças climáticas	106
4.2.2 - Variabilidade climática inferida a partir dos registros de espeleotemas	109
5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS	117
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119

Anexo 1 - Publicação submetida

## ÍNDICE DE FIGURAS

1.1 - Localização e vias de acesso à área de Iporanga	04
1.2 - Localização das cavernas Santana e Botuverá no contexto geomorfológico	04
2.1 - Mapa e perfil da caverna Santana	09
2.2 - Mapa da caverna Botuverá	09
2.3 - Parâmetros climáticos monitorados externamente à caverna Santana	11
2.4 - Variação de vazão de gotejamento na caverna Botuverá e pluviometria mensal	14
2.5 - Temperatura média mensal na caverna Botuverá e temperatura média externa	14
2.6 - Chuva mensal e vazão de gotejamento na caverna Santana	16
2.7 - Gráficos de vazão versus chuva para o gotejamento ESF, Salão Flores e comparações entre vazões de gotejamento ESF e EE2.	20
2.8 - Correlação cruzada entre vazões dos gotejamentos EE2 e ESF	21
2.9 - Distribuição de eventos de chuva na área da caverna Santana	28
2.10 - Isótopos de O e D das águas de chuva	31
2.11 - Linha de água meteórica local e valores médios de O e D das amostras de águas	31
2.12 - Variações do $\delta^{18}\text{O}$ da água do solo e dos gotejamentos na caverna Santana	33
3.1 - Distribuição de idades ao longo do espeleotema St8	55
3.2 - Distribuição de idades ao longo do espeleotema Bt2	55
3.3 - Locais amostrados para datação U/Th em zonas de intercrescimento do espeleotema St8	56
3.4 - Fluxograma das relações de $\delta^{13}\text{C}$ , TC e razões Mg/Ca com parâmetros climáticos	58
3.5 - Gráfico da taxa de crescimento dos espeleotemas St8 e Bt2	59
3.6 - Imagem da amostragem de laminações para teste isotópico, espeleotema Bt2	61
3.7 - Gráficos dos testes isotópicos em camadas dos espeleotemas	63
3.8 - Gráfico dos isótopos estáveis de O e C do espeleotema St8	65
3.9 - Gráfico dos isótopos estáveis de O e C do espeleotema Bt2.	67
3.10 - Comparação entre os registros de $\delta^{18}\text{O}$ dos espeleotemas St8 e Bt2 com os registros de $\delta^{18}\text{O}$ de foraminíferos planctônicos	70
3.11 - Comparação entre os dados de $\delta^{13}\text{C}$ e taxa de crescimento dos espeleotemas (TC)	74
3.12 - Gráficos de análise espectral dos dados de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ dos espeleotemas	76
3.13 - Imagem em luz transmitidas das estalagmites Bt2, St8 e St4	80
3.14 - Imagens microscópicas das laminações no espeleotema Bt2	82
3.15 - Gráficos espessura de laminações, TC e frequência de laminações por tempo do espeleotema Bt2	84
3.16 - Intensidade de fluorescência dos últimos 48 mil anos AP do espeleotema Bt2	88
3.17 - Intensidade de fluorescência no espeleotema St4 entre 7,2 mil anos AP e o Recente	88
3.18 - Comparação entre as variações de intensidade de fluorescência e as razões isotópicas	90
3.19 - Valores médios, máximos e mínimos da concentração de $\text{HCO}_3^-$ , Ca, Mg e Sr nas águas do perfil de percolação da caverna Santana, de acordo com Viana Jr. (2002)	93
3.20 - Comparação entre as razões Mg/Ca e a assinatura de $\delta^{13}\text{C}$ do espeleotema Bt2	97
4.1 - Gráficos comparativos entre o registro isotópicos dos espeleotemas com registros de testemunhos de gelo.	101
4.2 - Gráfico de correlação cruzada entre os dados de $\delta^{18}\text{O}$ dos espeleotemas Bt2 e St8.	102
4.3 - Autocorrelação dos dados isotópicos de espeleotemas.	108

## ÍNDICE DE TABELAS

2.1 - Variações das temperaturas no interior e na parte externa da caverna Botuverá	15
2.2 - Dados de vazão dos gotejamentos EE2 e ESF	19
2.3 - Dados da composição isotópica do oxigênio da água de chuva, solo e caverna Santana	29
2.4 - Dados de temperatura calculada a partir da equação de Craig (1965)	37
3.1 - Dados isotópicos e idades dos espeleotemas Bt2, St8 e St4	52
3.2 - Resultados analíticos de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ de espeleotemas das cavernas Santana e Botuverá	66
3.3 - Dados da análise espectral dos isótopos estáveis de O e C dos espeleotemas St8 e Bt2	77

## Resumo

Estalagmites provenientes das cavernas Santana e Botuverá, situadas respectivamente nos estados de São Paulo e Santa Catarina, foram utilizados, no presente trabalho, para estudo de variações paleoclimáticas ocorridas no Quaternário Tardio. A pesquisa fundamentou-se em registros contínuos dos últimos 110 mil anos AP, das razões de isótopos estáveis de oxigênio e carbono, razões Mg/Ca, intensidade de fluorescência de calcita, juntamente com dados da taxa de crescimento e da microestratigrafia de estalagmites.

O estudo contou com monitoramento das razões isotópicas do oxigênio e deutério, além da intensidade de fluorescência (IF) e concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) em águas do solo e gotejamentos, por aproximadamente dois anos, na área da caverna Santana. Os resultados obtidos demonstram variações temporais quase sincrônicas de  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$  e DOC desde pontos de coleta no solo até diferentes gotejamentos na caverna, o que indica eficiente conexão hidráulica entre gotejamentos com vazões muito diferentes.

Os dados de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta\text{D}$  das águas subterrâneas são coerentes com a linha de água meteórica local e mostram relação com mudanças do regime pluviométrico, sendo que as razões mais positivas ocorrem durante períodos de chuvas mais intensas e melhor distribuídas. Já variações de IF foram relacionadas a oscilações da temperatura média local observada principalmente entre os meses de inverno e verão.

Ambas cavernas estudadas apresentaram condições ambientais ideais para deposição atual de espeleotemas em equilíbrio isotópico com a água que os formou. Condições de equilíbrio também são comprovadas pela semelhança na composição isotópica entre gotejamentos e águas represadas em travertinos na caverna. No entanto, diferenças nos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  medidos em diferentes tipos de espeleotemas recentes, mostram que o sinal climático destas formações deve ser apenas utilizado em termos relativos.

Perfis realizados ao longo do eixo de crescimento de duas estalagmites precisamente datadas pelo método U/Th, revelaram significativas variações de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  nos últimos 110 mil anos AP. Estes dados apresentaram ciclicidade consistente com os ciclos de insolação de precessão e obliquidade, cuja periodicidade é de aproximadamente 23 e 41 mil anos, respectivamente.

Variações de  $\delta^{18}\text{O}$  nestes perfis são associados às variações de pluviosidade, seguindo o resultado obtido através do monitoramento da dinâmica atual. A notável correlação entre os registros de São Paulo e Santa Catarina e destes com registros geoquímicos em testemunhos de gelo das regiões polares indicam que as relações da composição isotópica com variações de pluviosidade

são consistentes no passado e apontam um sistema meteorológico nas regiões sul e sudeste do Brasil que reflete a variação global da circulação atmosférica.

A comparação entre as tendências de  $\delta^{18}\text{O}$  e de  $\delta^{13}\text{C-TC}$  permitiu sugerir mudanças climáticas em que nem sempre variações de temperaturas são coincidentes com mudanças de umidade. A combinação destes dados com as razões Mg/Ca indica importantes contrastes paleoambientais entre os períodos glacial e interglacial, caracterizado por aumento geral da temperatura a partir de 18 mil anos AP e estabilização das condições climáticas a partir dos últimos 8 mil anos AP.

## Abstract

Stalagmites from the Santana and Botuverá caves, located respectively in São Paulo and Santa Catarina States were used to study paleoclimate changes during the Late Quaternary. This research is based on continuous records of oxygen and carbon stable isotopes, Mg/Ca ratios, calcite fluorescence intensity, growth rates and microstratigraphy for the last 110,000 years BP.

Monitoring of the present-day isotopic ratios of oxygen and deuterium, as well as the fluorescence intensity (FI) and dissolved organic carbon concentration (DOC) was performed during almost two years for rain, soil and seepage waters in the Santana cave area providing references for paleoclimatic interpretations. The synchronic temporal variations of  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$  and DOC for soil water and different sampling sites in the cave with contrasting drip-water discharges indicate a very effective hydraulic connection between seepage flow routes.

$\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$  values of groundwater fall on the meteoric water line and show variations related to the rainfall regime, where heavier ratios occur during more intense and well-distributed events. On the other hand, FI variations were related to differences in the mean temperature between winter and summer.

Both studied caves revealed ideal environmental conditions for deposition of modern calcite in isotopic equilibrium with their parental water. Such conditions were confirmed by the very similar isotopic composition of drip and travertine pool waters. However, variations of  $\delta^{18}\text{O}$  values between different kinds of speleothems indicate that the climatic signal of these formations should be considered only in relative terms.

Profiles of  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  along the growth axis of calcite stalagmites precisely dated by the U/Th method, show significant variations during the last 110,000 years BP. These data exhibit a cyclic variation which is coherent with the solar precession and obliquity forcing, whose periodicity is approximately 23 and 41 thousands years, respectively.

Variations of  $\delta^{18}\text{O}$  along these profiles are here interpreted as related to changes in rainfall amount, following the results of the present-day monitoring. The remarkable correlation between the isotopic records obtained for São Paulo and Santa Catarina sites and geochemical ice-core records from polar areas indicate that the rainfall- $\delta^{18}\text{O}$  relationship is consistent for the past climate and point out a regional meteorological system reflecting variations of the global atmospheric circulation.

The comparisons between  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ -TC trends suggested climatic changes in which variations in temperature are not necessarily coincident with changes in moisture. The combined isotopic, TC and Mg/Ca ratios indicate relevant paleoenvironmental contrasts between glacial and interglacial periods, characterized by a general increment in temperature after 18,000 years BP, reaching more stable climatic conditions after 8,000 years.

# 1 - INTRODUÇÃO

## 1.1 - APRESENTAÇÃO DO TEMA

O presente trabalho consiste no estudo paleoclimático e paleoambiental do Quaternário brasileiro, através da aplicação sistemática de vários métodos de análise aos espeleotemas, como: assinaturas das variações de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$ ; concentrações e razões entre elementos químicos; fluorescência da matéria orgânica e; taxa de crescimento de espeleotemas, associando os registros à datação absoluta pelo método  $^{230}\text{Th}/\text{U}$ .

A paleoclimatologia é uma divisão da geologia histórica que vem se desenvolvendo há mais de 150 anos, estimulada principalmente pela pesquisa geológica de registros climáticos pretéritos. A paleoclimatologia geológica fundamenta-se na reconstrução da média climática da coluna cronoestratigráfica padrão ou de colunas estratigráficas locais.

O conhecimento dos paleoclimas é muito importante no entendimento dos princípios que regem os processos de intemperismo e sedimentação nas diferentes eras geológicas. Nas últimas décadas, a necessidade de previsão das mudanças climáticas produzidas pela atividade econômica, conjuntamente com o desenvolvimento de grande número de métodos quantitativos aplicados ao estudo paleoclimático, impulsionou a realização de projetos internacionais muito relevantes como DSDP (Deep Sea Drilling Project), CLIMAP (Climate Long Range Investigation and Mapping). Outros projetos surgiram dentro da estrutura do Programa Internacional de Correlação Geológica (IGCP), o que resultou num aumento no número de artigos e publicações em geral sobre o tópico (Zubakow & Borzenkova, 1990).

Registros paleoclimáticos continentais contínuos, com alta resolução, precisamente datáveis e que abranjam grandes intervalos de tempo, são indispensáveis para o entendimento dos padrões de mudanças climáticas regionais e temporais e, para averiguar se estas mudanças possuem caráter global ou local. A disponibilidade de dados referentes ao Quaternário tem aumentado bastante em locais situados no hemisfério norte e em altas latitudes, principalmente quando comparados com os dados referentes às regiões de baixa latitude e no hemisfério sul (Holmgren, 1996). De forma geral, os dados continentais que apóiam as mudanças climáticas globais, atribuídas à atuação de eventos glaciais-interglaciais, são ainda considerados escassos para permitir comparações significativas com os registros marinhos (Dorale et al., 1998).

No Brasil, importantes mudanças paleoclimáticas no Quaternário, foram constatadas, por exemplo, a partir de estudos realizados em depósitos aluviais, lacustres e em sedimentos costeiros (Suguio et al., 1993). No entanto, dados consistentes a respeito de oscilações da temperatura e



umidade e conseqüentes mudanças paleoambientais relacionadas a períodos glaciais a interglaciais, são ainda pouco conhecidos no Brasil.

Estudos sedimentológicos, mineralógicos e geoquímicos associados à palinologia em depósitos lacustres, em geral datados pelo método  $^{14}\text{C}$ , evidenciam, mais precisamente, mudanças paleoclimáticas continentais quaternárias em regiões situadas no domínio atual de climas tropicais a subtropicais no Brasil, a exemplo de trabalhos de: Absy et al. (1989), Sobiès et al. (1991), Ledru (1993); Ledru et al. (1996), Salgado-Labouriau et al. (1997, 1998), Behling (1997a). Entretanto, no último máximo glacial (UMG), entre 18.000-21.000 anos, registros deste tipo se encontram ausentes em várias partes do país, fato este atribuído por Ledru et al. (1998) aos hiatos de deposição resultantes de climas mais secos. Estes registros também estão limitados às variações climáticas ocorridas nos últimos 40-45 mil anos, limite de confiabilidade do método  $^{14}\text{C}$ .

Espeleotemas, designação dada a formações compostas principalmente por calcita secundária, encontradas em diversas morfologias nas cavernas, são consideradas comumente depósitos ideais para o estudo das mudanças paleoclimáticas continentais (Atkinson et al., 1978; Harmon et al., 1978; Baker et al., 1993). Isto se deve ao fato de que, a partir delas, podem ser obtidos registros quantitativos de alta resolução, suficientemente contínuos para indicar mudanças climáticas ao longo de grandes intervalos de tempo, e precisamente datáveis, empregando-se métodos da série de desequilíbrio do urânio,  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  (Li et al., 1989; Kaufman et al., 1998).

Uma vez comprovado, através de testes específicos (Hendy, 1971), que a deposição de calcita ocorreu em equilíbrio isotópico com a água de percolação; o espeleotema passa a consistir num registro favorável para o estudo paleoclimático, com o qual poderão ser obtidas valiosas informações para interpretações paleoambientais, principalmente a partir da geoquímica de isótopos estáveis.

A assinatura isotópica das variações de  $\delta^{18}\text{O}$  com o tempo, feita ao longo do eixo de crescimento de espeleotemas, pode indicar a temperatura ou composição isotópica da precipitação meteórica na época de deposição da calcita. Isto porque, os espeleotemas tendem a ser depositados de forma lenta e contínua, ao longo de todo o seu período de crescimento, podendo registrar uma composição isotópica que reflete variações climáticas (Thompson et al., 1976; Schwarcz et al., 1976). Uma discussão mais abrangente sobre o significado da distribuição dos isótopos de  $^{16}\text{O}$  e  $^{18}\text{O}$  da calcita de espeleotemas foi feita por Gascoyne (1992) e Lauritzen (1995).

Existe atualmente grande número de trabalhos que enfocam a utilização dos registros da variação de  $\delta^{18}\text{O}$  e taxas de crescimento em espeleotemas, principalmente em regiões de clima temperado, situadas no hemisfério norte. Alguns destes trabalhos fazem correlações, de forma muito positiva, entre dados paleoclimáticos abrangendo áreas geográficas mais amplas (Harmon et al.,

1978a; Hennig et al., 1983; Baker et al., 1993), e comparam sinais paleoclimáticos de outros tipos de registros como: curvas isotópicas de O em sedimentos marinhos (Harmon et al., 1978a), frequência de crescimento de corais (Smart & Richards, 1992) ou eventos de insolação (Baker et al., 1995).

A assinatura de  $\delta^{13}\text{C}$  em espeleotemas pode ser utilizada como indicador de paleovegetação, pois a água de percolação, ao atravessa o solo, se enriquece em  $\text{CO}_2$  com características da composição isotópica do carbono da cobertura vegetal e por isso pode refletir a proporção de plantas com metabolismo  $\text{C}_3$  e  $\text{C}_4$  (Bar-Matthews & Ayalon, 1997; Dorale et al., 1998).

Outros métodos de estudo podem ser utilizados em espeleotemas para investigar possíveis contrastes hidrológicos associados a variações de pluviosidade, como razões entre elementos químicos Mg/Ca, Sr/Ca, Ba/Ca (Roberts et al., 1998) e fluorescência da matéria orgânica (Baker et al., 1993a).

Os hiatos de crescimento podem ser correlacionados períodos de paralisação ou não-deposição de calcita, relacionados a eventos de intenso resfriamento no sinal da temperatura isotópica devido a glaciações em regiões de alta latitude (Lauritzen, 1995; Baker et al., 1995; Quinif, 1996), ou a atuação de climas áridos a semi-áridos em baixas latitudes (Ayliffe et al., 1998).

Existe alta potencialidade para utilização dos espeleotemas como ferramenta para reconstrução paleoclimática e paleoambiental em território brasileiro, pois o país possui grande ocorrência de cavernas, distribuídas por várias províncias espeleológicas, desde latitudes próximas a linha do equador até a região sul (Karmann & Sanchez, 1980). Para isso, é fundamental que se avalie a qualidade dos depósitos existentes, do ponto de vista de aplicação dos métodos geoquímicos aos espeleotemas.

## 1.2 - REGIÕES ESTUDADAS

### 1.2.1 - Região de Iporanga, Estado de São Paulo

A área cárstica estudada na região de Iporanga, localiza-se ao sul do Estado de São Paulo, sudeste do Brasil e dista cerca de 350 km da capital deste estado (Fig. 1.1).

A maior parte das cavernas conhecidas situa-se nos municípios de Iporanga e Apiaí-SP, principalmente na área do Parque Estadual do Alto Ribeira (PETAR) e proximidades, entre as latitudes  $24^{\circ}20'$ - $24^{\circ}50'$ (S) e longitudes  $48^{\circ}30'$ - $48^{\circ}60'$ (O). Esta região corresponde à transição entre o planalto e a baixada costeira, caracterizada por altitudes variando entre 250 a 600 m (Fig. 1.2).

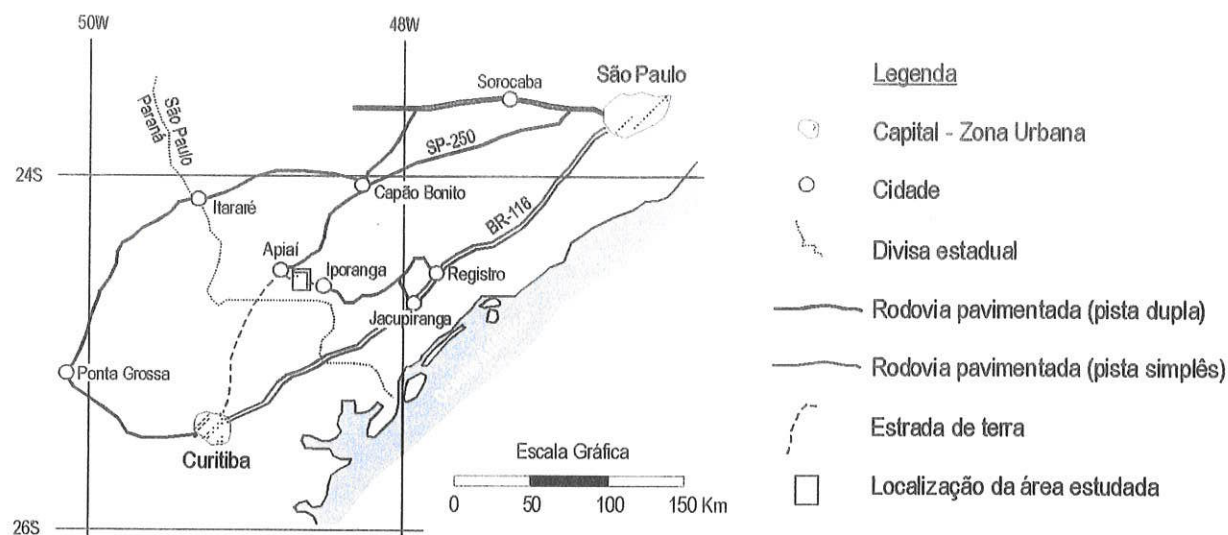


Figura 1.1 Localização e vias de acesso à área de Iporanga no contexto da região sul do estado de São Paulo.

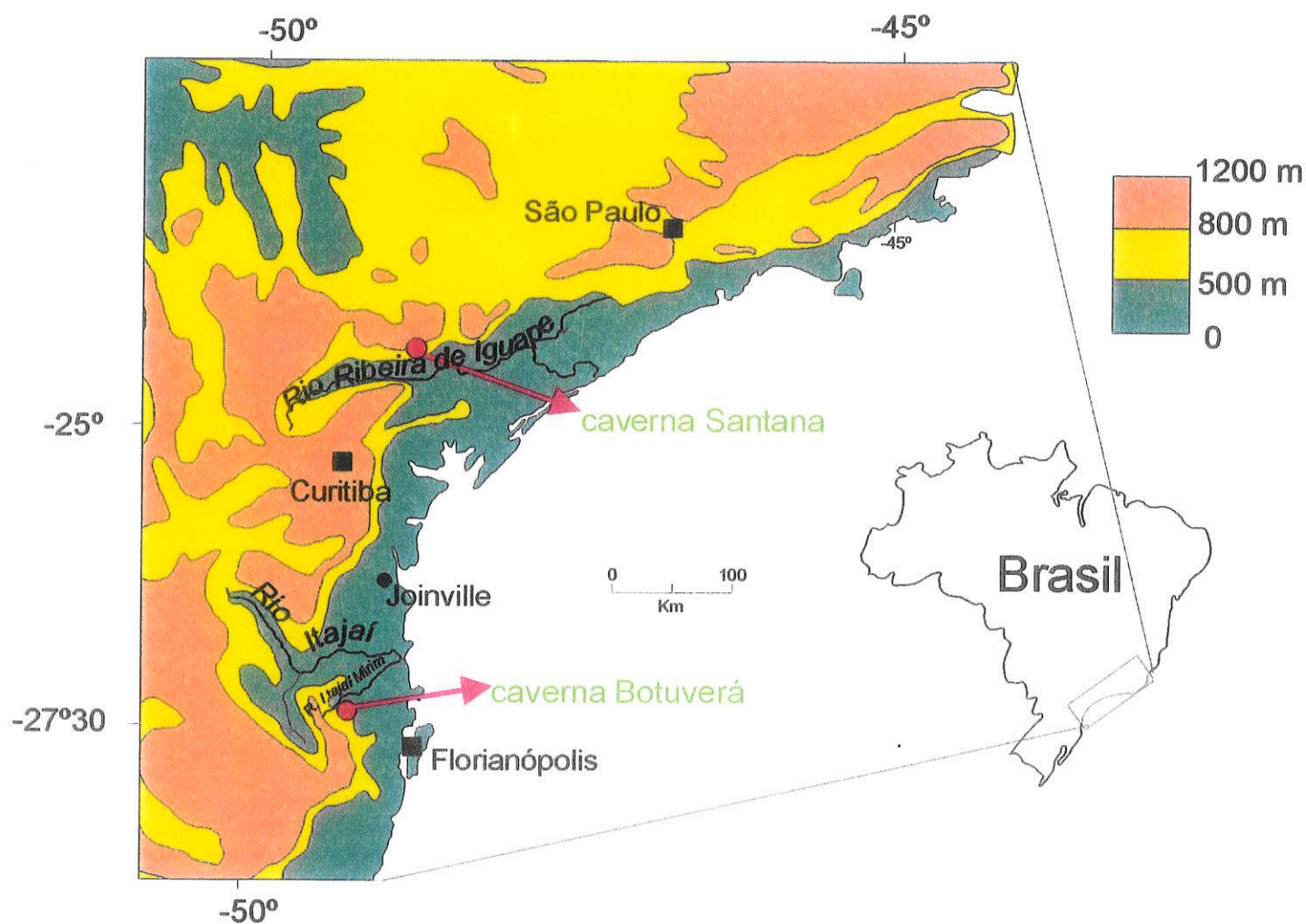


Fig. 1.2 - Localização das cavernas Santana e Botuverá no contexto geomorfológico

As cavernas na região do Alto Vale do Ribeira, foram originadas em rochas carbonáticas meso a neoproterozóicas do Grupo Açungui (Karmann, 1994). Tratam-se de ocorrências bastante promissoras para o estudo paleoclimático, pois, além da presença de ricos depósitos de espeleotemas, a umidade relativa do ar no seu interior é de aproximadamente 100% (Barbieri, 1993; Viana Jr, 2002), o que favorece a presença de depósitos de calcita em equilíbrio isotópico com a água de percolação.

A pluviosidade e umidade são bem distribuídas durante o ano, mantendo uma densa cobertura vegetal de Mata Atlântica, típica da Serrania do Ribeira e Baixada Litorânea. A região encontra-se no domínio de Florestas SubTropical úmida, caracterizada por maior domínio de Pinheiros do Paraná (*Araucaria angustifolia*) rumo ao planalto atlântico (Karmann, op. cit.).

### 1.2.2 - Região de Botuverá, Santa Catarina

A área de Botuverá, onde está situada a caverna Botuverá, dista 23 km da cidade de Botuverá, região do Vale do Itajaí, e a 100 km litoral norte-catarinense, sul do Brasil (Fig. 1.2). Trata-se da caverna carbonática mais meridional do país, precisamente nas coordenadas 27°13'24''S e 49°09'20'W e numa altitude de 200 m.

A caverna Botuverá foi formada em rochas carbonáticas proterozóicas pertencentes à Formação Botuverá do Grupo Brusque que se apresentam na forma de lentes descontínuas ou camadas com espessura de dezenas de metros e comprimento que alcança centenas de metros. São calcários de granulação fina, colorações cinza escura até preta e estratificados, constituídos essencialmente por calcita e dolomita e, acessoriamente, por quartzo, clorita, pirita e matéria orgânica (Vergara & Machado, 1976).

## 1.3 - OBJETIVOS DA PESQUISA

A pesquisa está inserida no contexto da geologia do Quaternário em terrenos cársticos, utilizando depósitos de rochas carbonáticas secundárias - espeleotemas. O objetivo geral do trabalho consiste na caracterização de registros geologicamente contínuos, que permitam fazer inferências seguras sobre as variações climáticas e mudanças paleoambientais, em longos intervalos de tempo desde o Pleistoceno aos dias atuais. Neste quadro, têm-se os seguintes objetivos específicos:

- Fundamentar interpretações paleoclimáticas feitas a partir de espeleotemas, tendo-se como base relações entre fatores climáticos, geológicos e hidrológicos da dinâmica atual do sistema cárstico e o modo de deposição dos espeleotemas recentes nas cavernas estudadas.

- Verificar potenciais cavernas e amostras de espeleotemas para o estudo isotópico de espeleotemas, a partir da investigação da presença de calcita depositada em equilíbrio isotópico com a água de percolação, comparando as assinaturas isotópicas do O e C, tanto em calcitas antigas quanto em calcitas recentes.

- Discutir a utilização de registros geológicos em espeleotemas como indicadores paleoclimáticos e paleoambientais, obtidos ao longo dos perfis longitudinais ao seu eixo de crescimento, precisamente datados pelo método  $^{230}\text{Th}/\text{U}$ , a partir dos seguintes dados: i) valores de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$ ; ii) Concentrações e razões entre elementos químicos como Ca, Mg, Ba e Sr; iii) Petrografia e microestratigrafia de espeleotemas; iv) Intensidade de Fluorescência dos espeleotemas; v) Razões de crescimento Th/U.

- Correlacionar os sinais paleoclimáticos obtidos com espeleotemas a outros tipos de registros, com o objetivo de contribuir para o refinamento dos conhecimentos a respeito de mudanças paleoclimáticas no Brasil e no continente sul-americano durante o Quaternário Tardio.

## 2 - DINÂMICA ATUAL DO SISTEMA CÁRSTICO

O principal objetivo do estudo dos processos geológicos e hidrológicos que ocorrem atualmente nos sistemas cársticos, é fundamentar interpretações paleoclimáticas feitas com a utilização de espeleotemas antigos. Isto porque, o significado de cada método de estudo paleoclimático, aplicado aos espeleotemas, pode mudar sob diferentes condições climáticas e tipos de cavernas. É importante ressaltar que a maior parte dos estudos de espeleotemas, existentes na literatura, foi realizada em regiões clima temperado no hemisfério norte.

Pretende-se assim identificar fatores ambientais envolvidos na precipitação de espeleotemas e, desta forma, entender melhor se certas características composicionais, texturais e da estrutura primária são reflexo de mudanças paleoambientais, usando o princípio do atualismo.

Outra questão importante é saber se, registros de diferentes espeleotemas coletados numa mesma caverna e formados ao mesmo tempo, são reproduzíveis? Primeiramente, é necessário saber se as variações químicas e sedimentológicas entre espeleotemas podem ser interpretadas da mesma forma, mesmo que o espeleotema tenha sido formado em diferentes condições de fluxo hidrológico e profundidade, em relação à superfície. Tendo-se essa idéia, pode-se melhor comparar registros de diferentes espeleotemas, pois alguns deles podem refletir oscilações rápidas de clima e outros representar a média das mudanças climáticas, mas no geral, eles traduzem as mesmas condições climáticas de quando se formaram.

### 2.1 - MONITORAMENTO CLIMÁTICO E HIDROLÓGICO

O levantamento dos parâmetros climáticos como: pluviosidade, temperatura e umidade relativa do ar, feito nas cavernas estudadas e na área externa são importante fonte de referência para os estudos de calibração pelos métodos: i) Isótopos estáveis em água e calcita recente; ii) Estudo de luminescência e concentração de carbono orgânico; iii) hidroquímica de água de percolação em caverna. Os dois primeiros itens serão abordados a diante, enquanto o terceiro foi estudado por Viana Jr. (2002).

#### 2.1.1 Pontos monitorados na caverna Santana

Foram selecionados oito pontos para coleta de água destinada ao estudo de isótopos estáveis de O e H, luminescência e concentração de carbono orgânico. Os pontos escolhidos foram os

mesmos utilizados nos estudos hidroquímicos e monitoramento da vazão de espeleotemas realizados por Viana Jr. (2002).

Quatro destes pontos estão distribuídos pelo salão das Flores, que é uma galeria situada aproximadamente a 100 m abaixo da superfície, 35 m acima do nível do rio da caverna e 150 m distante, em linha reta, de sua entrada. Neste local foram escolhidos quatro pontos de monitoramento: ESF, EIF, TSF, TIF (Fig. 2.1). Os outros quatro pontos monitorados: EE1, EE2, TSE, FR, estão localizados no salão Ester que, por sua vez, dista cerca de 1.500 m da entrada da caverna e esta 300 m abaixo da superfície.

Em ambos locais de coleta, foram escolhidos gotejamentos e perenes ao longo do ano, com exceção do ponto EIF, que representa diferente fluxo hidrológico. Os pontos ESF, EE1 e EE2 são água de gotejamento de estalactites, de fluxo mais lento, caracterizado por vazões menores. Já os pontos EIF e FR são gotejamentos de fluxos mais rápidos, devido a vazões maiores. Os pontos TSF, TIF e TSE representam a água acumulada em pequenas represas de travertino no piso das galerias, que são alimentadas respectivamente pelos gotejamentos provenientes das estalactites nos pontos ESF, EIF e EE2.

#### 2.1.2 - Pontos monitorados na caverna Botuverá

Os pontos onde foram feitas a maior parte das coletas de água e espeleotemas na caverna Botuverá estão situados na mesma profundidade em relação à superfície, aproximadamente 110 m, e a 260 m da entrada da caverna, no Salão do Fundo (Fig. 2.2). O outro ponto de coleta é o salão da Espada, distante a cerca de 50 m do Fundo. Neles, foram coletadas águas de estalactites apresentando diferentes tipos de fluxo.

#### 2.1.3 - Métodos e técnicas

As medições dos índices pluviométricos e de vazão de gotejamento (interior da caverna) foram feitas automaticamente, com a utilização de um pluviômetro Davis acoplado ao registrador modelo Hobo Event, com capacidade para registrar 8000 eventos. Os dados registrados em forma de pulsos são convertidos para mm de chuva ou vazão em ml/hora. Cada medida diária de vazão corresponde a um valor médio de 200 a 500 medições feitas em um dia.

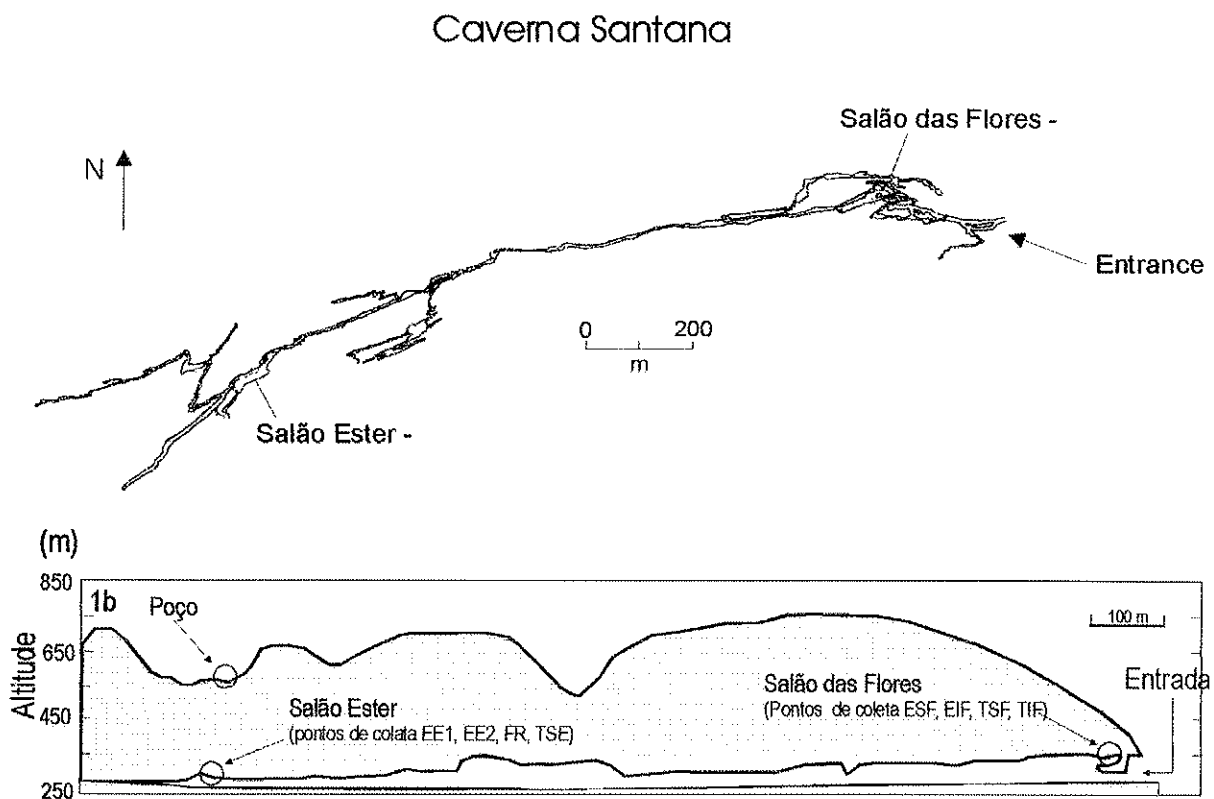


Fig. 2.1 - Planta e perfil longitudinal (abaixo) da caverna Santana, com destaque para os pontos de coleta de água e espeleotemas recentes. Modificado de Viana Jr. (2002)

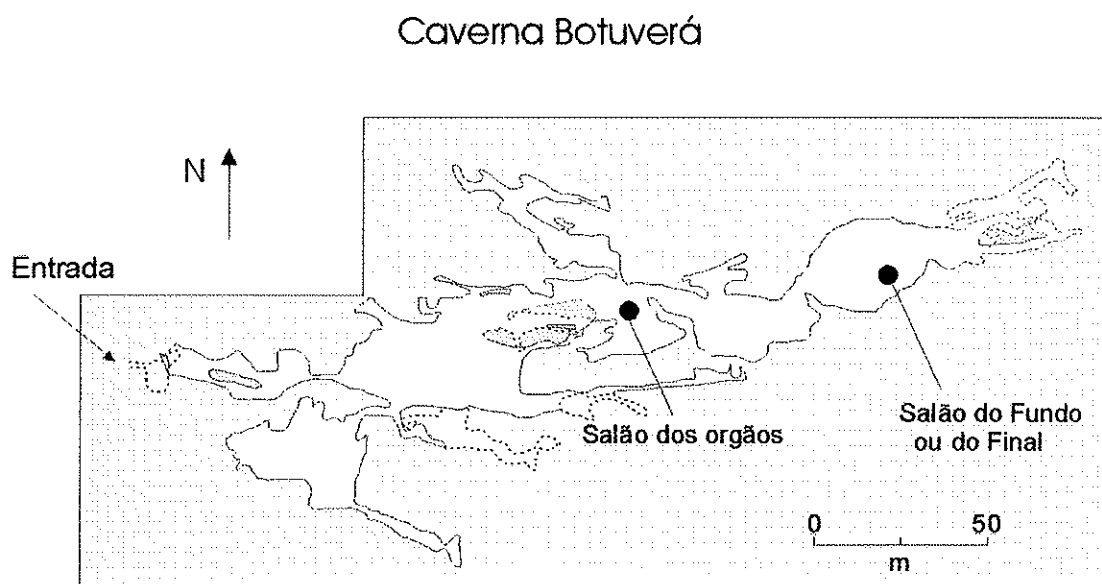


Fig. 2.2 - Planta da caverna Botuverá, modificado de Zilli & Rabelo (2001).



Os pluviômetros foram instalados nas proximidades de cada caverna estudada e os registros foram contínuos ao longo de todo o levantamento. As medidas de vazão automática foram realizadas em três gotejamentos com fluxo lento, sendo dois deles na caverna Santana (Fig. 2.1) e outro na caverna Botuverá (Fig. 2.2). A continuidade das medições depende da vazão de cada gotejamento, podendo durar entre 17-21 dias para o ponto de monitoramento EE2 e 8-12 dias para o ponto ESF, ambos situados na caverna Santana (Fig. 2.1). A medição no ponto monitorado na caverna Botuverá é contínua ao longo de um ano de monitoramento. Nos demais gotejamentos monitorados, a vazão corresponde ao tempo necessário para o preenchimento de um recipiente de volume conhecido.

A temperatura e umidade relativa do ar foram medidas automaticamente, a cada 30 minutos, utilizando um registrador da Onset modelo Hobo RH-temp série H8, precisão de 0,2°C. Os registradores foram instalados externamente às cavernas e em cada ponto de coleta de água e/ou espeleotemas nas cavernas. As leituras foram programadas para cada 30 minutos.

Os dados de vazão e climáticos da caverna de Botuverá, foram obtidos através de cooperação com o Grupo GEEP-Açungui, sediado em Curitiba-PR. Esta entidade disponibilizou dados do monitoramento climático do ambiente cavernícola para determinação da capacidade de visitação turística caverna Botuverá, o qual foi patrocinado pela fundação O Boticário de Proteção a Natureza- MacArthur Foundation.

#### 2.1.4 - Observações climáticas nas áreas das cavernas Santana e Botuverá

##### Clima na área da caverna Santana

O clima da região é subtropical úmido, com precipitação e umidade relativa uniformemente distribuída ao longo do ano. A precipitação média anual entre os anos de 1973 e 2000, medida na estação pluviométrica do Bairro da Serra, a 7 km da entrada da caverna, foi de 1631 mm (Fonte: DAEE, [www.daee.sp.gov.br](http://www.daee.sp.gov.br)). Neste período o índice anual máximo observado foi de 1860 mm e o mínimo de 1069 mm. De modo geral, a região é historicamente mais seca nos meses de inverno (junho, julho e agosto) e mais úmida nos meses de verão (janeiro, fevereiro e março).

Os valores médios mensais dos parâmetros climáticos precipitação, temperatura e umidade relativa do ar, monitorados entre agosto de 2000 e junho de 2002, encontram-se na Figura 2.3. Observaram-se neste período importantes variações de temperatura e pluviosidade entre o inverno e verão.

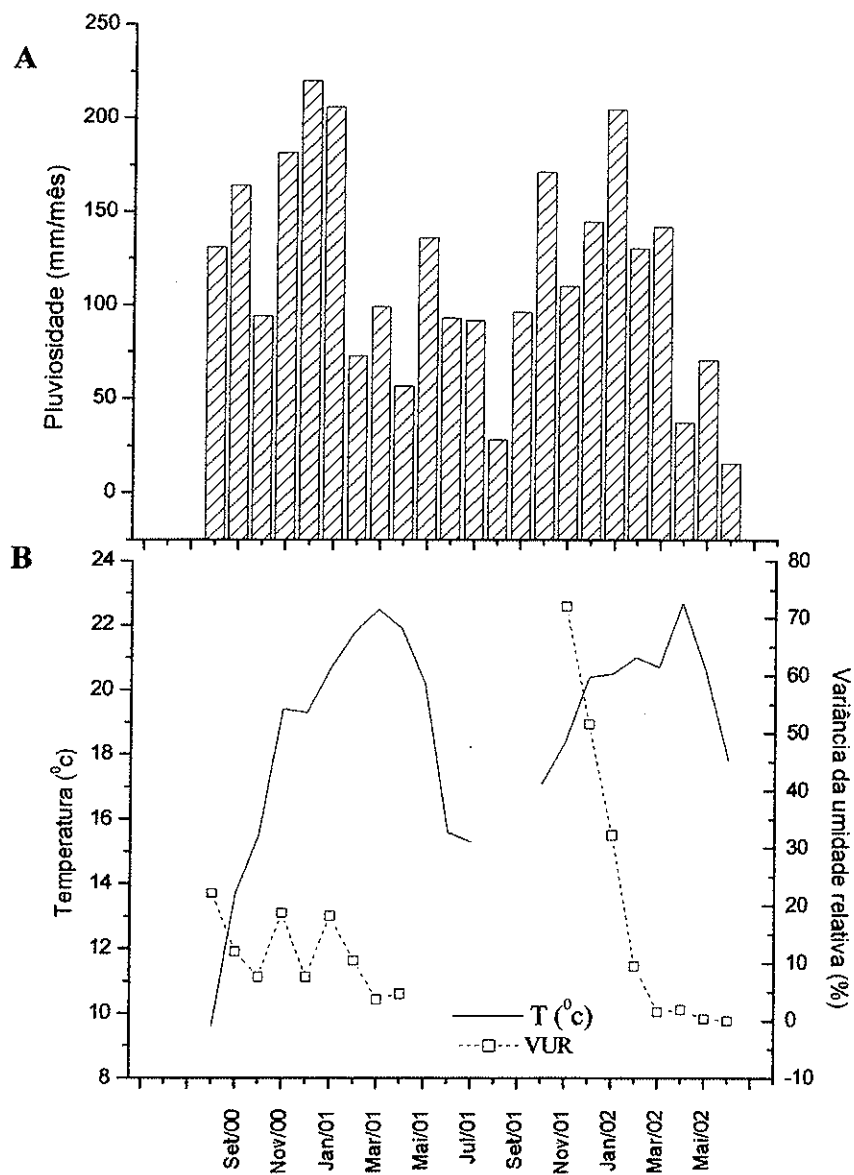


Figura 2.3 - Parâmetros climáticos monitorados externamente à caverna Santana entre agosto de 2000 e junho de 2002. A) Pluviosidade média mensal; B) Temperatura média mensal e variância da umidade relativa do ar.

As chuvas precipitadas nos anos de 2000 e 2001 foram 1333 e 1303 mm respectivamente, o que corresponde a 19% e 20%, abaixo da média histórica da área para os últimos 30 anos de 1631 mm. Os meses mais chuvosos foram setembro 2000, novembro e dezembro de 2000, Janeiro de 2001, outubro de 2001 e janeiro de 2002, todos com valores acima de 150 mm/mês (Fig. 2.3a).

A temperatura média, obtida para o período de julho de 2000 a junho de 2002, foi de 18,6°C, variando entre -0,2°C e 28,3°C (amplitude de 28,5 °C e coeficiente de variação de 101%). Similarmente aos valores de precipitação, a média mensal de temperatura variou significativamente durante o período estudado (Fig. 2.3b). Tais variações estão bem representadas pelas diferenças entre as temperaturas mínimas, registradas em junho/julho (inverno), e as máximas, em fevereiro/março (verão). A amplitude de temperatura, entre o inverno-verão em 2000-2001 e 2001-2002, variou de 12,9°C para 7,4°C, respectivamente, em consequência do aumento médio da temperatura de 5,5°C, constatado no inverno de 2001. Maiores detalhes foram descritos por Viana Jr. (2002).

Embora a umidade relativa média (UR) seja quase sempre mantida próxima a 100%, na atmosfera sob a influência de floresta fechada, existem flutuações diurnas de UR, relacionadas diretamente aos processos de insolação e de precipitação. Algumas vezes, a UR pode chegar a 60% durante o dia e voltar rapidamente a 100%, com o cessar da luz do sol, no início da noite. Para melhor representar a variação de UR, foi feito o cálculo da variância mensal, utilizando os valores diários, com base na seguinte equação:

$$\text{Var} = n\sum x^2 - (\sum x)^2 / n^2 ,$$

Onde n é o número de observações e, x, é o valor médio diário.

Os valores de variância indicam amplitudes diurnas maiores (alto valor de variância) entre outubro e dezembro de 2001 (Fig. 2.3b). Em outros meses, a variância mudou muito pouco, sendo os valores mínimos, em ambos os anos monitorados, observados nos meses de fevereiro e março, nos final do verão e estação chuvosa.

#### Temperatura e umidade relativa na caverna Santana

Na caverna Santana, a temperatura e umidade relativa do ar (UR) mantiveram-se constantes ao longo de mais de um ano de monitoramento (Junho de 2000 a agosto de 2001), sendo a UR igual a 100% e a temperatura 19,4 °C e 18,7 °C, respectivamente nos salões Flores e Ester.

A manutenção da umidade relativa sempre em 100%, reflete atmosfera constantemente saturada em vapor de água, como pode ser exemplificado a partir da observação de gotículas de água condensadas sobre as paredes da caverna e espeleotemas.

As temperaturas dos salões são atribuídas por Viana Jr. (2002), à somatória do calor geotérmico e radiação solar sobre o maciço cárstico e conseqüentemente sobre a temperatura média das águas de percolação e do rio. Nesse contexto, acredita-se que a temperatura 0,7 °C mais quente no salão das Flores em relação ao salão Ester, resulta da menor distância da superfície, no caso do salão das Flores.

O clima da caverna Santana segue os modelos clássicos descritos por Wigley & Brown (1976) e Ford & Williams (1989), em que a temperatura da caverna corresponderia a média da temperatura externa. De fato, a temperatura média externa de 18,6 °C é muito semelhante à temperatura medida nos salões Flores e Ester 19,4 °C e 18,7 °C, respectivamente.

#### Clima na área da caverna Botuverá

Os dados climáticos, referentes ao clima externo da caverna Botuverá, foram extraídos de Zilli & Rabelo (2001), que realizaram monitoramento climático no entorno da caverna, com o uso de equipamentos e métodos semelhantes aos utilizados no monitoramento na área da caverna Santana.

O clima na região de Botuverá é mesotérmico, úmido, sem estações secas bem definidas, verões quentes e invernos frios, temperatura média de 20 °C e umidade relativa do ar de 80% (Zilli & Rabelo, 2001). De acordo com a média histórica de 30 anos (1936 a 1966, Fonte: CLIMERH-Centro Integrado de Meteorologia e Recursos Hídricos de Santa Catarina), obtida na estação climática de Brusque, a 40 km da caverna, situada em altitude semelhante, ~200 m, os meses mais quentes são janeiro e fevereiro e os mais frios, junho e julho. A temperatura mínima é de 0,1° C e a máxima de 40 °C, sendo a média anual de 22 °C, com registros de geada somente nas áreas de maior altitude. A média das precipitações anuais fica entre 1.400 e 1.600 mm.

Em 373 dias de levantamento, 198 apresentaram precipitações, que variaram de 0,2 mm até 44,4 mm. A precipitação total no período (12/1999 a 12/2000) foi de 1282 mm, sendo janeiro com 258 mm o mês mais chuvoso e maio com 30 mm, o mais seco (Fig. 2.4).

Durante o período de levantamento a temperatura no exterior variou de um máximo de 34,87 °C em dezembro a um mínimo de -1,17 °C em julho, numa amplitude de 35,04 °C (Tabela 2.1). A umidade relativa externa variou de 29,6 a 100%, sendo a mínima registrada no final da primavera (dezembro de 1999). As médias mensais sempre estiveram acima de 89%, indicando um clima bastante úmido.

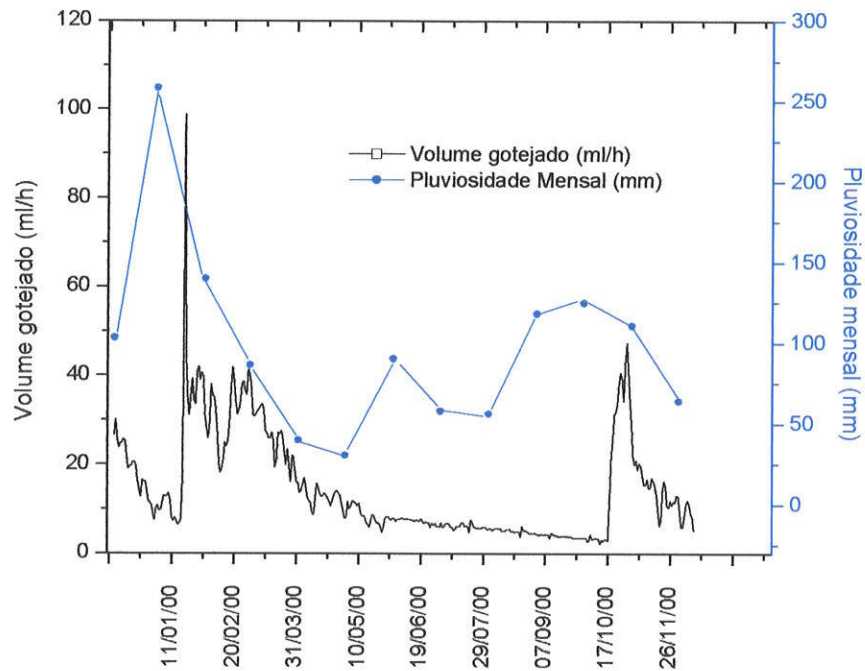


Figura 2.4 - Variação de vazão do gotejamento monitorado no Salão do Fundo, caverna Botuverá, comparada a precipitação pluviométrica mensal.

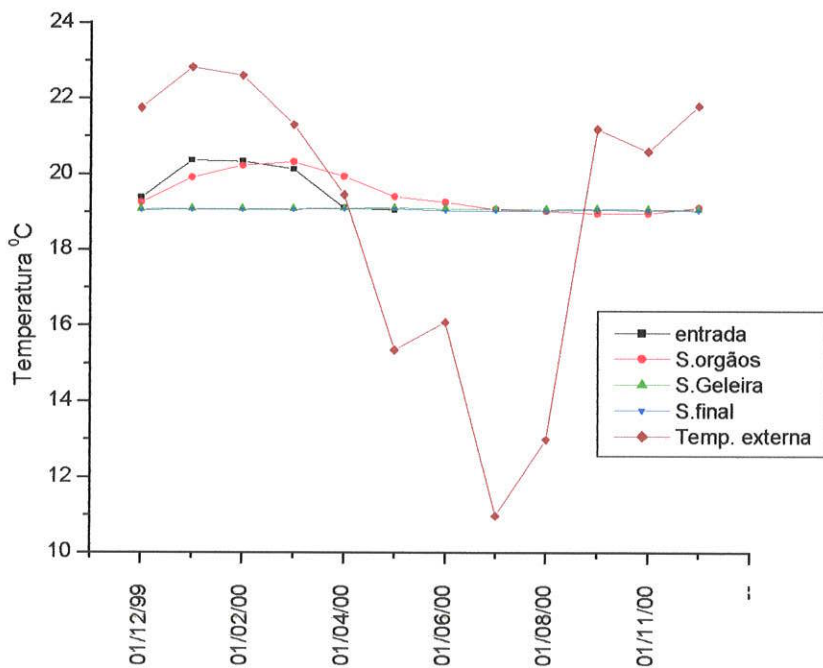


Figura 2.5 - Temperatura média mensal em diferentes locais da galeria principal da caverna Botuverá comparada à temperatura média externa.

### Clima na caverna Botuverá

Os sensores de umidade relativa do ar (UR) e temperatura, dispostos em quatro locais diferentes da caverna indicam que a atmosfera da caverna é sempre saturada, visto que os valores de UR foram sempre iguais a 100%.

As médias de temperatura foram semelhantes entre os pontos monitorados, aproximadamente 19 °C, no entanto os pontos mais próximos à entrada da caverna ou situados em galerias mais amplas, como no “Salão dos Órgãos”, mostraram-se sensíveis às variações de temperatura externa (Tabela 2.1). Os aumentos de temperatura da caverna nestes pontos, tiveram um acréscimo de 1,35 °C, que coincidiu com as altas médias externas, típica dos meses de verão (Fig. 2.5). Já a temperatura no fundo da caverna manteve-se invariável, com a amplitude quase nula e abaixo da precisão do equipamento, que é de 0,2 °C (Fig. 2.5).

É importante ressaltar que a temperatura da caverna, no local de coleta das amostras de espeleotemas, “Salão do Fundo”, é praticamente igual à temperatura média externa (Tabela 2.1), concordando também com o modelo de Wigley & Brown (1976), assim como referido na caverna Santana.

Parâmetro	Externa	entrada*	salão dos órgãos	salão da geleira	salão do final
Média	18,84	19,86	19,49	19,08	19,06
Amplitude	35,04	4,05	1,71	0,1	0,09
mínimo	-1,17	17,14	18,95	19,04	19,02
máximo	33,87	21,19	20,66	19,14	19,11

Tabela 2.1 - Variações das temperaturas no interior e na parte externa da caverna Botuverá, em graus °C, de 06/12/99 a 09/05/00

#### 2.1.3 - Variações de vazão de gotejamentos nas cavernas Santana e Botuverá

A Figura 2.6b mostra as medidas de vazão diárias monitoradas automaticamente na estalactite ESF, Salão das Flores. Comparando com o gráfico de pluviosidade (Fig. 2.6a), observa-se que o aumento da vazão no gotejamento está diretamente relacionado aos períodos mais chuvosos. No entanto, existe um atraso estimado algumas semanas a 2 meses na resposta da vazão em decorrência da variação de pluviosidade. O atraso, observado principalmente quando se relaciona a diminuição de vazão a períodos com menor incidência de chuvas, é devido ao efeito do reservatório de água formado em meio fraturado, que impede a diminuição imediata do fluxo de gotejamento.

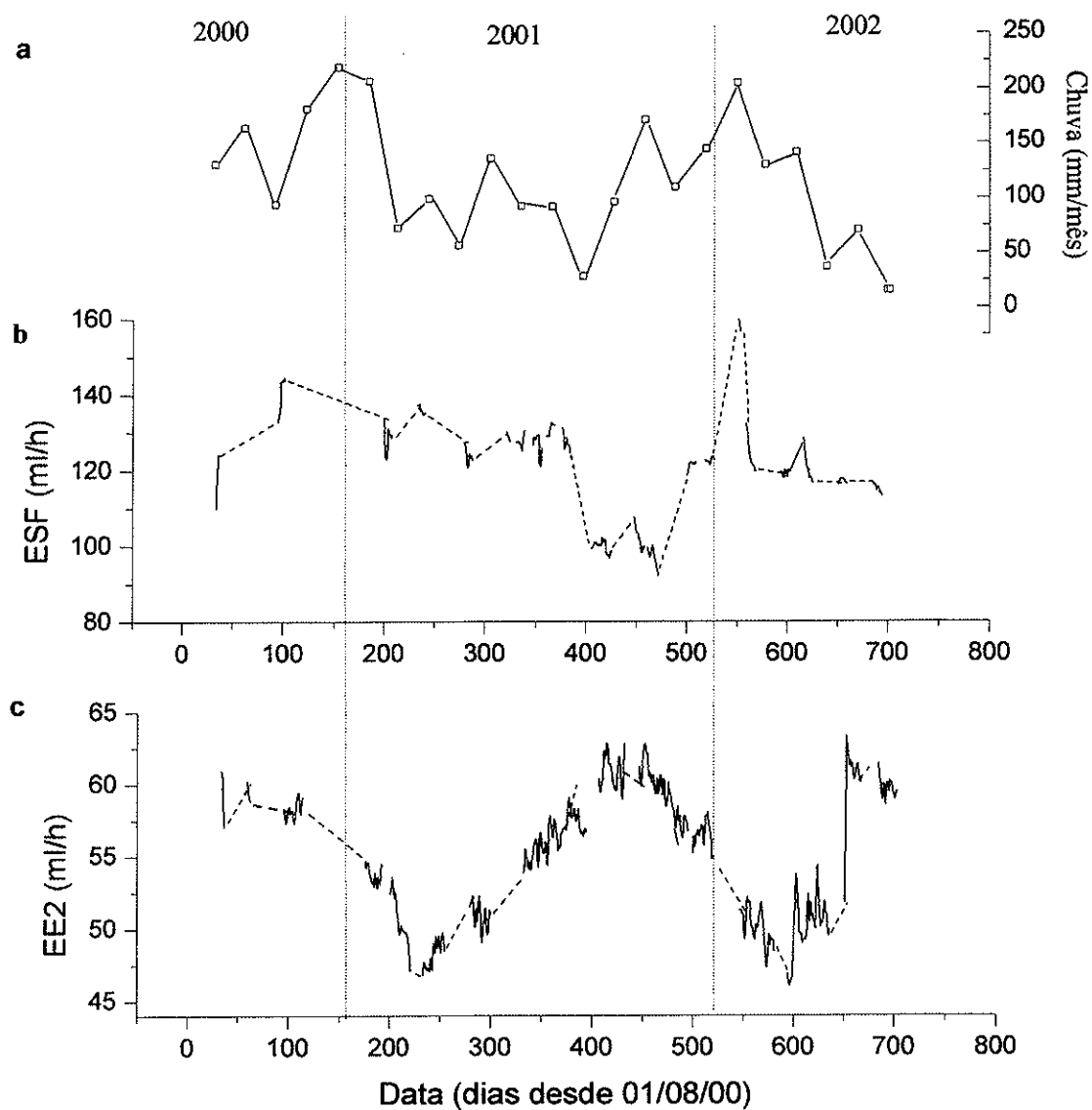


Fig. 2.6 - Chuva mensal e vazão de gotejamento na caverna Santana. a - Chuva mensal; b - Vazão no gotejamento ESF; c - Vazão no gotejamento EE2.

As medidas automáticas de vazões na estalactite EE2 (fig. 2.6c), Salão Ester indicam mudanças de fluxo são mais gradativas ao longo do ano, pois nesse caso a maior espessura de rocha promove maior acumulação de água no meio fraturado.

A figura 2.6b apresenta simetria bem definida entre as cristas e flancos da curva de vazão de EE2, caracterizada por tempo de subida gradativa e descida gradativa das vazões de 7 e 5 meses,

respectivamente. Durante dois anos de monitoramento os valores máximos e mínimos da vazão de gotejamento, ocorreram respectivamente em outubro (entre dias 80-90 e 430-435) e março (entre dias 220-230 e 590-600), mesmo havendo diferenças marcantes no regime pluviométrico (Fig. 2.6a). O aumento da vazão em EE2 somente se observa três meses após o início do período chuvoso, no verão, geralmente em novembro, sendo que a vazão máxima ocorre aproximadamente 7 meses após início das chuvas.

Presume-se que a água da chuva seja gradualmente armazenada em fissuras e a vazão aumenta com o início da estação chuvosa, como resultado do aumento da pressão hidrostática, assim como foi descrito por Genty & Deflandre (1998), para cavernas na Bélgica. No entanto, no presente caso, existe intervalo de 10 a 12 meses, desde o início da estação chuvosa (setembro a novembro) até a estalactite atingir vazão máxima.

Comparando-se os dois gotejamentos acima, é constatado que quanto maior for a vazão do espeleotema e menor a distância entre o teto da caverna e a superfície (igual a espessura do pacote rochoso) mais rápida será a resposta da vazão às chuvas e vice-versa. Esse dado é muito importante para o estudo em questão, porque aspectos da hidrologia dos gotejamentos podem influenciar diretamente a taxa de precipitação ou taxa de crescimento do espeleotema. A vazão e o tempo de residência dos gotejamentos são parâmetros diretamente relacionados ao crescimento do espeleotema, pois esses são importantes fatores controladores das reações de dissolução da rocha calcária e por conseguinte da concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  e do íon bicarbonato na solução que forma os espeleotemas (Dreybrodt, 1980; Baker et al., 1998). A importância dos parâmetros hidrológicos para a composição química dos gotejamentos e conseqüentemente dos espeleotemas será investigada nos itens adiante.

A maior parte das estalactites e escorrimentos na caverna Botuverá possui vazão intermitente ao longo do ano, principalmente nos pontos onde se observam vazões maiores, que são completamente interrompidas época seca do ano. Isso porque o fluxo das águas de percolação nesta caverna varia diretamente com o volume de água de chuva precipitada.

O gotejamento amostrado apresentou vazão que variou de 98,9 ml/h a 2,17 ml/h (coeficiente de variação de 82%). Nota-se, comparando-se as curvas de volume gotejado com o valor acumulado mensal de chuvas, nítida relação normal, ou seja, quanto maior o volume de chuva precipitado, maior é o volume gotejado (fig. 2.5). Na ausência de chuvas o gotejamento fica praticamente constante, próximo ao valor mínimo. No entanto, comparando os picos de chuva e gotejamento, parece existir atraso de 30 a 45 dias para o aumento do volume gotejado em função da intensificação das chuvas.



Inseridos na curva geral dos gotejamentos EE2 e ESF, existem picos secundários de vazão, cujas intensidades variam consideravelmente dentro dos subintervalos monitorados, como indicam os valores de amplitude entre 1,66 a 26,18 ml/h em ESF e 1,9 a 11,5 ml/h em EE2 (Tabela 2.2). No entanto, essas variações em curto prazo são independentes das suas respectivas médias de vazão e provavelmente podem ser relacionadas às chuvas no período de monitoramento.

Com o objetivo de discutir a natureza das variações internas das curvas, foram feitas comparações entre as vazões em cada intervalo com os valores de chuva acumulada no período monitorado, somados aos dez dias que os antecedeu. Percebe-se claramente que não existe relação entre a vazão média e chuvas acumuladas nos intervalos monitorados (Tabela 2.2). A falta de relação entre estes parâmetros é atribuída ao efeito atenuante do reservatório, ao qual cada gotejamento encontra-se conectado, o que pode causar respostas não lineares entre suas vazões e as chuvas acumuladas.

O efeito reservatório é também evidente na comparação entre eventos individuais de chuva e vazões para o gotejamento EE2, cuja espessura de pacote rochoso é aproximadamente 300 m, pois não foi obtida relação gráfica e estatística relevante. Já o gotejamento ESF, situado a 100 m de profundidade, demonstra, em geral, boa correlação visual com eventos de chuva (fig. 2.7). A curva de vazão sofre mudanças significativas alguns dias após chuvas de maior intensidade (fig. 2.7 a, c, d), ou permanece constantemente decrescente durante chuvas fracas (fig. 2.7b). Entretanto, a mesma relação não foi confirmada estatisticamente, a partir de testes de correlação cruzada, provavelmente devido à pequena população de dados sincrônicos entre chuva e vazões no ponto ESF.

Apesar das diferenças de espessura de aquífero nos pontos monitorados, entre 100 e 300 m, e deles estarem distantes na caverna por aproximadamente 1500 m, existe clara relação entre as variações de vazão entre eles (fig. 2.7e-f). Tal relação pode ser visualizada graficamente e também comprovada estatisticamente, em 11 períodos dentre 18 analisados, através de testes de correlações cruzadas, dentro de limites de confiança de 95% (fig. 2.8a-d). A maior parte dos períodos em que se obteve boa correlação estatística são aqueles em que ocorreram importantes eventos de chuva. No entanto, as relações entre chuvas e vazões, podem ser mais aprofundadas, com levantamentos contínuos ou mesmo mais longos. Portanto, é evidente que alterações quase sincrônicas das vazões de gotejamentos são desencadeadas por eventos de chuvas, independentemente da tendência geral da curva de vazão. Isso mostra que existe conexão hidráulica entre gotejamentos, devido chuvas mais intensas, como o comportamento não-linear dos gotejamentos em relação ao sistema descrito por Baker & Brunsdon (2003) para uma caverna inglesa, o que pode ser facilmente visualizado no nosso caso, pois devido a diferenças em torno de 200 m na espessura do aquífero entre os pontos EE2 e ESF, seriam esperadas respostas em tempo muito diferentes, na escala de meses.

Tabela 2.2 - Dados de vazão dos gotejamentos EE2 e ESF

	<sup>a</sup> período	média (ml/h)	SD	amplitude	<sup>b</sup> n	<sup>c</sup> Σchuvas (mm)
S. Flores (Gotejamento ESF)						
1	95 a 102	140,25854	4,94536	11,5125	8	66
2	200 a 208	128,22092	3,53673	10,83637	9	49,2
3	233 a 241	136,0104	1,12036	2,81417	9	54,2
4	280 a 288	123,87625	2,28182	6,89766	9	80,8
5	331 a 339	127,78469	1,63371	5,59179	9	85,6
6	347 a 356	126,88054	3,1722	8,4425	10	24,6
7	361 a 369	130,97245	1,53293	3,70958	9	87,6
8	377 a 385	127,405	2,1661	6,77958	9	0,2
9	406 a 426	99,78275	1,55371	5,50041	21	80,4
10	450 a 460	101,96792	2,97919	9,40188	11	29,2
11	474 a 485	96,91464	2,56488	7,93083	12	59,8
12	502 a 511	121,22918	1,22919	3,47933	10	116,6
13	520 a 528	122,58254	0,6383	2,17458	10	68,1
14	549 a 555	168,36907	9,90251	26,18221	7	76
15	561 a 570	124,61642	4,40598	12,53583	10	97
16	596 a 605	119,31834	0,85405	2,3025	10	30,6
17	618 a 627	121,22197	3,97327	11,72182	10	119
18	652 a 661	117,1683	0,63343	1,66292	10	64
19	687 a 696	115,22222	1,14855	3,377	10	73,2
S. Ester (Gotejamento EE2)						
1	96 a 114	58,25594	0,63433	2,17458	19	183,1
2	176 a 193	53,73921	0,62031	1,91875	18	165,8
3	201 a 221	50,5819	1,69149	6,52375	21	77,8
4	233 a 255	48,24794	0,90864	2,94208	23	72,8
5	280 a 300	50,9486	0,89368	3,19792	21	122
6	332 a 395	56,36023	1,26056	5,23295	64	135,2
7	407 a 432	60,82604	1,1289	3,89232	26	96
8	449 a 496	59,36388	1,6973	6,52375	48	153,8
9	502 a 520	56,60038	0,82626	3,25274	20	143,8
10	549 a 583	50,12819	1,23267	4,86083	35	217,6
11	596 a 638	50,20913	1,9498	8,31458	43	161,6
12	653 a 670	60,43259	2,5273	11,52918	18	70,2
13	687 a 705	59,70073	0,65809	2,81417	19	92
14	Todos (0 a 705)	55,09134	4,46663	17,26875	385	

<sup>a</sup> o período equivale a dias após início do monitoramento de vazão, 01/08/2000.

<sup>b</sup> n corresponde ao número de dias em que foi monitorada as vazões

<sup>c</sup> Chuvas acumuladas no período monitorado somadas aos 10 dias que os antecederam

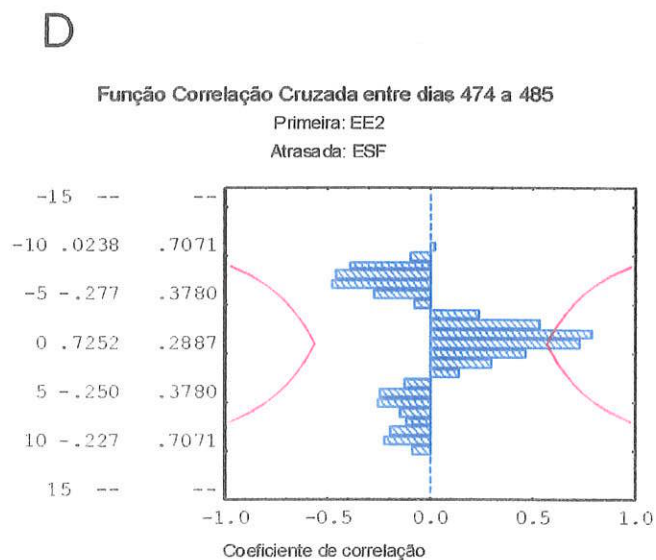
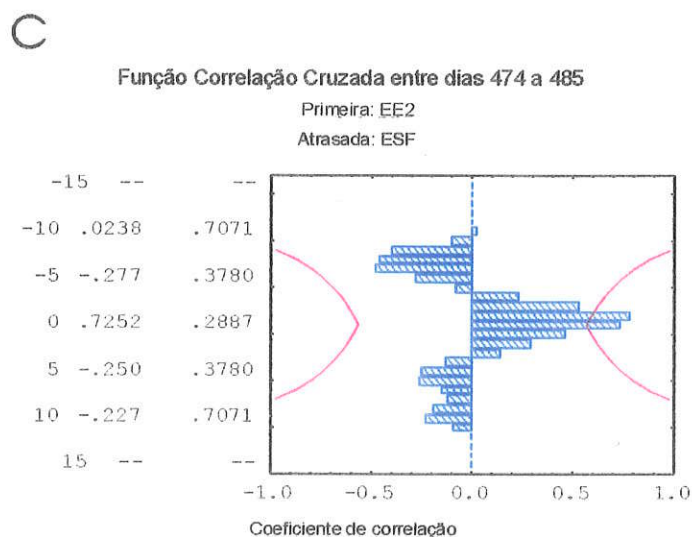
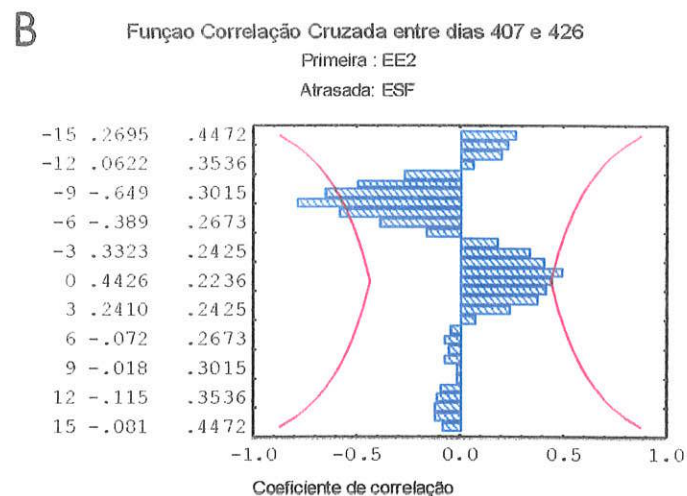
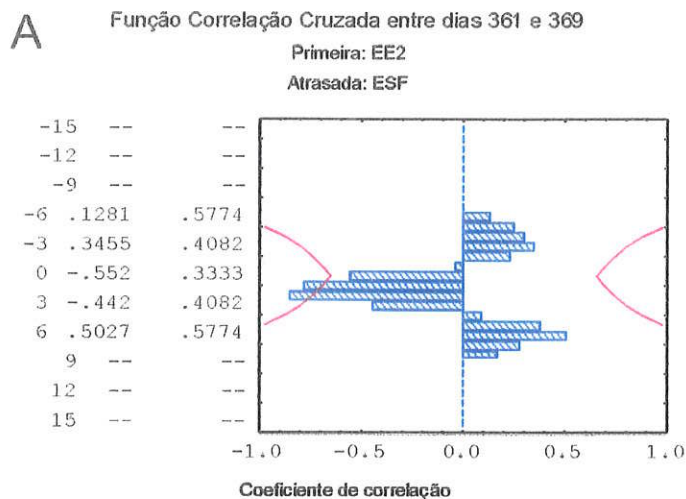


Fig 2.8 - Correlação cruzada entre vazões dos gotejamentos EE2 e ESF  
A linha pontilhada vermelha representa um nível de confiança de 95%.  
Notar que existe diferença entre 2 e 6 dias entre os *trends* de vazão, mas as variações podem ser desencadeadas tanto em EE2 (Figs. A e D) quanto em ESF (Figs. B e C). Os números não inteiros no eixo y, representam a correção do valor do atraso e seu desvio-padrão, respectivamente da esquerda para direita.

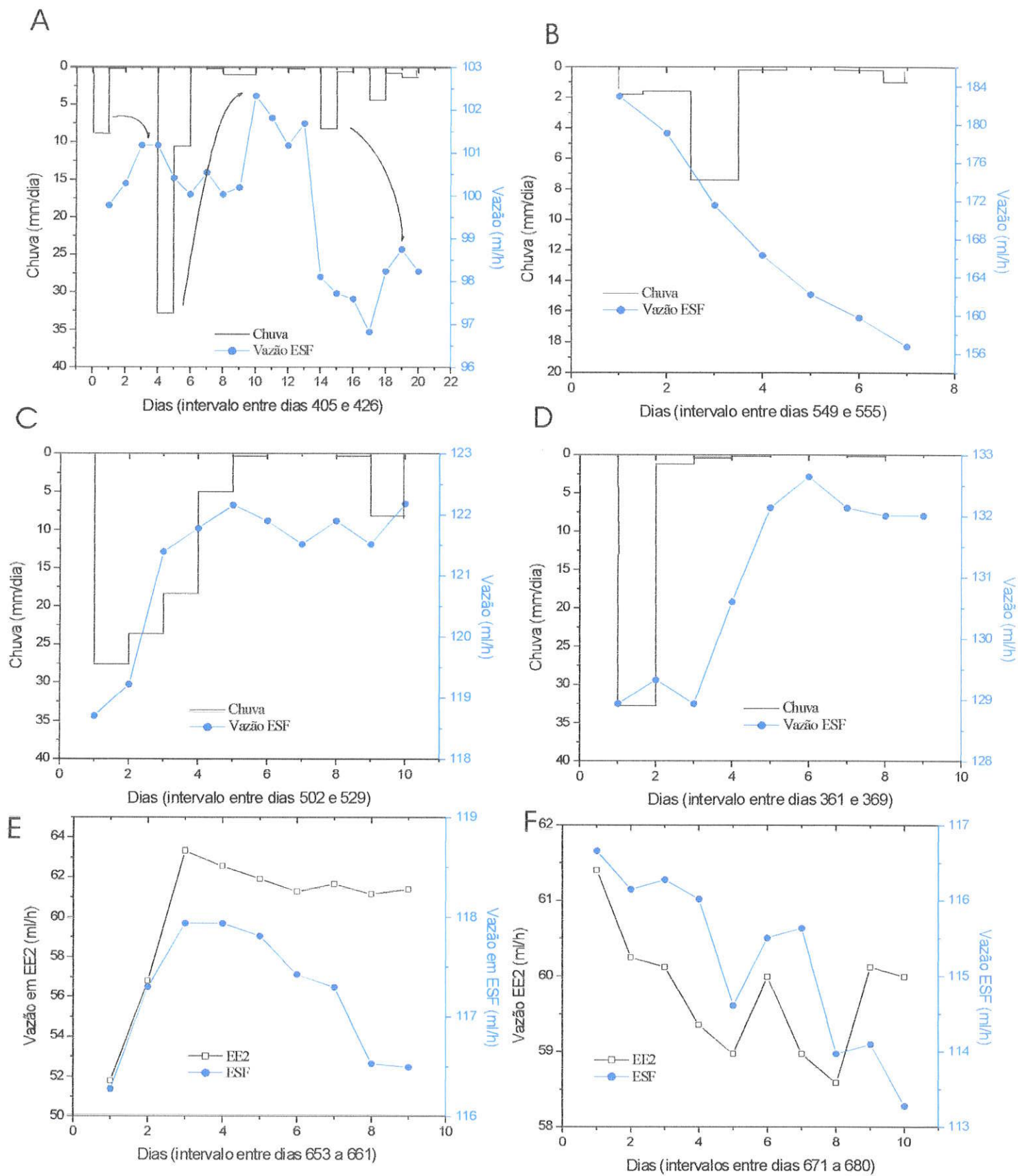


Fig. 2.7 -A-D: Gráficos vazão versus chuva para o gotejamento ESF, Salão das Flores. E-F: comparação entre vazões dos gotejamentos ESF e EE2.

## 2.2 - GEOQUÍMICA DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE O E H NAS ÁGUAS DE CHUVA, DE SOLO, DE GOTEJAMENTOS E ESPELEOTEMAS RECENTES NA ÁREA DA CAVERNA SANTANA.

O monitoramento da composição dos isótopos de O e H nas águas de chuva, de solo e de gotejamentos na área da caverna Santana, foi realizado por Viana Jr. (2002), no período entre março de 2000 a março de 2001. No presente trabalho, são discutidas as variações da composição isotópica das águas de percolação em cavernas em dois anos de monitoramento (março de 2000 a março de 2002), incluindo o ano de monitoramento realizado por Viana Jr. (op. cit.), nos mesmos pontos de coleta de água e segundo objetivos semelhantes, como:

- i) Caracterizar, sistematicamente, a variação do  $\delta^{18}\text{O}$  das águas meteóricas ao longo do seu trajeto através do solo e rocha carbonática encaixante da caverna, partindo da chuva precipitada;
- ii) Verificar possíveis influências das flutuações dos volumes gotejados e/ou do regime pluviométrico sobre o  $\delta^{18}\text{O}$  das águas de gotejamento no interior da caverna Santana;
- iii) Estabelecer relação entre a composição isotópica da água e os parâmetros climáticos (temperatura, umidade relativa do ar e pluviosidade) medidos dentro e fora da caverna;
- iv) Verificar a existência de fracionamento cinético nas águas de cavernas, causado por processos de evaporação. Para isso, foi medida a composição de águas represadas em formações tipo represas de travertino e comparada à sua água parental, proveniente de estalactites. As águas represadas nos travertinos ficam expostas à atmosfera da caverna por longo tempo e, por isso, são muito sensíveis à evaporação.
- v) Verificar se espeleotemas recentes foram depositados em equilíbrio isotópico com a água que o formou, de acordo com a equação de Craig (1965). O teste consiste na comparação entre a temperatura teórica com a temperatura ambiente, medida no local de coleta das amostras. A temperatura teórica é obtida a partir da relação entre o  $\delta^{18}\text{O}$  da calcita recentemente depositada e o  $\delta^{18}\text{O}$  da água parental, através da expressão de Craig.

### 2.2.1 - Métodos e técnicas

As amostras para medidas de isótopos de água foram coletadas em frascos de vidro, 15 ml, previamente descontaminados e cuidadosamente vedados com batoques de plástico, logo após cada coleta. As amostras de água do solo foram bombeadas de poço, com profundidade de 5 m, utilizando-se amostrador Low Flow Waterra Inertial Pump, também previamente descontaminado.

A análise das amostras foi realizada na maior parte no CENA-USP (Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo), e também no EIL (Environmental Isotope Laboratory) na Universidade de Waterloo, Canadá. A precisão analítica foi de 0,3‰ para as análises de oxigênio e 3‰ para deutério.

As variações da abundância natural dos isótopos de oxigênio e hidrogênio em amostras de água foram obtidas a partir da comparação com o padrão internacional VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water). Os resultados são apresentados em  $\delta$  unidade per mil, definida como:

$$\delta^{18}\text{O} \text{ ou } \delta\text{D} (\text{‰}) = \frac{{}^{18}R_{\text{amostra}} - {}^{18}R_{\text{PDB}}}{{}^{18}R_{\text{PDB}}} \times 1000$$

onde R é a razão  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ou D/H, e os valores são representados por  $\delta^{18}\text{O}$  (‰) e  $\delta\text{D}$  (‰), respectivamente.

As análises de carbono e oxigênio de carbonatos foram efetuadas no laboratório de isótopos estáveis (LABISE) da Universidade Federal de Pernambuco e pequena parte no laboratório de isótopos estáveis do CPGEO-IGC da Universidade de São Paulo.

O  $\text{CO}_2$  foi extraído de amostras de carbonato na forma de pó numa linha de extração de alto vácuo, a partir da reação com ácido fosfórico 100% sob 25 °C por um dia (ou três dias, no caso de calcário dolomítico) e criogenicamente purificado, assim como descrito em McCrea (1950). Em seguida, o  $\text{CO}_2$  foi analisado através do espectrômetro triple collector SIRA mass spectrometer, com o uso do gás de referência BSC (Borborema skarn calcite), que por sua vez foi calibrado a partir dos padrões NBS-18, NBS-19 e NBS-20, e possui  $\delta^{18}\text{O} = -11.28\text{‰ PDB}$  and  $\delta^{13}\text{C} = -8.58 \pm 0.02\text{‰ PDB}$ . A precisão do método é obtida através de análises repetidas de BSC e acurácia pela análise dos padrões NBS ( $\delta^{13}\text{C} = +1.89\text{‰ PDB}$  e  $\delta^{18}\text{O} = +28.68\text{‰ SMOW}$  tem sido obtida para NBS-19). Os resultados são expressos de acordo com a notação  $\delta\text{‰}$  (per mil) em relação a escala internacional PeeDee Belemnite (PDB).

$$\delta^{18}\text{O} \text{ ou } \delta^{13}\text{C} (\text{‰}) = \frac{{}^{18}R_{\text{amostra}} - {}^{18}R_{\text{PDB}}}{{}^{18}R_{\text{PDB}}} \times 1000$$

onde R é a razão  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ou  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ , e os valores são representados por  $\delta^{18}\text{O}$  (‰) e  $\delta^{13}\text{C}$  (‰), respectivamente.

### 2.2.2 - Relação entre as assinaturas de $\delta D$ e $\delta^{18}O$ em gotejamentos e parâmetros climáticos

A assinatura dos isótopos de oxigênio e carbono nos espeleotemas pode fornecer indicações confiáveis de variações climáticas, porque as cavernas, em muitos casos, são ambientes propícios para precipitação de carbonato em condições de equilíbrio isotópico com a água de gotejamentos, assim como sugerido por Hendy & Wilson (1968).

O intercâmbio isotópico entre o  $CaCO_3$  é controlado pelo fator de fracionamento  $\alpha$ , conforme equação abaixo (Craig, 1965):

$$\alpha = \frac{\delta^{18}O_c + 1000}{\delta^{18}O_{\text{água}} + 1000}$$

Onde,  $\delta^{18}O_c$  é a composição isotópica do oxigênio da calcita,  $\delta^{18}O_{\text{água}}$  é a composição isotópica do oxigênio da água e  $\alpha$  é o fator de fracionamento de  $^{18}O$  entre a água e calcita, que é dependente da temperatura. Desta forma, a determinação da temperatura de deposição dos carbonatos seria possível de ser obtida, assim como demonstrada experimentalmente por O'Neil et al. (1975), a partir da equação:

$$10^3 \ln \alpha = 2.78 (10^6 T^{-2}) - 2.89$$

Onde,  $T$  (°K) é a temperatura, que aumenta com a diminuição de  $\alpha$  e, por conseguinte, apresenta relação inversa com a composição dos isótopos de oxigênio da calcita dos espeleotemas, de acordo com equação abaixo (combinação das duas equações acima).

$$\delta^{18}O_c = \exp \left[ \frac{(2.78(10^6 T^{-2}) - 2.89)}{10^3} \right] \times [\delta^{18}O_{\text{água}} + 10^3] - 10^3$$

De acordo com a equação acima, variações na temperatura da caverna podem influenciar diretamente o fracionamento isotópico em equilíbrio entre a água e a calcita durante a formação do espeleotema. A razão de fracionamento é -0.22‰ por °C, sob uma temperatura de 20 °C (valor próximo à temperatura nas cavernas aqui estudadas), o que causa enriquecimento em  $^{18}O$  durante períodos mais frios (Hendy & Wilson, 1968; O'Neil et al., 1975).

Valores reais de temperatura, relacionados a época de deposição dos espeleotemas, são difíceis de serem estimados em termos absolutos, pois a composição isotópica da calcita depende também do  $\delta^{18}O$  da água, em condições de equilíbrio isotópico. Por outro lado, a água de percolação através do meio fraturado depende de vários fatores (Gascoyne, 1992; Desmarchelier et al., 2000), tais como: i) variação na composição isotópica da água da chuva devido a mudanças no volume de gelo global (ice volume effect); ii) diferenças na temperatura e umidade, nos locais de evaporação e precipitação (Grootes, 1993), e iii) mudanças na localização geográfica das áreas

fontes de umidade causando variações na trajetória das frentes de convecção, causadoras dos eventos de chuva (Williams et al., 1999; Desmarchelier et al., 2000). Lauritzen & Lundenberg (1999), discutem que, muitas vezes, as variações na composição isotópica dos gotejamentos se sobrepõem ao fracionamento causado pela variação na temperatura.

Embora as relações entre os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  dos espeleotemas e os parâmetros referidos acima sejam geralmente complexas, e as vezes, até mesmo contraditórias, existem trabalhos que as exploram com objetivo de fundamentar interpretações paleoclimáticas de espeleotemas (Williams, et al. 1999; Frumkin et al., 1999). Entretanto, este tipo de exercício pode resultar em interpretações mais frágeis, em parte devido à dificuldade em se obter registros passados de mudanças regionais na composição isotópica da chuva ou variações significativas de temperatura. Além disso, fundamentar as interpretações paleoclimáticas dos espeleotemas a partir de dados de outros registros geológicos, pode tornar o estudo pouco conclusivo.

Uma forma mais segura de abordar o problema em questão é fazendo-se estudo da dinâmica atual do sistema cárstico, a partir do monitoramento da composição isotópica da água da chuva e da percolação vadosa do sistema cárstico, para assim relacioná-la aos parâmetros climáticos, tanto no interior da caverna, quanto externamente. Além de se verificar a existência de relações entre a composição isotópica entre as águas de chuva e gotejamentos, deve-se verificar também o seu significado, pois o  $\delta^{18}\text{O}$  da água meteórica pode ser influenciado pela temperatura ambiente ou pelo total de chuva precipitada (Dansgaard, 1964).

Em termos práticos, nem sempre é possível apontar qual desses parâmetros é dominante numa determinada área, pois fatores como distância entre continente e oceano e variações de altitude, podem causar dispersão em certos perfis isotópicos em grande escala (Rozanski et al., 1993), o que torna crucial a calibração isotópica de gotejamentos em relação ao clima moderno. O significado do  $\delta^{18}\text{O}$  da chuva é muitas vezes ambíguo em regiões de clima subtropical (Groottes, 1993), caso específico das áreas estudadas no presente trabalho, pois a sua composição isotópica pode ser influenciada tanto pelo volume de chuva precipitado (caso comum de regiões tropicais) quanto pela temperatura (caso comum de regiões com clima temperado).

O  $\delta^{18}\text{O}$  de águas de gotejamentos não apresentam variações significativas ao longo do ano, mas elas representam a composição isotópica anual da chuva local (Harmon et al., 1978; Yonge et al., 1985; Caballero et al., 1996). Esses autores sugeriram que não existem interações importantes entre água e a rocha no sistema que resulte em fracionamento isotópico significativo, e que a pouca variação no  $\delta^{18}\text{O}$  dos gotejamentos é devido ao efeito da acumulação de diferentes chuvas no reservatório cárstico, o que tornaria a composição isotópica mais homogênea. Uma vez que a temperatura das cavernas são indicativas da temperatura média anual da região (Wigley & Brown,



1976), a relação entre a temperatura média e o  $\delta^{18}\text{O}$  da precipitação pode ser estabelecida (Younge et al., 1985). Esta relação foi demonstrada a partir da comparação entre o  $\delta^{18}\text{O}$  de gotejamentos e a temperatura de cavernas, em diversas áreas dos Estados Unidos e Canadá (Younge et al., 1985).

Ayalon et al. (1998), em monitoramento feito em caverna de Israel, descreve que o valor médio de  $\delta^{18}\text{O}$  dos gotejamentos, medido entre vários anos, é também semelhante a composição isotópica da água da chuva. No entanto, nessa região, a relação entre  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta\text{D}$  é função principalmente do total de chuva precipitada, sendo os valores mais negativos do  $\delta^{18}\text{O}$  de gotejamentos observados em anos mais chuvosos. As chuvas mais intensas ( $>10\text{ mm}$ ) são indicadas, nesse caso, como mais importantes para as acumulações no reservatório cárstico e, dessa forma elas melhor representariam a composição isotópica das chuvas. Por outro lado, chuvas mais intensas e longas são mais susceptíveis ao efeito do contínuo da perda preferencial de isótopos mais pesados (*amount effect*), o que torna os valores finais de  $\delta^{18}\text{O}$  mais negativos ou “leves”. Isso explica porque em anos mais chuvosos na região, tem-se o  $\delta^{18}\text{O}$  de gotejamentos mais negativos.

Em algumas regiões do mundo, a assinatura isotópica dos gotejamentos acompanha as variações regulares na chuva que decorrem de fenômenos climáticos específicos. Esse é o caso das áreas afetadas pela monções asiáticas, onde o  $\delta^{18}\text{O}$  da chuva é muito contrastante sazonalmente (Rosanski et al., 1993), assim como nos gotejamentos (Bin et al., 2000). As variações nas paleoprecipitações, devido a atuação desse fenômeno, são reproduzíveis com certa confiabilidade através do  $\delta^{18}\text{O}$  de espeleotemas de Oman (Burns et al. 2000; Fleitmann et al., 2003) e da China (Wang et al., 2001).

### 2.2.3 - Resultados do monitoramento da composição isotópica em águas e espeleotemas recentes.

#### Distribuição dos eventos de chuva

A noção sobre distribuição das chuvas é importante para o melhor entendimento da variação da composição isotópica da água subterrânea, porque podem existir variações sazonais na composição isotópica da chuva ou na recarga da água meteórica que são refletidas no aquífero. Maiores detalhes sobre os mecanismos que controlam tais variações são discutidos em Clark & Fritz (1997).

A maior parte dos eventos de chuva na área da caverna Santana, com intensidade  $>2\text{ mm}$  (101 eventos), estão concentrados entre os meses de setembro e janeiro, o que corresponde à cerca de 54% dos 199 eventos registrados entre março de 2000 a março de 2002 (fig. 2.9a). Além disso, as precipitações nesses meses representam cerca de 58% do total de chuvas ao longo do

monitoramento (2688 mm), o que pode ser visualizado na curva de pluviosidade mensal (fig. 2.9c). Isto se deve a maior ocorrência de chuvas mais intensas, acima de 15 mm, assim como aquelas entre >5 e <15 mm, que compõem respectivamente 62% e 25% do total acumulado das chuvas (fig. 2.9a). Desta forma, entende-se que este período é o mais favorável para recarga de água meteórica no sistema.

Não somente o volume chovido é importante na relação entre composição isotópica da água subterrânea e chuva, mas também a frequência de ocorrência dos eventos. Muitas vezes, grandes eventos individuais de chuva (por exemplo, dias 581 e 755, fig. 2.9c) não contribuem de uma forma tão efetiva para a recarga do aquífero, quanto uma sequência de eventos intermediários, que apesar de menos intensos são mais bem distribuídos temporalmente. Isto porque, somente parte das chuvas é infiltrada e outra parte se perde durante o escoamento superficial ou devido a processos de evaporação e evapotranspiração. Os períodos em que as chuvas foram mais persistentes, ou com frequência inferior a cinco dias (fig. 2.9b), foram entre os dias 240 a 350 (novembro/2000 a janeiro/2001) e entre os dias 630 a 730 (novembro/2001 a fevereiro/2002), sendo as chuvas mais regulares no primeiro. Nesses períodos, foi também registrado número maior de eventos, com intensidade intermediária a alta (fig. 2.9a). Portanto, os maiores índices pluviométricos mensais (fig. 2.9c) resultam da combinação de chuvas mais intensas e frequentes.

#### Composição isotópica da água de chuva ( $\delta D$ e $\delta^{18}O$ )

A partir de 27 determinações realizadas, verificou-se grande variação do  $\delta^{18}O$  nas águas de chuva. O  $\delta^{18}O$  variou de  $-0.71\text{‰}$  a  $-7.28\text{‰}$  (Tabela 2.3), obtendo-se valor médio de  $-3.57\text{‰}$  (CV= 62%). O valor muito alto observado do coeficiente de variação (CV) sugere que o valor médio obtido não é representativo do  $\delta^{18}O$  da água da chuva durante os dois anos de levantamento. Nas condições de grande variabilidade na composição isotópica da água da chuva, é recomendada a ponderação dos valores de  $\delta^{18}O$  em relação ao volume do evento (em mm de chuva) em que foi coletada a amostra. Isto porque, os eventos de chuva mais intensos refletem melhor a recarga da água meteórica, e desta forma a composição da água subterrânea (McDonnell et al., 1990; Ayalon et al., 1998).

As amostras de águas de eventos de chuvas, ao longo de diferentes épocas do ano, possuem média ponderada igual a  $-3,68\text{‰}$ , valor calculado a partir da equação abaixo, o qual é próximo ao valor da média simples ( $-3.57\text{‰}$ ).

$$\delta^{18}O \text{ (VSMOW)} = \frac{\sum \text{chuva}_{\text{evento}}(\text{mm}) \times \delta^{18}O_{\text{chuva}}}{\sum \text{chuvas}_{\text{total}}(\text{mm})}$$



Tabela 2.3 - Dados da composição isotópica do oxigênio (‰) da água de chuva, solo e caverna, na área da caverna Santana.

	Vazão		n	$\delta^{18}\text{O}$ variação			$\Delta (\delta^{18}\text{O})$	$\delta^{18}\text{O}$ (média)	$\delta^{18}\text{O}$ CV (%)
	(ml/h)	CV (%)							
Água de Chuva	-	-	27	-0,71	a	-7,28	6,57	-3,57	62
Solo (poço)	-	-	12	-4,38	a	-5,59	1,21	-5,09	8,0
Rios locais	-	-	13	-4,83	a	-5,88	1,05	-5,44	6,6
Fluxo lento									
ESF-Estalactite Superior Flores	120,99	12,7	17	-4,36	a	-5,86	1,50	-5,41	7,8
EE2 -Estalactite Ester 2	55,09	8,1	17	-4,42	a	-5,88	1,46	-5,39	8,5
EE1-Estalactite Ester 1	470,51	15,2	15	-4,54	a	-5,85	1,31	-5,47	7,1
EIF-Estalactite Inferior Flores*	818	>200**	8	-4,57	a	-5,88	1,31	-5,36	8,8
FR - Fluxo Rápido	$3,5 \times 10^5$	9,0	14	-4,64	a	-5,69	1,05	-5,32	7,1
Água de travertinos									
TSE-Travertino Superior Flores	-	-	9	-4,4	a	-5,59	0,19	-5,27	7,5
TIF-Travertino Inferior Flores	-	-	10	-4,62	a	-5,5	0,88	-5,29	6,2
TSE-Travertino Ester	-	-	11	-4,83	a	-5,77	0,93	-5,55	5
Total água de caverna	-	-	101	-4,36	a	-5,88	1,52	-5,34	7,5
* Fluxo intermitente	**	Valor estimado							

Uma das características importantes destas amostras é a falta de relação entre os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  e a intensidade das chuvas, pois ao contrário do esperado, as chuvas com intensidade  $<5\text{mm}$  ( $-4,89\text{‰}$ ), possui média maior que as chuvas com intensidade  $>15\text{mm}$  ( $-4,07\text{‰}$ ), enquanto que as intermediárias, com intensidade  $>5 < 15\text{mm}$  são geralmente mais enriquecidas ( $-1,79\text{‰}$ ). A falta de relação entre o  $\delta^{18}\text{O}$  e volume das chuvas é bastante evidente na curva de  $\delta^{18}\text{O}$  versus  $\delta\text{D}$  (fig. 2.10).

O empobrecimento isotópico, devido à eliminação preferencial das espécies mais pesadas nas chuvas é somente verificado pelos valores ligeiramente mais altos de excesso de deutério, definido como:  $d = \delta^{18}\text{O} - (8 \cdot \delta\text{D})$  (Ayalon et al., 1998). Nas chuvas mais intensas  $d$  corresponde a  $15,98 \pm 4,2$  ( $n = 12$ ), enquanto nas chuvas intermediárias e mais fracas, ele é respectivamente  $11,13 \pm 5,65$  ( $n = 7$ ) e  $10,49 \pm 4,1$  ( $n = 7$ ).

A grande maioria das chuvas amostradas, independentemente da sua intensidade, caíram sobre a linha de água meteórica local ( $y = 7,77x + 12,35$ ,  $R^2 = 0,93$ ,  $n = 26$ ), que possui uma inclinação muito próxima à linha mundial, definida por Rozanski et al. (1993) como:  $\delta\text{D} = \delta^{18}\text{O} + 10$  (VSMOW) e reconhecida por sua inclinação próxima a 8. Desta forma, pode-se considerar que a linha de água meteórica local (fig. 2.10) é uma importante ferramenta de referência para melhor entendimento dos processos de fracionamento isotópico.

Apesar de haver sazonalidade entre as temperaturas médias de inverno e verão de até  $13\text{°C}$  e entre meses chuvosos e mais secos, temporalmente não foi verificada nenhuma diferença nos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  com o tempo. Os meses mais chuvosos e quentes, setembro a janeiro e aqueles mais secos e frios, maio a agosto, apresentam valores de  $\delta^{18}\text{O}$  semelhantes de  $-3,28 \pm 1,6\text{‰}$  ( $n = 13$ ) e  $-2,88 \pm 1,35\text{‰}$  ( $n = 5$ ). Diferentemente de outras regiões brasileiras, como a amazônica (Martinelli et al., 1996a), a área nas proximidades da caverna Santana não possui uma sazonalidade marcante.

#### Composição isotópica ( $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta\text{D}$ ) das águas do solo e da caverna

As águas de solos e das cavernas, ao longo de dois anos hidrológicos, apresentam amplitude de variação  $\delta^{18}\text{O}$  correspondente a  $1,21\text{‰}$  e  $1,52\text{‰}$ , respectivamente, as quais são comparativamente mais constantes do que às águas de chuva, cuja amplitude é  $6,57\text{‰}$  (Tabela 2.3).

A variação de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta\text{D}$  das águas do solo e da percolação vadosa na rocha encaixante da caverna, expressa pelos seus valores de coeficientes de variação ( $\text{CV}_{\text{solo}} = 8\%$  e  $\text{CV}_{\text{caverna}} = 7,5\%$ ) é muito semelhante. Ambas são muito menores do que a observada nas águas de chuva ( $\text{CV}_{\text{chuva}} = 62\%$ ). Tais diferenças sugerem que a água da chuva sofre forte homogeneização nos primeiros metros de percolação pelo solo (média =  $-5,09\text{‰}$ ,  $n = 12$ ), pois a partir do solo, a composição é aproximadamente constante, até os gotejamentos na caverna (média =  $-5,34\text{‰}$ ,  $n = 101$ ), mesmo após percolar através de  $300\text{ m}$  de rocha (Tabela 2.3).

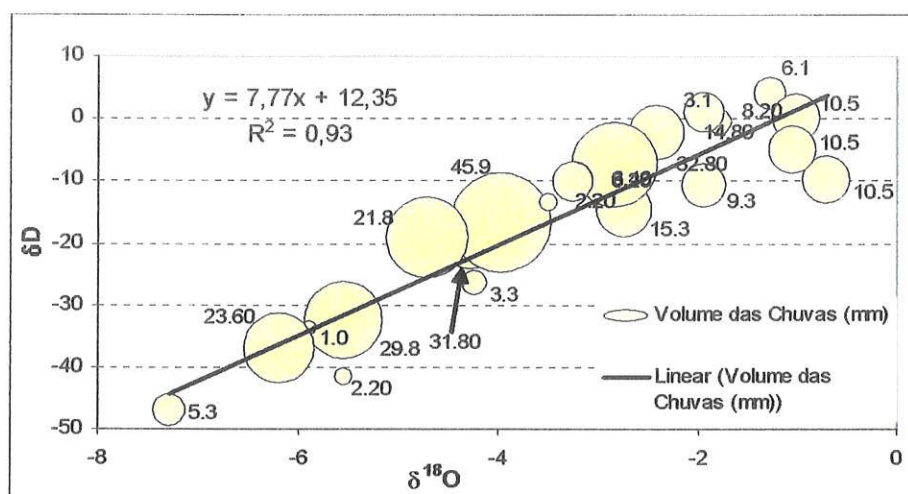


Figura 2.10 - Comparação entre composição isotópica e volume de chuva (mm) de cada evento amostrado, na área da caverna Santana.

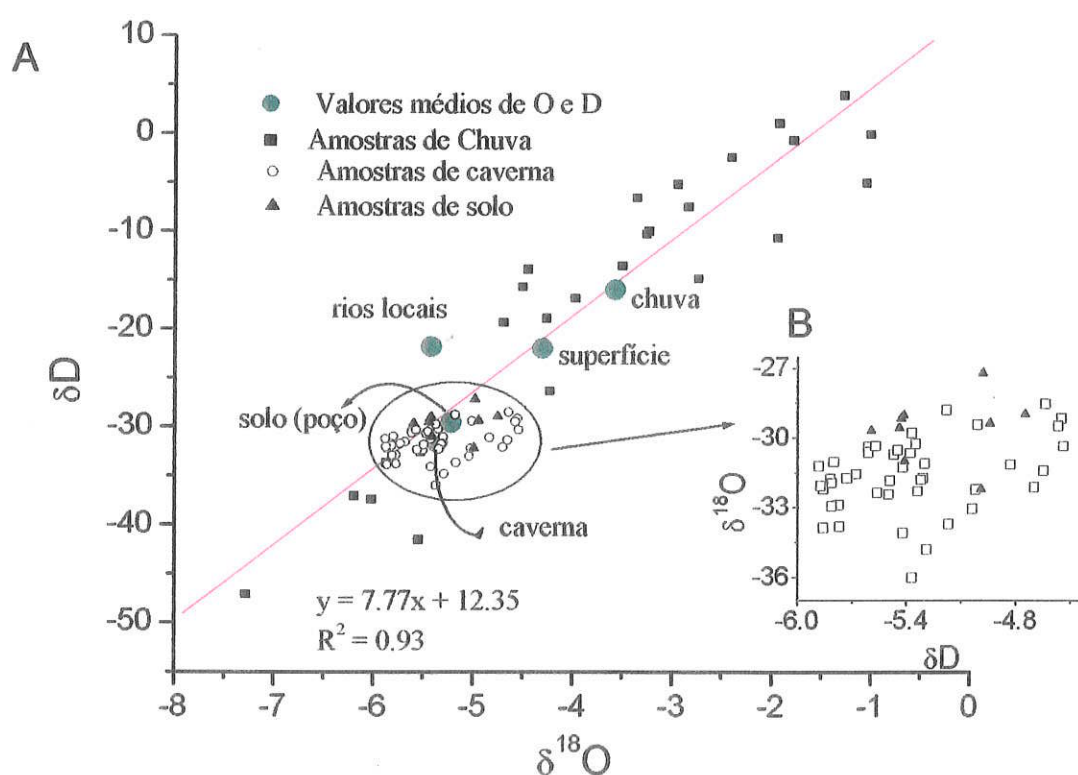


Figura 2.11 - A - Linha de água meteórica local e os valores médios de O e D das águas das chuvas, rios, escoamento superficial, solo e cavernas; B - Detalhe da relação entre  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta\text{D}$  das amostras de solo e caverna.

A coincidência entre a composição média das águas de solo e caverna com a linha de água meteórica local, sugere que a evaporação não é causa principal da mudança da composição e homogeneização das águas subterrâneas, em relação às águas de chuva (fig. 2.11a). Somente o valor médio das águas dos rios (média = -5,44‰, CV = 6,6%, n=12, Ivo Karmann, dados inéditos), coletadas nas porções externas e internas dos rios das cavernas Santana e Lage Branca (situada a 3 km da primeira), não caiu sobre a linha de água meteórica. A influência incipiente da evaporação sobre mudanças isotópicas da água, é claramente apoiada pela falta de correlação entre os dados de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta\text{D}$  das águas de caverna e solo (fig. 2.11b). A evaporação, muitas vezes, não é processo dominante nas variações de  $\delta^{18}\text{O}$  das águas subterrâneas em regiões úmidas, tanto para solos (Hsieh et al., 1998) quanto para aquíferos cársticos (Jones et al., 2003).

Observou-se que as variações temporais de  $\delta^{18}\text{O}$  ocorrem de forma sincronizada entre as águas de solo e gotejamentos, independentemente do local da caverna onde foi feita coleta, Salão das Flores ou Salão Ester (fig. 2.12). O fato das variações de  $\delta^{18}\text{O}$  serem semelhantes mesmo entre gotejamentos situados sob diferentes espessuras de rocha, de 100 m (Salão das Flores) e de 300 m (Salão Ester), sugere que não existe fracionamento significativo entre a água e o calcário da encaixante da caverna. A composição isotópica é também independente da vazão de gotejamento, visto que foram monitorados pontos com vazões muito diferentes, 55 ml/h (ponto EE2) até  $3,5 \times 10^5$  (ponto FR), como mostra a Tabela 2.3. A combinação desses fatores evidencia que mudanças na composição isotópica da água meteórica acontecem principalmente no solo.

Ao longo dos dois anos de monitoramento, verificou-se que o  $\delta^{18}\text{O}$  da água do solo e gotejamentos variou de forma acentuada somente entre dezembro/2000 a fevereiro/2001 (dias 293 a 385, fig. 2.12). Nesse período, os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  se mantiveram mais positivos em até 1,3‰ do que nos meses anteriores, e até 1,5‰ do que nos meses seguintes, o que equivale a cerca de 20% acima do valor médio das águas de cavernas (-5,34‰). O pico de variação isotópica coincidiu com o período mais chuvoso de todo monitoramento, no entanto, ele se encontra um pouco deslocado em relação ao início das chuvas mais intensas, em novembro/2000. Nesse caso, houve atraso de aproximadamente um mês, das mudanças na composição isotópica em relação ao início do período chuvoso.

A notável sincronia entre as curvas isotópicas, observada não somente entre as águas de cavernas, mas também entre elas e as águas do solo, indica que a mudança na composição isotópica ocorreu de forma generalizada no sistema fissurado e solo. Em caso contrário, haveria defasagem entre as curvas de  $\delta^{18}\text{O}$ , seguindo as premissas para utilização dos isótopos estáveis como traçadores, ou seja, variações de  $\delta^{18}\text{O}$  numa determinada trajetória de fluxo subterrânea seria função principalmente do tempo de residência da água subterrânea (Vitvar & Balderer, 1997; McGuire et



al., 2002). Se isto fosse adequado para o sistema estudado, pontos de coleta situados mais próximos da superfície e aqueles com vazões maiores, deveriam responder mais rapidamente às recargas mais intensas de água meteórica, através de mudanças da composição isotópica.

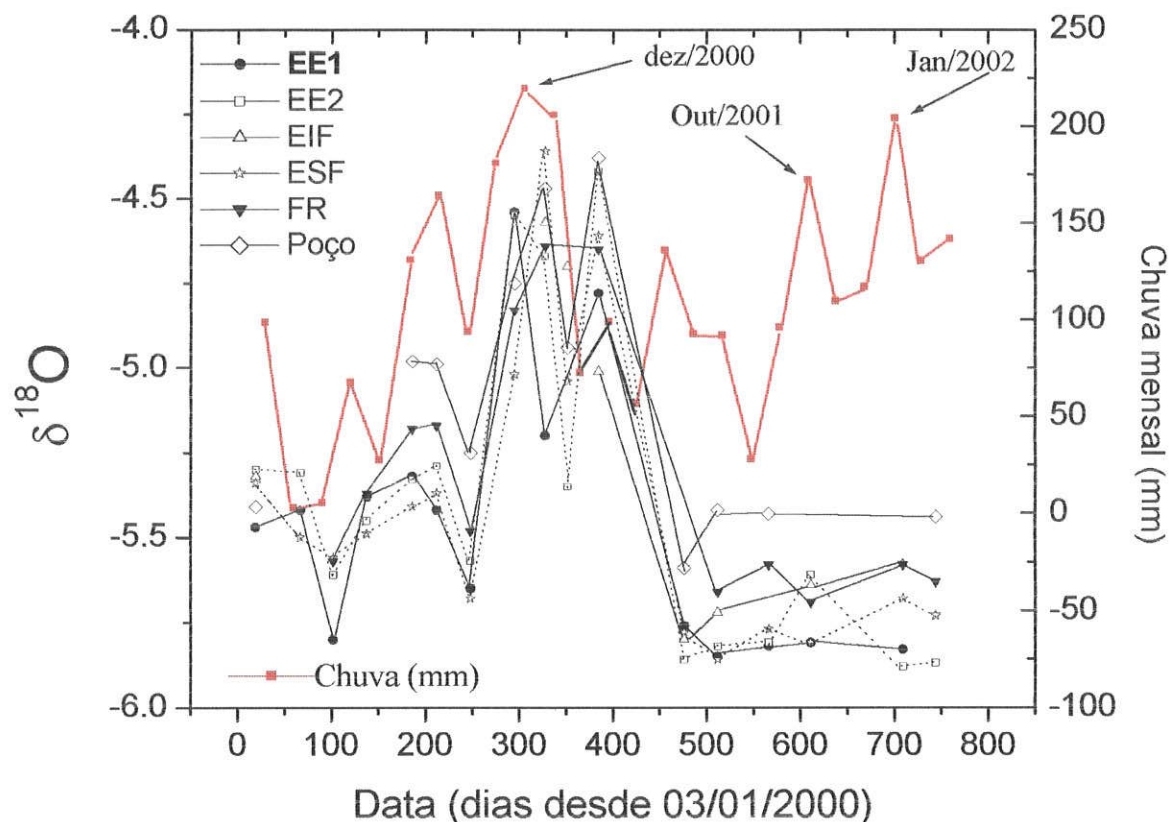


Figura 2.12 - Variações do  $\delta^{18}\text{O}$  da água do solo e dos gotejamentos na caverna Santana e acumulações mensais de chuva.

Apesar da perfeita sincronia nos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  da água do solo e dos diferentes gotejamentos, existem diferenças no comportamento das curvas ao longo do monitoramento. É verificada uma sobreposição entre as curvas no período entre os dias 290 e 400 (meses dezembro/2000 a março/2001), enquanto no restante da curva geral nota-se sistemática diferença no  $\delta^{18}\text{O}$  entre os pontos amostrados, onde valores tendem a ser mais positivos no solo, seguido de valores um pouco mais negativos em gotejamentos de maior vazão (FR, EIF), atingindo valores de  $\delta^{18}\text{O}$  mais leves nos gotejamentos de menor vazão (ESF, EE1, EE2).

No primeiro caso, é verificada sobreposição das curvas e no segundo, nota-se diferença nos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  entre as curvas. Os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  são ligeiramente mais positivos no solo, seguidos dos gotejamentos com maior vazão e depois dos gotejamentos com menor vazão.



Entretanto, esta observação deve ser considerada com cautela pois a diferença entre curvas encontra-se próxima da margem dos erros analíticos (0,3‰).

A sobreposição das curvas é bastante coerente com os dados hidrológicos descritos no item 2.1.3, pois eles indicam sincronia, também, nas vazões entre gotejamentos situados em profundidades muito distintas, durante períodos de maior recarga no sistema (figs. 2.7 e 2.8). Isto sugere que durante recargas mais frequentes e intensas as águas torna-se isotopicamente mais homogêneas, devido ao transporte mais rápido e eficiente de água meteórica no sistema, causando alterações nas águas de todos os pontos de amostragem.

#### Equilíbrio isotópico entre a água e a calcita de espeleotemas recentes

A semelhança composicional, observada comparando as médias dos valores  $\delta^{18}\text{O}$  das águas represadas em travertinos com as águas dos respectivos gotejamentos que os formou (Tabela 2.3), indica ausência de evaporação no ambiente da caverna. As condições de equilíbrio isotópico estão provavelmente relacionadas à elevada umidade relativa do ar, mantida sempre saturada, evitando processos de evaporação destas águas e, conseqüentemente, fracionamento isotópico. Em levantamento menos sistemático, foi observada semelhança entre composição isotópica entre amostras de gotejamentos e travertinos da caverna Botuverá.

Esta observação é reforçada pelo exemplo da relação entre o travertino inferior flores (TIF) com o gotejamento intermitente que o alimenta, proveniente da estalactite inferior flores (EIF), localizada no salão homônimo. Após a interrupção do gotejamento por alguns meses, durante o período de seca, o nível da água represada no travertino começa diminuir, por infiltração, quase secando. No entanto, a composição do  $\delta^{18}\text{O}$  mantém-se estável, confirmando ausência de processos evaporativos no local.

As observações acima possuem implicações diretas no estudo paleoclimático de espeleotemas, porque sob condições favoráveis de equilíbrio isotópico, os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  da calcita representam a temperatura do local de deposição do espeleotema, na caverna. Desta forma, é muito importante saber se existem condições favoráveis de equilíbrio isotópico nos locais onde foram coletadas amostras de espeleotemas, tendo em vista a fundamentação das interpretações dos registros de isótopos estáveis, como postula Hendy (1971).

Um dos métodos utilizados para verificar deposição de calcita em equilíbrio isotópico com a água de percolação nas cavernas, é a equação de Craig (1965). Este teste vem sendo usado desde Thompson et al. (1976) e mais recentemente por Desmarchelier et al. (2000) e Bin et al. (2000) para indicar condições atuais de deposição do carbonato de cálcio em equilíbrio isotópico, e desta forma

assumir que no passado as mesmas condições estiveram atuantes no local e assim relacionar valores antigos de  $\delta^{18}\text{O}$  da calcita com a temperatura do ambiente de deposição da época.

A equação de Craig (1965) é a seguinte:

$$T = 16,9 - 4,2 (\delta^{18}\text{Oc} - \delta^{18}\text{Oa}) + 0,13(\delta^{18}\text{Oc} - \delta^{18}\text{Oa})^2$$

Onde T é a temperatura do ambiente em graus celsius,  $\delta^{18}\text{Oc}$  é a composição isotópica do oxigênio da calcita (referente ao padrão PDB) e  $\delta^{18}\text{Oa}$  é a composição isotópica do oxigênio da água do gotejamento (referente ao padrão SMOW) associado à precipitação da calcita. Na equação, a temperatura calculada é diretamente proporcional aos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  da água e inversamente proporcional aos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  dos espeleotemas.

Foram feitos testes nas cavernas estudadas com amostras de espeleotemas recentes com diferentes morfologias, comparando-os com os valores médios do  $\delta^{18}\text{O}$  dos gotejamentos, conforme Tabela 2.4. Os tipos morfológicos utilizados representam calcita diretamente formada de gotejamentos, como no caso dos canudos, crostas e estalagmites e também associada a represamentos da água proveniente dos gotejamentos, a exemplo dos travertinos e dente-de-cão. Aspectos da morfologia, mineralogia, composição química, entre outras características, destes e de outros espeleotemas, são amplamente descritos em Barbieri (1993) e Hill & Forti (1997), para formações da caverna Santana e outras pelo mundo, respectivamente.

As amostras denominadas como travertinos foram formadas nas paredes das represas homônimas, e os cristais tipo dente-de-cão são calcitas com hábito romboédrico, às vezes acima de 1 cm, formadas no interior das represas. Os canudos são estalactites cilíndricas com canalítico central associados a gotejamentos lentos. As amostras denominadas de crostas são camadas de calcita depositadas sobre o recipiente interno do medidor de vazão e na superfície de um cadinho, os quais permaneceram abaixo de gotejamentos, durante o período de monitoramento. As crostas oferecem vantagem adicional sobre as demais formações, pois, a partir delas, é possível estimar o período em que foram depositadas, tendo-se como base a data de colocação dos objetos sob os gotejamentos e coleta das crostas, janeiro de 2000, na caverna Botuverá, e setembro de 2000, na caverna Santana.

O teste é limitado principalmente pelo erro analítico das análises de  $\delta^{18}\text{O}$  nas águas, de até 0,3‰, o que equivale a  $\pm 1,26^\circ\text{C}$  nos cálculos de temperatura. Um pouco inferior a esse valor é o erro devido à variação da composição média dos gotejamentos, pois existem diferenças, de até 0,26‰ e 0,28‰, entre gotejamentos nas cavernas Botuverá e Santana, respectivamente. Desta forma, assume-se aqui erro total de  $\pm 1,3^\circ\text{C}$  para os cálculos de temperatura pela expressão de Craig (1965).

Na caverna Botuverá, existe semelhança muito boa nas temperaturas calculadas para amostras pertencentes ao mesmo conjunto morfológico, dentro da margem de erro do método, no entanto, foi observada diferença significativa nas temperaturas entre os conjuntos (Tabela 2.4). A exceção se faz às amostras de travertinos, as quais diferem em até 2°C, em relação à temperatura calculada. Comparando-se os conjuntos morfológicos, verificou-se que somente as temperaturas medidas para as amostras de dente-de-cão, se aproximaram da daquela observada na caverna, 19°C. Os demais conjuntos apresentaram valores inferiores ao da caverna, entre 2,0 e 2,5°C, como é o caso dos canudos e crostas. O topo da estalagmite Bt2, uma das amostras utilizadas para estudo paleoclimático revelou a menor temperatura calculada, 14,14°C. Mesmo que considerada como temperatura média representativa de, pelo menos, várias dezenas de anos, devida à mistura de micro camadas durante a amostragem, esse valor não representa a realidade das condições climáticas na caverna.

A partir de um maior número de amostras analisadas por conjunto morfológico e de amostras de água em cada ponto de monitoramento, verifica-se mais claramente diferenças de temperatura, calculada entre amostras de espeleotemas com mesma morfologia e coletadas num mesmo local na caverna, a exemplo do grupo formado pelas amostras 15 a 18 e também 28 a 30 (Tabela 2.4). No entanto, as variações internas em cada depósito, estão próximas ao erro do cálculo. Considerado esse último aspecto, nota-se semelhança entre amostras de crostas coletadas em profundidades muito distintas na caverna, como Salão Ester (amostras 19 e 20) e Salão das Flores (amostras 24 a 26). Estas amostras refletem melhor a temperatura na caverna ( $T=19,4^{\circ}\text{C}$  e  $18,7^{\circ}\text{C}$ , respectivamente Salões Flores e Ester). Já as amostras de dente-de-cão apresentaram espacialmente uma correspondência somente parcial, entre amostras.

É interessante comentar que similaridades e diferenças dos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  podem ser intrínsecas de cada depósito, pois no caso das crostas, existe homogeneidade muito maior em termos texturais, que comparado aos cristais formados em represamentos. Diferenças químicas e isotópicas nos espeleotemas resultam em parte de complexas interações entre a água e a atmosfera da caverna, que envolve a perda de  $\text{CO}_2$  e às vezes evaporação, durante a sua deposição (Gonzalez & Lohmann, 1988). Provavelmente, as maiores diferenças observadas entre o  $\delta^{18}\text{O}$  de amostras de represamentos resultam de variações no fluxo e nível de água do reservatório. A variedade da composição isotópica de O, observada entre diferentes espeleotemas, deve ser principalmente devido ao fracionamento causado por variações na morfologia dos cristais (Dickson, 1991). Os topo das estalagmites St8 e St4 (amostras 13 e 14, Tabela 2.4), utilizadas no estudo paleoclimático, possuem valores de temperatura menores do que o observado no local de coleta, mas considerando o erro de  $\pm 1,3^{\circ}\text{C}$ , a temperatura calculada é ainda coerente com a do ambiente.

Tabela 2.4 - Dados da composição isotópica de espeleotemas recentes, gotejamentos e valores de temperatura, calculado a partir da equação de Craig (1965).

amostra	local na caverna	número laboratório	<sup>a</sup> morfologia (tipo)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{espeleotema}}$ (PDB)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{espeleotema}}$ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{água}}$ (SMOW)	<sup>c</sup> temp. (°C)
<b>Caverna Botuverá-Botuverá/SC</b>							
1		Topo Bt2	estalagmite	-3,61	-6,3	-4,28	14,14
2		RE-Bt-01/10	canudo	-4,28	-9,02	-4,28	16,90
3		RE-Bt-02/11	canudo	-4,31	-8,87	-4,28	17,00
4	Salão do Final	RE-Bt-03/12	canudo	-4,33	-7,55	-4,28	17,10
5		BT-RE-05	couve-Flor	-4,59	-6,62	-4,28	18,21
6		Bot-pluv-am1	crosta <sub>1</sub> nov./02	-4,16	-11,97	-4,28	16,40
7		Bot-pluv-am2	crosta <sub>1</sub> nov./02	-4,20	-12,23	-4,28	16,56
8		BT-RE-06	travertino	-5,16	-12,62	-4,28	20,59
9		BT-RE-07	dente de cão	-4,72	-7,96	-4,28	18,60
10	Salão Espadas	Bot-01	dente de cão	-4,96	-9,02	-4,28	19,70
11		Bot-03	travertino	-4,86	-9,02	-4,28	19,3
12		Bot-04	travertino	-4,70	-8,61	-4,28	18,69
<b>Caverna Santana-Iporanga/SP</b>							
13	Salão Ester	Topo St8	estalagmite	-5,3	-6,74	*-5.34	16,73
14	Salão Ester	Topo St4	estalagmite	-5,37	-5,76	*-5.34	17,03
15	S. Ester-TSE	RE-ST-01/6	dente de cão	-5,44	-5,82	-5,55	16,43
16	S. Ester-TSE	RE-ST-03/8	dente de cão	-5,49	-6,98	-5,55	16,65
17	S. Ester-TSE	ST-RE-03	dente de cão	-5,49	-7,35	-5,55	16,65
18	S. Ester-TSE	Sant-12	dente de cão	-5,74	-8,09	-5,55	17,70
19	Salão Ester	Sant-13	dente de cão	-5,47	-6,12	*-5.34	17,45
20	Salão Ester	ST-RE-01	canudo	-5,30	-9,54	*-5.34	16,74
21	S. Ester-EE2	ST-RE-02	canudo	-6,26	-13,46	-5,39	20,64
23	S. Ester-EE2	Sant-10	crosta <sub>1</sub> -set./02	-5,98	-8,2	-5,39	19,40
22	S. Ester-EE2	Sant-11	crosta <sub>1</sub> -set./02	-5,99	-8,38	-5,39	19,45
24	S. Flores-TSF	RE-ST-02/7	dente de cão	-5,83	-6,30	-5,27	19,29
25	S. Flores-TSF	Sant-4	travertino	-5,71	-11,72	-5,27	18,77
26	S. Flores-TIF	Sant-1	dente de cão	-5,33	-9,84	-5,29	17,07
27	Salão Flores	RE-ST-04/9	canudo	-6,21	-13,24	*-5.34	20,64
28	S. Flores-ESF	ST-RE-04	crosta <sub>1</sub> -set./00	-5,91	-8,25	-5,41	19,03
29	S. Flores-ESF	Sant-8	crosta <sub>1</sub> -abril/01	-6,07	-13,34	-5,41	19,72
30	S. Flores-ESF	Sant-9	crosta <sub>1</sub> -set./02	-5,79	-12,67	-5,41	18,50
31	S. Flores-EIF	Sant-2	crosta <sub>2</sub>	-6,17	-6,94	-5,36	20,39

<sup>a</sup> Todas os tipos morfológicos são formadas por calcita.

<sup>b</sup> Para a cav. Botuverá,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{água}} = -4,28$  corresponde a média de todas amostras de água ( $-4,28 \pm 0,28$ ,  $n=12$ ).

\*  $\delta^{18}\text{O}_{\text{água}} = -5,34$ , refere-se a média de todos gotejamentos na caverna Santana.

Os demais valores correspondem a média de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{água}}$  em cada ponto de monitoramento.

<sup>c</sup> Valor calculado pela equação  $T = 16,9 - 4,2 (\delta^{18}\text{O}_c - (\delta^{18}\text{O}_a) + 0,13(\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_a)^2$  de Craig (1965)

Os espeleotemas recentes apresentam maior variação nas razões dos isótopos de carbono, comparativamente aos de oxigênio (Tabela 2.4). Existem diferenças superiores a 8‰ no  $\delta^{13}\text{C}$  da calcita moderna, não somente entre os conjuntos morfológicos, mas também nas amostras que os compõe. Especula-se aqui a possibilidade destas variações no  $\delta^{13}\text{C}$  da calcita serem mais sensíveis às mudanças climáticas sazonais, no entanto para se avaliar isso deve-se fazer trabalho mais sistemático com crostas depositadas em períodos mais curtos e envolvendo a medição de outros parâmetros como concentração de  $\text{CO}_2$  na atmosfera e água subterrânea.

#### 2.2.4 - Sinal climático relacionado ao $\delta^{18}\text{O}$ da água do sistema cárstico e espeleotemas recentes.

##### Variação temporal dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ das águas subterrâneas

Considerando-se a espessura de rocha entre 100 e 300 m acima dos salões monitorados, assume-se que o aquífero fissurado na zona vadosa é o principal responsável pela alimentação dos gotejamentos da caverna Santana. Os gráficos temporais de vazões no sistema, para gotejamentos de características hidrológicas semelhantes, apresentam comportamentos distintos, conforme a espessura da rocha (fig. 2.6). As mudanças de vazão no gotejamento EE2, Salão Ester (fig. 2.6b), ocorrem de forma muito mais regular do que no gotejamento ESF, Salão das Flores (fig. 2.6a). Isso indica que, num aquífero mais espesso, o sinal da pluviosidade via recarga de água meteórica é mais intensamente atenuado.

Os gotejamentos nas cavernas estudadas por Harmon et al. (1978), Younge et al. (1985) e Caballero et al. (1996) apresentam uma invariabilidade intra-anual na assinatura de  $\delta^{18}\text{O}$ , o que para estes autores resulta da mistura de águas infiltradas em diferentes períodos e, por isso, possuem valores de  $\delta^{18}\text{O}$  correspondentes à média anual das chuvas locais. A outra situação é caracterizada pela presença de variações intra e inter-anuais, marcada por rápidas respostas da composição isotópica de gotejamentos à variação no regime de chuvas Aylon et al. (1998) ou a fenômenos climáticos sazonais, como as monções asiáticas (Bin et al., 2000).

No presente caso, mesmo existindo forte efeito atenuador do aquífero em relação aos pulsos de chuvas, principalmente em locais mais profundos da caverna e gotejamentos mais lentos, existem mudanças significativas no  $\delta^{18}\text{O}$  dos gotejamentos, coincidentes com um dos períodos de maior frequência de chuvas ou de maior recarga no aquífero entre dezembro/2000 a fevereiro/2001 (dias 293 a 385, figs. 2.9 e 2.12). Isso implica que, a princípio, existe contribuição de águas mais recentemente infiltradas no aquífero, caso contrário se esperaria que a composição isotópica de  $\delta^{18}\text{O}$  fosse constante devido a mistura de águas no aquífero. Ainda assim, é difícil caracterizar essas

mudanças como sazonais, porque existem outros períodos, como os meses de outubro/2001 e janeiro/2002, que mesmo chuvosos, não apresentam variações na composição isotópica.

A substituição de águas mais antigas por novas em solos (Tang & Feng, 2001) e em aquíferos cársticos (Jones & Banner, 2003), é dependente da frequência e intensidade das chuvas, sendo mais eficiente em períodos mais chuvosos. Com isso, sugere-se que as variações isotópicas no aquífero em mais curto prazo, ocorrem somente a partir de seqüências mais contínuas de chuvas de maior intensidade, típicas do verão na região. A pouca variação isotópica na maior parte do período monitorado, está relacionada não somente com o total chovido, mas também com a distribuição dos eventos, como é o caso do verão 2001/2002, se comparado ao verão 2000/2001 (fig. 2.9). É importante chamar atenção que todos os trabalhos aqui referidos, que descrevem a composição isotópica de gotejamentos como invariável, monitoraram a composição da água por apenas um ano. É possível que, num prazo maior de monitoramento, poderiam ser observadas variações também nestes aquíferos.

**Valores mais positivos de  $\delta^{18}\text{O}$ : maior contribuição da água de chuva ou atuação de processos de fracionamento por evaporação no período de seca ?**

Outra questão importante é determinar se os valores mais positivos de  $\delta^{18}\text{O}$  dos gotejamentos podem ser explicados através de maior contribuição de água da chuva ou se representam a atuação de processos de fracionamento por evaporação, no período de seca. Existem várias razões para se acreditar que os processos de evaporação não sejam muito importantes para as mudanças na composição do  $\delta^{18}\text{O}$  das amostras dos gotejamentos.

Primeiramente, as variações de  $\delta^{18}\text{O}$  da água, devido ao processo de evaporação, estão presentes apenas na proximidade da superfície do solo (Tang & Feng, 2001; Hsieh et al., 1998), mesmo em regiões áridas e semi-áridas (Allison & Barnes, 1983; Barnes & Allison, 1988). Desta maneira, mesmo em caso de forte fracionamento por evaporação no período de seca, o volume de água afetado é consideravelmente menor, se comparado ao volume de chuva que infiltra na zona vadosa durante o período de chuvas.

Assim, é mais provável que as mudanças nas curvas de  $\delta^{18}\text{O}$  das águas dos solos e gotejamentos, entre dezembro/2000 a fevereiro/2001 (dias 293 a 385, fig. 2.12), tenham sido causadas principalmente pelas chuvas que caíram durante a primavera e verão entre estes anos, ainda porque elas representam cerca de 31% do total precipitado durante os mais de dois anos de monitoramento. Para que isso ocorra, acredita-se que as chuvas possuam  $\delta^{18}\text{O}$  mais positivo do que a média das águas armazenadas no aquífero cárstico fissurado. Isso é apoiado pela comparação entre a média ponderada da água da chuva,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{chuva}} = -3,68 \text{ ‰}$  em relação o valor médio das águas

de caverna,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{gotejamentos}} = -5.34 \text{ ‰}$ . Uma outra razão para se considerar o processo de evaporação pouco relevante, na variação da composição isotópica das águas subterrâneas, é a falta de correlação entre os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta\text{D}$  tanto das águas do solo (fig. 2.11b). Fato semelhante foi também discutido por Jones & Banner (2003).

**O que representa o valor médio do  $\delta^{18}\text{O}$  dos gotejamentos e as variações de até 1,5‰ em relação a média ?**

Considerando-se o processo de evaporação não relevante na alteração da composição isotópica da água subterrânea, é necessário discutir a causa mais provável da diferença em torno de 1,5‰ que existe entre as média ponderada do  $\delta^{18}\text{O}$  das chuvas (valor mais positivo) e a média do  $\delta^{18}\text{O}$  dos gotejamentos (valor mais negativo), pois seria esperado semelhança entre os valores médios acima.

Teoricamente, também seria esperado que durante a estação chuvosa, o  $\delta^{18}\text{O}$  de gotejamentos fosse mais negativo, ao contrário do que foi observado. Isso porque, o efeito *rainfall amount* causa empobrecimento da água da chuva (Grootes, 1993; Gat, 1996) e depois dos gotejamentos (Aylon et al., 1998). Numa situação semelhante ao presente caso, Hesterberg & Siegenthaler (1991) descreveram valores mais positivos de  $\delta^{18}\text{O}$  em água de solos da Suíça, coincidentes com períodos chuvosos, onde o  $\delta^{18}\text{O}_{\text{solo}}$  isso reflete chuvas mais enriquecidas ocorridas seis meses antes.

Ao contrário do caso suíço, não foi verificado nenhuma evidência de variação sazonal do  $\delta^{18}\text{O}$  nas chuvas na área da caverna Santana, que pudesse sugerir comportamento semelhante. Portanto, o fato observado dos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  mais positivos dos gotejamentos coincidirem com o período de maior infiltração da água meteórica na caverna Santana, deve ser explicado por processos diferentes daqueles acima mencionados.

Apesar da mistura entre água de recargas distintas ocorrer no sistemas estudado, ela não explica porque os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  das águas subterrâneas sofreram deslocamento generalizado para patamares mais negativos após as chuvas (por exemplo, entre dias 470-750, fig. 12). Se esse fosse o único controle, a mistura entre águas pré-verão (média = -5,5‰, dias 1 a 250, fig. 2.12) com águas do verão 2000/2001 (média = -4,5‰, dias 293 a 385, fig. 2.12), resultaria numa composição intermediária, e não mais negativa, como constatado a partir do dia 470 (média = -5.7‰).

Dentre outros processos descritos na literatura, que poderiam fracionar os isótopos de oxigênio da água subterrânea, a difusão abiótica de gases é o único que poderia torná-la mais leve (Tans, 1998; Stern et al., 1999). O fracionamento pelo consumo de  $\text{O}_2$  durante a respiração também não poderia explicar os valores mais negativos durante em períodos mais secos ou com chuvas mal

distribuídas, uma vez que esse processo consome preferencialmente os isótopos mais leves, tornando assim os gases, e conseqüentemente a água do solo, mais pesados (Severinghaus et al., 1996). A transpiração das plantas somente muda o volume da água do solo, mas sem alterar a sua composição isotópica (Amundson et al., 1998).

A difusão de gases no meio insaturado afeta primeiramente a composição dos gases ( $O_2$ ,  $CO_2$  e Vapor de água) e logo em seguida a da água, pois geralmente o gás entra em equilíbrio com a água modificando a sua composição isotópica (Severinghaus et al., 1996; Amundson et al., 1998; Stern et al., 1999). O processo é mais atuante quando o fluxo de ar é mais intenso no solo, como ocorre durante períodos mais secos, quando um percentual maior de poros não está preenchido por água, causando menor perturbação no fluxo gasoso (Hesterberg & Siegenthaler, 1991).

A difusão resulta no movimento preferencial de gases mais leves e por isso diminui as razões isotópicas dos gases ao longo da sua trajetória de fluxo, podendo fracionar os isótopos de oxigênio (gás) do solo em até 14‰ segundo Aggarwal & Dillon (1998) e até 8% conforme Amundson et al. (1998). O componente abiótico da difusão é considerado o principal fator que torna o  $\delta^{18}O$  dos gases mais negativo, após entrar em equilíbrio com a água do solo (Amundson et al., 1998; Aggarwal & Dillon, 1998) e, por isso, os trabalhos acima referidos sugerem que a composição isotópica dos gases no solo sofre forte influência do  $\delta^{18}O$  da água do solo. É natural que o inverso também possa ser válido, ou seja, a composição isotópica dos gases pode influenciar os valores de  $\delta^{18}O$  da água do solo, assim como indica a reação de equilíbrio isotópico entre  $CO_2$  e água (O'Neil et al., 1975), em que o valor de  $\delta^{18}O_{CO_2}$  é diretamente proporcional a  $\delta^{18}O_{\text{água}}$ :

$$\delta^{18}O (PDB)_{CO_2} = (1.04142)^{-1} \alpha [1 + \delta^{18}O_{\text{água}} (SMOW)] - 1$$

Condições de equilíbrio isotópico entre  $\delta^{18}O_{\text{água}}$  e  $\delta^{18}O_{CO_2}$  de amostras do solo foram demonstradas por Hesterberg & Siegenthaler (1991) e Amundson et al. (1998), no entanto a contribuição do processo de difusão para variações no valor médio do  $\delta^{18}O$  da água subterrânea ainda precisa ser melhor avaliado através de monitoramento.

**Por que os valores de  $\delta^{18}O$  das águas subterrâneas variam simultaneamente em condições de fluxo e profundidades muito diferentes ? Quais as relações disso com as variações de pluviosidade ?**

O sincronismo na variação de vazões de gotejamentos em pontos monitorados sob condições hidrológicas muito distintas na caverna Santana (figs. 2.7 e 2.8), sugere uma conexão hidráulica entre diferentes fluxos no sistema, assim como descreve Baker & Brunsdon (2003). Esses autores especulam que este tipo de comportamento hidrológico pode alterar também o sinal químico e isotópico dos gotejamentos.



Em situações mais convencionais, os pulsos de variação de descarga (volume gotejado) em função da recarga (chuvas), seriam proporcionais às mudanças no volume do reservatório (aqüífero fraturado, em sua maior parte). Já no presente caso, variações na vazão dos picos secundários da curva principal (fig. 2.6), refletem provavelmente a pressão hidrostática da água meteórica infiltrada durante eventos de chuva mais intensos. O sincronismo na vazão de gotejamentos, observado entre pontos distintos na caverna, sugere que a renovação do aqüífero e conseqüentemente de sua composição isotópica, se dá de forma muito rápida em todos os locais da caverna.

Variações sincrônicas nas curvas isotópicas de águas de solo e gotejamentos com vazões distintas, ou posicionados em diferentes profundidades da zona vadosa, ainda não foram bem estudadas na literatura. Os trabalhos existentes sobre aqüífero cárstico inferem variações de  $\delta^{18}\text{O}$  de gotejamentos em função da profundidade e da vazão de gotejamento (Ayalon et al. 1998), pois quanto menor a espessura da rocha e vazão de gotejamento, mais rápida será a resposta dos gotejamentos aos eventos de chuva (Genty & Deflandre, 1998). No entanto, os modelos lineares (estocárstico, Fourier) muitas vezes não refletem o ambiente hidrológico de aqüíferos cársticos em nascentes (Labat et al., 2000; Labat et al., 2002) e gotejamentos (Baker & Brunsdon, 2003).

Dessa forma, atribui-se o sincronismo entre as curvas isotópicas das águas subterrâneas a uma conexão hidráulica eficiente entre gotejamentos. Sugere-se que a comunicação entre diferentes rotas de fluxo seja estabelecida durante chuvas mais intensas e freqüentes.

Dinâmica atual dos isótopos de oxigênio das águas subterrâneas e espeleotemas recentes e implicações para o estudo paleoclimático

Mostrou-se uma relação normal entre os aumentos dos índices pluviométricos e as variações de  $\delta^{18}\text{O}$  das águas de solo e gotejamentos (fig. 2.12). No entanto, variações na composição isotópica devida mudanças sazonais de temperatura são improváveis, porque não foram observadas mudanças na composição da chuva que as justifiquem.

As diferenças observadas comparando o valor médio do  $\delta^{18}\text{O}$  da água de chuva e da água subterrânea, sugere que outro processo, atua no sistema nos períodos em que as chuvas são ausentes ou mesmo mal distribuídas. Dentre vários processos analisados, o fracionamento isotópico por difusão gasosa é o único que poderia resultar numa composição isotópica mais negativa para as águas subterrâneas nas condições climáticas acima.

Os locais monitorados na caverna Santana mostraram condições ideais para deposição de espeleotemas em equilíbrio isotópico com a água que os formou, devido à semelhança do  $\delta^{18}\text{O}$  entre águas represadas em travertinos e dos gotejamentos que os alimentou. Isso ressalta a ausência de evaporação e apóia condições de equilíbrio.

O teste a partir da equação de Craig (1965), com base no  $\delta^{18}\text{O}$  de espeleotemas recentes e gotejamentos, indicam diferenças nas temperaturas calculadas, de acordo com o tipo de espeleotema. Isso mostra que o  $\delta^{18}\text{O}$  dos espeleotemas nas cavernas é também função da morfologia dos cristais (Dickson, 1991; McDermott et al., 1999). Por isso, o sinal climático proveniente do  $\delta^{18}\text{O}$  de espeleotemas deve ser considerado em termos relativos e nunca absolutos, como as vezes vem sendo utilizado (Goede, 1994; Bar-Matthews & Ayalon, 1997; Desmarchelier et al., 2000). Além disso, o valor do  $\delta^{18}\text{O}$  de espeleotemas de modernos, pode não ser, também, uma boa referência para calibração de temperatura de amostras antigas, como já utilizado (Linge et al., 2001; Berstad et al., 2002).

Conclui-se que os processos da dinâmica atual, reconhecidos como condicionadores das relações entre a composição isotópica dos gotejamentos e mudanças climáticas, podem também ser reconhecidos no passado, a partir do  $\delta^{18}\text{O}$  de espeleotemas. Porém, estas relações devem ser testadas, a partir da comparação com outros registros paleoclimáticos da região.

## 2.3 - FLUORESCÊNCIA E CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO EM ÁGUA DE PERCOLAÇÃO VADOSA NA CAVERNA SANTANA

A técnica de fluorescência (UV) vem sendo recentemente aplicada aos espeleotemas, para fins de estudos paleoclimáticos, principalmente em regiões da Europa (Baker et al. 1996; Baker et al. 1999a). O método é baseado na análise das propriedades da fluorescência de substâncias orgânicas aprisionadas na estrutura cristalina dos minerais formadores de espeleotemas, as quais podem indicar variações relativas de conteúdo e natureza dos compostos orgânicos.

Neste item, faz-se análise de variáveis hidrológicas, geológicas e a relação destas com parâmetros climáticos medidos na caverna e na superfície. O estudo tem como base fundamentar a aplicação do método aos estudos paleoclimáticos em espeleotemas formados em regiões atualmente subtropicais, cobertas por mata densa e úmida, exemplos estes, até o momento pouco presente na literatura. Este tipo de região oferece vantagens para utilização do método, pois possui solos bem desenvolvidos e estações climáticas relativamente distintas.

O método fundamenta-se no monitoramento da entrada de matéria orgânica em solução via solo até os gotejamentos e empoçamentos em diferentes locais de uma caverna. Para isso faz-se a medição, em amostras de água, da intensidade de luminescência - UV de compostos luminescentes orgânicos, principalmente ácidos fúlvicos e húmicos e também da concentração de carbono orgânico total (COT).

Os valores da intensidade de luminescência (IF) medidos com uma periodicidade mensal (de junho-2000 a agosto-2001) a quinzenal (de setembro-2001 a janeiro-2002) são relacionados a parâmetros climáticos, monitorados continuamente ao longo de 2 anos. A influência do clima no modo de produção e transporte de matéria orgânica no sistema cárstico é avaliada com base nas variações nos valores da IF e teores de COT, comparando diferentes tipos de fluxos de água (gotejamentos lentos a rápidos e empoçamentos em travertinos) nas cavernas.

Trabalhos anteriores atribuem a variação da IF ao longo do tempo às mudanças na cobertura vegetal, tipo de solo e grau de humificação (McGarry & Baker, 2000). Os valores máximos de IF em águas de caverna têm sido reportados para regiões de clima temperado, principalmente como efeito da contribuição de substâncias orgânicas menos complexas e hidrofílicas, produzidos pela decomposição da matéria orgânica em períodos mais quentes e carregadas para o sistema pelas chuvas (Baker, et al. 1997; Baker & Genty, 1999; Baker & Barnes, 1998).

de do solo e mudanças na vazão dos gotejamentos, devido ao aumento da pluviosidade

Na presente pesquisa investigaram-se os parâmetros climáticos mais influentes nas variações de COT e IF. Os locais escolhidos para o monitoramento apresentam espessura de rocha contrastante, o que permite verificar, também, a influência do tempo de residência da água na zona vadosa e o efeito filtrante da rocha sobre compostos orgânicos na água.

### 2.3.1 -Métodos e técnicas

As amostras de água para análise de fluorescência e concentração de carbono orgânico dissolvido, foram coletadas em frascos de vidro âmbar, 15 ml. As amostras para análise de íons foram coletadas em frascos de polietileno de alta densidade. Os frascos foram previamente descontaminados, a partir de uma lavagem com água deionizada, detergente não fluorescente e ácido clorídrico diluído. Os locais de monitoramento são os mesmos onde foram feitas as coletas de água para análise de isótopos estáveis em água e medidas de vazão (ver item 2.2 e fig. 2.1).

As amostras para COT foram preservadas com 12 gotas de ácido fosfórico a 10% e as amostras para íons com 2-3 gotas de ácido nítrico concentrado. Estas amostras foram mantidas refrigeradas sob temperatura de 4°C, até serem analisadas. Já as amostras para análise de fluorescência foram refrigeradas por 5 a 10 dias e filtradas com filtro Millipore HA2500 (pore 0.45µm), antes de cada análise.

Medidas de pH, Eh e oxigênio dissolvido foram feitas imediatamente após cada coleta com a utilização do medidor multi-parâmetro Orion, modelo 1230. O pH, potencial redox e oxigênio dissolvido utilizaram eletrodos Orion 9107 WP e Orion probe-083010.

As amostras de DOC foram analisadas utilizando o equipamento Shimadzu TOC-5000 analyser da Universidade Federal de São Carlos. Os resultados correspondem a média de análises triplicadas com erros de aproximadamente 1%. As análises de íons foram realizadas no IGC-USP pela técnica de ICP-OES utilizando o equipamento ARL 3410 acoplado com ultrasonic nebulizer CETAC mod. U 500 AT (precisão of  $\pm 1\%$ ).

As medidas de IL das amostras de água foram realizadas no Instituto de Química da USP, com a utilização do espectrofluorímetro Hitachi F-4500 utilizando como fonte de excitação uma lâmpada de xenônio. As janelas de aberturas foram 10/20 nm, respectivamente para excitação e emissão. A fotomultiplicadora foi operada a 950V. As amostras foram analisadas em células de 2.0 ml de quartzo.

Os espectros de excitação e emissão foram obtidos com comprimento de onda, respectivamente de 300 nm e 430 nm. Os testes de estabilidade do equipamento foram realizados a cada 5-20 análises a partir do pico de Raman da água obtido com a excitação a 350 nm.

### 2.3.2 - Resultados mais importantes

Neste item serão descritos, resumidamente, os principais resultados obtidos no monitoramento da concentração de COT e intensidade de fluorescência das águas subterrâneas, no perfil cárstico relacionado à caverna Santana. Detalhes sobre esse estudo são descritos no Anexo I, no manuscrito já submetido à publicação no periódico Journal of Hydrology, de língua inglesa. O manuscrito, em anexo, está sendo apresentado na forma original em que foi submetido. É importante esclarecer que existem valores de vazão de gotejamento e de chuva acumuladas que necessitarão de correção, no entanto, tais modificações não implicarão em mudanças nas conclusões já apresentadas.

#### Relações entre IF e COT nas águas através do perfil solo-caverna

A comparação entre valores de diferentes tipos de água indica que os valores de intensidades de luminescência (IF) diminuem significativamente, provavelmente devido ao efeito de retenção e transformação dos compostos orgânicos luminescentes durante a infiltração da água através do perfil solo-rocha. Desta forma, os maiores valores de IF correspondem às águas empoçadas na superfície ou de escoamento, seguida das águas do poço no solo, a 5 m da superfície e águas de cavernas. Em geral as águas de caverna exibem valores de IF levemente inferiores as do poço, no solo.

As intensidades de luminescência não podem ser diretamente relacionadas aos valores de COT, uma vez que a fluorescência da água também depende da natureza da matéria orgânica ou proporção de compostos individuais. Embora as variações de IF sejam bastante significantes, entre as amostras de solo e caverna, não foi observada nenhuma tendência em relação aos valores de COT, pois todas as amostras, independentemente do ponto de coleta, possuem concentrações entre 1 a 25 ppm.

Considerando diferenças de mais de duas ordens de magnitude entre as vazões de gotejamento medidas, seria esperado significativo efeito de diluição da matéria orgânica, caracterizado por diminuição dos teores de COT naquelas fontes de água com apresentando maiores vazões. No entanto, como isto não foi observado, acredita-se que deva existir homogeneização da matéria orgânica dissolvida na água, ainda nos primeiros metros da trajetória de infiltração em direção a caverna, já que os teores de COT são muito parecidos, entre as diferentes fontes de água.

Variação espacial e temporal de COT em amostras de poço, travertinos e gotejamentos.

Os valores de COT em amostras de poço, travertino e gotejamentos com fluxo rápido foram discutidos em paralelo com as variações nas concentrações de Ferro e oxigênio dissolvido, além dos valores de pH e Eh. A partir destes dados, discutiu-se os possíveis efeitos da precipitação, temperatura e umidade relativa do ar (UR) sobre as variações de COT na água.

As águas de cavernas de todos os pontos de coleta apresentaram similaridades na concentração de COT, independentemente da profundidade ou da vazão dos gotejamentos. Na maior parte do ano, os valores de COT variaram pouco, com exceção dos períodos após chuvas mais intensas.

Simultaneamente aos aumentos de COT, ocorreram também a diminuição do pH, Eh e oxigênio dissolvido, em todas as amostras de água. A combinação destes parâmetros indica que condições mais redutoras foram dominantes em março de 2001 e o ferro esteve presente na forma  $\text{Fe}^{+2}$  na solução, de acordo com a relação entre pH e Eh a partir da equação de Nernst (Krauskopf, 1979).

O aumento de COT na água está associado indiretamente a aumentos de precipitações, pois a abundância de água no sistema resulta em conduções mais redutoras no solo e por conseguinte favorece a atividade biológica, devido a maior difusão e disponibilidade de oxigênio no sistema provido pela água. Por este motivo haveria maior produção de matéria orgânica nos solos, a qual é transferida para as águas subterrâneas alguns meses depois.

### Variação espacial e temporal de IF em amostras de poço, travertinos, e gotejamentos

Os altos picos de IF observados em todos os pontos de amostragem, em geral, não coincidiram com valores anômalos de COT em março de 2001. Isso sugere que variações de IF estão mais relacionadas com a seletividade de certos componentes da matéria orgânica, durante a infiltração da água pelo solo e rocha, ao invés de aumentos relativos da sua concentração. No entanto, o transporte de compostos orgânicos fluorescentes na água é controlado pelos eventos de chuva. A temperatura externa também é assumida como importante fator para mudanças de IF ao longo do ano, devido sua forte influência no controle das reações de decomposição da matéria orgânica.

As variações de IF são geralmente mais altas em águas de travertinos e gotejamentos situados nos pontos de amostragem a 100 m de profundidade, no salão das Flores, do que onde a cobertura de rocha é aproximadamente 3 vezes maior. O aumento da espessura da rocha ou profundidade aumenta aparentemente a retenção dos compostos fluorescentes, devido à filtração através de fraturas e fissuras nas rochas.

Diferenças de IF são também associadas com as variações de vazão, mesmo em gotejamento mais lentos. As variações de IF entre águas coletadas numa mesma profundidade na caverna são consideravelmente mais altas no caso de gotejamentos com vazões mais altas. Isso sugere que a larga variabilidade da concentração de fluoróforos no sistema é devida a fluxos mais rápidos ou situados em menor profundidade em relação à superfície, pois nessas condições haveria uma renovação mais intensa das águas subterrâneas no sistema, ao longo do ano.

Todos os gotejamentos exibiram variações interanuais de IF, especificamente entre os períodos de setembro-2000 a julho-2001 e de julho de 2001 a junho de 2002. O IF demonstrou clara diferença entre valores médios, desvio padrão e amplitude de variação, entre os referidos períodos, sendo comparativamente mais baixos no primeiro período do que no segundo.

As variações interanuais foram interpretadas como causadas por diferenças de 5.5°C entre os invernos de cada período, como também pela distribuição das chuvas. Temperaturas mais quentes e maiores intervalos de tempo sem chuvas, são sugeridos como as principais causas do aumento geral dos valores de IF no segundo período. Portanto, isso reforça a idéia de que expressivas variações de intensidade de fluorescência podem ser relacionadas às mudanças climáticas. Ambos aumentos de temperatura e menor distribuição de chuvas podem afetar a taxa de humificação da matéria orgânica no solo e indiretamente aumentar a disponibilidade de substâncias responsáveis pelas propriedades de fluorescência na água (McGarry & Baker, 2000).

O levantamento sugere que as relações obtidas entre a intensidade de fluorescência e as variações climáticas são potencialmente reproduzíveis em espeleotemas, desde que sejam mantidas algumas condições ambientais, como a cobertura florestal. Dessa forma, pode-se investigar mudanças de temperatura e distribuição de chuvas intrínsecas a um determinado período em que houve predomínio de florestas. No entanto, as mesmas relações podem variar significativamente com mudanças mais profundas da vegetação.

### 3 - REGISTROS PALEOCLIMÁTICOS DE ESPELEOTEMAS NAS ESTALAGMITES DE BOTUVERÁ E IPORANGA

#### 3.1 - GEOCRONOLOGIA DE ESTALAGMITES

##### 3.1.1 - Métodos e técnicas

###### Seleção de amostras

Foram analisadas estalagmites provenientes das cavernas Santana-SP e Botuverá-SC. coletadas após o início deste trabalho. Estas amostras foram posteriormente testadas seguindo critérios para verificar sua adequação aos métodos de datação U/Th; isótopos estáveis; química de elemento menores e maiores e petrografia.

Os seguintes pontos foram considerados positivos na escolha da amostra: i) Ausência de indícios de diagênese; ii) Baixa concentração de minerais não-carbonáticos fontes de  $^{230}\text{Th}$  detrítico, aprisionados durante a cristalização dos espeleotemas; iii) Evidências de equilíbrio isotópico de O, em testes em camadas de espeleotemas; iv) Evidências de equilíbrio isotópico entre calcita recente e sua solução formadora; v) Estrutura primária bem preservada; vi) Utilização, quando possível, de amostras anteriormente danificadas na caverna; vii) Uso de amostras que contemplem intervalos de idade interessantes ao estudo, com base em datações preliminares.

###### Preparação Física das amostras

Esta fase é composta pelas etapas de extração e limpeza das amostras. A etapa de extração foi realizada nos laboratórios do IGc-USP, enquanto a limpeza das amostras foi efetuada em laboratórios do Berkeley Geochronology Center.

###### *Extração de amostras*

As amostras foram previamente cortadas com serra diamantada (espessura de 1 mm) para obtenção da fatia central de cada espeleotema rumo ao seu eixo de crescimento. O espaçamento entre furos dos espeleotemas Bt2, St4 e St8 foi estimado em intervalos de 1000 anos, para cada estalagmite, com base em cálculos de razões de crescimento, a partir de datações obtidas previamente.

De cada fatia, foram extraídos testemunhos ao longo do eixo de crescimento do espeleotema com o auxílio de broca diamantada acoplada a furadeira de dentista. Os testemunhos possuem diâmetro máximo de 5 mm, profundidade de 1 cm e peso entre 0,5 e 1,0 g. Ao todo, foram extraídos 400 testemunhos.

### *Limpeza de amostras*

Todos os testemunhos foram limpos com o uso de broca de dentista diamantada, para remoção de eventuais resíduos produzidos em etapas anteriores. No caso do espeleotema Bt2, foi realizada uma etapa de remoção de parte do testemunho, de forma reduzir seu diâmetro de 5 para 3 ou 4 mm e assim obter uma melhor resolução temporal em cada datação. A remoção de material é feita paralelamente às laminações do espeleotema.

Esta etapa é seguida por uma limpeza ultrassônica dos testemunhos imersos em béqueres com propanol concentrado, por 10 minutos. No final desta fase é feita a redução granulométrica dos testemunhos para fração areia média a grossa em almofariz de porcelana.

### *Separação Química*

O método de separação química tem como objetivo extrair os íons de U e Th, que ocorrem em concentrações muito baixas (Tabela 3.1), utilizando-se colunas de troca aniônica.

Esta fase inicia-se com a pesagem de 220 a 440 mg de cada amostra, a depender da concentração de urânio estimada para cada espeleotema. Logo após, as amostras foram dissolvidas em  $\text{HN}_3$ , 7N, seguida da adição de uma solução de 40  $\mu\text{l}$  de *Spike* contendo um traçador artificial ( $^{229}\text{Th}$ ) e dois naturais ( $^{233}\text{U}$ ,  $^{236}\text{U}$ ). Em seguida, toda a solução é evaporada em chapa quente a 350°C, durante várias horas.

A separação em colunas é feita em duas etapas. Na primeira etapa foram utilizadas colunas de 3ml e na segunda, colunas de 1,2 ml. As colunas com volume de 3ml são calibradas para utilização de massa de até 220 mg.

No entanto, devido às pequenas concentrações de U e Th, baixas até mesmo para os padrões de espeleotemas, foi utilizada uma massa de 440 mg, na maior parte das amostras datadas. Neste caso, toda a separação química foi feita em quatro etapas, na seguinte sequência: coluna 3 ml > coluna 1,2 ml > coluna 3 ml > coluna 1,2ml.

Para cada coluna, a separação química foi feita em 5 etapas: redissolução da amostra; adição e lavagem da resina; eluição de Th, eluição de U; e por fim, evaporação da solução. Independentemente do volume da coluna, os procedimentos do método são os mesmos, de acordo com a sequência abaixo:

- Redissolução da amostra em béquer com o uso de 7N  $\text{HN}_3$
- Adição de Resina, BIO-RAD, AG 1X-8, 200-400 mesh
- Lavagem com 1N  $\text{HN}_3$
- Lavagem com água Millipore



- Lavagem com 7N HNO<sub>3</sub>
- Adição da amostra à coluna
- Lavagem com 7N HNO<sub>3</sub> (2 etapas)
- Eluição de Th com 8N HCL (2 etapas)
- Transferência de béqueres com Th para evaporação em chapa quente
- Eluição de U com 0,5N HCL (2 etapas)
- Transferência de béqueres com U para evaporação em chapa quente

#### Preparação de filamentos de Re

Para este fim, foram utilizados filamentos de Re do tipo centrais, previamente limpos sob vácuo, durante algumas horas. Para cada amostra foram preparados dois filamentos: um para U e outro para Th.

Sobre os filamentos é colocada uma fina camada de grafite coloidal, onde amostras de U e Th, dissolvidas em gotículas de 1N HNO<sub>3</sub>, foram evaporadas. Os filamentos de U e Th foram preparados ao mesmo tempo, pois se necessita colocar uma pequena parte da amostra de U no filamento de Th, para focalização no espectrômetro de massa feita utilizando-se os espectros de <sup>238</sup>U ou <sup>236</sup>U. Por fim, mais uma camada de grafite foi colocada, para que as amostras sobre filamentos resistam às temperaturas superiores a 1600 °C, as quais o filamento é submetido durante as análises.

#### Espectrometria de Massa

As análises isotópicas de U e Th foram conduzidas no Berkeley Geochronology Center, através do espectrômetro VG- Sector 54 *Thermal Ionization Mass Spectrometer* (TIMS).

As massas de interesse para os cálculos de concentrações, idades e correções analíticas (<sup>238</sup>U-<sup>236</sup>U-<sup>235</sup>U-<sup>234</sup>U-<sup>233</sup>U e <sup>232</sup>Th-<sup>230</sup>Th-<sup>229</sup>Th) foram medidas com a utilização de um sistema de contagem de íons utilizando detector do tipo Daly. Todas as contagens são corrigidas em função do *background*, fracionamento isotópico, interferência entre picos, branco e tempo morto. A influência destes fatores foi considerada muito pequena em relação às incertezas analíticas nas medições das razões isotópicas de U e Th.

As idades foram calculadas utilizando a equação de decaimento <sup>230</sup>Th/<sup>234</sup>U (Edwards et al., 1987):

$$1-(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}) = e^{-\lambda_{230}T} - (\delta^{234}(0)/1000) (\lambda_{230}/\lambda_{230} - \lambda_{234}) \times (1 - e^{(\lambda_{234} - \lambda_{230})T})$$

O fracionamento instrumental de isótopos de U foi corrigido com o uso de  $^{233}\text{U}/^{236}\text{U}$  como traçador. Variações de Th durante o curso das análises foram consideradas menores que a incerteza analítica, por isso as razões isotópicas de Th não foram normalizadas por fracionamento instrumental.

A correção de idades em relação à presença de  $^{230}\text{Th}$  detrítico, foi feita utilizando medidas de concentrações de  $^{232}\text{Th}$ . Este é um preciso indicador da deposição de  $^{230}\text{Th}$ , através de minerais não carbonáticos, principalmente argilo-minerais e hidróxidos.

Devido a teores baixos de  $^{232}\text{Th}$  nas amostras estudadas, às correções quanto ao Th detrítico foram praticamente insignificantes em todas as amostras analisadas.

### 3.1.2 - Resultados

Os dados apresentados na Tabela 3.1 são referentes às análises em 3 espeleotemas, num total de 52 idades obtidas pelo método U/Th. A maior parte das idades utilizadas no trabalho corresponde aos espeleotemas provenientes da Caverna Santana-SP, St8 (30 amostras), St4 (2 amostras) e Caverna Botuverá-SC, espeleotema Bt2 (20 amostras).

Com base no número de datações efetuadas e faixa temporal envolvida, pode-se definir os espeleotemas St8 (Cav. Santana, SP) e Bt2 (Cav. Botuverá, SC), como os principais registros a serem estudados neste trabalho, principalmente para aplicação do método de isótopos de O e C. Eles medem respectivamente 1,6 m e 0,70 m e possuem faixa de idades semelhantes, de aproximadamente 110-115 mil anos AP até o recente.

Próximo ao local, de onde foram extraídos os referidos espeleotemas, escolheram-se dois outros espeleotemas menores, com objetivo de fazer correlações locais, entre os registros paleoclimáticos, a serem obtidos a partir dos diferentes métodos abordados nesse projeto.

Assim, foram escolhidos os espeleotemas St4, caverna Santana, medindo 20 cm e datado entre 7,2 mil anos AP até o recente e o espeleotema Bt3, caverna Botuverá, aproximadamente no mesmo tamanho, depositado entre 33 e 80 mil anos AP. Os dados referentes ao espeleotema Bt3 não serão inseridos neste trabalho, pois o intervalo de 50 mil anos AP entre as duas idades obtidas, é muito amplo para comparação de resultados isotópicos com o exemplar da mesma caverna, amostra Bt2.

Table 3.1 - Dados isotópicos e idades dos espeleotema Bt2, St4 e St8

Table 3.1 - Dados isotópicos e idades dos espeleotema Bt2, St4 e St8											
Amostra	cm <sup>a</sup>	peso (mg)	U (ppm)	<sup>232</sup> Th (ppm)	<sup>230</sup> Th/ <sup>232</sup> Th	Razões medidas		Razões corrigidas <sup>b</sup>		Idade (10 <sup>3</sup> anos) <sup>c</sup>	Razão inicial <sup>234</sup> U/ <sup>238</sup> U <sup>d</sup>
						<sup>230</sup> Th/ <sup>238</sup> U	<sup>234</sup> U/ <sup>238</sup> U	<sup>230</sup> Th/ <sup>238</sup> U	<sup>234</sup> U/ <sup>238</sup> U		
Caverna Botuverá / estalagmite Bt2											
top	0										
Bt2-3a	1,91	406,75	0,048	0,000485	31,32	0.103 ± 5.006	4.735 ± 0.3	0.102 ± 5.291	4.745 ± 0.319	2.3 ± 0.13	4.770 ± 0.015
Bt2-6a	4,85	411,75	0,068	0,000925	55,33	0.246 ± 0.837	4.281 ± 0.3	0.243 ± 1.037	4.293 ± 0.332	6.3 ± 0.07	4.352 ± 0.014
Bt2-9a	7,73	421,49	0,080	0,001651	55,64	0.379 ± 4.795	4.634 ± 0.17	0.376 ± 4.893	4.654 ± 0.281	9.1 ± 0.46	4.749 ± 0.014
Bt2-11a	10,31	422,30	0,053	0,000620	117,96	0.453 ± 3.906	4.466 ± 0.325	0.452 ± 3.940	4.472 ± 0.348	11.4 ± 0.47	4.586 ± 0.016
Bt2-12a	11,41	416,05	0,046	0,000774	106,28	0.592 ± 1.631	4.606 ± 0.3	0.591 ± 1.654	4.622 ± 0.351	14.6 ± 0.26	4.775 ± 0.016
Bt2-14a	13,43	420,49	0,038	0,000654	123,87	0.699 ± 3.112	4.331 ± 0.24	0.698 ± 3.136	4.347 ± 0.301	18.6 ± 0.63	4.528 ± 0.015
Bt2-17a	16,15	423,36	0,038	0,000329	293,43	0.836 ± 1.225	4.208 ± 0.3	0.836 ± 1.229	4.218 ± 0.313	23.39 ± 0.32	4.436 ± 0.014
Bt2-19a	18,66	422,81	0,050	0,000705	201,41	0.929 ± 4.406	3.943 ± 0.35	0.929 ± 4.424	3.954 ± 0.379	28.17 ± 1.38	4.12 ± 0.012
Bt2-21a	21,11	421,24	0,050	0,000522	247,77	0.860 ± 1.320	3.280 ± 0.31	0.860 ± 1.325	3.287 ± 0.326	31.83 ± 0.489	3.503 ± 0.011
Bt2-23a	23,60	422,29	0,040	0,000940	153,82	1.180 ± 3.726	3.832 ± 0.274	1.181 ± 3.747	3.850 ± 0.363	38.06 ± 1.64	4.175 ± 0.020
Bt2-25a	28,12	406,45	0,029	0,000156	671,02	1.178 ± 4.008	3.230 ± 0.3	1.178 ± 4.013	3.233 ± 0.304	46.65 ± 2.23	3.549 ± 0.019
Bt2-27a	31,83	421,66	0,041	0,000273	659,00	1.459 ± 1.122	3.165 ± 0.562	1.460 ± 1.124	3.169 ± 0.566	62.2 ± 0.99	3.587 ± 0.019
Bt2-30a	35,62	419,17	0,027	0,000247	557,37	1.681 ± 0.806	3.424 ± 0.31	1.683 ± 0.809	3.430 ± 0.323	67.21 ± 0.75	3.940 ± 0.012
Bt2-32a	38,65	422,35	0,036	0,000594	379,69	2.060 ± 1.218	3.839 ± 0.27	2.065 ± 1.226	3.852 ± 0.318	75.15 ± 1.24	4.528 ± 0.017
Bt2-34a	42,12	424,49	0,044	0,000331	841,73	2.088 ± 1.122	3.714 ± 0.381	2.091 ± 1.124	3.720 ± 0.389	80.09 ± 1.28	4.413 ± 0.018
Bt2-36a	45,63	420,58	0,049	0,000447	759,79	2.285 ± 1.344	3.967 ± 1.02	2.288 ± 1.34	3.973 ± 1.025	82.59 ± 1.91	4.757 ± 0.042
Bt2-40a	55,12	421,50	0,026	0,000406	450,15	2.277 ± 1.713	3.640 ± 0.92	2.282 ± 1.720	3.651 ± 0.934	92.79 ± 2.57	4.448 ± 0.039
Bt2-42a	60,82	421,50	0,045	0,001912	163,07	2.258 ± 4.377	3.348 ± 0.47	2.273 ± 4.413	3.375 ± 0.624	103.7 ± 6.78	4.186 ± 0.065
Bt2-44a	65,30	422,29	0,040	0,000485	587,54	2.358 ± 0.931	3.352 ± 0.891	2.362 ± 0.938	3.359 ± 0.900	110.67 ± 2.21	4.229 ± 0.031
Bt2-46a	68,66	424,87	0,033	0,000522	427,26	2.246 ± 2.814	3.124 ± 0.49	2.252 ± 2.822	3.133 ± 0.513	114.96 ± 5.1	3.954 ± 0.045
Caverna Santana											
Estalagmite St4											
top	0										
St4-7b	9.99	400,17	0.291	0.000196	75.59	0.041 ± 3.710	1.808 ± 0.443	0.041 ± 3.792	1.809 ± 0.443	2.5 ± 0.1	1.815 ± 0.008
St4a	19.67	400,17	0.311	0.000518	517.89	0.115 ± 5.007	1.787 ± 0.35	0.115 ± 5.016	1.787 ± 0.350	7.2 ± 0.37	1.803 ± 0.006
Estalagmite St8											
top	0										
St8-8a	7,61	209,15	0,121	0,0013083	15.39	0.054 ± 3.517	1.736 ± 0.43	0.051 ± 4.623	1.738 ± 0.436	3.3 ± 0.16	1.745 ± 0.009
St8-10a	9,39	409,06	0,165	0,000909	42.72	0.077 ± 4.205	1.737 ± 0.29	0.076 ± 4.388	1.738 ± 0.293	4.9 ± 0.22	1.748 ± 0.005
St8-13a	14,86	403,69	0,093	0,0006673	43.14	0.101 ± 2.309	1.734 ± 0.28	0.099 ± 2.523	1.735 ± 0.284	6.4 ± 0.17	1.749 ± 0.005
St8-14a	16,54	427,56	0,142	0,0006608	74.53	0.114 ± 2.216	1.719 ± 0.53	0.113 ± 2.299	1.720 ± 0.530	7.4 ± 0.18	1.735 ± 0.009
St8-15a	20,2	212,06	0,159	0,0007554	99.16	0.155 ± 4.105	1.704 ± 0.3	0.154 ± 4.156	1.705 ± 0.301	10.3 ± 0.45	1.726 ± 0.005
St8-18a	24,22	211,55	0,134	0,0057386	14.61	0.206 ± 1.716	1.718 ± 0.42	0.196 ± 3.075	1.727 ± 0.495	13.1 ± 0.45	1.755 ± 0.008
St8-21a	28,82	419,88	0,095	0,0009038	72.81	0.228 ± 4.095	1.717 ± 0.2	0.226 ± 4.168	1.719 ± 0.208	15.2 ± 0.68	1.750 ± 0.004
St8-22b	30,79	470,6	0,058	0,0003074	159,962	0.280 ± 2.037	1.744 ± 0.68	0.279 ± 2.057	1.745 ± 0.681	18.74 ± 0.44	1.786 ± 0.012
St8-24a	33,92	418,9	0,147	0,0002318	637,113	0.330 ± 0.910	1.702 ± 0.34	0.330 ± 0.912	1.703 ± 0.339	23.09 ± 0.25	1.750 ± 0.006
St8-27a	38,64	422,18	0,142	0,00023	680,766	0.363 ± 1.044	1.681 ± 0.67	0.362 ± 1.046	1.686 ± 0.670	25.89 ± 0.36	1.738 ± 0.012
St8-25a	35,16	400	0,166	0,0012951	144,735	0.372 ± 1.718	1.692 ± 0.51	0.371 ± 1.739	1.693 ± 0.513	26.46 ± 0.54	1.747 ± 0.009
St8-26a	36,4	210,08	0,215	0,0014868	164,372	0.375 ± 1.714	1.697 ± 0.17	0.373 ± 1.730	1.698 ± 0.175	26.59 ± 0.52	1.753 ± 0.003
St8-29a	41,36	208,25	0,140	0,0007769	200,328	0.366 ± 0.918	1.680 ± 0.5	0.365 ± 0.932	1.681 ± 0.501	26.16 ± 0.31	1.733 ± 0.009
St8-36a	52	423,02	0,140	0,0002181	742,457	0.396 ± 1.129	1.654 ± 0.36	0.396 ± 1.131	1.654 ± 0.360	29.21 ± 0.39	1.710 ± 0.006
St8-40a	58,97	420,74	0,041	0,0003997	134,898	0.437 ± 2.811	1.616 ± 0.57	0.435 ± 2.834	1.618 ± 0.569	33.36 ± 1.11	1.679 ± 0.01
St8-44a	67,3	210,12	0,050	0,0011083	71,049	0.520 ± 3.816	1.595 ± 0.75	0.517 ± 3.873	1.599 ± 0.762	41.40 ± 1.95	1.673 ± 0.013
St8-49b	74,88	364,43	0,051	0,0004811	200,001	0.616 ± 2.314	1.606 ± 0.47	0.615 ± 2.326	1.607 ± 0.474	50.73 ± 1.49	1.701 ± 0.009
St8-54a	83,17	211,64	0,114	0,000489	443,827	0.626 ± 2.110	1.582 ± 0.24	0.626 ± 2.115	1.582 ± 0.241	52.96 ± 1.41	1.677 ± 0.005
St8-58a	91,59	364,36	0,119	0,0003352	736,056	0.684 ± 1.334	1.569 ± 0.83	0.684 ± 1.336	1.569 ± 0.829	59.87 ± 1.23	1.674 ± 0.014
St8-59a	93,92	211,9	0,123	0,0010591	259,071	0.734 ± 2.211	1.55 ± 0.43	0.734 ± 2.219	1.551 ± 0.433	66.64 ± 2.00	1.666 ± 0.008
St8-62a	98,04	421,14	0,113	0,0004853	517,720	0.734 ± 1.225	1.561 ± 0.49	0.734 ± 1.227	1.562 ± 0.491	66.09 ± 1.164	1.677 ± 0.009

St8-68a	108,19	383,35	0,074	0,0004571	381,556	$0.774 \pm 2.214$	$1.551 \pm 0.29$	$0.774 \pm 2.219$	$1.552 \pm 0.294$	$71.57 \pm 2.17$	$1.676 \pm 0.006$
St8-70a	113,67	422,38	0,097	0,0001817	1284,934	$0.795 \pm 1.122$	$1.548 \pm 0.33$	$0.795 \pm 1.123$	$1.547 \pm 0.330$	$74.43 \pm 1.20$	$1.678 \pm 0.006$
St8-75a	121,16	417,77	0,083	0,0011899	158,539	$0.745 \pm 1.716$	$1.538 \pm 0.64$	$0.744 \pm 1.727$	$1.540 \pm 0.646$	$68.58 \pm 1.71$	$1.656 \pm 0.011$
St8-79a	127,46	212,82	0,086	0,0005831	351,209	$0.789 \pm 0.908$	$1.527 \pm 0.4$	$0.789 \pm 0.912$	$1.529 \pm 0.402$	$75.09 \pm 1.04$	$1.654 \pm 0.007$
St8-84a	135,55	209,27	0,082	0,0004173	486,493	$0.816 \pm 1.225$	$1.505 \pm 0.76$	$0.815 \pm 1.227$	$1.506 \pm 0.716$	$80.41 \pm 1.64$	$1.635 \pm 0.012$
St8-88a	143,51	419,97	0,096	0,0003817	742,045	$0.968 \pm 1.417$	$1.482 \pm 0.35$	$0.968 \pm 1.417$	$1.482 \pm 0.351$	$106.59 \pm 2.49$	$1.653 \pm 0.007$
St8-89b	145,37	420	0,053	0,0003597	452,624	$1.019 \pm 1.524$	$1.443 \pm 0.93$	$1.019 \pm 1.527$	$1.444 \pm 0.932$	$121.695 \pm 3.84$	$1.627 \pm 0.016$
St8-95	152,87	400	0,115	0,0013093	280,202	$1.053 \pm 2.014$	$1.488 \pm 0.53$	$1.053 \pm 2.020$	$1.489 \pm 0.534$	$121.394 \pm 4.35$	$1.690 \pm 0.012$
St8-101a	161,97	210,39	0,098	0,001341	215,687	$0.970 \pm 1.814$	$1.453 \pm 0.43$	$0.970 \pm 1.822$	$1.455 \pm 0.436$	$110.52 \pm 3.38$	$1.623 \pm 0.009$

Nota: todas as razões são de decaimento, e todos os erros são  $2\sigma$ .

<sup>a</sup> Distance ao topo do espeleotema.

<sup>b</sup> Correções para U e Th detrítico consideraram  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U} = 1.21 \pm 50\%$ ,  $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U} = 1.0 \pm 10\%$ ,  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 1.0 \pm 10\%$  (Zero erros de correlações).

<sup>c</sup> As incertezas das idades possuem nível de confiança de 95%.

<sup>d</sup> Calculado a partir do presente, correções de razões  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  devido a minerais detríticos, e idade  $^{230}\text{Th}/\text{U}$ .

### Distribuição das idades e cronoestratigrafia

Os espeleotemas St8 e Bt2 possuem idades, em geral, distribuídas com tendência aproximadamente linear ao longo do tempo, seguindo uma seqüência cronoestratigráfica normal (figs. 3.1 e 3.2). Os intervalos de tempo entre datações, na faixa datada entre 20 mil anos AP ao recente são mais curtos e as amostras datadas possuem idades mais uniformemente distribuídas ao longo dos espeleotemas. Os intervalos variam entre 2 a 5 mil anos AP, com média de 3 mil anos AP, o que permite uma melhor comparação com os demais registros paleoclimáticos brasileiros, disponíveis para este período.

Para períodos mais antigos que 20 mil anos AP, os intervalos de tempo entre datações são maiores e as amostras possuem idades distribuídas mais heterogeneamente ao longo do espeleotema. No caso do espeleotema St8, a faixa datada de 80 a 20 mil anos AP, possui idades distribuídas em intervalos de 2 a 9 mil anos AP e a faixa datada de 110 até 80 mil anos AP, em intervalos de 4 a 25 mil anos AP. Já em Bt2, a faixa entre 90 até 20 mil anos AP, possui intervalos datados entre 3 a 15 mil anos AP, e de forma menos detalhada, a faixa de 115 a 90 mil anos AP, com intervalos entre 5 a 10 mil anos AP.

Em 5 amostras do espeleotema St8 (St8-25a, St8-26a, St8-75a, St8-89b e St8-95a; Tabela 3.1), caverna Santana, existem idades invertidas em relação à distribuição cronoestratigráfica apresentada na Figura 3.1.

Estas idades são analisadas à parte, pois se verificou, após os trabalhos geocronológicos, que estas amostras foram extraídas em zona de intercrescimento de duas estalagmites. O crescimento paralelo e mudança na orientação do eixo de crescimento de espeleotemas são comuns quando ocorre mudança no posicionamento do gotejamento, ou mesmo, no caso dele se desmembrar em dois, devido a variações morfológicas na estalactite de onde provém o gotejamento.

Nesse caso, dificuldades de amostragem devem-se ao fato de que o limite entre estalagmites paralelas e soldadas, não pôde ser delimitado precisamente na fatia de onde foram extraídas as amostras para datação. Mas, após a etapa de datações remontando-se todos pedaços vizinhos à fatia e com o auxílio de luz transmitida, comprovou-se que estas amostras foram realmente extraídas no contato entre diferentes estalagmites (fig. 3.3).

As idades obtidas nestes locais apresentam geralmente valores semelhantes e mais antigos que amostras posicionadas mais para a base do espeleotema, como pode ser verificado entre as amostras St8-25a e St8-26a e St8-89b e St8-95a (Tabela 3.1).

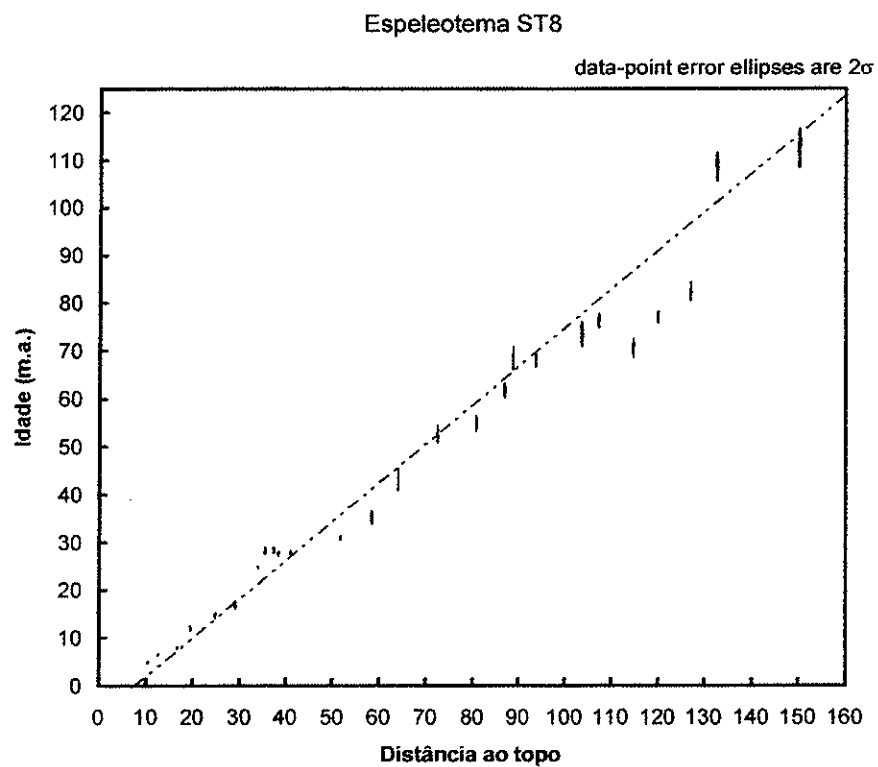


Figura 3.1 - Distribuição de idades ao longo do espeleotema St8

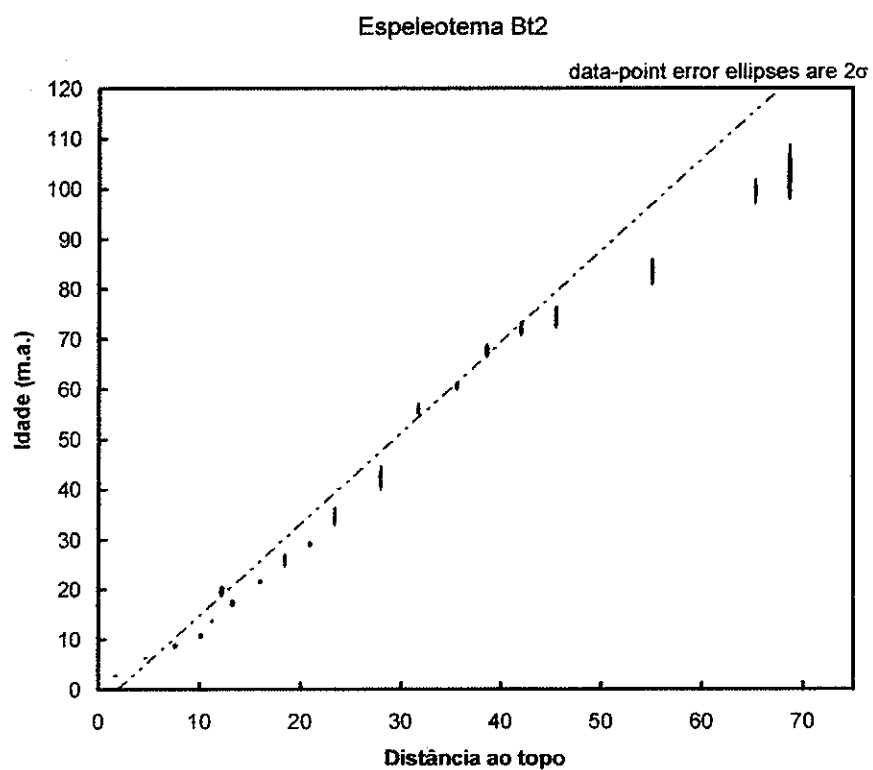


Figura 3.2 - Distribuição de idades ao longo do espeleotema Bt2



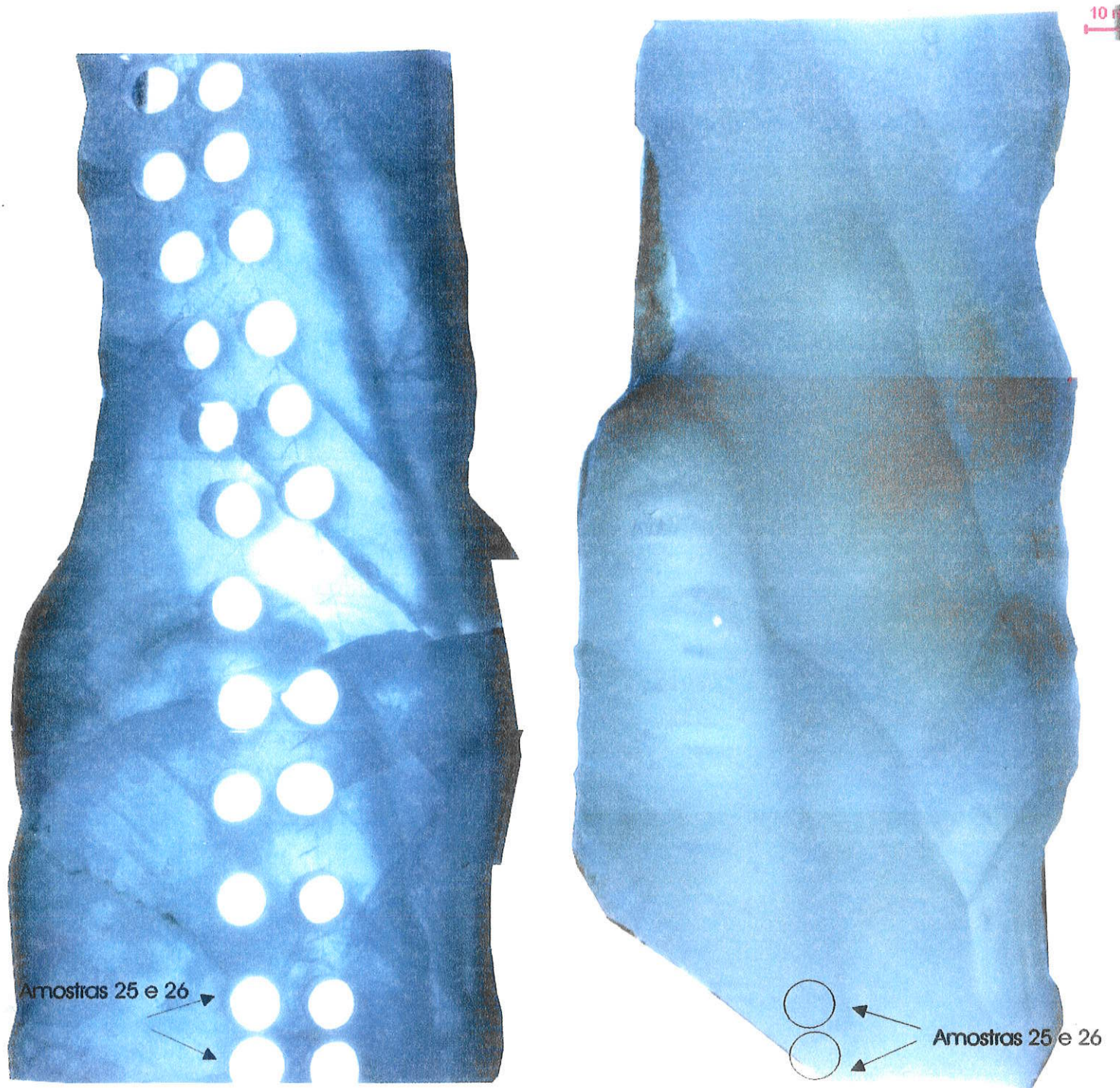


Fig. 3.3 - Espeleotema St8, imagens em luz transmitida. A - Distribuição dos furos de onde foram extraídas amostras para datação U/Th. B- fatia adjacente mostrando furos de amostras sobre a linha de crescimento de espeleotemas paralelos.

## 3.2 - TAXAS DE CRESCIMENTO DE ESTALAGMITES

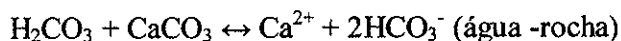
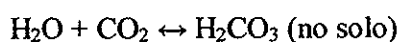
### 3.2.1 - Fatores que controlam as taxas de crescimento

A taxa de crescimento compreende a velocidade média de crescimento entre os intervalos datados, expressa como  $\Delta x/\Delta t$ , onde  $t$  e  $x$  correspondem respectivamente a diferença entre idades e distância, entre dois pontos datados.

A taxa de crescimento (TC) é um dos principais parâmetros derivados da geocronologia e vem sendo considerado um forte indicador paleoclimático, a exemplo de recentes trabalhos, como Musgrove et al. (2001); Zhao et al. (2001) e Vaks et al. (2003).

A deposição de espeleotemas está diretamente relacionada a fatores como: concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  no gotejamento, suprimento de água e concentração de  $\text{CO}_2$  no solo, os quais estão intrinsecamente relacionados aos parâmetros climáticos (pluviosidade e temperatura) e ambientais (vegetação). O aumento destas variáveis implica no aumento da TC do espeleotema (Baker et al., 1993; Baker et al., 1998; fig. 3.4).

O suprimento de água, expresso como vazão de gotejamento é função direta da precipitação efetiva sobre os pontos de recarga em superfície. A concentração de  $\text{CO}_2$  no solo é proporcional à atividade biológica e diretamente relacionada ao aumento de temperatura, umidade e tipo de vegetação (fig. 3.4). Com abundância de água e  $\text{CO}_2$  no sistema, forma-se o ácido carbônico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), que representa o agente corrosivo natural mais comum para dissolução de rocha carbonáticas (Ford & Williams, 1989). Dessa forma tem-se:



Uma vez que a água está disponível no sistema e ocorre aumento na concentração de  $\text{CO}_2$  no solo, geralmente devido ao aumento da atividade biológica, haverá maior dissolução da rocha carbonática, refletindo maior taxa de crescimento de espeleotemas. No entanto, a variação na temperatura é fundamental para que isso ocorra, pois a redução relativa da temperatura desfavorece a produção de  $\text{CO}_2$  no solo, mesmo com água abundante no sistema. Um exemplo típico disso é o crescimento mais rápido de espeleotemas modernos durante a estação seca europeia, o verão (Genty et al., 2001). Nessa região, em particular, o crescimento de espeleotemas foi principalmente influenciado pela produção de  $\text{CO}_2$  no solo, devido às temperaturas de verão.



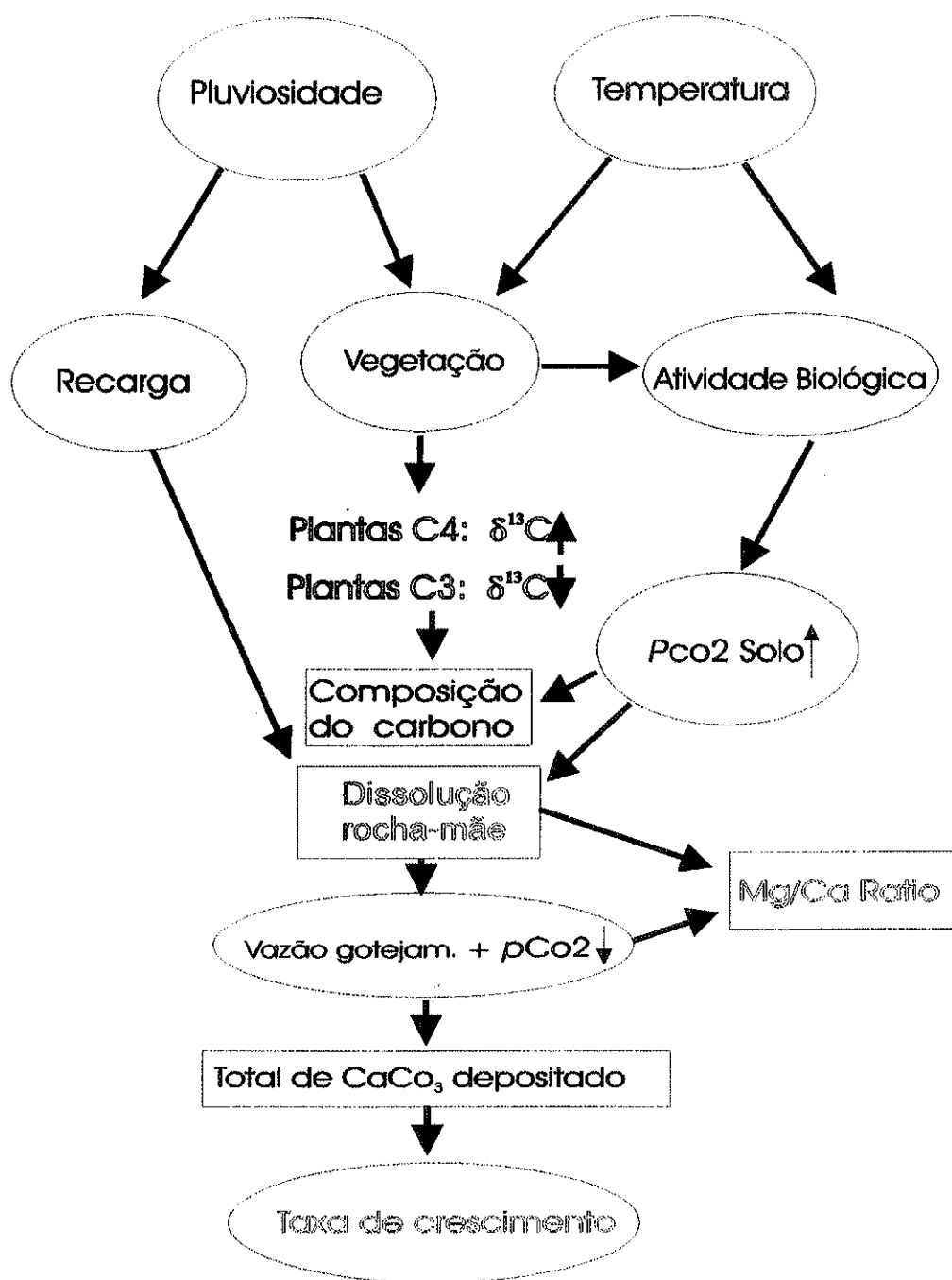


Fig. 3.4 - Fluxograma da relação entre composição isotópica do carbono, taxa de crescimento dos espeleotemas e razões Mg/Ca com os parâmetros climáticos (pluviosidade e temperatura) e ambientais (cobertura vegetal).

### 3.2.2 - Taxas de crescimento das estalagmites Bt2 e St8

Nas estalagmites estudadas ocorrem grandes variações e freqüentes mudanças nas taxas de crescimento ao longo do tempo. Observam-se variações com mais de duas ordens de magnitude (Fig. 3.5). Nos gráficos são consideradas apenas taxas nos intervalos de idades após 80 mil anos AP para a estalagmite St8 e 115 mil anos AP para a estalagmite Bt2. Nos intervalos anteriores a estes períodos é necessário maior detalhamento geocronológico.

No espeleotema St8, os intervalos de tempo (mil anos AP) que apresentam taxas de crescimento relativamente mais altas, são os seguintes: 80-74, 53-50, 34-26, 15-13 e 6.4-4.9. Já intervalos (mil anos AP) com taxas de crescimento mais baixas ocorrem em: 66-59, 51-41, 23-15, 10.3-7.4 e 4.9-3.3.

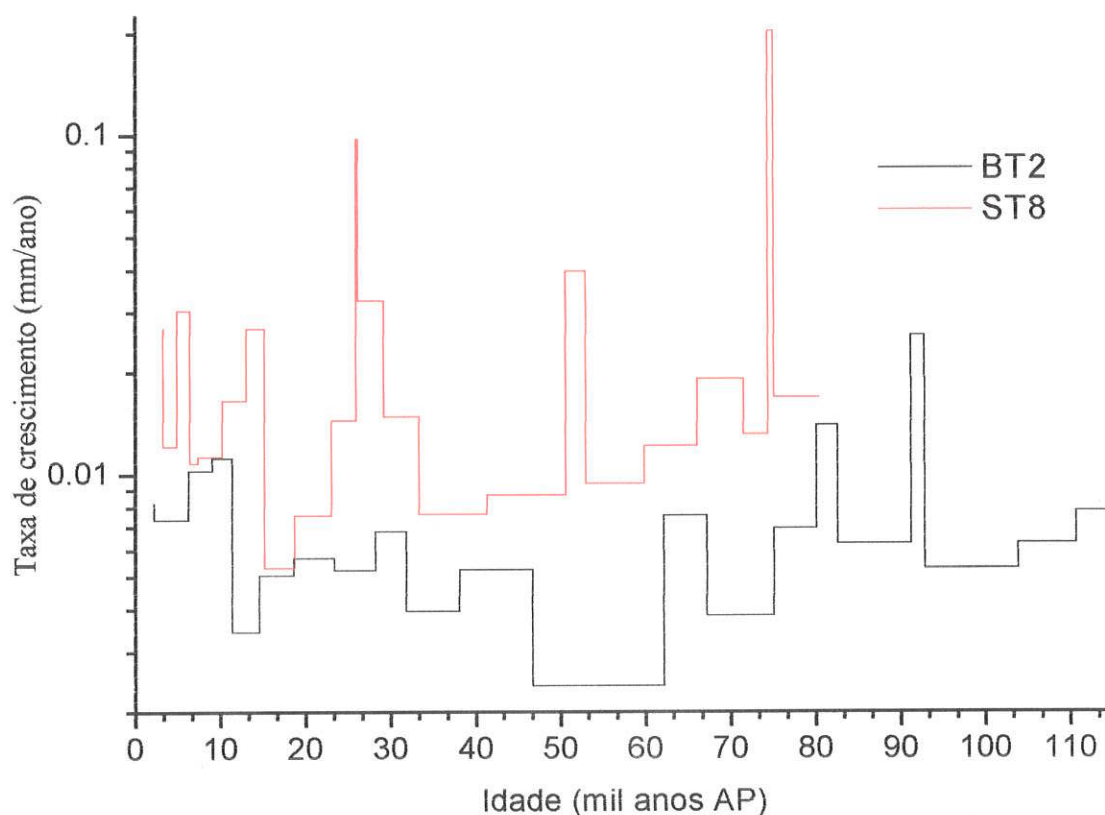


Figura 3.5 - Gráfico da taxa de crescimento (TC) para os espeleotemas St8, caverna Santana-SP, e Bt2, caverna Botuverá-SC.

No espeleotema Bt2, taxas relativamente mais altas estão distribuídas nos intervalos (mil anos AP) de: 83-75, 67-62 e 11-6. Já os intervalos (mil anos AP) com taxas mais baixas são: 75-67, 62-47 e 14-11. Neste espeleotema existem longos intervalos em que as taxas são aproximadamente

constantes, entre 115 a 93 mil anos AP e 47 a 14 mil anos AP, mas ainda baixas, comparativamente aos intervalos com taxas altas.

### 3.3 - ASSINATURA ISOTÓPICA DE $\delta^{18}\text{O}$ E $\delta^{13}\text{C}$

#### 3.3.1 - Testes isotópicos em camadas de espeleotemas

Os testes de equilíbrio isotópico têm como objetivo verificar se o carbonato de cálcio dos espeleotemas foi depositado em equilíbrio isotópico com a água que os formou. De acordo com a metodologia proposta por Hendy (1971), os seguintes fatores são verificados: i) Mudanças significativas na composição de  $\delta^{18}\text{O}$  ao longo de uma camada do espeleotema; ii) Correlação entre os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  obtidos nos mesmos pontos de amostragem ao longo de uma camada de espeleotema. Se uma dessas preposições for afirmativa, pode-se dizer que não houve deposição de  $\text{CaCO}_3$  em equilíbrio isotópico.

#### Amostragem

Para a caverna Botuverá (SC) amostraram-se camadas na estalagmite Bt2. Para a caverna Santana, foram testadas camadas nas estalagmites St1, St2, St4 e St8. Os dois primeiros exemplares são provenientes do Salão das Flores e os dois últimos do Salão Ester.

A amostragem foi realizada com a utilização de furadeira de dentista e brocas de aço rápido de 1mm de diâmetro. Amostraram-se camadas nas fatias centrais de espeleotemas (fig. 3.6). Em cada fatia escolheu-se, no geral, três camadas, com limites macroscopicamente bem visíveis e espessura maior que a da broca, para minimizar o efeito de mistura de camadas. Dentro dos limites de cada uma delas, foram feitos 6 a 7 furos, aproximadamente eqüidistantes ( $\cong 1$  cm de espaçamento). Este número de pontos por camada é o mínimo necessário para os testes de correlação estatística.

#### Resultados

##### *Espeleotema Bt2, caverna Botuverá*

O espeleotema Bt2 apresenta camadas macroscopicamente bem visíveis. Os valores obtidos de  $\delta^{18}\text{O}$  variam entre -3,22‰ a -2,86‰; -2,91‰ a -2,8‰ e -3,39‰ a -3,07‰, respectivamente para as camadas A, B e C (fig. 3.7a). Não foram observadas variações significativas do  $\delta^{18}\text{O}$  ao longo das camadas analisadas neste espeleotema, pois suas amplitudes de variação foram inferiores a 0,36‰. Os gráficos  $\delta^{18}\text{O}$  x  $\delta^{13}\text{C}$  não exibem alinhamentos importantes que possam sugerir correlação entre dos valores dos isótopos (fig. 3.7a). Conclui-se, portanto, condições de deposição em equilíbrio isotópico.

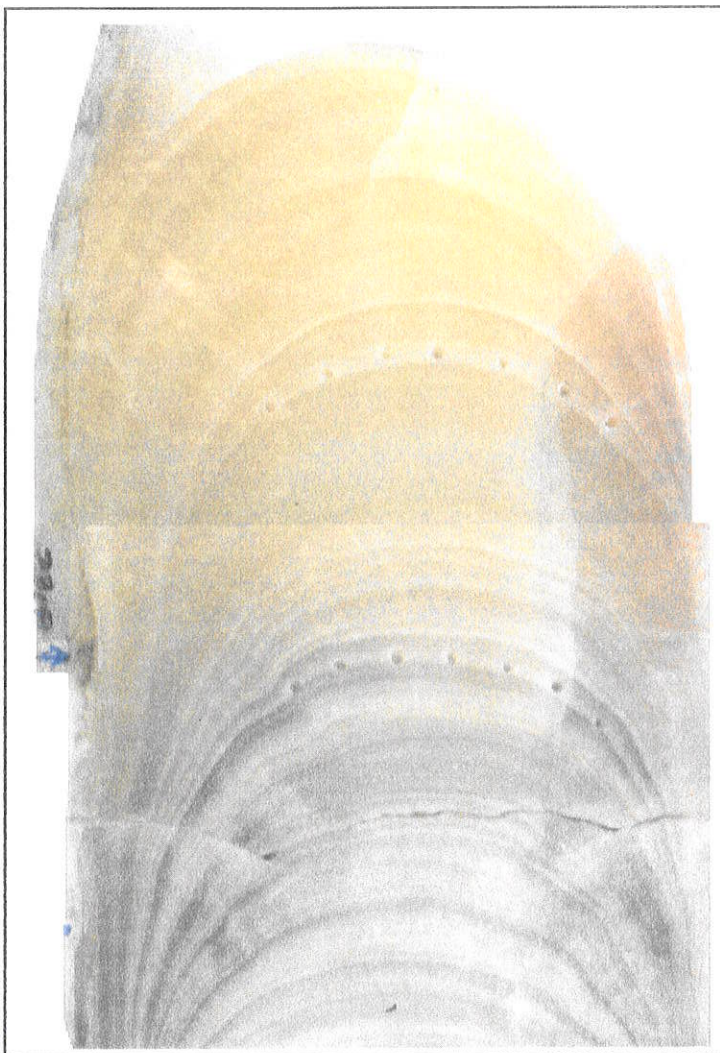


Figura 3.6 - Furos da amostragem de laminações para teste isotópico, espeleotema Bt2.

*Espeleotemas provenientes do Salão Ester*

Foram analisadas quatro camadas de espeleotemas coletados no Salão Ester, amostras St8 e St4. As camadas A, B e C da amostra St8 apresentam valores de  $\delta^{18}\text{O}$  variando entre -4,96‰ a -4,84‰; -5,71‰ a -5,31‰ e -4,32‰ a -3,9‰, respectivamente (fig. 3.7b). Nelas, o valor máximo de  $\Delta\delta^{18}\text{O}$  foi 0,4‰.

O teste isotópico no espeleotema St4, cujos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  variaram entre -4,4‰ a -4,6‰ mostrou baixa amplitude de variação,  $\Delta\delta^{18}\text{O} = 0.2$  (Fig. 3.7C). No entanto existe correlação linear entre os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  ( $R^2 = 0.63$ ), como mostra o gráfico da Figura 3.7c.

*Espeleotemas provenientes do Salão das Flores*

No espeleotema St1, os valores obtidos para  $\delta^{18}\text{O}$ , variaram entre -4,3‰ a -4,85‰ e -4,76‰ e -4,33‰, em ambas camadas analisadas. Isso indica um  $\Delta\delta^{18}\text{O}$  máximo de 0,55‰ (fig. 3.7d). As três camadas analisadas no espeleotema St2, apresentam valores de  $\delta^{18}\text{O}$  entre -5,5‰ a -5,7‰; -5,7‰ a -5,9‰; e -5,1‰ a -4,7‰, para as camadas A, B e C, respectivamente (fig. 3.7c). Os valores de  $\Delta\delta^{18}\text{O}$  nessas camadas são inferiores a 0,3‰. Em ambos espeleotemas, não foi verificado nenhum alinhamento marcante que sugira correlação linear entre os dados de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  (fig. 3.7d).

**Discussão do método e avaliação dos resultados obtidos**

O teste de Hendy (1971) para verificar equilíbrio isotópico para espeleotemas é uma das poucas formas existentes para avaliar as condições de equilíbrio isotópico em espeleotemas antigos. Por isso, as publicações mais importantes sobre o assunto reportam a sua utilização como condição básica para fins de estudos paleoclimáticos em espeleotemas.

Antes de avaliarmos os nossos resultados é muito importante tecermos comentários sobre a forma com que este teste tem sido empregado na literatura, conforme as observações abaixo:

- i) A maioria dos trabalhos não discute com detalhe, os limites da amplitude dos dados  $\delta^{18}\text{O}$  ao longo das camadas, por exemplo Frumkin et al. (1994); McDermott et al. (1999), respectivamente com  $\Delta\delta^{18}\text{O}$  iguais a 0,9‰ e 1,4‰, admitem deposição em equilíbrio isotópico. A exceção pode ser feita aos trabalhos de Lauritzen (1995) e Linge et al. (2001), que comentam que o valor de  $\Delta\delta^{18}\text{O}$  não deve ser superior a 0,5‰. É importante considerar que para o teste ser mais conclusivo, o valor máximo de  $\Delta\delta^{18}\text{O}$  das camadas deve ser significativamente inferior ao obtido ao longo do eixo de crescimento do espeleotema.

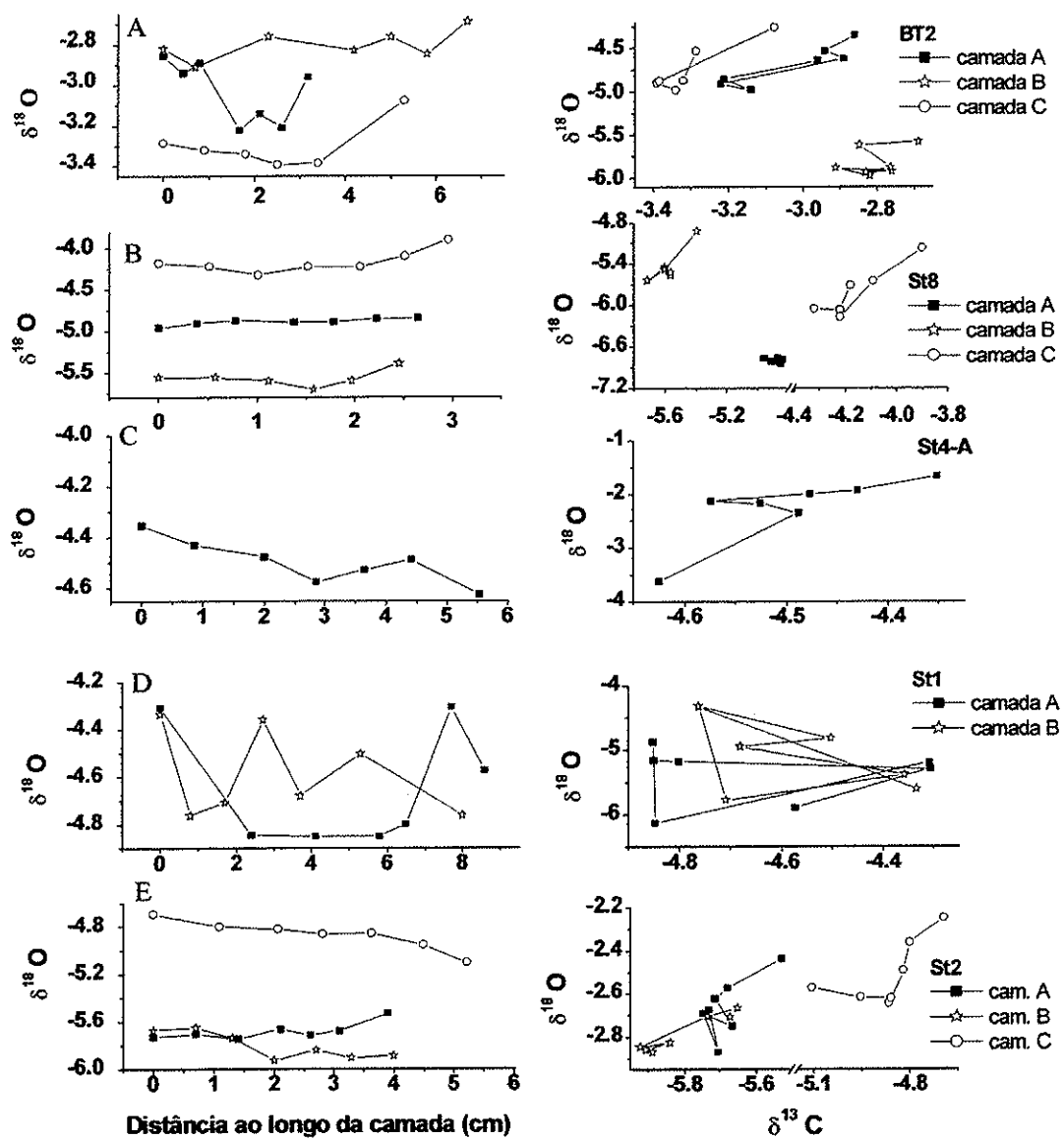


Figura 3.7 - Testes isotópicos em camadas (laminacões) dos espeleotemas: A- Bt2; B- St8, ; C - St4; D - St1; e E - St2.

- ii) Não Pequenas variações ( $< 0,5 \text{ ‰}$ ) ao longo de camadas de espeleotemas, podem ser causadas por misturas de camadas com diferentes composição isotópica e não necessariamente por fracionamento cinético.

#### Avaliação dos resultados obtidos

Com base nos valores de  $\Delta\delta^{18}\text{O}$ , quase sempre inferiores a  $0,5\text{‰}$  e na falta de correlação na maior parte dos dados de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$ , pode-se inferir que as camadas analisadas refletem condições de equilíbrio isotópico no local de deposição dos espeleotemas, nas cavernas Botuverá e Santana. Os valores de  $\Delta\delta^{18}\text{O}$  dos St8 e Bt2, são comparativamente baixos aos obtidos ao longo do eixo dos espeleotemas, respectivamente  $3,1\text{‰}$  e  $3,82\text{‰}$ . A correlação observada entre os dados de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$ , na camada do espeleotema St4, é considerada não representativa do conjunto de camadas analisadas, mesmo porque ela ainda não é forte.

#### 3.3.2 - Perfis de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ ao longo do eixo crescimento de espeleotemas

Foram realizadas análises de isótopos estáveis ao longo do eixo de crescimento em três espeleotemas, dois deles provenientes da caverna Santana e outro da caverna Botuverá, num total de 269 amostras analisadas. Os dados encontram-se resumidos na Tabela 3.2. A idade de cada análise isotópica foi obtida a partir da interpolação através da equação da reta correspondente a dois pontos datados.

#### Variações do $\delta^{18}\text{O}$ nos espeleotemas nos espeleotemas St8 e Bt2

##### *Isótopos estáveis no espeleotema St8*

A Figura 3.8 apresenta os dados de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  do espeleotema ST8. Em relação aos dados de  $\delta^{18}\text{O}$ , define-se aproximadamente uma zona de valores intermediários entre  $-5,5\text{‰}$  e  $6,0\text{‰}$ , com base na média e desvio padrão (Tabela 3.2), a partir da qual observam-se valores mais enriquecidos (mais positivos que  $-5,5\text{‰}$ ) ou mais empobrecidos (mais negativos que  $6,0\text{‰}$ ) em  $^{18}\text{O}$ .

Os intervalos de tempo (mil anos AP) em que se observa enriquecimento em  $^{18}\text{O}$ , são: 108-99; 80-75; 73 -70; 59-54; 50 mil anos AP; 37-34; 27-25; e 11 mil anos AP até o recente. Os intervalos de tempo (mil anos AP) em que se observam valores intermediários de  $\delta^{18}\text{O}$ , são: 111-108; 69-68; 33-32; 29-26. Por fim, os intervalos mais empobrecidos são: 95-83; 67-60; 53-51; 45-37; 25-16 mil anos AP, no entanto, entre 21-15,2 mil anos AP e 13,4-11,75. Os valores mínimos de todo o registro foram registrados entre 17,8-16,8 mil anos AP

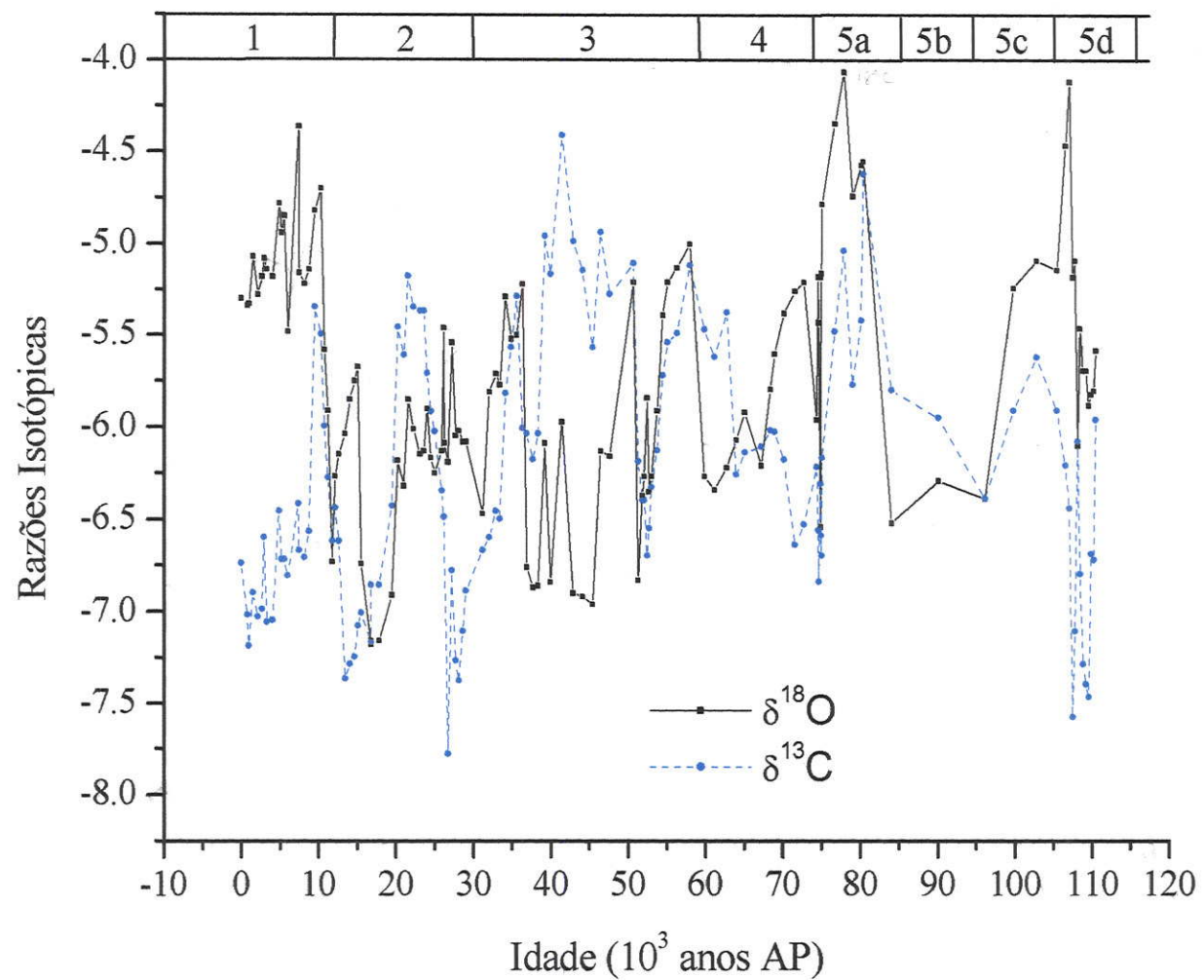


Figura 3.8 - Gráfico dos isótopos estáveis de O e C do espeleotema St8, caverna Santana-SP. O eixo x superior do gráfico representa os estágios isotópicos (Martinson et al., 1987).



Em relação aos dados de  $\delta^{13}\text{C}$  (Fig. 3.8), define-se aproximadamente uma zona de valores intermediários entre -6‰ e -6,5‰, com base na média e desvio padrão (Tabela 3.2), da mesma forma que para o  $\delta^{18}\text{O}$ , a partir da qual observam-se valores mais enriquecidos (mais positivos que -6,0‰) ou mais empobrecidos (mais negativos que -6,5‰) em  $^{13}\text{C}$ .

Os intervalos de tempo (mil anos AP) em que se observa enriquecimento de  $\delta^{13}\text{C}$  são: 104-98; 89-76; 62-54; 50-39, com máximos de todo registro entre 43-41; 36-34; 25-21, com aumento de valores entre 23,5 e 22 ka; e entre 10,7 e 10,3 mil anos AP. Os intervalos de tempo (mil anos AP) em que se observam valores intermediários de  $\delta^{13}\text{C}$ , são: 70-64; 54-51; 39-37; 26-25. Por fim, os intervalos mais empobrecidos em  $^{13}\text{C}$  são: 110-106; 75-74; 52 mil anos AP; 28,5-26,5, sendo o valor mínimo do registro observado em torno de 27 mil anos AP; 18-12, mostrado por forte aumento entre 14,5 e 13,5 mil anos AP; e 8,6 mil anos AP até o Recente.

Espeleotema	n	média	mínimo	máximo	variação	d. padrão	CV (%)
<b>Cav. Botuverá</b>							
Bt2 $\delta\text{O}^{18}$	131	-3,11	-6,28	-1,30	4,98	0,86	27,50
Bt2 $\delta\text{C}^{13}$	131	-5,67	-6,79	-3,46	3,33	0,61	10,77
Bt2 $\delta\text{O}^{18}$	18	-3,16	-4,36	-1,78	2,58	0,87	27,60
Bt2 $\delta\text{C}^{13}$	18	-5,85	-6,97	-4,40	2,57	0,61	10,34
<b>Cav. Santana</b>							
St8 $\delta\text{O}^{18}$	116	-5,73	-7,18	-4,06	3,12	0,67	11,73
St8 $\delta\text{C}^{13}$	116	-6,28	-7,78	-4,41	3,37	0,69	10,92
St4 $\delta\text{O}^{18}$	11	-5,17	-5,56	-4,44	1,12	0,33	6,42
St4 $\delta\text{C}^{13}$	11	-4,81	-5,58	-2,81	2,77	0,77	15,91

Tabela 3.2 - Resultados analíticos de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  de espeleotemas provenientes das cavernas Botuverá-SC e Santana-SP

#### *Isótopos estáveis no espeleotema Bt2*

Em relação aos dados de  $\delta^{18}\text{O}$ , define-se aproximadamente uma zona de valores intermediários entre -3,0 e -3,5‰, com base na média e desvio padrão (Tabela 3.2), a partir da qual observam-se valores mais enriquecidos (mais positivos que -3,0‰) ou mais empobrecidos (mais negativos que 3,0‰) em  $^{18}\text{O}$ .

Os intervalos de tempo (mil anos AP) em que se observa enriquecimento em  $^{18}\text{O}$  são de : 110-96, com valores mais positivos de todo o registro observados entre 101 e 102 mil anos AP;

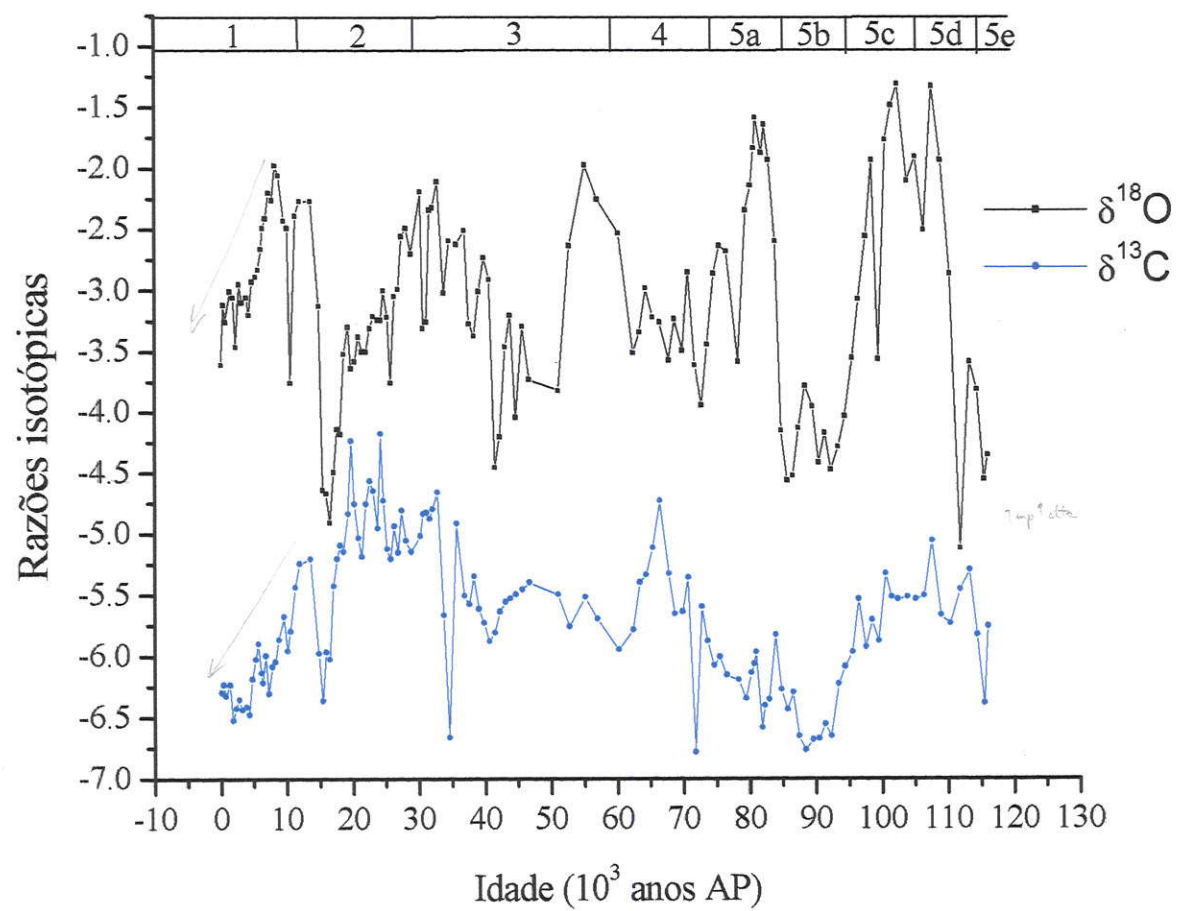


Figura 3.9 - Gráfico dos isótopos estáveis de O e C do espeleotema Bt2, caverna Botuverá-SC. O eixo x superior do gráfico representa os estágios isotópicos (Martinson et al., 1987).

84-79; 76-74; 60-52; 41-27; 13,6-11,3; 10-4,7. Os intervalos de tempo (mil anos AP) em que se observam valores intermediários de  $\delta^{18}\text{O}$  são: 73-62; 27-18, com valores constantemente decrescentes entre 24,6 e 18,6 mil anos AP; 4,2 mil anos AP até o recente. Por fim, os intervalos mais empobrecidos em  $^{18}\text{O}$  são: 111-116, sendo que o mínimo de todo o registro está situado em torno de 112; 94-84 mil anos AP; 51-41 mil anos AP e 18,6-15,4 mil anos AP. É importante salientar que a amplitude de variação nos dados de  $\delta^{18}\text{O}$  entre 18 mil anos AP e o Recente foi quase 3‰.

Em relação aos dados de  $\delta^{13}\text{C}$  (Fig. 3.9), define-se aproximadamente uma zona de valores intermediários entre -5,5‰ e -5,8‰, com base na média e desvio padrão (Tabela 3.2), da mesma forma que nos  $\delta^{18}\text{O}$ , a partir da qual observam-se valores mais enriquecidos (mais positivos que -5,5‰) ou mais empobrecidos (mais negativos que -5,8‰) em  $^{13}\text{C}$ .

Os intervalos de tempo (mil anos AP) em que se observa enriquecimento em  $^{13}\text{C}$  são: 68-63; 35 mil anos AP; 33-17,5; 13,6-11,3. Os intervalos de tempo (mil anos AP) em que se observam valores intermediários de  $\delta^{13}\text{C}$ , são: 114-96; 63--33, observam-se valores negativos entre 63-53. Por fim, os intervalos mais empobrecidos em  $^{13}\text{C}$  são: 115; 95-71; 15,9-14,8; 10 mil anos AP até o Recente, existindo maior diminuição nos valores após 4 mil anos AP.

#### Significado da assinatura isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ nos espeleotemas

Conforme os dados do monitoramento da variação de  $\delta^{18}\text{O}$  das águas subterrâneas e testes de deposição atual da calcita em equilíbrio isotópico nas cavernas Santana e Botuverá (ver item 2.2.2), é possível associar estas condições atuais ao registro isotópico antigo, ao longo do eixo de crescimento das estalagmites em estudo, considerando como premissa, que os fatores controladores da variação de  $\delta^{18}\text{O}$  na calcita não mudaram no período de tempo analisado.

A interpretação do sinal paleoclimático a partir do  $\delta^{18}\text{O}$  de espeleotemas, a ser utilizada no presente estudo, considera, como ponto inicial, as relações modernas obtidas entre a composição isotópica das águas subterrâneas e as mudanças na pluviosidade na área da caverna Santana. Na dinâmica atual do sistema cárstico, o  $\delta^{18}\text{O}$  das águas subterrâneas sofre aumento com a intensificação e maior frequência de eventos de chuvas. Em contraste, valores mais negativos de  $\delta^{18}\text{O}$  são observados em períodos menos chuvosos ou com distribuição mais espaçada de chuvas.

Sugere-se que estas relações possam ser também válidas para a área da caverna Botuverá, pois em ambas existem semelhanças quanto às variações dos isótopos de oxigênio entre os sistemas, assim como a homogeneização das variações de  $\delta^{18}\text{O}$  de suas águas ( $\delta^{18}\text{O} = -4,28 \pm 0,18\text{‰}$ ,  $n = 12$ ). Além disso, as duas áreas de estudo compartilham de semelhanças no clima,

geomorfologia, cobertura vegetal e de solos. Entretanto, é preciso testar a coerência destas relações no passado climático, a partir da comparação com outros registros geológicos.

As curvas isotópicas dos espeleotemas St8 e Bt2, são apresentadas nas figuras 3.8 e 3.9, respectivamente. Verificar grande amplitude de variação na composição isotópica do oxigênio, durante a transição do último período glacial para o Holoceno, de 2,84‰ e 2,91‰, para as amostras St8 e Bt2. Estes dados, da mesma forma como detectado na dinâmica atual, indicam que a temperatura não é o fator dominante no controle da variação de  $\delta^{18}\text{O}$  dos espeleotemas, pois o valor de  $\Delta\delta^{18}\text{O}$  é muito alto.

Se considerarmos o fator de fracionamento de 0,22‰ por °C entre a calcita e a água (O'Neil, 1975), necessitar-se-ia de variações de até 13°C da temperatura da caverna e conseqüentemente da temperatura externa, visto que ela corresponde à sua média anual. Isso estaria muito além da realidade de qualquer modelo climático, por exemplo, em períodos mais frios, como no último máximo glacial (UMG), onde foram estimadas diferenças de até 3 a 4 °C em relação à temperatura atual, de acordo com (Ganopolski et al., 1998) e 1 a 2°C, segundo Weaver et al. (1998). Outra estimativa para o UMG no nordeste brasileiro, apontou diferenças maiores, em torno de 5 °C, com base em estudos de gases nobres em água subterrânea (Stute et al., 1995). Além disso, seria esperado enriquecimento em  $^{18}\text{O}$  durante períodos mais frios (Hendy & Wilson, 1968 e O'Neil et al., 1975), e não partir do Interglacial (após 10 mil anos), como observado nos espeleotemas.

A comparação entre as curvas isotópicas dos espeleotemas e de foraminíferos planctônicos de testemunhos provenientes da costa do Rio de Janeiro e Espírito Santo (Arz et al., 1999), permite inferir que mudanças na composição isotópica da área fonte da chuva, também não é a causa dominante para as variações no  $\delta^{18}\text{O}$  dos espeleotemas aqui estudados. As áreas estudadas estão próximas à costa atlântica e por este motivo o oceano é considerado a principal área fonte da umidade para as chuvas ao longo da costa sul-sudeste brasileira. No entanto, as curvas entre os diferentes registros mostram tendências inversas desde o último máximo glacial (fig. 3.10).

As curvas dos foraminíferos mostram um empobrecimento em  $^{18}\text{O}$  do período glacial para o Holoceno, associado ao aquecimento da temperatura na superfície marinha, enquanto os espeleotemas mostram enriquecimento em  $^{18}\text{O}$ . O modelo conceitual da destilação Rayleigh, prevê que o aumento na temperatura da superfície do mar induz a uma trajetória de valores mais negativos para o  $\delta^{18}\text{O}$  da chuva (Dansgaard, 1964; Grootes, 1993; Boyle, 1997). Portanto, as variações no  $\delta^{18}\text{O}$  dos espeleotemas não podem ser consideradas como diretamente relacionada às mudanças na composição isotópica da área fonte das chuvas, o Oceano Atlântico.

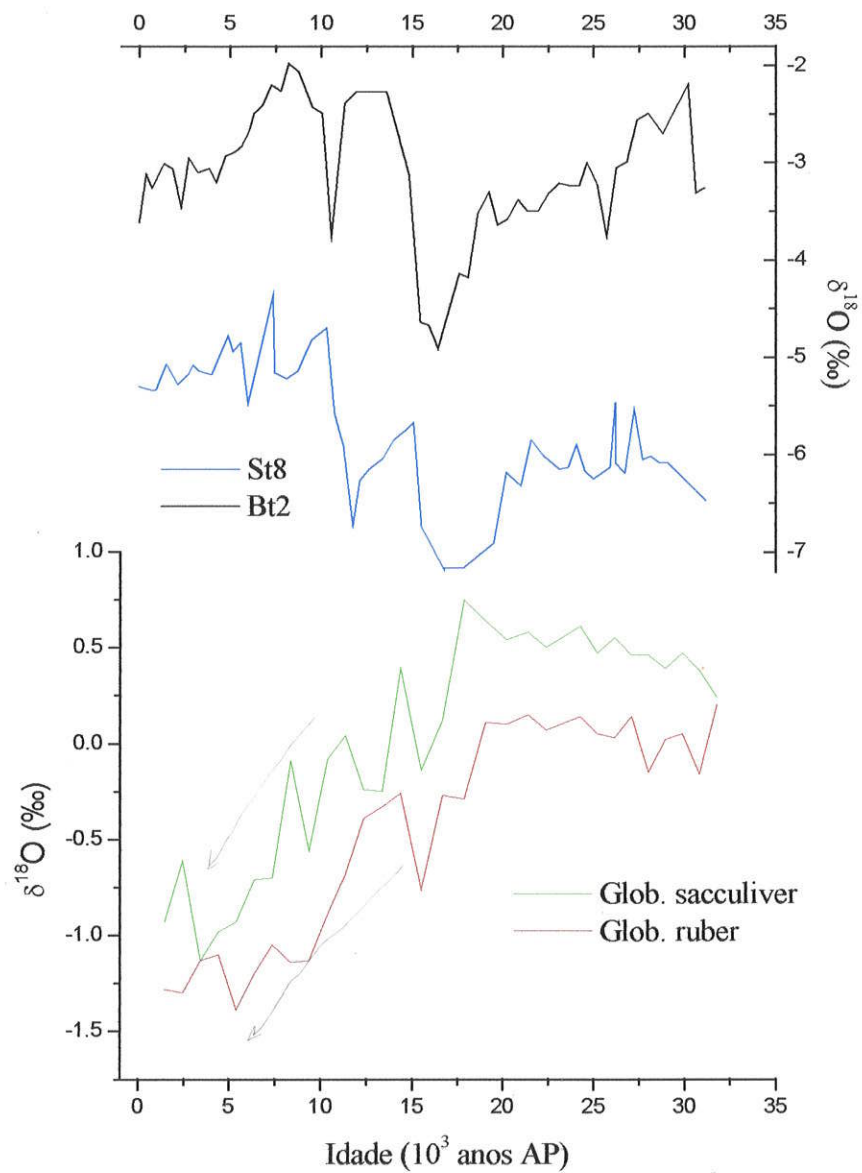


Figura 3.10 – Comparação entre os registros de  $\delta^{18}\text{O}$  dos espeleotemas St8 e Bt2 com os registros de  $\delta^{18}\text{O}$  em foraminíferos planctônicos do testemunho 3202-1 (Arz et al., 1999).

Os registros polínicos revelam que o domínio das florestas tropicais úmidas nas terras baixas, ao longo da costa, acontece desde, pelo menos, 6 mil anos AP, na região do Vale do Ribeira (SP) e áreas adjacentes (Behling, 2002; Ybert et al., 2003) e 12 mil anos AP, na região do Vale do Itajaí (Behling & Negrelle, 2001). Um clima mais úmido indicado pelo desenvolvimento de florestas, é contemporâneo a valores mais positivos de  $\delta^{18}\text{O}$  dos espeleotemas estudados. Portanto, isso vem confirmar que a relação obtida entre a composição isotópica das águas subterrâneas e a pluviosidade, também é válida para o passado climático.

Outro fator favorável para o estabelecimento de condições mais úmidas nas regiões estudadas é o aumento da temperatura da superfície marinha (TSM), que alcançou os valores atuais a partir de 10 mil anos AP (Arz et al., 1999). Valores mais altos de TSM resultam em maior disponibilidade de umidade, podendo resultar em maiores volumes pluviométricos, principalmente na região costeira.

#### Significado da assinatura isotópica de $\delta^{13}\text{C}$ nos espeleotemas

Variações de  $\delta^{13}\text{C}$  nos espeleotemas podem ser influenciadas por diversos processos que ocorrem durante a infiltração da água meteórica através do solo e da rocha ou durante a precipitação do espeleotema. No entanto, mudanças do  $\text{CO}_2$  atmosférico (<1 per mil, Marino et al., 1992) não são geralmente interpretadas como a causa direta das variações de  $\delta^{13}\text{C}$  no  $\text{CaCO}_3$  de espeleotemas (Frumkin et al., 2000).

A interpretação do sinal do carbono nos espeleotemas é possível porque eles apresentam valores de  $\delta^{13}\text{C}$  significativamente mais empobrecidos do que os valores conhecidos nas rochas carbonáticas encaixantes da caverna. Isso foi verificado nas áreas das cavernas Santana e Botuverá, a partir da comparação entre o  $\delta^{13}\text{C}$  (PDB) da rocha e espeleotemas recentes. Na caverna Santana, a rocha apresenta  $\delta^{13}\text{C} = 2,97 \pm 2,93 \text{ ‰}$  (n=7) e os espeleotemas recentes apresentam  $\delta^{13}\text{C} = -8,8 \pm 2,71 \text{ ‰}$  (n=19). Na caverna Botuverá os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  da rocha e espeleotemas modernos são  $3,2 \pm 3,08 \text{ ‰}$  (n=2) e  $-9,14 \pm 2,09 \text{ ‰}$  (n=12), respectivamente.

O espeleotema torna-se mais empobrecido em  $^{13}\text{C}$  do que a rocha, porque uma fração do  $\text{CO}_2$  biogênico do solo ( $P_{\text{CO}_2}$  solo) é incorporada aos espeleotemas durante a sua precipitação. Por sua vez, a produção de  $\text{CO}_2$  no solo sofre forte influência dos processos biológicos, principalmente da respiração e degradação da matéria orgânica, que são governados pelo clima e podem assim indicar mudanças climáticas (Lauritzen & Lundberg, 1999).

As causas das variações de  $\delta^{13}\text{C}$  nos espeleotemas são geralmente associadas às diferenças na intensidade de atividade biológica no solo e a proporção de plantas  $\text{C}_3$  e  $\text{C}_4$ , fatores que impactam respectivamente a produção e a composição isotópica do  $\text{CO}_2$  no solo (fig. 3.4). A atividade biológica é controlada pelas variações de pluviosidade, principalmente em regiões mais áridas (Frumkin et al., 2000; Bar-Matthews et al., 1997) e pela temperatura, no caso de áreas situadas em alta latitude (Linge et al., 2001).

Em muitas regiões, mudanças na atividade biológica ocorrem juntamente com substituição de plantas  $\text{C}_3$  por  $\text{C}_4$  e vice-versa, em resposta a variações de umidade e temperatura. A proporção entre plantas  $\text{C}_3$  e  $\text{C}_4$  é muito importante para a composição da matéria orgânica do solo, pois os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  são muito mais enriquecidos em plantas  $\text{C}_4$  (-17 para -9 per mil) do que em plantas  $\text{C}_3$  (-32 para -20 per mil), de acordo com Boutton (1996).

Espeleotemas são também muito sensíveis à abundância de plantas  $\text{C}_3$  e  $\text{C}_4$ , embora os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  sofram modificações durante as reações de dissolução da rocha carbonática (Dorale et al., 1998). As relações entre o tipo de vegetação e o  $\delta^{13}\text{C}$  do espeleotema, depois de confirmadas e calibradas através de diversos estudos comparativos entre espeleotemas e outros tipos de registros como dados paleobotânicos (Frumkin et al., 2000), palinológicos (Dorale et al., 1992; Denniston et al., 1999), são importantes indicadores de mudanças climáticas.

No Brasil, estudos dos isótopos de carbono em matéria orgânica dos solos, baseados em diferenças na proporção entre plantas  $\text{C}_3$  e  $\text{C}_4$ , vêm sendo utilizados como indicador de mudanças climáticas ocorridas entre o final do Pleistoceno até o recente, em diferentes regiões do país (Desjardins et al., 1996; Martinelli et al., 1996; Pessenda et al., 1998; Gouveia et al., 1999). Especificamente no Estado de São Paulo, foram sugeridas mudanças na composição da vegetação do final do Pleistoceno ao período recente (Gouveia, 2002), de mais aberta, formada principalmente por espécies herbáceas (predomínio de plantas  $\text{C}_4$ ) para mais fechada, formadas por maior proporção de espécies arbóreas (predomínio de plantas  $\text{C}_3$ ).

Os padrões vegetacionais, reconstituídos a partir deste método são geralmente associados a períodos mais úmidos ou secos a partir de comparação com outros dados como a distribuição de carvão no solo e registros polínicos. As variações do  $\delta^{13}\text{C}$  nesses registros podem ser associadas a evidências de substituição de campos e cerrado por florestas, como resultado de predomínio de clima mais quente e úmido, indicado pelos dados palinológicos (Behling, 1998; Behling, 2002), assim com por dados antracológicos (Schell-Ybert et al., 2003).

A combinação dos dados de  $\delta^{13}\text{C}$  da matéria orgânica do solo e da distribuição da vegetação a partir dos registros palinológicos sugerem que mudanças no  $\delta^{13}\text{C}$  dos espeleotemas são influenciadas por variações na proporção relativa de plantas  $\text{C}_3$  e  $\text{C}_4$ .

### 3.3.3 - Relação entre $\delta^{13}\text{C}$ e taxas de crescimento dos espeleotemas (TC)

Existe uma estreita relação entre as tendências mais negativas de  $\delta^{13}\text{C}$  com os períodos de maior taxa de crescimento nos espeleotemas St8 e Bt2 (fig. 3.11). No espeleotema St8, tendências mais negativas de  $\delta^{13}\text{C}$  coincidentes com altos valores de TC (fig. 3.11a), podem ser observadas nos intervalos (mil anos AP): 75-74; 54-51; 33-25, com destaque para o período entre 28,5 mil anos AP e 26,5 mil anos AP; 15-12, principalmente entre 14,5 e 13,5 mil anos AP; e 8,6 mil anos AP até o Recente. O mesmo pode ser observado no espeleotema Bt2 nos intervalos entre 115-110 mil anos AP e 95-75 mil anos AP, com destaque para os períodos entre 91 a 93 mil anos AP e, 83 a 80 mil anos AP; 10 mil anos AP até o Recente (fig. 3.11b).

Isso indica que os fatores que influenciam diretamente o  $\delta^{13}\text{C}$  e o crescimento dos espeleotemas, como o tipo de vegetação e intensidade de dissolução da rocha-mãe, seguem tendências similares, porque ambos são sensivelmente afetados por mudanças de temperatura (fig. 3.4).

A exceção é notada entre 19 e 17 mil anos AP, em que se observam os mais baixos valores de TC, juntamente com valores muito negativos de  $\delta^{13}\text{C}$ . Nesse período é importante comentar que existe uma grande anomalia negativa de  $\delta^{18}\text{O}$  que, por sua vez, sugere período relativo de seca acentuada, assim como observado em lagos brasileiros (Ledru et al., 1998), que poderia ter influenciado a recarga dos espeleotemas a limites críticos, resultando nos valores muito baixos de TC observados.

Florestas úmidas substituindo áreas de campo durante estabelecimento de clima mais tropical, possui efeito direto no incremento da produção de  $\text{CO}_2$  no solo por atividade biológica e aumento na proporção de plantas  $\text{C}_3$ , que resulta num influxo preferencial de isótopos mais leves de carbono no sistema e por conseguinte nos espeleotemas. Já o predomínio de plantas herbáceas, pode está associado a valores mais positivos de  $\delta^{13}\text{C}$  e menores de TC no espeleotema, representando condições climáticas relativamente mais frias, em que houve menor atividade biológica e conseqüentemente, menor produção de  $\text{CO}_2$  no solo.



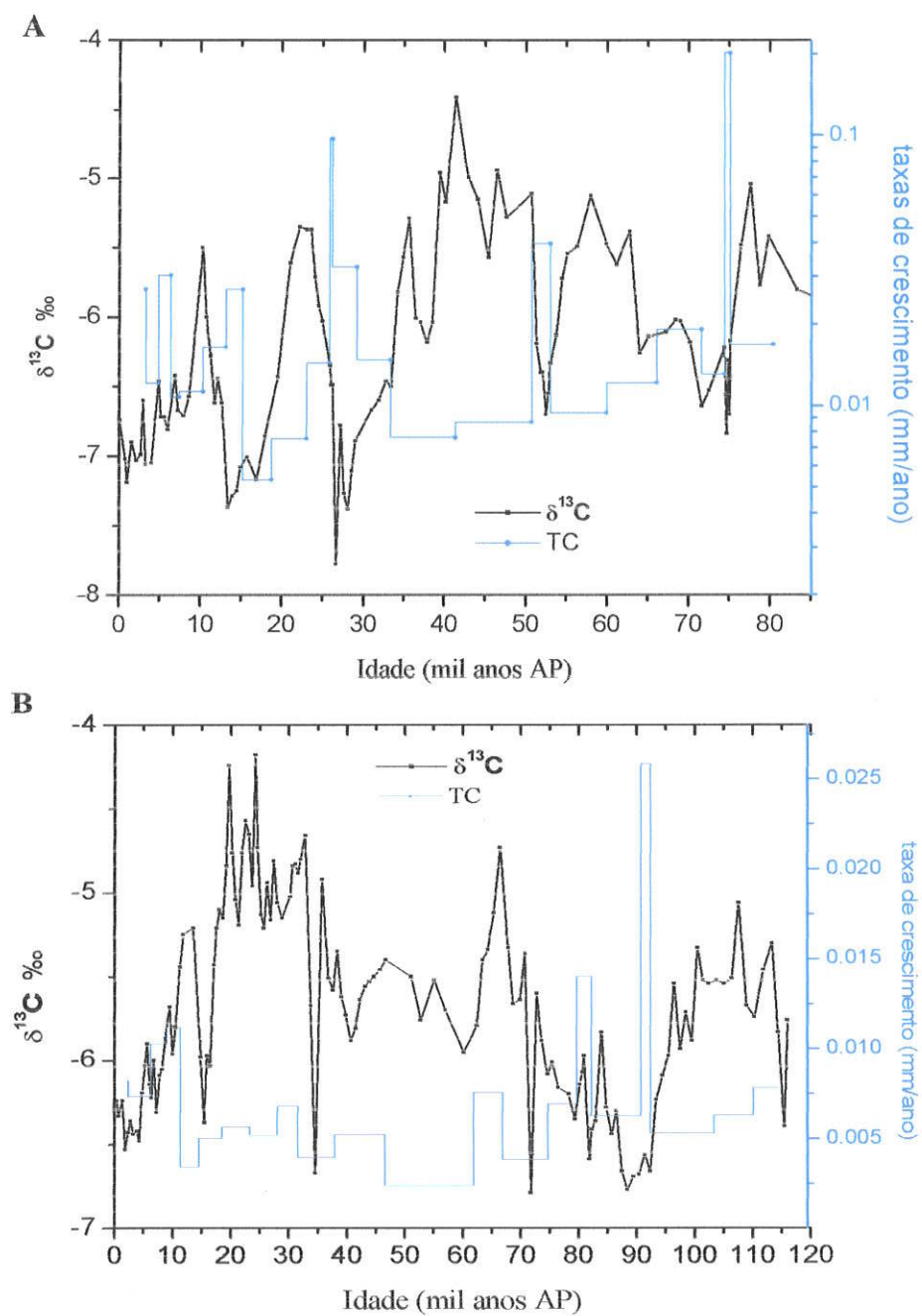


Figura 3.11 - Comparação entre os dados de  $\delta^{13}\text{C}$  e taxa de crescimento. A- Espeleotema St8; B - Espeleotema Bt2.

O motivo disso é que mudanças nos constituintes químicos da matéria orgânica no solo (MOS), associados principalmente com a presença de florestas, favorece valores mais negativos de  $\delta^{13}\text{C}$  na MOS, porque a lignina, presente apenas em árvores, é significativamente mais empobrecida em  $^{13}\text{C}$  que a celulose (O'Leary, 1981; Agren, 1996). Da mesma forma, a atividade biológica é incrementada pelo aumento de biomassa no solo (Insan, 1990). O volume de biomassa em ecossistemas brasileiros é, por sua vez, considerada muito maior em florestas do que em campos (Delitti & Burger, 2000; Delitti et al., 2001).

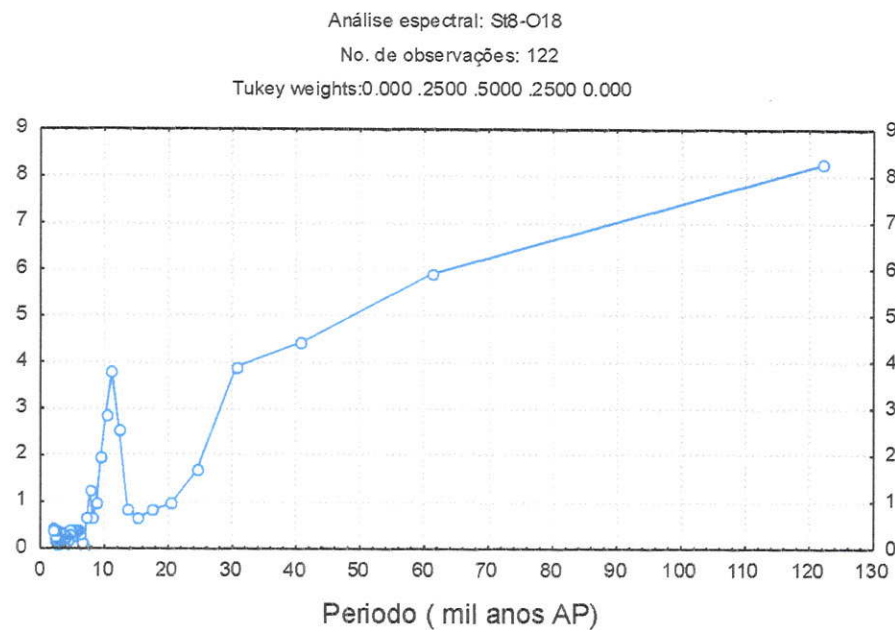
A correlação muito evidente entre os dados de  $\delta^{13}\text{C}$  e TC dos espeleotemas, nem sempre é observada também entre TC e  $\delta^{18}\text{O}$  (figs. 3.8 e 3.9). Isso reforça que a temperatura é fator primário mais importante para mudanças tanto nos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  quanto na taxa de crescimento dos espeleotemas. Estudos da composição isotópica da MOS em testemunhos de sedimentos dos Andes colombianos indicam que mudanças na contribuição de plantas  $\text{C}_3$  e  $\text{C}_4$  são atribuídas principalmente às variações de temperatura e a concentração de  $\text{CO}_2$  no solo, ao invés da pluviosidade (Boom et al., 2001; Boom et al., 2002).

### 3.3.4 - Análise espectral

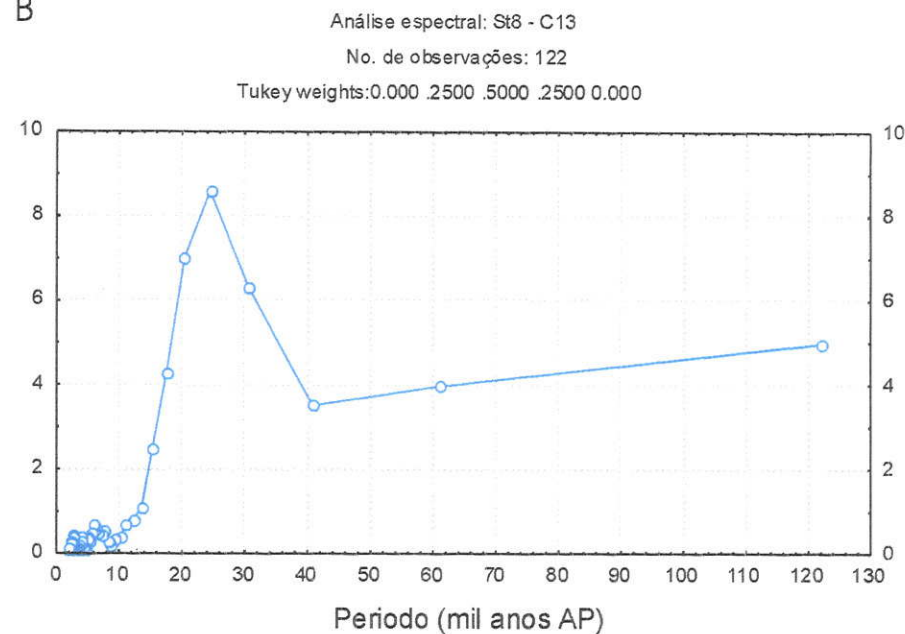
A partir da análise fatorial pelo método de Fourier foi possível detectar a presença de vários ciclos de variação em isótopos estáveis de O e C dos espeleotemas (Tabela 3.3; fig. 3.12). Alguns dos picos espectrais correspondem a frequências muito próximas aos picos orbitais de obliquidade e precessão, que por sua vez, estão astronomicamente relacionados a dilatação ou achatamento do eixo da terra e precessão dos equinócios, respectivamente (Elkibbi & Rial, 2001).

Frequências muito próximas aos ciclos de obliquidade (~ 41 mil anos), precessão (~23 e ~19 mil anos); meia-precessão ou sub-Milankovitch (~11,5 e 9,5 mil anos; Berger & Loutre, 1997; McIntyre & Molino, 1997) foram observadas tanto nos dados de  $\delta^{18}\text{O}$  quanto nos dados de  $\delta^{13}\text{C}$ . Isso sugere que tanto mudanças de pluviometria quanto de vegetação / temperatura, inferidas a partir dos registros de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$ , respectivamente, são, a longo-prazo, consistentes com padrões de insolação.

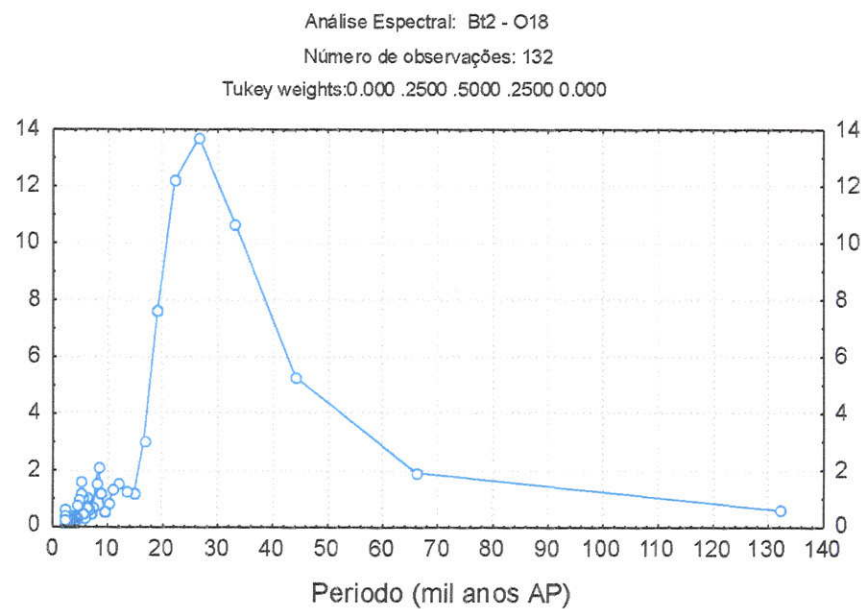
A



B



C



D

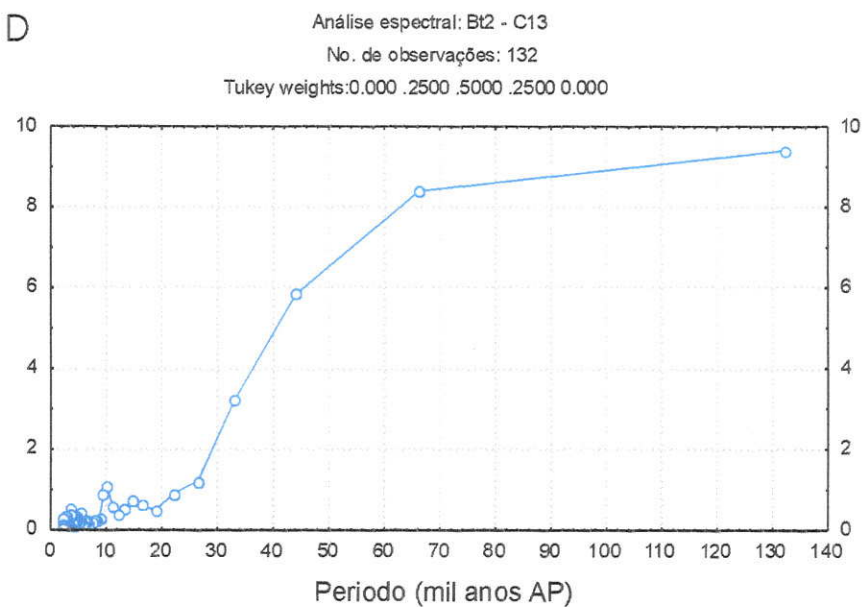


Fig.3.12 - Gráficos de análise espectral. A- Dados de  $\delta^{18}\text{O}$  do espeleotema St8; B - Dados de  $\delta^{13}\text{C}$  do espeleotema St8; C - Dados de  $\delta^{18}\text{O}$  do espeleotema Bt2; D - Dados de  $\delta^{13}\text{C}$  do espeleotema Bt2.

Tabela 3.3 - Dados dos picos obtidos pela análise espectral aplicada aos isótopos estáveis dos espeleotemas St8 e Bt2.

ST8- $\delta^{18}\text{O}$				ST8- $\delta^{13}\text{C}$			
Frequência	Período	Periodograma	Densidade	Frequência	Período	Periodograma	Densidade
0,02	40,67	6,48	4,43	0,04	24,40	11,87	8,60
0,09	11,09	6,30	3,81	0,05	20,33	6,01	7,02
0,03	30,50	4,34	3,91	0,03	30,50	4,65	6,32
0,11	9,38	3,32	1,96	0,06	17,43	4,18	4,28
0,13	7,63	2,42	1,24	0,02	40,67	4,10	3,51
0,08	12,20	1,71	2,55	0,07	15,25	2,76	2,49
0,05	20,33	1,43	0,97	0,17	5,81	1,23	0,68
0,10	10,17	0,93	2,87	0,02	61,00	1,20	3,96
0,07	15,25	0,86	0,67	0,08	12,20	1,15	0,80
Bt2 - $\delta^{18}\text{O}$				Bt2 - $\delta^{13}\text{C}$			
0,04	26,40	15,47	13,73	0,02	44,00	9,28	5,86
0,05	22,00	12,39	12,20	0,02	66,00	3,67	8,40
0,03	33,00	11,60	10,67	0,10	10,15	1,77	1,11
0,05	18,86	8,56	7,65	0,04	26,40	1,24	1,22
0,02	44,00	4,01	5,32	0,03	33,00	1,21	3,24
0,12	8,25	3,93	2,13	0,05	22,00	1,17	0,91
0,20	5,08	2,49	1,63	0,07	14,67	1,00	0,75
0,08	12,00	2,23	1,58	0,11	9,43	0,85	0,88
0,16	6,29	1,83	1,07	0,19	5,28	0,78	0,44
0,02	66,00	1,67	1,93				

### 3.4 - MICROESTRATIGRAFIA

A estrutura primária dos espeleotemas é caracterizada pela presença de laminações ou descontinuidades macroscópicas e/ou microscópicas. Características como cor, limites de camadas e transparência, resultam de feições texturais, tais como: presença de impurezas nos carbonatos, *fabric* dos cristais e forma/distribuição de poros e hábito cristalino. O *fabric* e o hábito dos cristais são fortemente influenciados pelo grau de supersaturação em  $\text{CaCO}_3$  e pelas condições de fluxo durante a deposição dos espeleotemas (Gonzalez et al., 1992; Frisia et al., 2000).

A presença de laminações nos espeleotemas está relacionada às variações na vazão de gotejamento durante a formação dos espeleotemas (Genty & Deflände, 1998;) e composição da água, expressa geralmente pelo grau de supersaturação em carbonato de cálcio (Baker et al. 1998, Genty et al., 2001; Railback et al., 1994). Variações nestes parâmetros podem causar interrupção do crescimento das laminações ou mesmo mudanças no grau de coalescência cristalina, causando a formação de poros que ressaltam e diferenciam uma laminação da outra (Genty & Quinif, 1996; Brook et al., 1999).

As alternações de laminações podem refletir variações na sazonalidade climática na distribuição da chuva e mudança de temperatura, com resolução de até um ano. Mudanças na espessura das laminações são geralmente associadas à quantidade de chuvas, sendo que espessuras maiores representam índices pluviométricos mais altos (Genty & Quinif, 1996; Railsback et al., 1999; Qin et al., 1999). No entanto, é muito importante relacionar o crescimento das laminações e mudanças de temperatura, pois em alguns casos, como na Europa, maior crescimento de espeleotemas corresponde aos períodos mais quentes, mesmo sem haver coincidência com a estação chuvosa (Genty et al., 2001).

A espessura das laminações é um forte indicador de sazonalidade climática, sendo possível em alguns casos, quando se constata anualidade das laminações, fazer-se correlações com eventos climáticos modernos como o ENSO (Brook et al., 1999) e monções asiáticas (Qin et al., 1999). Em climas tropicais e úmidos, a sazonalidade é reportada como função quase que exclusivamente da quantidade de chuva incidente, pois a temperatura não difere muito entre o inverno e o verão (Qin et al., 1999). Já em climas com estações secas bem definidas, que apresentam altos valores de evapotranspiração, o fluxo de água nos gotejamentos na caverna é controlado, também, pela relação entre quantidade de água da chuva infiltrada e evaporada, proporcionalmente às variações de temperatura (Railsback et al., 1994; Genty & Quinif, 1996; Brook et al., 1999). Nestes casos, menor número de camadas por tempo representa baixa razão de crescimento.

### 3.4.1 - Características petrográficas

#### Feições macroscópicas

Existem diferenças texturais marcantes entre as estalagmites coletadas nas cavernas Botuverá e Santana (Salão Ester). Macroscopicamente, as amostras St4 e St8 possuem cor branca e são translúcidas ao longo de toda sua extensão. Suas laminações são pouco visíveis em luz normal, mas podem ser reconhecidas através de imagens em luz transmitida (fig. 3.13). No entanto, existem alguns trechos destes espeleotemas onde laminações estão mais adensadas, a exemplo da porção superior das amostras e em outros elas são pouco visíveis ou mesmo ausentes. Ambas estalagmites caracterizam-se por grande variação na orientação dos seus eixos de crescimento, que às vezes são duplos, devido crescimento paralelo de estalagmites. Isso faz variar bastante a orientação dos *sets* estratigráficos e, por conseguinte, das suas laminações.

A estalagmite Bt2 possui cor marrom clara (tons de creme), sendo translúcidas na maior parte de sua extensão, com exceção das porções da base e topo da amostra (fig. 3.13). Ao contrário dos espeleotemas da caverna Santana, o eixo de crescimento desse espeleotema não mostra variações acentuadas ao longo de sua extensão. Por esta razão, não são observadas alterações relevantes na orientação dos *sets* e laminações. Suas laminações são visíveis em toda amostra e seus limites claramente delimitáveis, através de imagens obtidas através de câmera de vídeo CCD, com maior magnificação.

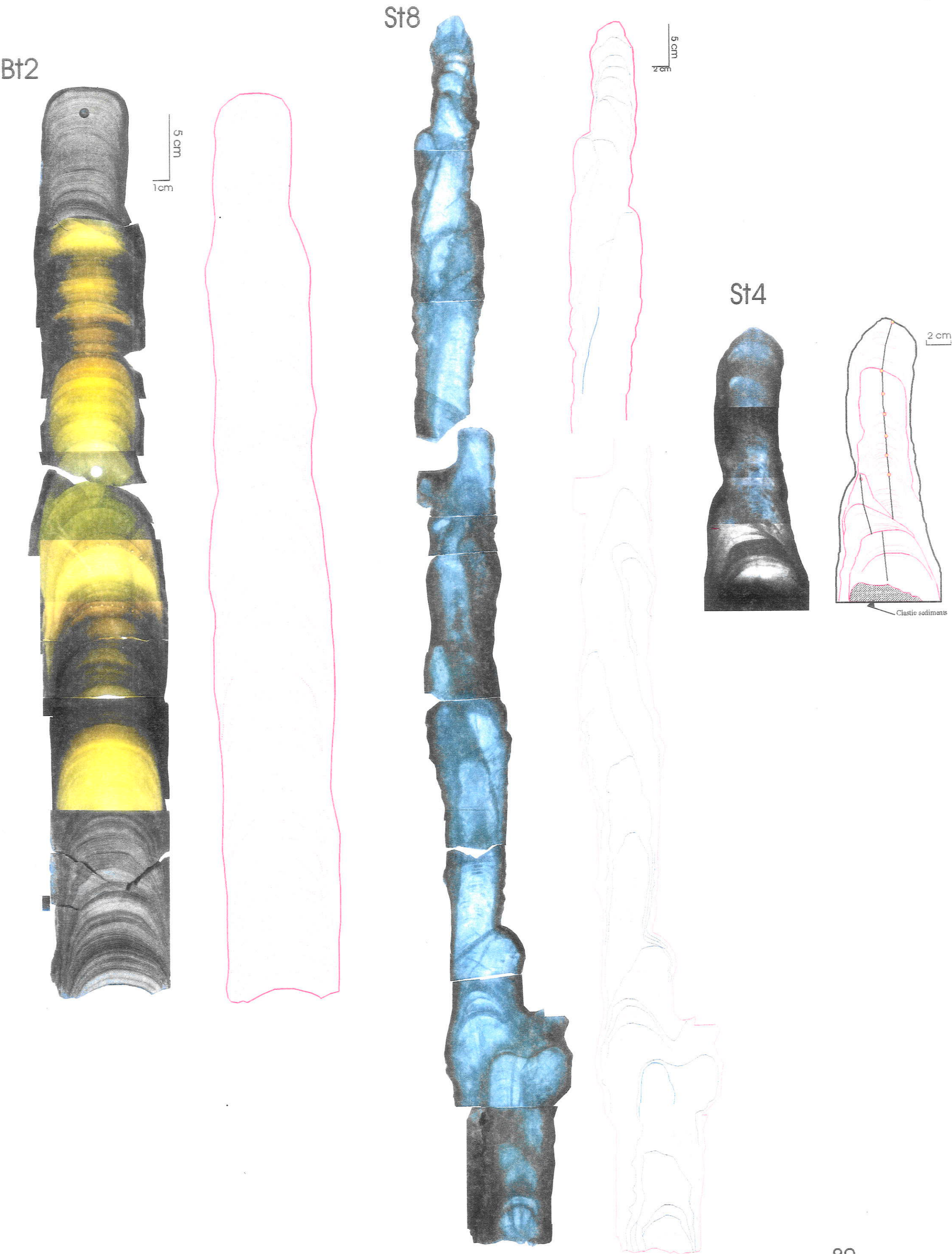
#### Feições microscópicas

As estalagmites St8 e St4, caverna Santana, são formadas por cristais romboédricos de dimensões não facilmente delimitáveis microscopicamente, devido ao excelente empacotamento intercristalino e não distinção entre suas faces e clivagens. O material é pouco poroso e por esta razão, as laminações não são claramente visíveis microscopicamente.

As laminações na estalagmite Bt2 são bem definidas, sob microscopia ótica (MO) e de varredura lateral (MEV) e são formadas por cristais com hábito colunar, faces muito bem definidas e contatos predominantemente planos. Eles possuem terminações triangulares e orientação consistentemente perpendicular às superfícies de crescimento ou paralelamente ao eixo de crescimento dos espeleotemas (fig. 3.14a).



Fig. 3.13 - Imagem em luz transmitida das estalagmites Bt2, St8 e St4.



As superfícies que limitam laminações são marcadas com muita nitidez pelos alinhamentos suavemente ondulados de cavidades e fraturas transversais aos espeleotemas (figs 3.14b-c). Com aumento da magnificação e visão tridimensional no MEV é possível notar que as terminações dos cristais colunares ocorrem junto à área de maior adensamento de cavidades (fig. 3.14d) As cavidades são geralmente vazias e encontram-se comumente alinhadas transversalmente ao espeleotema. Os fraturamentos vistos por MO são centimétricos e possuem boa continuidade lateral (fig. 3.14b). Estas fraturas assemelham-se a estilólitos com picos de pequenas amplitudes, mesmo não havendo indícios de diagênese na rocha.

Portanto, relacionando as características texturais em escala macro e microscópica no espeleotema Bt2, entende-se que a distribuição e densidade de poros e fraturas pela rocha não somente realça sua visualização macroscópica, como também pode tornar a rocha não-transparente, como acontece nas porções superior e inferior da estalagmite (fig. 3.13).

#### 3.4.2 - Medidas de espessura

A delimitação e contagem das laminações ou bandas do espeleotema Bt2 foram realizadas de modo manual, utilizando-se imagens digitais obtidas por câmera CCD e com auxílio do programa Image-Pro. Com objetivo de melhorar a visualização dos limites das laminações foram utilizadas imagens com luz refletida para trechos opacos e imagens com luz transmitida, para trechos onde a amostra é translúcida.

Ao todo, foram identificadas 580 laminações da base para o topo do espeleotema. As espessuras das laminações são muito variadas, superior a duas ordens de magnitude, variando entre  $\cong 0,1$  mm até 15 mm, respectivamente nos seus valores mínimos e máximos (fig. 3.15a).

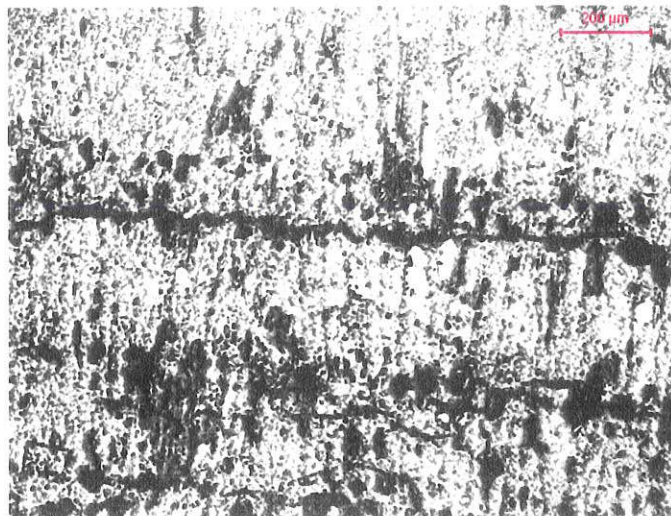
A estalagmite Bt2 apresenta distribuição muito variada de valores de espessura. A espessura das camadas diminui simetricamente do centro para borda da estalagmite. Ao longo do eixo de crescimento, as maiores espessuras ocorreram no centro da seqüência e as menores, nas proximidades da base e topo da estalagmite. As laminações possuem espessura inferior a 1,3 mm, entre 113 e 92 mil anos AP e entre 11 mil anos AP até o recente, respectivamente nos trechos de topo e base do espeleotema. No último intervalo, próximo a 11 mil anos AP, existe uma mudança brusca nos valores médios de espessura de 2,3 mm para 0,8 mm. Após este trecho, existe uma tendência geral de diminuição da espessura para o topo.



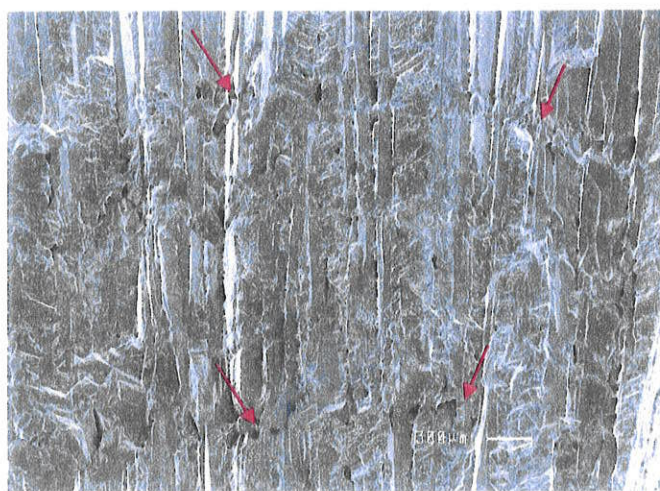
A



B



C



D

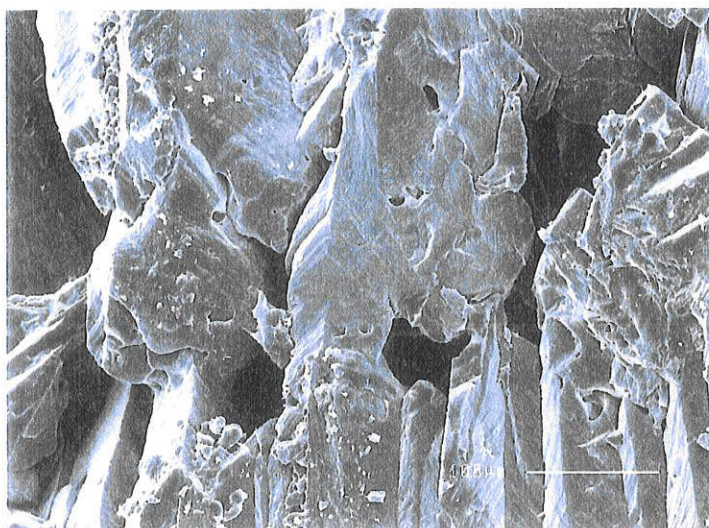


Fig 3.14 - Imagens microscópicas das laminações no espeleotema Bt2. A- imagem de MEV, laminações de cristais colunares, sem poros, trecho transparente do espeleotema; B - imagem de microsp. Ótico exibindo adensamento de poros típico das partes não- transparentes do espeleotema; C - imagem de MEV, limites das laminações delineadas por alinhamento de poros (setas vermelhas); D - Detalhe dos poros formados junto das terminações dos cristais colunares.

Existem trechos em que os valores de espessura ( $>1,3\text{mm}<3,0\text{ mm}$ ) são intermediários aos valores máximos e mínimos, respectivamente ao centro e nos extremos da estalagmite. Mais para o centro da amostra, as laminações possuem espessuras acima de 3,0 mm. Os trechos de espeleotemas constituídos por laminações entre 1,3 mm e 3,0 mm, se situam nos intervalos (mil anos AP): 89-85; 75-70; 65; 43-38 e 30-11. Já os trechos de espeleotemas exibindo espessuras muito elevadas (superiores a 3,0 mm), se situam nos intervalos (mil anos AP): 92-89; 84-76; 70-43.

#### 3.4.3 - Comparação entre a frequência de camadas por tempo (FT) e taxa de crescimento (TC)

A boa correlação direta entre a frequência de laminações por intervalo de tempo (FT) e as razões de crescimento, permite estabelecer que quanto menor a taxa de crescimento (TC) mais baixo será o valor da FT, ao longo de todo espeleotema e vice-versa (fig. 3.15b). Os valores de FT representam o número de laminações medidas entre pontos datados pelo método U/Th, onde foi feito o cálculo de TC.

Verifica-se também que o número de laminações é inversamente proporcional aos valores de espessura das laminações, ou seja, quanto maior a espessura, menor o número de laminações por intervalo de tempo. Casos extremos podem ser observados entre 50 e 60 mil anos AP (fig. 3.15a e fig. 3.15b), onde existe uma coincidência entre baixos valores de FT e valores de espessura muito grandes. O inverso ocorre entre 113 e 92 mil anos AP e entre 11 mil anos AP até o recente, em que se observam altos valores de FT coincidindo com valores muito pequenos de espessura.

Em resumo, trechos com baixa TC, são constituídos por laminações mais espessas e com baixa frequência de laminações por tempo, FT, e trechos com altas TC, são formados por laminações mais delgadas e altos valores de FT.

#### 3.4.4 - Microestratigrafia e mudanças climáticas

Diferenças petrográficas identificadas nas estalagmites estudadas são importantes para identificação e entendimento da ciclicidade na deposição de laminações nestas formações. A amostra Bt2 possui laminações rítmicas bem definidas, enquanto as amostras St8 e St4, apenas descontinuidades espaçadas entre vários milímetros a alguns centímetros, e em alguns trechos, ausência de descontinuidades.



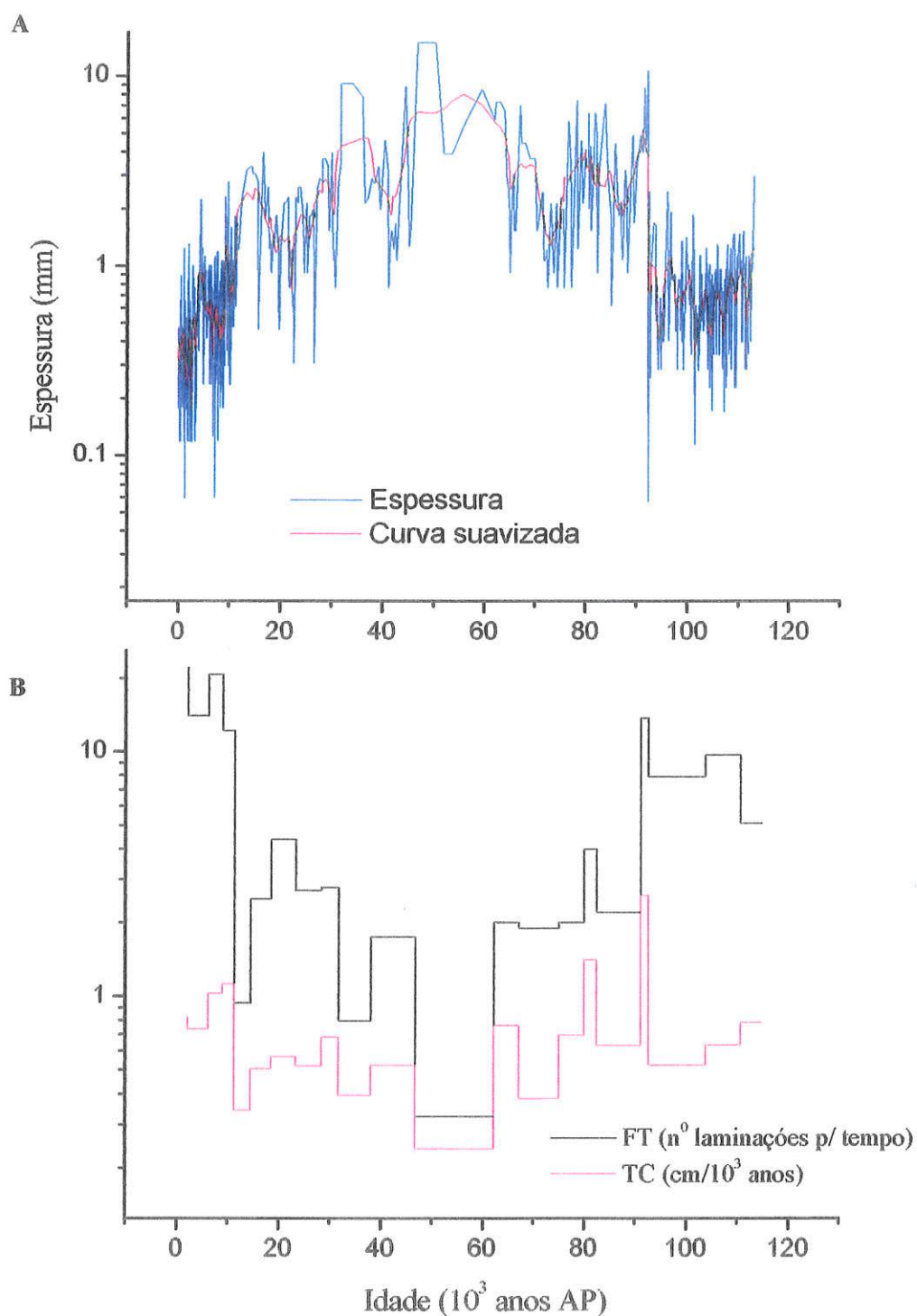


Figura 3.15 - A) Espessura de laminações por tempo para o espeleotema Bt2; B) Gráfico da taxa de crescimento (TC) x frequência de laminações por tempo (FT). Nota: as laminações foram contadas nos intervalos de tempo entre as datações. A curva de espessura mostra concavidade para cima, tendência inversa as curvas de FT e TC.

Maior variação ou mesmo interrupção do fluxo ao longo do ano hidrológico interfere diretamente no crescimento dos espeleotemas, podendo resultar numa maior quantidade de defeitos cristalinos nos espeleotemas (Frisia et al., 2000). Dessa forma, locais com menor tempo de residência da água de percolação via meio fraturado ou menor espessura de rocha sobre a caverna, entre os pontos de recarga pela água da chuva e descarga nos gotejamentos, são mais favoráveis para deposição de espeleotemas com estrutura laminada.

O espeleotema Bt2, que possui laminações melhor desenvolvidas, foi formado a 110 m de profundidade, sob espessura de rocha menor, comparativamente aos demais. No caso oposto, como no local de deposição dos espeleotemas St4 e St8, existe uma grande espessura de rocha e o fluxo de água possui menor interferência sazonal, sendo que a formação de descontinuidades é relacionada a ciclos maiores de interrupção de fluxo de água.

Os dados de microestratigrafia, disponíveis, no caso espeleotema Bt2 (fig. 3.15), são importantes ferramentas para a associação do regime pluviométrico com a variação de temperatura. Isto porque, foram observadas estreitas relações entre espessura das laminações, frequência de laminações por tempo (FT) e taxa de crescimento (TC), como esquematizadas abaixo.

Relação 1:  $\downarrow TC = \uparrow \text{espessura}, \downarrow FT$

Relação 2:  $\uparrow TC = \downarrow \text{espessura}, \uparrow FT$

A relação 1 é definida por valores mais baixos de TC, coincidente com laminações mais espessas e menor quantidade de laminações por intervalo de tempo. A relação 2 é inversa a primeira. Tendências inversamente proporcionais entre variações das espessuras de laminações e às de TC e FT, são claramente observadas nos gráficos da Figura 3.15.

A primeira relação predomina na maior parte do período glacial, principalmente na metade do ciclo, entre 45 e 60 mil anos AP, onde espessuras de laminação são predominantemente >3 mm. Nos trechos com espessura de laminações intermediária (>1,3mm < 3,0mm), ocorre geralmente alternância entre as relações 1 e 2. Já a relação 1 predomina em todo período interglacial, a partir de 11 mil anos AP. Entretanto, no período anterior a 90 mil anos AP, ocorre situação mista, em que altos valores de FT e baixos valores de espessura, coincidem com valores intermediários de TC.

Desta forma, conclui-se que fases caracterizadas por menor espessura e maior valor de FT, estão associadas a maior sazonalidade na pluviosidade. No caso inverso, tem-se menor sazonalidade climática, caracterizado por regime de chuvas mais contínuo. A taxa de crescimento é também influenciada por variações de temperatura (fig. 3.4) e, portanto, essa deve ser a causa da anticorrelação entre TC com espessura, nas relações 1 e 2. Baixa temperatura é o único fator que justificaria redução relativa de TC com aumento de chuvas (fig. 3.15). Isto evidencia que a

temperatura é o parâmetro climático mais importante para o crescimento de espeleotemas na área de estudo, assim como verificado atualmente em regiões da Europa (Genty et al., 2001).

### 3.5 - INTENSIDADE DE FLUORESCÊNCIA

Propriedades da fluorescência de substâncias orgânicas aprisionadas durante a precipitação dos espeleotemas, vem sendo estudadas nos últimos dez anos, como importante indicador de variações climáticas (Baker et al., 1993; Shopov et al., 1994).

Trabalhos em aquíferos cársticos em regiões de clima temperado, relacionam propriedades da fluorescência com mudanças na pluviosidade e temperatura, de acordo com as estações climáticas (Baker et al., 1997; Baker & Genty, 1999). O motivo disso é que a composição da matéria orgânica do solo e o seu transporte até os gotejamentos, estão associados diretamente com as condições climáticas do local, como temperatura e pluviosidade (McGarry & Baker, 2000). Segundo estes autores, menores valores de intensidade de fluorescência e maiores comprimentos de onda, são esperados durante períodos mais frios e chuvosos, porque estas condições favorecem menor grau de humificação da matéria orgânica do solo e por isso, resulta numa maior proporção de substâncias relativamente mais complexas (Ex. ácido húmico) e por isso, menos fluorescentes. Em situação climática oposta, tem-se maior disponibilidade de substâncias mais simples e fluorescentes, produzidas em períodos de maior decomposição da matéria orgânica.

O monitoramento da dinâmica efetuado na área da caverna Santana, sugere que nas condições ambientais atuais, caracterizadas por cobertura vegetal de florestas quentes e úmidas e solos bem desenvolvidos, a intensidade de luminescência é função principalmente da temperatura média e da distribuição das chuvas (ver detalhes no Anexo 1 e item 2.3).

#### 3.5.1 - Métodos e técnicas

Os experimentos de fluorescência de espeleotemas foram realizados no Instituto de Química da USP. Os espectros de emissão e excitação foram obtidos sob temperatura ambiente, no ângulo de 22,5° (face frontal), em um espectrofluorímetro (SPEX-Fluorolog 2) com duplos monocromadores (SPEX 1680), utilizando lâmpada de xenônio 450 W como fonte de excitação. Este aparato foi controlado por computador espectroscópico DM3000F. A largura da fenda de excitação dos monocromadores foi ajustada a 0,2 mm, de modo se obter a melhor resolução espectral. O espectro de luminescência foi registrado usando lâminas de espeleotemas com 3 mm de espessura e as medidas foram realizadas continuamente em intervalos de 1 mm, em perfil ao

longo do eixo de crescimento dos espeleotemas. Os valores de intensidade de luminescência apresentados correspondem a uma média de 2 a 5 medidas, efetuadas em cada ponto do espeleotema.

### 3.5.2 - Variações de intensidade de luminescência em espeleotemas

#### *Espeleotema Bt2*

O perfil de intensidade de fluorescência (IF) realizado no espeleotema Bt2, caverna Botuverá-SC, abrange um intervalo de idade entre 48 mil anos AP até o Recente, sendo que o espaçamento médio entre os pontos medidos é igual a 168 anos,  $n = 277$  (fig. 3.16). A média geral de todos os pontos medidos no espeleotema Bt2 é  $4,36 \times 10^7$ , a qual serve como referência para descrição de variações relativas de IF.

Intervalos (mil anos AP) com valores de IF acima da média são: 35-27; 25-14 (exceção para os valores pouco abaixo da média entre 23 e 21 mil anos AP); 13-10,5. Valores de IF abaixo da média são: 48-35; 26-25; 14,2-13,2; 10,3-2,5. Neste último período são observadas anomalias negativas entre 10,3 e 9,0 mil anos AP e entre 6,4 e 3,4 mil anos AP. Entre as mesmas, ocorreu subida de valores para níveis intermediários no intervalo de 9,0-6,4. De 2,5 até o Recente, ocorre aumento abrupto nos valores de IF em direção ao topo do espeleotema.

#### *Espeleotema St4*

O perfil de intensidade de luminescência (IF) realizado no espeleotema St4, caverna Santana-SP, abrange um intervalo de idade entre 7,2 mil anos AP até o Recente, sendo que a resolução temporal média igual a 37 anos (fig. 3.17). A média geral de todos os pontos medidos no espeleotema Bt2 é  $4,36 \times 10^7$ , a qual serve como referência para descrição de intervalos com maior e menor IF.

Os intervalos (mil anos AP) com valores de IL acima da média são: 4,6-3,7; 3,4-2,9; 1,9-0,65, onde são registrados os maiores valores entre 1,67 e 1,5 mil anos AP e entre 1,1 e 0,8 mil anos AP. Já os intervalos com valores de IL abaixo da média são: 7,2-4,5; 3,7-3,4; 2,9-1,9. Existe uma tendência de aumento na intensidade dos picos desde 7,2 mil anos AP até 1 mil anos AP, que define uma envoltória superior crescente em direção ao topo do espeleotema.

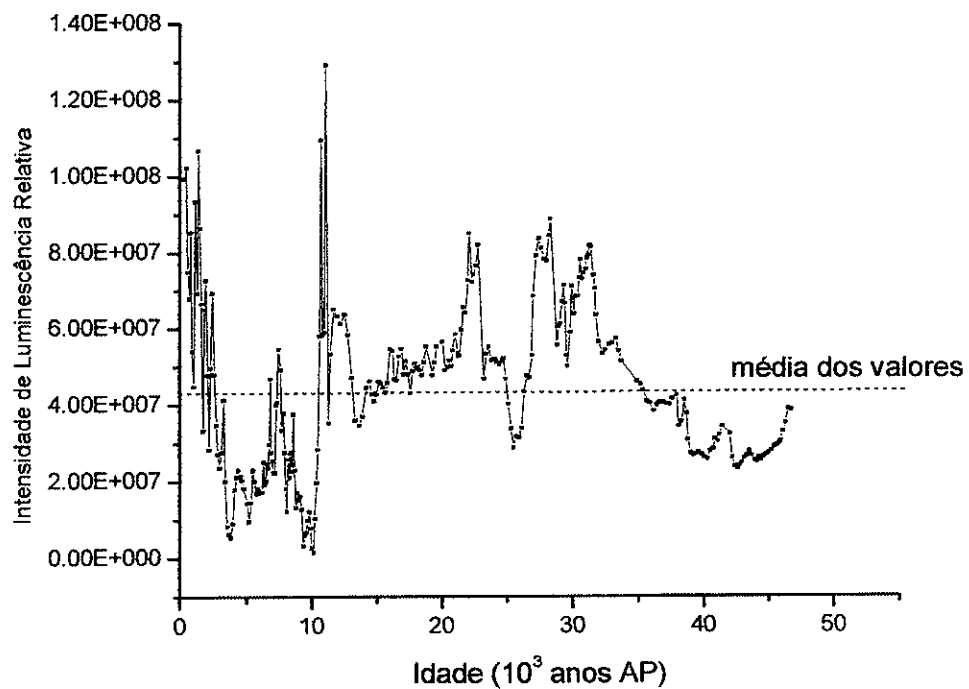


Figura 3.16 - Intensidade de fluorescência dos últimos 48 mil anos AP do espeleotema Bt2, caverna Botuverá (SC)

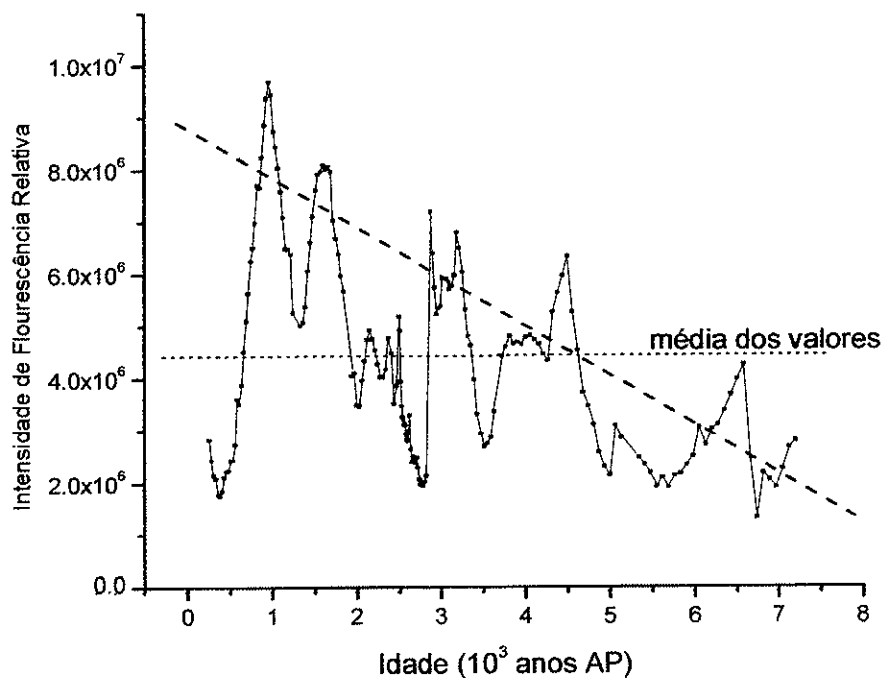


Figura 3.17 - Intensidade de fluorescência (IF) no espeleotema St4, entre 7,2 mil anos AP e o Recente. A linha tracejada em diagonal representa a tendência geral de aumento nos picos de IF desde o Holoceno Médio até o Recente.

### 3.5.3 - Intensidade de fluorescência e mudanças climáticas

Para melhor compreensão do significado das variações de intensidade de fluorescência foi feita comparação com as curvas isotópicas de oxigênio e carbono de um mesmo espeleotema (fig. 3.18). Os dados isotópicos sugerem variações significativas de pluviosidade pela curva do  $\delta^{18}\text{O}$ , como também de vegetação/temperatura, a partir da curva do  $\delta^{13}\text{C}$ . É importante ressaltar que houveram significativas mudanças nas condições ambientais a partir de 10 mil anos AP do registro, devido ao maior expansão de florestas, como sugere os valores mais negativos de  $\delta^{13}\text{C}$ . Desta forma sugere-se que as relações obtidas no monitoramento da dinâmica atual na caverna Santana não são válidas para períodos anteriores a 10 mil anos AP, pois mudanças de vegetação podem alterar significativamente as características espectrais da fluorescência de substâncias orgânicas (Baker et al., 1996).

Para os últimos 10 mil anos AP, foi verificada coerência entre as variações de IF e as relações obtidas tanto pelo monitoramento da fluorescência em águas quanto a partir de outros registros que utilizam o método da fluorescência em espeleotemas (Baker et al., 1999a; Charman et al., 2001).

Entre 10 e 4 mil anos AP, valores muito baixos de IF coincidem com altos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  (maior pluviosidade). Isso sugere que a presença de substâncias orgânicas menos fluorescentes, associadas às condições mais úmidas, é responsável pela menor intensidade de fluorescência nos espeleotemas. Já a partir de 3,5 mil anos AP, valores altos de IL coincidem com valores relativamente mais negativos de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ . De forma inversa ao período anterior, sugere-se que a presença de substâncias orgânicas mais fluorescentes, associadas a clima mais quente e menos úmido, é a causa dos valores mais altos de IF no espeleotema.

No entanto, as mesmas relações entre IF e as variáveis climáticas, obtidas pelo estudo das águas, assim como a partir de outros trabalhos na literatura, parecem não serem válidas para o restante do registro, ao longo da última glaciação, entre 48 e 11 mil anos AP. Neste período, várias incoerências com tais relações podem ser apontadas, como: valores altos de IF durante os períodos assumidos como mais frios, a exemplo do último máximo glacial (por volta de 21 mil anos AP) e também, durante períodos supostamente mais úmidos, como sugerem os dados mais positivos de  $\delta^{18}\text{O}$  entre 33 e 27 mil anos AP e entre 14 e 11 mil anos AP. Para esse período, é, portanto, muito difícil fazer inferências sobre mudanças climáticas, com base na variabilidade de IF dos espeleotemas. Nesse caso, o significado climático do sinal de IF dos espeleotemas deve ser melhor avaliado com a medição de outras propriedades da fluorescência, como comprimento de onda do espectro de emissão, além de outros aspectos da amostra que podem influenciar a fluorescência, como porosidade e teor de carbono orgânico da rocha.



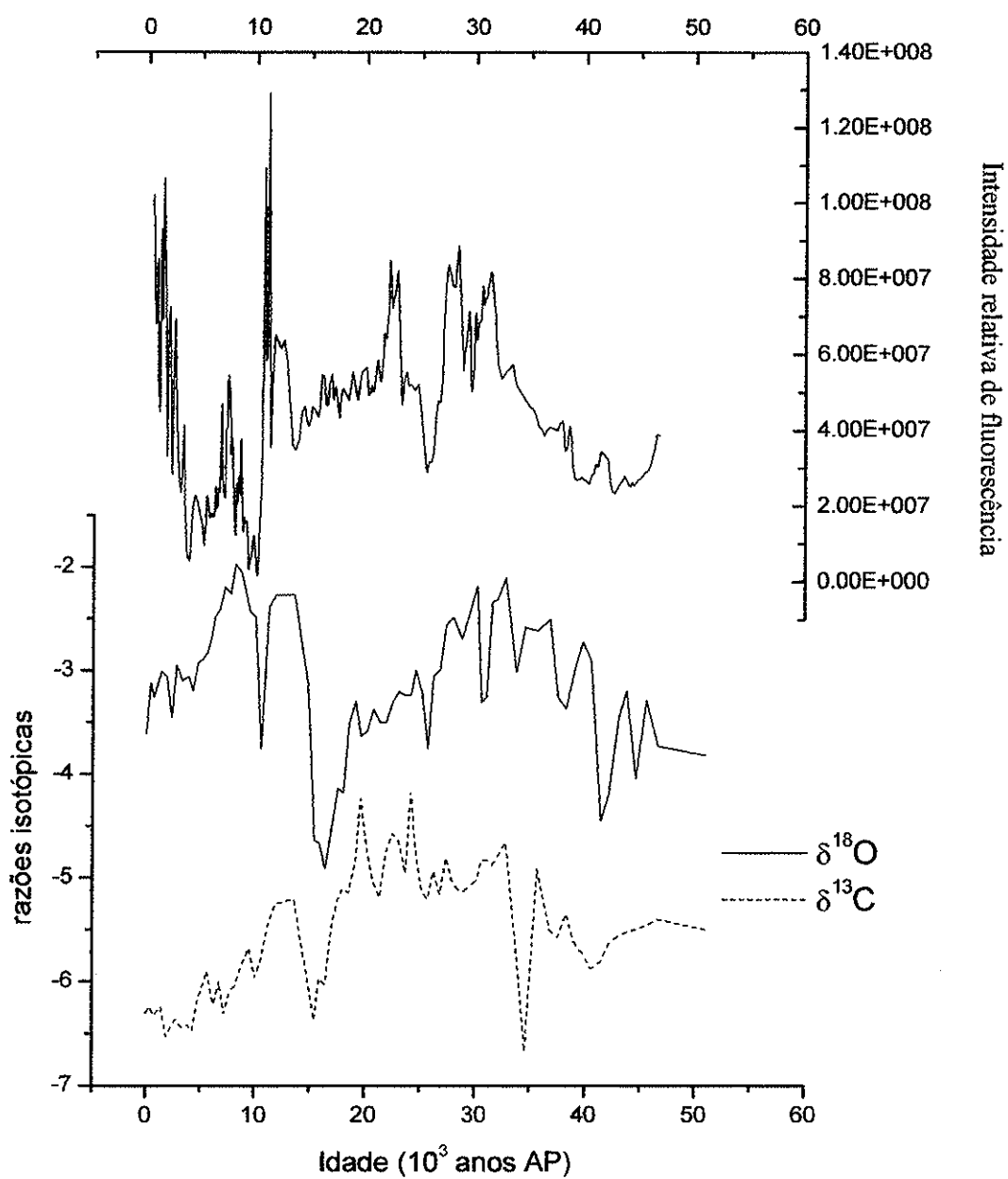


Figura 3.18 - Comparação entre variações de intensidade de fluorescência e razões isotópicas para os últimos 48 mil anos AP do espeleotema Bt2, caverna Botuverá-SC.

No caso do espeleotema St4 (fig. 3.17), pode ser que os valores mais baixos (altos) de IF resultem de períodos mais úmidos (menos úmidos). Entretanto, é difícil a confirmação dessa hipótese, por que nos últimos 7 mil anos não houve variação importante nos dados de  $\delta^{18}\text{O}$  (Anexo 1). Devido a grande diferença entre a resolução média entre dados de  $\delta^{18}\text{O}$  e IF, respectivamente 500 e 37 anos, é provável que os dados de IF reflitam maior frequência de variações de pluviosidade do que sugere a curva de  $\delta^{18}\text{O}$  do espeleotema. A tendência crescente da envoltória superior dos picos de IF, desde o Holoceno Médio até o Recente, sugere aumento geral de IF devido elevação de temperatura.

### 3.6 - CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS MAIORES E MENORES

A concentração de elementos como Ca, Mg e Sr nos espeleotemas, reflete as reações entre a água e a rocha ao longo da trajetória da água meteórica desde o solo até os gotejamentos. Estas reações são duplamente dependentes da disponibilidade de água no sistema, assim como da composição da água após sua passagem pelo solo (Bogli, 1980; Ford & Williams, 1989).

A disponibilidade de água no sistema está associada à recarga de água meteórica, que geralmente é função do regime pluviométrico (fig. 3.4). Já a composição da água, pode variar de mais ácida a menos ácida, a depender da concentração de ácido carbônico na água ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), que por sua vez, depende fundamentalmente do controle das condições ambientais, como tipo de vegetação e temperatura que regulam a produção biótica de  $\text{CO}_2$  no solo (fig. 3.4). Relacionando-se estes dois fatores, têm-se condições mais favoráveis para dissolução da rocha carbonática durante períodos com água abundante no sistema, associados com maior concentração de ácido carbônico.

No entanto, a dissolução da rocha ocorre comumente de forma diferenciada, devido a heterogeneidades na composição das rochas carbonáticas. Isto porque, partes da rocha com composição mais dolomítica são dissolvidas mais lentamente do que aquelas com composição predominantemente calcítica (Ford & Williams, 1989). Isso leva ao aumento da concentração de Ca na solução, que se torna rapidamente saturada em relação a calcita, mas insaturada em relação a dolomita (Lohmann, 1988). Após saturação em calcita, a solução pode aumentar a concentração relativa em Mg, porque parte do Ca é perdida através do início da precipitação de  $\text{CaCO}_3$ , ao longo da trajetória de fluxo até os gotejamentos.

O tempo de residência da solução no sistema é apontado como fator determinante para variações nas razões Mg/Ca no processo de dissolução-precipitação (Fairchild et al, 2000; Huang et al., 2001). De forma geral, baixas (altas) razões Mg/Ca são associadas a tempo de residência menores (maiores) no sistema. Isso porque, um menor tempo de residência favorece maior

precipitação de calcita, diminuindo a proporção de Ca em relação ao Mg. Esse processo vem sendo bastante utilizado para explicar variações nas razões Mg/Ca dos espeleotemas, a partir de mudanças no regime hidrológico (Roberts et al., 1998; Verheiden et al., 2000; Fairchild et al., 2001; Huang et al., 2001; Baldini et al., 2002). Estes trabalhos consideram que aumento (decréscimo) nos valores da razão Mg/Ca reflete clima mais seco (úmido) na área da caverna.

### 3.6.1 - Variação nos teores de elementos maiores e menores dos gotejamentos da caverna Santana

O monitoramento hidroquímico das águas de percolação na caverna Santana foi realizado por Viana Jr. (2002). Foram analisadas águas nas mesmas estações de coleta utilizadas nos estudos de isótopos estáveis em água e fluorescência, descritas nos itens 2.2 e 2.3 (fig. 2.1). O levantamento contou com a determinação dos principais cátions e ânions em amostras de águas de solo e gotejamentos, coletadas com periodicidade mensal, entre maio/2000 a junho/2001.

No momento, serão discutidos apenas os elementos mais abundantes nas águas:  $\text{HCO}_3^-$ , Ca, Mg e Sr. As determinações de  $\text{HCO}_3^-$  foram realizadas por Titulometria, enquanto os demais elementos foram analisados por ICP-OES, com precisão analítica de  $\pm 1\%$ .

Nas estações FSS e Poço foram obtidas amostras referentes às águas do escoamento superficial e do solo, em poço na profundidade entre 4 e 5 m. As estações EE1, EE2 e FR são gotejamentos situados a 300 m de profundidade, no Salão Ester e as estações ESF e EIF são gotejamentos situados a 100 m de profundidade, no Salão das Flores (ver vazões na Tabela 2.3). As estações TSE, TSF e TIF, são águas de empoçamentos ou represa de travertinos, alimentadas pelos gotejamentos EE2, ESF e EIF, respectivamente.

Os valores médios, máximos e mínimos para amostras de todas as estações, são apresentados na Figura 3.19. Comparando as amostras de superfície e poço, observa-se aumento considerável das concentrações dos elementos em questão desde águas do escoamento superficial (estação FFS), passando pelas águas do poço e até os diferentes gotejamentos na caverna. O cálcio é o cátion mais importante destas águas e também o elemento que apresenta maior variabilidade, dentre aqueles analisados, juntamente com  $\text{HCO}_3^-$  (Fig.3.19a, c). Verifica-se tendências semelhantes entre os teores de Ca e  $\text{HCO}_3^-$ , nos diferentes locais na caverna, assim como entre as estações de coletas. A concentração e variabilidade destes elementos é maior nas amostras do Salão das Flores do que naquelas do Salão Ester. As maiores variações são observadas em estações associadas com gotejamentos mais rápidos ( $\text{EIF} > \text{ESF}$ ). No entanto, de forma inversa, as concentrações destes elementos são maiores nas estações associadas com gotejamentos mais lentos, nos pontos situados numa mesma profundidade ( $\text{EE2} > \text{EE1} > \text{FR}$  no Salão das Flores e  $\text{ESF} > \text{EIF}$  no Salão Ester).

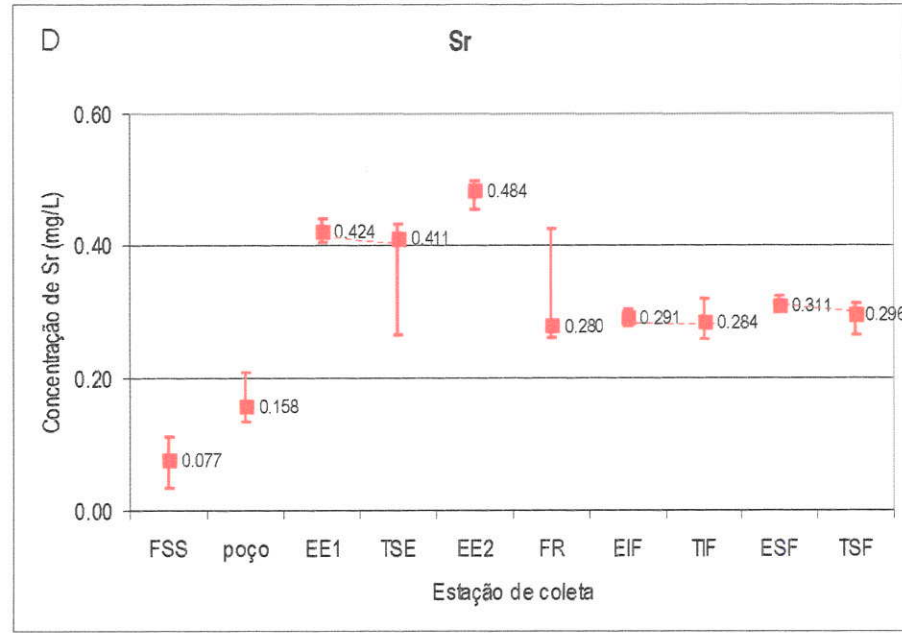
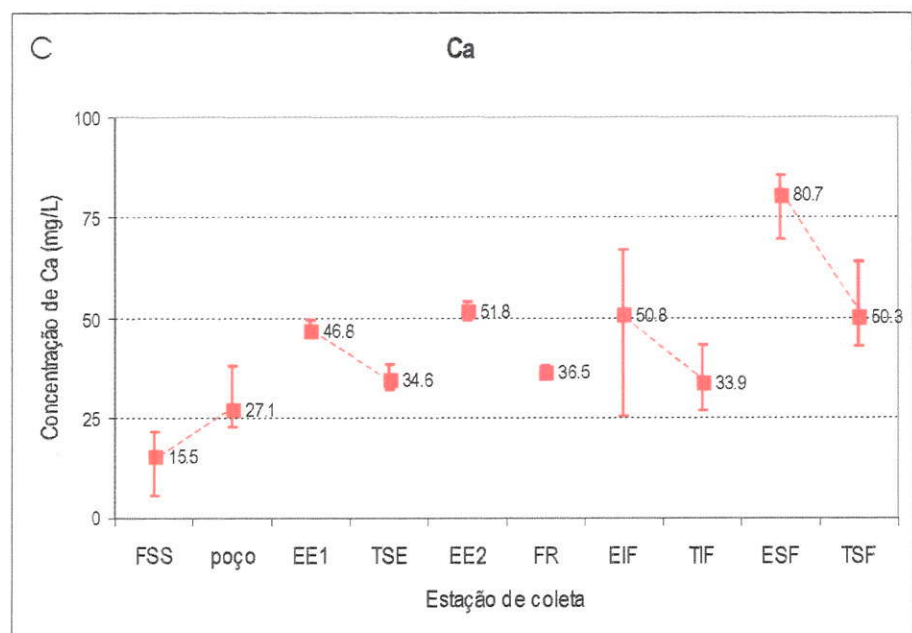
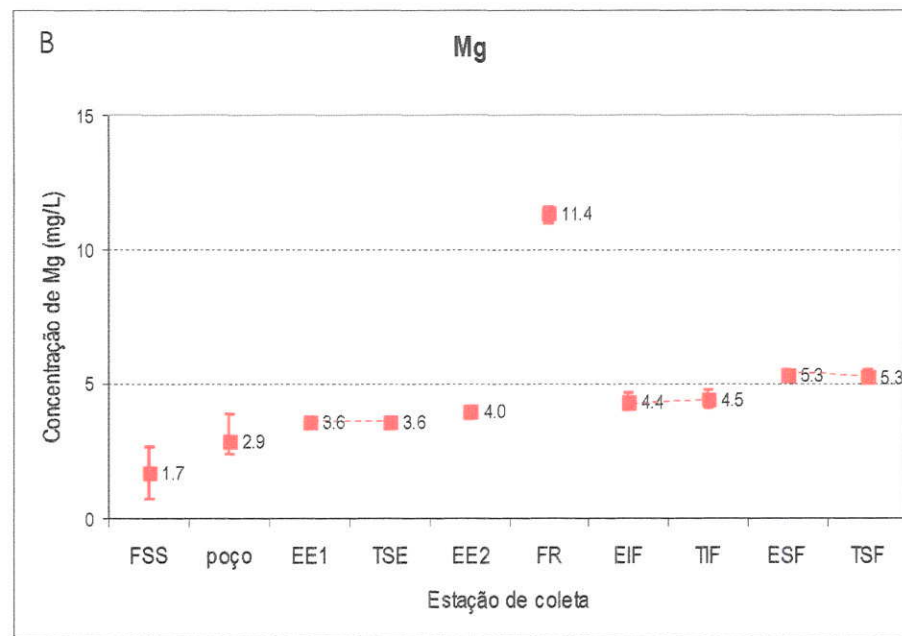
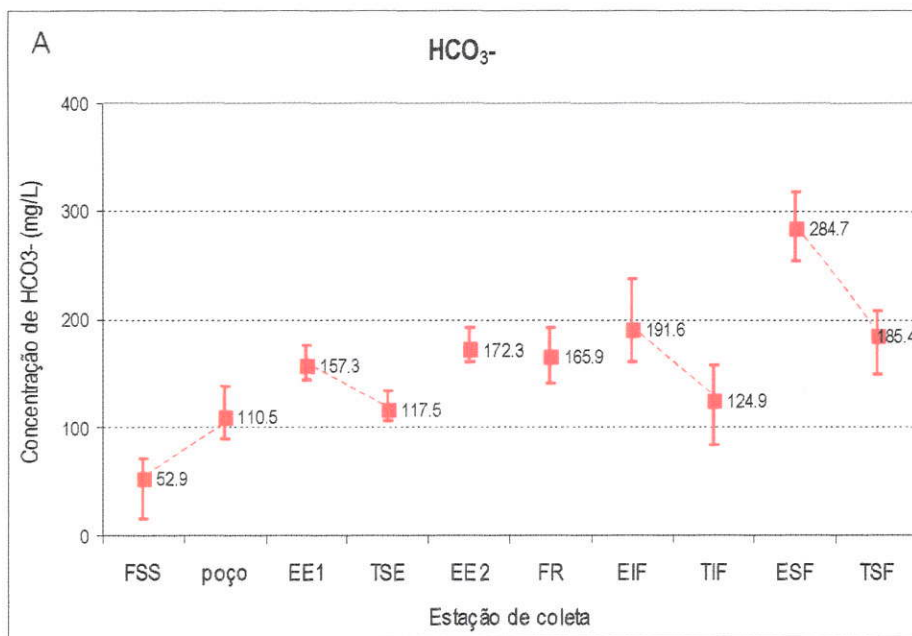


Figura 3.19 - Valores médios, máximos e mínimos da concentração de  $\text{HCO}_3^-$ , Ca, Mg, Sr, nas águas do perfil de percolação da caverna Santana, de acordo com Viana Jr. (2002).

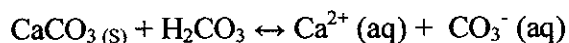
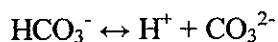
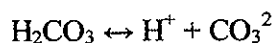
A variabilidade da concentração dos demais cátions é insignificante em todos os pontos monitorados na caverna, com exceção para os valores de Sr em FR (fig. 3.19d). Nos demais aspectos, o Mg acompanha as mesmas tendências de seus valores médios, observadas para os teores de Ca e  $\text{HCO}_3^-$ , exceto para o conjunto de amostras da estação FR. Os valores mais altos de Mg em FR, está provavelmente associada a presença de camadas mais dolomíticas (Viana Jr, 2002). As concentrações são também mais altas em estações associadas com gotejamentos mais lentos do que naqueles mais rápidos, tanto para o Mg quanto para o Sr. No entanto, diferentemente dos demais elementos referidos, o Sr apresenta concentração até 70% maiores nas estações situadas no Salão Ester, do que naquelas do Salão das Flores.

A comparação entre valores médios de gotejamentos com seus respectivos represamentos, revela significativa redução das concentrações de Ca e  $\text{HCO}_3^-$  dos gotejamentos para os seus represamentos, em torno de 25 a 30%. O mesmo acontece com os teores de Sr, mas de forma suave, com diferenças inferiores a 5%. Em relação ao Mg, não foi verificado diferença entre valores médios os gotejamentos e represamentos tipo travertinos. Estas variações refletem a remoção destes elementos da água, devido precipitação da calcita no depósito de travertino, a exemplo do que foi descrito por Huang et al. (2001).

#### Relações entre as concentrações de $\text{HCO}_3^-$ , Ca, Mg, Sr e as condições ambientais.

As variações na concentração média e variabilidade dos elementos acima, sugerem que as reações de dissolução-precipitação no sistema são influenciadas tanto por mudanças na composição da água, quanto pelo tempo de residência ao longo da trajetória de fluxo.

Semelhanças nas tendências entre dados de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{HCO}_3^-$  (hidrogeno carbonato) é uma evidência que a dissolução da rocha carbonática é relacionada com a formação de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ácido carbônico no solo e zona epicárstica. O aumento de hidrogeno carbonato corre juntamente com o aumento da concentração de  $\text{Ca}^{2+}$ , a partir da reação da rocha carbonática com a solução de percolação no solo contendo  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (Ford & Williams, 1989), de acordo com as equações abaixo:



Concentrações de  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , maiores nas estações do Salão das Flores (100 m de profundidade) do que no Salão Ester (300 m de profundidade), indicam que a solução atinge a

caverna com concentração de saturação maior no primeiro local do que no segundo. Isto se deve a uma fonte maior de  $\text{CO}_2$  na zona epicárstica sobre o Salão das Flores. Esse comportamento mostra que, no sistema estudado, as concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  aumentam nas soluções de percolação do maciço calcário com incremento da pressão parcial de  $\text{CO}_2$  ( $p\text{CO}_2$ ).

Comparando-se gotejamentos em mesmo local da caverna, nota-se concentração maior de  $\text{Mg}^{2+}$  em solução no gotejamento de menor vazão e maior tempo de residência, confirmando os dados da literatura (Faichild et al., 2000; Huang et al., 2001). Por outro lado, comparando locais distintos da caverna, com espessura de rocha muito diferentes, conclui-se que  $p\text{CO}_2$  na solução suplanta o fator tempo de residência no controle do teor de  $\text{Mg}^{2+}$  em solução.

O comportamento do Sr difere dos demais elementos, pois o tempo de residência parece ser dominante para a variação média de suas concentrações, assim como descreve Fairchild et al. (2000). Nesse caso, o aumento (diminuição) de Sr na solução pode representar períodos mais secos (chuvosos). Esta relação não pôde ser testada nesse monitoramento, devido a pequena variação de Sr nas águas, no entanto elas podem ser reproduzidas em espeleotemas, para inferir mudanças climáticas a longo prazo (Roberts et al., 1998; Verheiden et al., 2000; Fairchild et al., 2001; Huang et al., 2001; Baldini et al., 2002).

### 3.6.2 - Métodos e técnicas

As concentrações de Mg e Ca foram medidas através da técnica de microsonda eletrônica do Instituto de Geociências da USP, nos espeleotemas Bt2 e St4, provenientes respectivamente das cavernas Botuverá (SC) e Santana (SP).

Os elementos analisados, Sr, Ba, Fe, P, Al e Si encontravam-se abaixo do limite de detecção do equipamento,  $\cong 200$  ppm. Nos casos de Mg e Ca, o erro analítico ( $2\sigma$ ) foi de  $\cong 1\%$ . As análises foram feitas ao longo do eixo de crescimento do espeleotema, com a utilização de lâminas petrográficas, com espessura de  $\cong 100 \mu\text{m}$ .

A distância ao topo, de cada ponto analisado, foi calculada através de imagens contendo a marcação dos pontos na lâmina, sendo as distâncias medidas digitalmente com auxílio do programa Corel Draw. As idades dos pontos foram interpoladas a partir da equação da reta entre dois pontos com datados.

### 3.6.3 - Espeleotema BT2

Os dados de Mg e Ca estão resumidos na Tabela 3.4. O gráfico da razão de Mg/Ca mostra duas tendências muito claras, caracterizados por diferenças marcantes nos valores das razões antes e depois de 18 mil anos AP (fig. 3.20). No período entre 48 e 18 mil anos AP, as razões são em média 16% mais baixas do que as razões após 18 mil anos AP. Uma outra diferença observada entre estes períodos são as bruscas oscilações nas razões Mg/Ca, caracterizada por aproximação dos valores máximos e mínimos de todo registro em curto intervalo de tempo (Tabela 3.4), algumas vezes inferior a 1 mil anos AP.

#### Razões Mg/Ca entre 48-18 mil anos AP

Ao longo deste período, observa-se a partir da curva suavizada, que as razões iniciam-se muito baixas e crescem gradativamente de 48,5 mil anos AP até 40 mil anos AP (fig. 3.20). A partir de 40 mil anos AP até 28 mil anos AP, existe um patamar onde os valores de Mg/Ca são mais constantes e se aproximam da média do registro. A partir de 28 mil anos AP, as razões diminuem bruscamente, seguindo muito baixas até 19 mil anos AP, onde se observam valores anormalmente menores, entre 21 e 19 mil anos AP, período correspondente ao último máximo glacial.

#### Razões Mg/Ca após 18 mil anos AP

Ainda pela curva suavizada, observa-se subida abrupta dos valores no período entre 19 e 17,5 mil anos AP, seguido de aumento geral das razões entre 17 e 14 mil anos AP (Fig. 3.20). No entanto, existe maior variabilidade das razões a partir de 10,6 mil anos AP, sendo os maiores valores observados entre 9,3 e 8,6 mil anos AP. A curva se mantém aproximadamente no mesmo nível até 3,0 mil anos AP e começa diminuir de valor em direção ao topo, onde possui razão próxima a média geral dos valores.

Elemento	n	média %	mínimo %	máximo %	amplitude	d.padrão	CV %
Mg	127	1,07	0,537	1,561	1,02	0,175	16
Ca	127	36,034	27,45	38,08	10,63	1,09	3
Mg/Ca	127	0,029	0,022	0,045	0,023	0,00475	16

Tabela 3.4 - Resumo dos dados analíticos de Ca e Mg, obtidos através de microsonda eletrônica.

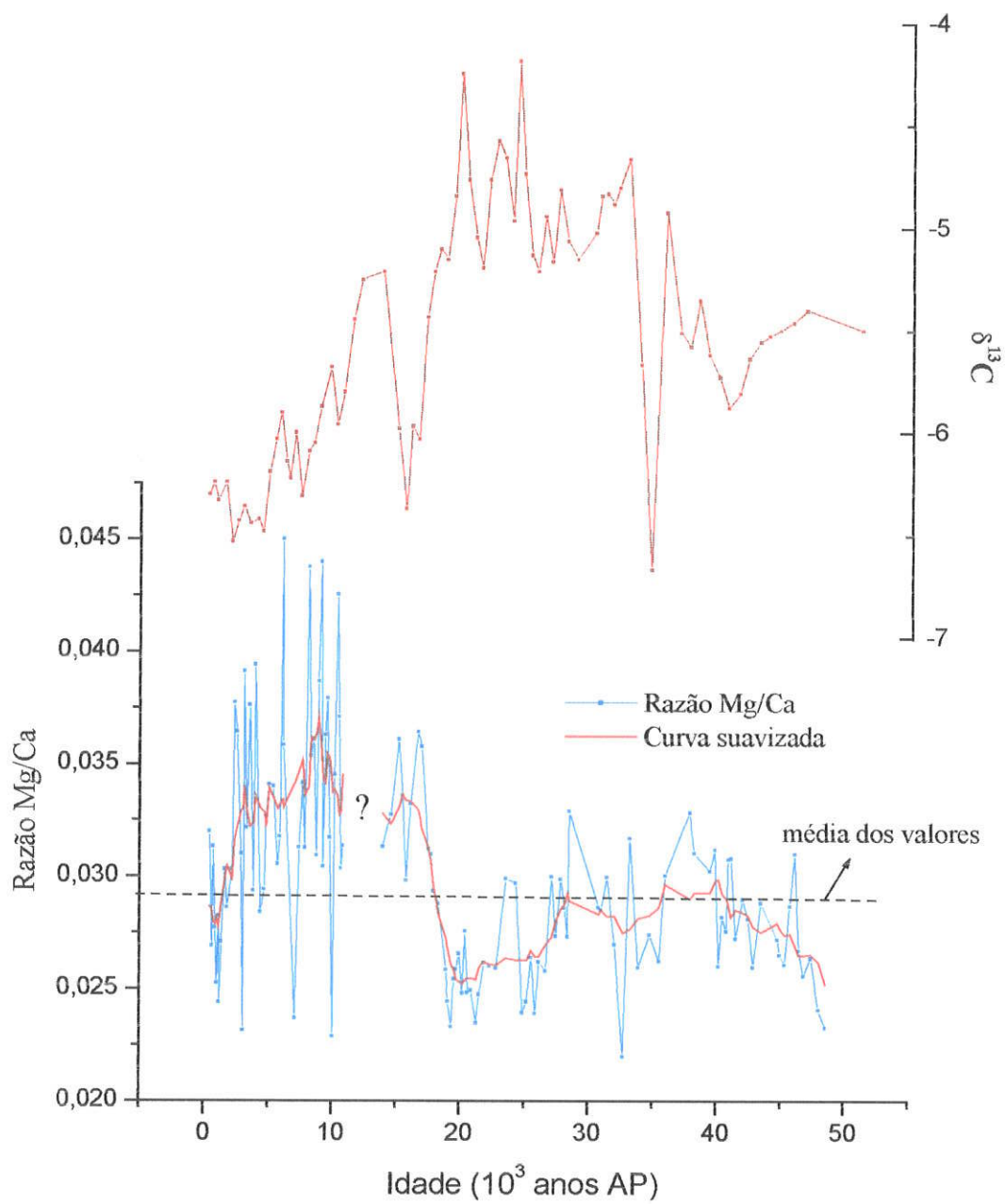


Figura 3.20 – Comparação entre as razões Mg/Ca e a assinatura de  $\delta^{13}\text{C}$  do espeleotema Bt2.



### Sinal paleoclimático

A marcante diferença entre as razões Mg/Ca para o Pleniglacial, entre 48 e 18 mil anos AP, comparada aos valores verificados a partir de 18 mil anos AP até o Recente, sugere mudança relevante das condições climáticas e ambientais na região de Botuverá.

O aumento das razões a partir de 18 mil anos AP, reflete, principalmente, variações na taxa de intemperismo químico, ou seja, maior dissolução da rocha causada por soluções mais agressivas, assim como indicam os dados hidroquímicos obtidos na área da caverna Santana. A evidência disso é a coincidência das altas razões Mg/Ca com valores mais negativos de  $\delta^{13}\text{C}$ , associado a elevação de temperatura e expansão de florestas na região (fig. 3.20). Essas condições são ideais para aumento na produção biótica de  $\text{CO}_2$  no solo, seguida de maior concentração de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  na solução.

Outro aspecto importante observado é a grande variabilidade das razões Mg/Ca, a partir de 10 mil anos AP. Assim como nos dados de espessura de laminações (fig. 3.15a), a maior variabilidade da razão Mg/Ca pode refletir maior sazonalidade climática.

#### 3.6.4 - Espeleotema ST4, caverna Santana (SP)

O gráfico da figura 3.20a apresenta os dados de Mg, obtidos por ICP-OES, para o espeleotema ST4, entre 7,2 mil anos AP até o recente. Medições em detalhes do Mg foram realizadas através de microsonda eletrônica e estão representadas nos gráficos menores (figs. 3.21b, 3.21c, 3.21d). No geral são observados teores mais elevados entre 6,5 e 5,5 mil anos AP e partir daí ocorre um decréscimo acentuado dos teores até 1,5 mil anos AP, onde se observa o valor mínimo do registro. Após 1,5 mil anos AP, os teores voltam a subir, alcançando níveis intermediários próximo ao topo.

Os trechos da composição em detalhe, medidos por microsonda coincidem aproximadamente com a curva maior. No entanto, observa-se uma grande variabilidade dos teores entre 4,5 e 2,5 mil anos AP (fig. 3.21c), mas os valores médios (curva suavizada) se aproximam bastante da curva maior.

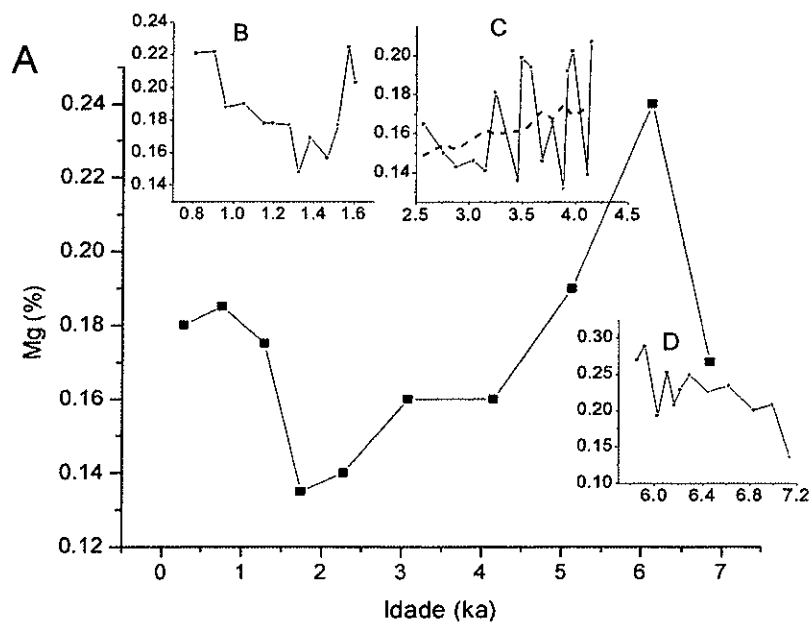


Figura 3.21 - Teores de Mg no espeleotema St4. A- Dados obtidos por ICP-OES; B, C e D - Detalhe dos teores de Mg medidos através de microsonda eletrônica. A curva suavizada do gráfico C está marcada em tracejado.

#### Sinal paleoclimático

Apesar das variações significativas nas razões Mg/Ca do espeleotema St4, principalmente por volta de 6 mil anos AP, é difícil inferir mudanças paleoclimáticas pelo registro. O motivo disto é a idade recente deste, pois não houve variações ambientais importantes nos últimos 7 mil anos sugeridas pelos isótopos estáveis ou por outros métodos, que possam fundamentar relações entre as razões Mg/Ca e mudanças climáticas. Por outro lado, os dados de microsonda são importantes para mostrar que com aumento da resolução temporal existe grande variabilidade das razões Mg/Ca.

## 4 - INTER-RELAÇÕES PALEOCLIMÁTICAS E PALEOAMBIENTAIS PARTIR DOS ESPELEOTEMAS E OUTROS REGISTROS QUATERNÁRIOS

### 4.1 - SINAL REGIONAL DE PLUVIOSIDADE

O gráfico da Figura 4.1A, mostra correlação geral muito boa entre as curvas isotópicas de  $\delta^{18}\text{O}$  dos espeleotemas Bt2 e St4, para os últimos 110 mil anos AP. Na maior parte do tempo, existe uma relação diretamente proporcional entre as curvas, com exceção do período que envolve a transição do Pleniglacial para o Holoceno, entre 18 e 11 mil anos AP, onde se observa uma relação inversa. A correlação envolve não somente semelhança de frequência, mas também de amplitude das variações isotópicas, entre espeleotemas coletados nos estados de São Paulo e Santa Catarina.

Isso sugere que o sinal paleoclimático de  $\delta^{18}\text{O}$  possui abrangência regional e mostra que a relação entre composição isotópica e variações de pluviosidade é consistente no passado. No entanto, apesar dessa correlação ser evidente, verifica-se existência de atraso dos picos isotópicos do espeleotema St8 em relação ao espeleotema Bt2.

O atraso é bem marcado pelos dos picos isotópicos que se iniciam no espeleotema Bt2 a 109, 84, 61 e 40 mil anos AP, mas ocorre no espeleotema St8 somente um a três mil anos depois, como indicam as setas no gráfico da Figura 4.1a. A sistematicidade desses atrasos pôde ser comprovada estatisticamente por teste de correlação cruzada (fig. 4.2). O resultado estatístico mostra maior coeficiente de correlação em torno de 1500 anos e confirma assim a observação gráfica de que mudanças isotópicas aconteceram primeiramente em Santa Catarina e depois em São Paulo. Sugere-se também que a paleopluviosidade reflita um sistema meteorológico dominante, que atuaria de forma similar nas regiões sul e sudeste brasileira.

Nos dias atuais, a distribuição das chuvas ocorre de forma relativamente mais uniforme na região sul do país e na parte sul do Estado de São Paulo, locais onde estão localizadas as cavernas Botuverá e Santana, do que nas demais regiões brasileiras (Nimer, 1989). Nessas regiões, os totais pluviométricos são influenciados pela passagem de frentes frias, cujas trajetórias estão intimamente associadas ao posicionamento e intensidade do jato subtropical (Satyamurty & Matos, 1989).

Em linhas gerais, as frentes frias, entre outros sistemas meteorológicos atuantes na região, são diretamente influenciadas pela convergência entre massas de ar mais frias trazidas pelo jato subtropical, formado em latitudes mais altas, com massas de ar quentes e úmidas, provenientes da região amazônica e do oceano Atlântico. O encontro dessas massas de ar define uma banda de nebulosidade com direção NW/SE, que se estende desde o sul da região amazônica e alcança a região sudeste do Brasil (ZCAS; Satyamurty et al., 1998).

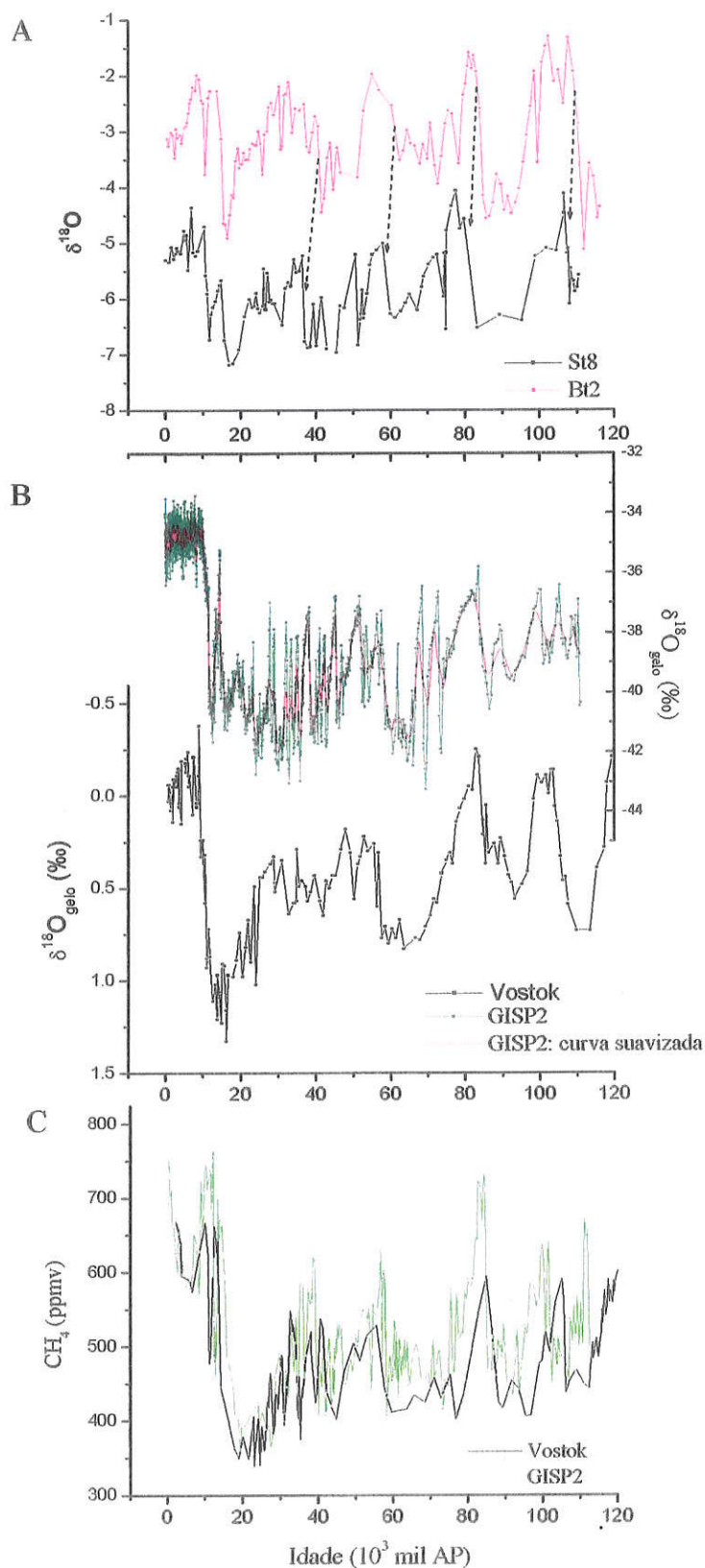


Fig. 4.1 - Gráficos comparativos entre o registro isotópicos dos espeleotemas com registros de testemunhos de gelo. A - Variações de  $\delta^{18}O$  dos espeleotemas Bt2 e St8; B- Registros de  $\delta^{18}O$  dos testemunhos de Vostok na Antártica (Petit et al., 1999) e Groelândia (Grootes et al, 1993a); C - Registros de metano,  $CH_4$ , de Vostok (Chappelaz et al., 1990) e GISP2 (Brook et al., 1996).

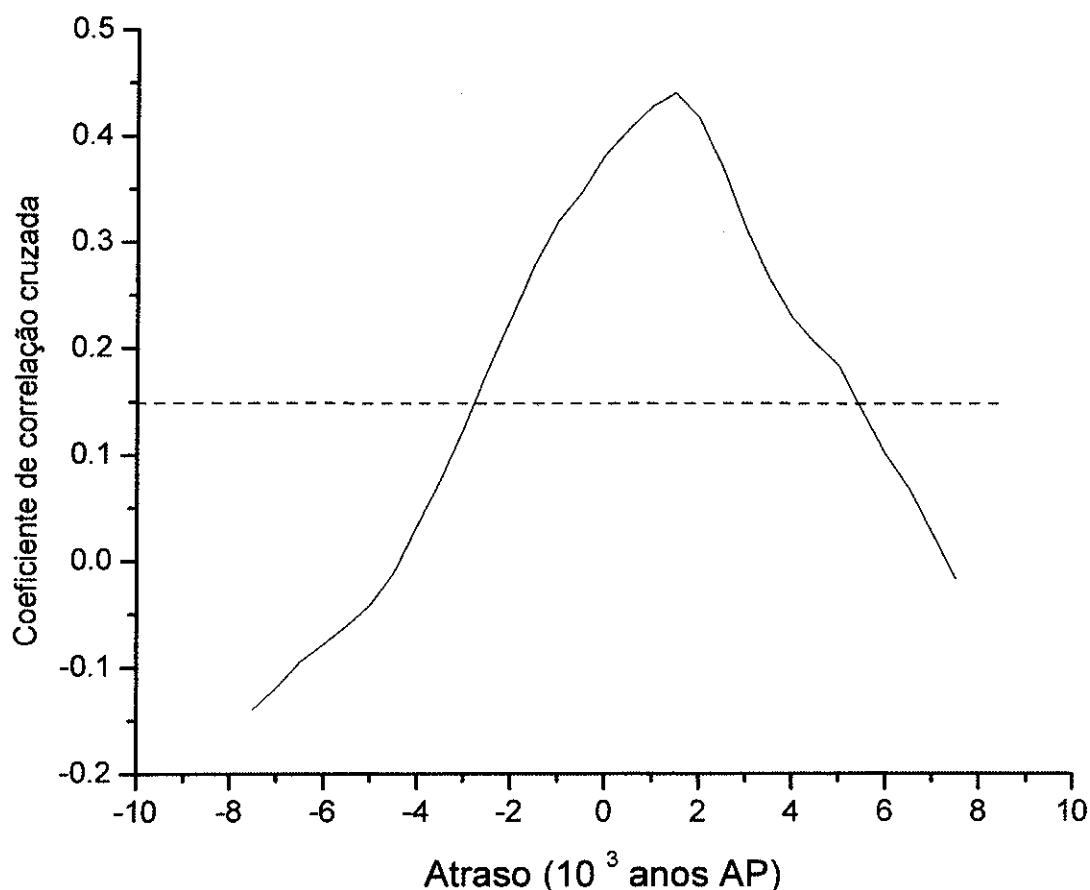


Figura 4.2 - Gráfico de correlação cruzada entre os dados de  $\delta^{18}\text{O}$  dos espeleotemas Bt2 (variável fixa) e St8 (variável móvel). A curva de autocorrelação denota atraso sistemática nas variações de  $\delta^{18}\text{O}$  entre espeleotemas, principalmente do registro de St8 em relação ao registro Bt2, com máximo coeficiente de correlação em 1,5 mil anos AP. A linha pontilhada representa a margem de confiança de 95% da análise.

A ZCAS é muito atuante durante os meses de verão, quando causa maior atividade convectiva, principalmente na região sudeste do Brasil. No entanto, este fenômeno ocasiona também grandes contrastes pluviométricos em padrões tipo “gangorra”, caracterizado por condições mais chuvosas (secas) ao lado sul (norte) da ZCAS (Nogués-Peagle & Mo, 1997). Ambas áreas estudadas encontram-se mais a sul da zona de maior influência da ZCAS (Liebmann et al., 1999; Carvalho et al., 2002).

Esse fator pode ter muita importância para similaridade da distribuição chuvas, assim como para pluviometria anual entre as áreas estudadas. Assim, é provável que essa semelhança de pluviosidade esteja associada ao posicionamento mais a norte da ZCAS em relação à região de estudo, tanto atualmente quanto na maior parte dos últimos 110 mil anos.

A principal exceção disso pode ser verificada entre 18 e 11 mil anos AP, pois nesse período tem-se uma relação inversa do  $\delta^{18}\text{O}$  entre os espeleotemas das áreas de Botuverá e Iporanga (fig. 4.1a). A anticorrelação observada é atribuída por Cruz Jr. (artigo submetido, Anexo 2) a mudança no posicionamento médio da ZCAS para sul, possivelmente influenciada pelo deslocamento da zona de convergência intertropical, ZCI, como aconteceu durante épocas mais frias, coincidentes com o evento Yonge Dryas (Ledru et al., 2002).

O atraso médio de 1500 anos dos picos de  $\delta^{18}\text{O}$  do espeleotema St8 em relação ao espeleotema Bt2 é coerente com o mecanismo de formação dos sistemas frontais, pois o deslocamento das massas de ar fria pode ser limitado por bloqueios ao longo do seu percurso. Segundo Satyamurty & Matos (1989), a intensificação das frentes frias está relacionada com características atmosféricas sobre o continente, pois a interação entre massas de ar frias com massas de ar tropicais provoca não somente convecção, mas também sua dissipação para o oceano, quando o deslocamento das massas frias perde força.

Por outro lado, a interação entre massas de ar tropicais e não tropicais pode também tornar a frente fria semi-estacionária, provocando maior zonalidade das chuvas, por exemplo: durante maior convecção numa situação de ZCAS (Carvalho et al., 2002) ou em períodos de El Niño (Nogués-Peagle & Mo, 1997). A zonalidade implica geralmente em anomalias positivas de chuva a sul da área de frontogênese e anomalias negativas mais a norte. Portanto, entende-se que o atraso sistemático de 1500 anos dos picos de  $\delta^{18}\text{O}$  é causado por mudanças regionais no regime pluviométrico, que por sua vez é função do deslocamento das frentes frias. Diferenças espaciais na estrutura do sistema frontal ao longo do tempo, refletem variações no balanço de massas de ar fria com massas quentes e úmidas de origem tropical, o que, por conseguinte, necessita envolver variação global da circulação atmosférica.

#### Correlações com registros paleoclimáticos em testemunhos de gelo

A principal evidência de que a relação  $\delta^{18}\text{O}_{\text{espeleotema}}$ -pluviosidade pode ser associada com a circulação atmosférica em escala global é a excelente correlação existente entre os dados de  $\delta^{18}\text{O}$  dos espeleotemas com os registros de  $\delta^{18}\text{O}$  e metano ( $\text{CH}_4$ ) do continente antártico e da Groelândia (fig. 4.1b e 4.1c). Registros quaternários do gelo como:  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$ , concentrações de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  entre outros, correspondem a um dos mais completos arquivos da variação climática do planeta, e suas variações muitas vezes combinam muito bem com os registros de sedimentos marinhos provenientes de diversos oceanos (Bond et al., 1993; Shackleton & Hall, 2000, entre muitos outros trabalhos).

No caso das variações do  $\delta^{18}\text{O}$  destes registros, é geralmente feita associação com a temperatura atmosférica do local de formação dos eventos de neve (Grootes et al., 1993a; Petit et al., 1999), sendo que seu aumento (diminuição) corresponde a uma elevação (abaixamento) da temperatura na área onde foi coletado o testemunho (fig. 4.1b). As variações de temperaturas inferidas pelos dados isotópicos destes registros, são evidências mais fortes de que variações cíclicas da atividade solar, induzidas pela mudança da órbita da terra (ciclos de Milankovitch), têm implicações diretas nas variações climáticas da terra (Hays et al., 1976; Petit et al., 1999).

A correspondência dos picos espectrais de ciclos importantes de variação solar, como os de precessão (~23 mil anos) e obliquidade (~41 mil anos), entre os espeleotemas e os testemunhos de gelo da Antártica, pode significar uma estreita ligação entre mudanças climáticas ocorridas na Antártica e no extremo sul da América do Sul com aquelas observadas nas latitudes subtropicais.

O mecanismo de conexão climática pode estar relacionado à formação e deslocamento dos jatos polar e subtropical na Antártica e circunvizinhança, pois, como já referido, a formação das frentes frias na região estudada, é dependente das massas de ar frio desses jatos. É provável que o aumento das temperaturas na Antártica, ocorrido durante maior atividade solar, possa estar relacionado com a intensificação desses jatos, mas tal hipótese precisaria ainda ser testada a partir de dados meteorológicos e paleoclimáticos.

A conexão climática entre regiões tropicais e polares é sugerida por registros das concentrações de gases aprisionados no gelo. O aumento das concentrações de  $\text{CH}_4$  (Chappelaz et al., 1990; Brook et al., 1996) e  $\text{CO}_2$  (Neftel et al., 1988; Petit et al., 1999; Indermuhle et al., 2000) ocorre paralelamente aos eventos de aquecimento indicados pelas variações de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta\text{D}$ , entre testemunhos de uma mesma região ou continente. Por sua vez, essas variações são quase sincrônicas entre os pólos (Blunier et al., 1998), revelando forte teleconexão entre mudanças climáticas globais.

Variações na concentração de  $\text{CO}_2$  dos testemunhos de gelo são relacionadas com mudanças na sua produção natural, na maior parte biótica, as quais são muito sensíveis a mudanças na biomassa terrestre, assim como na temperatura da superfície do mar (Indermuhle et al., 1999). Os solos das regiões tropicais são um dos mais importantes reservatórios de carbono conhecidos (Joos & Bruno, 1998) portanto, o  $\text{CO}_2$  produzido nas regiões tropicais deve ter contribuído de forma substancial para variações de  $\text{CO}_2$  dos registros de gelo, principalmente durante períodos mais quentes e úmidos.

A relação entre as variações de  $\text{CH}_4$  e as mudanças do clima nos trópicos é ainda mais clara, porque não existe produção de metano em regiões muito frias, como a Antártica e Groenlândia, portanto, todo o metano aprisionado em bolhas de ar no gelo é proveniente de áreas situadas em latitudes mais baixas (Chappelaz et al., 1990; Chappelaz et al., 1993; Brook et al., 1996; Blunier et al., 1998).

As regiões continentais tropicais são as fontes mais prováveis de metano, porque a produção desse gás é dependente de reações de redução da matéria orgânica no solo, que acontecem principalmente em condições muito úmidas e mais quentes, como em regiões alagadas tropicais. Por isso, os eventos de aquecimento na Antártica são associados com mudanças nas condições hidrológicas dos trópicos (Brook et al., 1996; Blunier et al., 1998), no entanto, as causas para isso ainda são muito discutidas.

A correlação entre as variações de  $\text{CH}_4$  dos testemunhos de gelo e aquelas observadas no  $\delta^{18}\text{O}$  dos espeleotemas, reforça a idéia de que mudanças de pluviosidade nas regiões estudadas são influenciadas por processos climáticos de escala global, como acima comentado (fig. 4.1c). Isso é possível de ser inferido, porque o processo de mistura do metano na atmosfera é rápido e a sua meia vida é relativamente muito curta  $\sim 9$  a 10 anos (Brook et al., 1996), o que indica curto espaço de tempo entre sua produção nos trópicos e deposição no gelo.

#### 4.2 - MUDANÇAS DE VEGETAÇÃO E RELAÇÕES ENTRE TEMPERATURA E PLUVIOSIDADE

Considerada a relação entre variações de  $\delta^{18}\text{O}$  e mudanças de pluviosidade, como também a associação de  $\delta^{13}\text{C}$  e TC, principalmente com mudanças de vegetação e temperatura, é possível interpretar variação destes parâmetros climáticos ao longo do tempo a partir dos registros isotópicos em espeleotemas. Portanto, a relação entre as variações de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$ -TC, pode ajudar na distinção entre condições relativamente mais quentes ou frias daquelas mais chuvosas ou secas.

A obtenção da relação entre pluviosidade e mudanças de temperaturas é um desafio, pois alguns paradigmas estabelecidos no estudo paleoclimático ao longo do tempo; dificulta, de certa forma, uma discussão mais aberta e crítica das mudanças paleoclimáticas, principalmente durante o período glacial.

No Brasil, os estudos paleoclimatológicos mais antigos, fundamentados principalmente em considerações teóricas e observações pedológicas, associam o clima no período glacial a condições sempre mais secas (Brown & Ab'Saber, 1979; Ab'Saber, 1982). Nesse contexto, foram firmadas teorias clássicas como a dos "Refúgios", que propôs a retração de florestas brasileiras para locais restritos a blocos próximos ao a linha do Equador, sob condições mais frias e secas que perduraram durante as glaciações (Vanzolini, 1970).

Uma série de trabalhos em registros palinológicos apóiam tal hipótese, especialmente aqueles relacionados à porção mais amazônica dos Andes colombianos (Van der Hammen & Absy, 1994; Hooghiemstra & Van der Hammen, 1998). No entanto, existem outros que não se enquadram



neste paradigma, porque evidenciam condições mais úmidas durante o período glacial do que atualmente, em áreas do semi-árido nordestino (De Oliveira et al., 1999; Auler & Smart, 2001). Além disso, estudos realizados em registros palinológicos da Amazônia apontam mudanças na composição das Florestas durante o período glacial, apenas em resposta a variações na temperatura e não de umidade (Colinvaux et al., 1996).

Para os 115-110 mil anos AP dos registros St8 e Bt2 são observadas significativas diferenças nas relações entre as variações de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$ -TC, as quais podem ser normais em alguns períodos e inversas em outros, ou até mesmo ausentes (figs. 3.8 e 3.9). Isso sugere falta de paralelismo entre variações de temperatura e pluviosidade, em boa parte do tempo, tanto em escala regional como local. Assumida existência de um sinal regional de pluviosidade, a partir da correlação entre os dados de  $\delta^{18}\text{O}$  de espeleotemas catarinenses e paulistas, acredita-se ser muito provável que eventuais mudanças de vegetação possam ter resultado apenas de variações de temperatura, como defendem Colinvaux et al., 1996 (2001) e Boom et al. (2001, 2002).

#### 4.2.1 - Sensibilidade das vegetações às mudanças climáticas

É muito importante enfatizar que, apesar da relação de  $\delta^{13}\text{C}$  e TC ser invariavelmente consistente nos espeleotemas estudados, a associação destes parâmetros com a temperatura é dependente da sensibilidade da cobertura vegetal, diante de mudanças climáticas. Assim, acredita-se que a maior (menor) sincronia entre os dados de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  reflita maior (menor) sensibilidade de variação de vegetação em decorrência de mudanças das condições atmosféricas.

Percebe-se a partir dos gráficos isotópicos do espeleotema St8, uma boa sincronia entre as variações de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ , independentemente da relação normal ou inversa (fig. 3.8). A sincronia é caracterizada não somente pela semelhança na frequência das variações de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$ , mas também por suas amplitudes. Porém, observa-se que o comportamento não é o mesmo no caso do espeleotema Bt2, pois a sincronia nas variações entre as curvas isotópicas é restrita a certos períodos, como por exemplo entre 116 a 85 mil anos AP e 21 mil anos AP ao Recente, e ausente na maior parte do Pleniglacial (fig. 3.9).

As correlações temporais entre tendências de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  podem ser avaliadas também estatisticamente pela análise de autocorrelação (Kendall, 1984). Esta análise aponta o quanto a série temporal de dados é dependente de padrões de sazonalidade, a partir da correlação entre uma determinada série de dados com ela mesma, mas deslocada por um intervalo de tempo determinado (*lag*). Com o deslocamento, o coeficiente de correlação passa inicialmente de 1 (100%) para

valores menores a cada *lag* de mil anos. A razão com que a correlação diminui é diretamente proporcional a dependência da variável a sazonalidade dos dados ou efeito de memória, o que pode ser verificado através do padrão da curva de autocorrelação. Assim, menores inclinações da curva de autocorrelação denotam resposta mais gradual dos dados (no caso  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$ ) ou menor sensibilidade de variação em relação aos fatores pelos quais são dependentes (parâmetros climáticos como temperatura e pluviosidade).

Os gráficos da autocorrelação dos espeleotemas apresentam longo intervalo de tempo em que os coeficientes possuem nível de confiança acima de 95%, cerca de 10 e 12 mil anos (fig. 4.3). Neste intervalo, observou-se uma notável similaridade entre as curvas de autocorrelação de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  do espeleotema St8 e diferenças relevantes no comportamento entre as curvas do espeleotema Bt2.

No caso do espeleotema Bt2, a inclinação da curva de autocorrelação do carbono é bem mais suave do que a curva do oxigênio, indicando que a vegetação em Santa Catarina responde de forma mais gradual as mudanças atmosféricas. Já no espeleotema St8, a semelhança no comportamento das curvas sugere uma rápida resposta da vegetação em São Paulo as mudanças climáticas. Isso é bastante coerente com o que foi acima comentado sobre o comportamento das curvas isotópicas dos espeleotemas (figs. 3.8 e 3.9).

Portanto, atribuí-se menor sensibilidade das mudanças de vegetação, no caso catarinense, principalmente ao fator latitude, pois não existem grandes diferenças em aspectos como distância ao mar, relevo e altitude entre as áreas de estudo. Diferenças das variações de  $\delta^{13}\text{C}\text{-TC}$  podem indicar também que aumentos de temperatura tenham acontecido, em alguns casos, somente em latitudes mais baixas, chegando a afetar áreas em São Paulo, mas não em Santa Catarina, por exemplo, entre 33 e 26 mil anos AP. É possível que a maior estabilidade das vegetações esteja relacionada a menor sazonalidade de temperatura em latitudes mais ao sul, como verificado em Botuverá. Por outro lado, a semelhança na inclinação das curvas de autocorrelação de  $\delta^{18}\text{O}$  entre os espeleotemas Bt2 e St8, reforça a idéia de que a assinatura isotópica do oxigênio reflete um sinal regional de pluviosidade.

Estudos palinológicos realizados no sul e sudeste brasileiro têm revelado a dominância de campos sobre florestas em extensivas áreas sobre os planaltos das Serras do Mar, Mantiqueira e Geral do Pleniglacial até o Holoceno Médio, de forma quase invariável (Behling, 1998; Behling, 2002). A expansão dos campos teve seu ápice durante o último máximo glacial, quando chegou a ser dominante, inclusive no litoral (UMG; Behling & Negrelle, 2001). Por um lado, isso pode sugerir deslocamento dos ecótonos floresta-campo no sentido litoral, durante períodos mais frios, e no sentido do planalto, principalmente a partir do Holoceno; por outro, indica que a vegetação em áreas mais distantes dos ecótonos é menos sensível às mudanças climáticas.

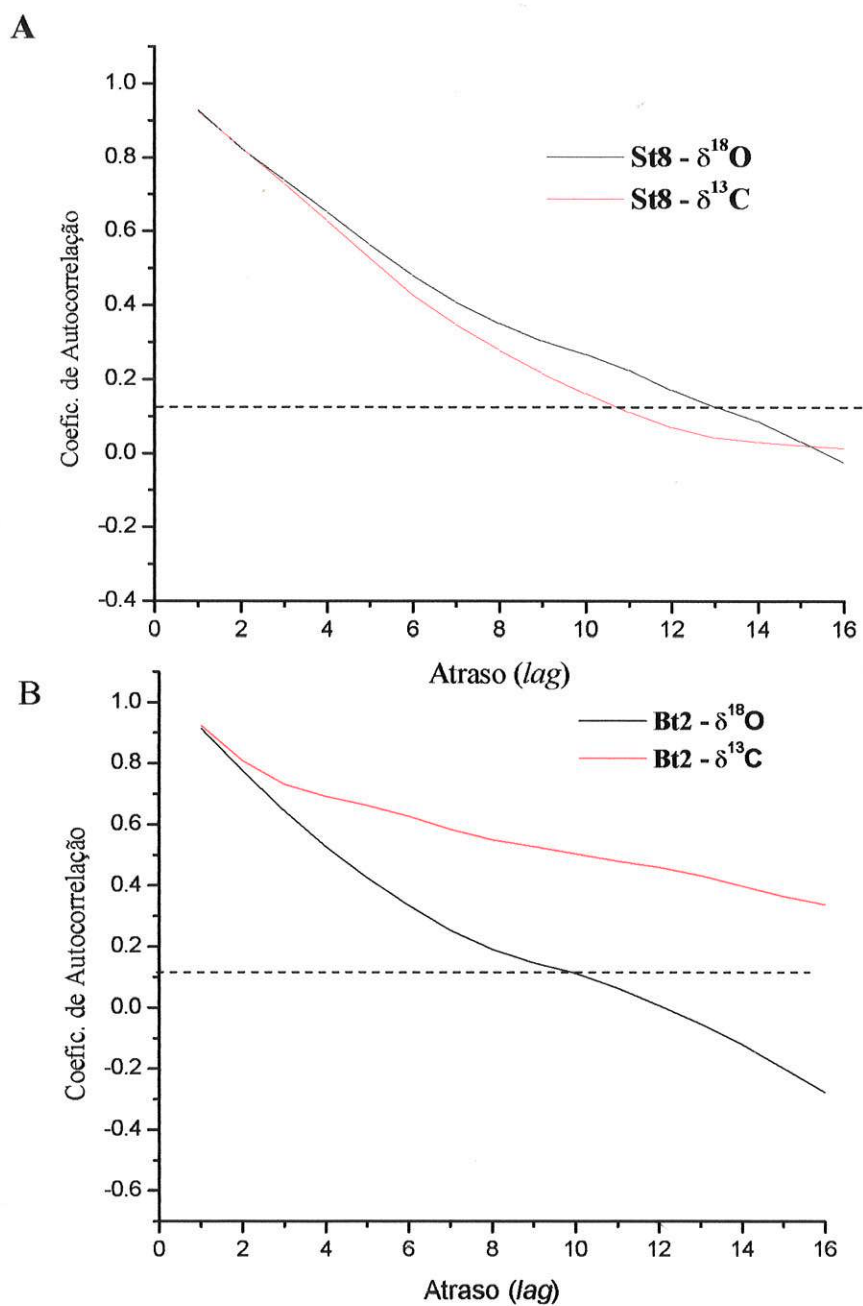


Fig. 4.3 - Autocorrelação dos dados isotópicos de espeleotemas. A - Curvas de autocorrelação de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  para o espeleotema St8; B - Curvas de autocorrelação de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  para o espeleotema Bt2. O *lag* corresponde a mil anos. Os coeficientes de correlação na área acima da linha pontilhada possuem nível de confiança acima de 95%.

Diferentemente dos registros palinológicos dos planaltos (Behling, 1998; Behling, 2002), existem variações significativas na composição isotópica dos espeleotemas durante o Pleniglacial e Glacial Tardio que sugerem variações climáticas importantes em altitudes mais baixas e maior proximidade do mar. Os registros dos espeleotemas estudados são potencialmente mais sensíveis às variações paleoclimáticas do que os registros palinológicos dos planaltos, pois eles provêm de áreas localizadas na transição entre a planície costeira e os planaltos (fig. 1.2). Os mesmos demonstram melhor correspondência com os registros palinológicos do litoral (Behling & Negrelle, 2001; Ybert et al, 2003).

Por este motivo, acredita-se que zonalidades climáticas causadas por diferenças de altitude, latitude e proximidade do mar são muito importantes para variações de vegetação, pois em determinadas circunstâncias podem ocorrer variações climáticas que não resultem em mudanças significativas de vegetação. Um bom exemplo disso são os estudos de isótopos de carbono em sedimentos dos Andes Colombianos (Boom et al., 2001; Boom et al., 2002). Através deles foram detectadas fortes correlações de  $\delta^{13}\text{C}$  com registros isotópicos de testemunhos de gelo da Antártica, atribuídas as mudanças de temperatura e concentração de  $\text{CO}_2$ , em muitas casos sem haver mudanças de vegetação.

#### 4.2.2 - Variabilidade climática inferida a partir dos registros de espeleotemas

Considerando-se que os registros de espeleotemas refletem grande variabilidade climática, por sua vez, consistente com os ciclos de insolação, como discutido no item 3.3.4, é muito provável que os dados de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$ -TC reflitam mudanças na relação entre temperatura e pluviosidade ao longo do tempo. É importante frisar que os registros dos espeleotemas não denotam sinais de condições extremadas de seca e por isso variações de paleopluviosidade são tratadas, de forma geral, como fases úmidas a menos úmidas. As variações isotópicas serão descritas a seguir como valores relativos a média de geral de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  de cada espeleotema (Tabela 3.2). Para inferências de pluviosidade, faz-se também comparação com as condições atuais da área, cuja média pluviométrica anual varia em torno de 1500 mm, em ambas áreas de estudo.

##### Estágio isotópico 5e a 5a

Durante os estágios isotópicos 5d a 5a, observou-se grande amplitude de variações dos dados isotópicos e o predomínio de relações normais entre  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  no espeleotema St8 (figs. 3.8 e 3.11a), sugerindo alternâncias entre clima predominantemente mais quente e menos úmido,

durante os estágios 5d e 5b, e clima mais chuvoso e frio, durante os estágios 5c e 5a. No espeleotema Bt2, relações normais entre  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  predominaram também durante os estágios 5e a 5b, de forma semelhantes às observadas no registro St8.

Correlações entre os dados de  $\delta^{18}\text{O}$  são também evidentes durante a transição do estágio 5a para o 4, no entanto existem diferenças marcantes no comportamento das variações de  $\delta^{13}\text{C}$  entre os espeleotemas Bt2 e St8. No espeleotema St8, ocorre sincronismo entre as variações de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$ , enquanto no espeleotema Bt2, é observado aumento gradual de  $\delta^{13}\text{C}$  desde 90 mil anos AP até 66 mil anos AP.

Apesar dos valores baixos de  $\delta^{13}\text{C}$  em Bt2 e altos valores de TC em Bt2, infere-se condições regionais mais frias e úmidas durante o estágio 5a. A discrepância nas tendências de  $\delta^{13}\text{C}$  entre os espeleotemas neste período é atribuída a menor sensibilidade da vegetação em Santa Catarina às mudanças climáticas. Os valores altos de TC e altas espessuras de laminações em Santa Catarina, poderiam ser explicados por características sazonais como invernos mais frios e verões quentes e úmidos. Dessa forma, sugere-se que durante os estágios 5d a 5, entre 110 e 76 mil anos AP, o clima regional alternou entre fases mais quentes e moderadamente úmidas e frias e úmidas.

#### Estágio isotópico 3 e 4

A partir do estágio isotópico 4 ocorre a diminuição da amplitude de variação dos isótopos de carbono e oxigênio, de uma forma geral, ao mesmo tempo em que são observadas, também, relações inversas entre  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  no espeleotema St8 (figs. 3.8 e 3.11a). Durante esse estágio prevaleceram, na área da caverna Santana, condições relativamente quentes e úmidas a moderadamente úmidas, entre 75 e 64 mil anos AP, caracterizada pela presença de valores baixos de  $\delta^{13}\text{C}$  e altos de TC, principalmente em 75 mil anos AP, diante de valores moderados a relativamente mais altos de  $\delta^{18}\text{O}$ .

Já em parte do estágio 4 e todo o estágio 3, entre 64 e 34 mil anos AP, tem-se um predomínio de valores mais positivos de  $\delta^{13}\text{C}$  e associados a TC menores, em ambas áreas de estudo (fig. 3.11). A combinação destes parâmetros sugere clima regionalmente mais frio e maior predomínio de plantas  $\text{C}_4$ , relacionado à vegetação mais aberta. A hegemonia desse sinal climático é somente quebrada no registro St8 entre 54 e 51 mil, quando se observam valores de  $\delta^{13}\text{C}$  e TC mais negativos e maiores, respectivamente, indicando clima mais quente em São Paulo.

Durante o mesmo período aconteceram várias oscilações de pluviosidade, caracterizadas por fases úmidas a menos úmidas, aproximadamente sincrônicas entre São Paulo e Santa Catarina (fig. 4.1a). Estima-se que o clima em São Paulo foi menos úmido entre 68 e 59 mil anos AP e entre 53 e

51 mil anos AP; e tão úmido quanto atualmente entre 59 a 53 mil anos AP e 51 a 47 mil anos AP. Em Santa Catarina houve fases tão úmidas quanto atualmente entre 73 a 62 e entre 51 a 40 mil anos AP e fases mais úmidas que atualmente entre 62 e 52 mil anos AP e 41 a 27 mil anos AP.

Aspectos da microestratigrafia do espeleotema Bt2 como maior espessura de camadas e menor frequência de laminações sincrônicas, indicam predomínio de condições úmidas e frias, caracterizadas por baixa sazonalidade entre 65 e 32 mil anos AP, em Santa Catarina (fig.3.15).

Clima mais frio é apontado por todos estudos palinológicos que se referem a períodos anteriores a 30 mil anos, no sul e sudeste Brasileiro (De Oliveira, 1992; Ledru et al., 1996; Behling & Lichte, 1997; Behling, 1997a), no entanto existem divergências relevantes quanto às variações de pluviosidade. Muitas destas são provavelmente causadas por problemas de datação, pois nesses registros as fases climáticas são fundamentadas principalmente em idades extrapoladas; não se descartando também a possibilidade de falta de sincronismo climático entre áreas mais afastadas.

Mesmo assim, existem dúvidas a respeito da representatividade e significado dos polens da família Poacea, utilizados comumente com indicador da expansão de campos em regime muito seco, especialmente na transição entre campos e vegetação úmida (Bush, 2002). Isso porque a abundância desse tipo de pólen pode ser influenciada por um número de fatores, assim como tamanho e tipo de depósito (lagos, turfeiras) e modo de reprodução destas plantas.

Segundo Bush (2002), as gramíneas são excelentes produtoras de pólen, o que facilmente mascara o sinal regional dos polens arbóreos, pois basta um pequeno decréscimo do nível de água de um lago para que haja uma grande produção de gramíneas em suas bordas. As turfeiras, tipos de depósito utilizado em trabalhos como Behling & Lichte (1997) e Behling, (1997a), apresentam forte sinal autóctone de gramíneas, proporcionado por crescimento exacerbado destas plantas sobre esse material. Portanto, todas as interpretações paleoambientais relacionadas ao aumento da percentagem polínicas de gramíneas devem ser vistas com cautela.

Na Lagoa de Serra Negra, Oeste de Minas Gerais, no período anterior a 40 mil anos AP (idade extrapolada), há registros de três fases de intenso resfriamento, sincrônicas com altos níveis de umidade, onde a presença de elementos frios como *Araucaria*, *Podocarpus*, *Ilex* e *Rapanea*, sugerem a expansão da Floresta de Araucária sob condições de temperatura de 7 a 9 °C mais baixas do que as atuais (De Oliveira, 1992). Condições semelhantes são também inferidas para a região de Ponta Grossa, Paraná, onde florestas de Araucária também predominaram entre 40 e 10 mil anos AP (De Oliveira, 2002), sem evidência de expansão de campos, nem de clima muito seco, como indicam Behling (1998) e Behling (2002).

Os estudos em Serra Negra e Ponta Grossa são consistentes com os registros dos espeleotemas, pois eles não indicam condições áridas de 50- 40 até 10 mil anos AP e. Portanto, é mais provável que as fases em que se observou aumento nos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  dos espeleotemas, durante o Pleniglacial, estejam relacionadas ao aumento da proporção de gramíneas  $\text{C}_4$  associadas às Florestas de Araucária, do que simplesmente expansão de campos. A coexistência de florestas de araucárias com gramíneas subordinadas acontece atualmente em porções mais elevadas das regiões das cavernas Santana e Botuverá.

Para a lagoa de Salitre, localidade próxima a Lagoa de Serra Negra, é sugerido que por volta de 50 mil anos AP (idade extrapolada), a partir de uma frequência muito baixa de pólen arbóreo e do domínio de gramíneas, uma vegetação semelhante à encontrada atualmente nas estepes da Patagônia, ao redor de um pântano sem vegetação aquática, em condições de clima muito frio e seco (Ledru et al., 1996). Esta fase é seguida por um aumento gradual da umidade por volta de 45 a 33 mil anos AP, atingindo o máximo em torno de 35 mil anos AP, o que é inferido a partir do aumento de árvores semi-decíduas, a presença de elementos tolerantes ao frio como Araucária, além do aparecimento de táxons aquáticos, assim como em Serra Negra (De Oliveira, 1992).

#### Estágio isotópico 2

##### *Espeleotema St8, caverna Santana*

A transição do estágio 3 para o estágio 2 é marcada no registro do espeleotema St8 pela passagem de valores de acima da média para intermediários de  $\delta^{18}\text{O}$ , que caracteriza o período entre 31 e 20 mil anos (fig. 3.8). Enquanto os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  mantiveram-se aproximadamente estáveis nesse período, foram observadas fortes oscilações entre valores mais negativos de  $\delta^{13}\text{C}$  e altos de TC no intervalo entre 32 e 26 mil anos AP para valores mais positivos de  $\delta^{13}\text{C}$  e baixa TC de 26 mil anos AP até 20 mil anos AP. A combinação dos parâmetros sugere variações significativas de temperatura e vegetação, de uma fase com predomínio de florestas clima mais quente (pelo menos durante o verão) para um ambiente com vegetação mais aberta e clima mais frio, que marca o Último Máximo Glacial (UMG), na área da caverna Santana.

O Glacial Tardio é marcado no registro St8 pela alternância entre fases climáticas de mais curta duração. Entre 20 e 15,5 mil anos AP, têm-se valores muito baixos de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$ , o que sugere significativa redução de umidade e elevação de temperatura em relação à fase anterior. A coexistência de valores negativos de  $\delta^{13}\text{C}$  e baixa TC indica redução no suprimento de água ao espeleotema a ponto de influenciar significativamente o seu crescimento. A combinação de dados sugere esse período como o mais seco de todo o registro, no entanto não foram observados sinais indicativos de hiatos deposicionais relevantes no espeleotema, a exemplo do que ocorreu em sedimentos lacustres no mesmo período (Ledru et al., 1998).

Na fase seguinte, os valores negativos de  $\delta^{13}\text{C}$  são mantidos, enquanto ocorre uma subida do  $\delta^{18}\text{O}$ , sugerindo ambiente local de floresta quente e úmida entre 15,5 e 13,5 mil anos AP. Esta fase passa bruscamente para condições mais frias e menos úmidas, entre 13,3 e 11,0 mil anos, visto aumento em  $\delta^{13}\text{C}$  e diminuição de  $\delta^{18}\text{O}$ . Tais oscilações climáticas são coincidentes com os eventos Bølling-Allerød e Yonge Dryas, respectivamente.

*Espeleotema Bt2, caverna Botuverá*

O estágio 2 é marcado por um contínuo decréscimo na curva de  $\delta^{18}\text{O}$  a partir de 31 mil anos AP, até alcançar valores semelhantes aos atuais por volta de 18 mil anos AP (fig. 3.9). Nesse período são observados os valores mais positivos de  $\delta^{13}\text{C}$  de todo registro e a TC mantém-se tão baixa quanto no período anterior (fig. 3.11b). A associação dos dados sugere clima predominantemente frio, iniciado sob regime mais úmido do que atualmente, entre 31 e 26 mil anos AP, alcançando condições atuais de pluviosidade entre 26 e 18 mil anos AP. A partir da microestratigrafia do espeleotema Bt2 infere-se também neste período, aumento da sazonalidade climática devido diminuição da espessura de camadas e menor frequência de laminações por tempo (fig.3.15).

As fases seguintes são caracterizadas por perfeita sincronia e relação normal entre as curvas de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  (Fig. 3.9). O intervalo entre 18 e 15 mil anos é marcado por valores abaixo da média de  $\delta^{18}\text{O}$  e mais negativos de  $\delta^{13}\text{C}$ , além de baixa TC. Após isso, tem-se uma subida das razões isotópicas entre 13 e 11 mil anos AP. Estas fases estão aproximadamente em sincronia com as descritas para o registro St8, no entanto existem diferenças na relação entre  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  de um registro para outro.

Portanto, interpreta-se pela associação dos parâmetros acima, e comparação entre os registros dos espeleotemas Bt2 e St8, que o clima na região tornou-se mais quente a partir de 18 mil anos AP até 13 a 12 mil anos AP, quando condições mais frias passam a ser verificadas, durante período coincidente com o evento Younger Dryas. Estas inferências são corroboradas pelas altas razões de Mg/Ca também observadas a partir de 18 mil anos AP (fig. 3.20).

A pluviosidade no Glacial Tardio, foi marcada por um período anormalmente seco entre 20 e 15,5 mil anos AP, em São Paulo, e entre 18 e 15 mil anos AP, em Santa Catarina. A partir daí houveram contrastes regionais de pluviosidade, entre 15 e 13,5 mil anos AP e 13,3 e 11,0 mil anos AP, atribuídas a maior atuação da ZCAS na região, períodos respectivamente coincidentes com os eventos Bølling-Allerød e Younger Dryas.



### Comparações com registros palinológicos

Concordando com os espeleotemas, os registros polínicos do sul da Serra da Mantiqueira inferem condições subtropicais associadas a esfriamento glacial entre 20.870 (ca ~24 mil anos AP) e 26,3 mil anos AP, com base em elementos polínicos típicos de vegetação arbórea tais como *Podocarpus*, *Ilex*, *Hedyosmum*, *Ericacea*, *Myrtacea*, entre outros. A associação dos polens de algas sugere também condições úmidas para a região durante este período (Siqueira et al., 2001). A coexistência de elementos polínicos indicativos de clima frio com altas taxas de crescimento e valores mais negativos de  $\delta^{13}\text{C}$  (provável clima mais quente) no registro St8, pode ser explicada por uma maior sazonalidade de climática, caracterizada por invernos rigorosos e verões quentes e úmidos.

Este fato foi observado no registro polínico de Serra Negra (De Oliveira, 1992), onde o período frio estende-se até ca. 23,5 mil anos AP, mas particularmente entre 30 e 20 (ca. 23,5 mil anos AP), registra-se clima mais seco ou pelo menos mais sazonal, com umidade suficiente para manter diferentes tipos de florestas na encosta da serra. Condições frias e úmidas foram também observadas na Serra de Salitre (localidade próxima a Serra Negra, Minas Gerais), entre 32 e ca. 28,7 mil anos AP (Ledru et al., 1996), com base na presença de espécies montanas e de terras baixas, indicativas de floresta alagada sazonalmente em um clima frio. Por volta de ca. 23 mil anos AP, ocorre expansão das gramíneas em Serra Negra, da mesma forma como sugere o registro de  $\delta^{13}\text{C}$  paulista do espeleotema St8.

No registro de Serra Negra, após período de hiato deposicional, centrado entre 20 e 17 mil anos AP, existe grande variação das condições ambientais, como domínio do cerrados, já a partir de ca 16,7 mil anos AP anos, coexistindo com floresta sazonal e floresta de galeria, indicativas de condições mais úmidas. Diminuição da umidade é registrada a partir de 5.000 anos (De Oliveira, 1992). Condições mais sazonais com duas estações sazonais são bem marcadas por volta de 20 mil anos AP., no entanto não ocorre registro de condições extremadas de seca, mas sim evidências de queda de temperatura.

Em Salitre A floresta com domínio de *Araucaria* da fase anterior ao hiato, é substituída por uma floresta semi-decídua, enquanto um pântano continua na depressão, em semelhança com o clima atual (Ledru et al., 1993). As mudanças de vegetação em Salitre são muito dinâmicas, assim como sugere os dados de  $\delta^{13}\text{C}$  e TC do registro St8 para a área de Iporanga-SP. Entre ca 20 e ca 17 mil anos AP, há uma redução dos tipos arbóreos, porém com a presença de elementos indicadores de clima mais frio, definindo uma fase fria e mais seca do que a anterior. Condições mais úmidas e frias retornam entre ca 15,5 e ca 12,2 mil anos AP, indicadas pela presença de *Araucaria*. Clima

frio, com estação seca prolongada, permaneceu na área até ca 10,2 mil anos AP (Ledru et al., 1993).

Condições frias e úmidas durante o UMG foram também registradas em Lagoa dos Olhos em Minas Gerais (De Oliveira, 1992), em Cromínia-GO (Ferraz-Vicentini et al., 1996) e nas Lagoas de Águas Emendadas (Barberi et al., 2001) e Bonita (Barberi, 2001), ambas no Distrito Federal.

Na Lagoa dos Olhos, próxima a Lagoa Santa - MG, o UMG se inicia por volta de ca 23 mil anos AP, com uma fase fria e relativamente úmida, representada por um mosaico florestas-savana, de natureza bastante peculiar expressa na coexistência de árvores como *Podocarpus*, indicador de condições mais frias e *Caryocar* elemento típico dos cerrados, porém os palinórfos predominantes pertencem às Gramineae. Este resfriamento abrange todo o UMG até 13,7 mil anos AP (ca. 16 mil anos AP) e passa para condições relativamente mais secas, a partir de 15,4 mil anos AP (ca. 18,4 mil anos AP; De Oliveira, 1992).

O registro de Cromínia, localizado na região do Planalto Central de Goiás, é marcado entre 27 e ca. 20 mil anos AP, pelo aumento gradativo de pólen arbóreo, porém não de *Mauritia*, e presença de elementos aquáticos, indicando um clima mais frio e úmido (Ferraz-Vicentini et al., 1996).

O registro de Águas Emendadas, localizado no Distrito Federal, mostra, por volta de 28 mil anos AP e ca. 26 mil anos AP (Águas Emendadas), condições indicativas de clima regional mais úmido e frio do que atualmente, porém com oscilações de umidades. Esta fase é seguida, por volta de ca. 25 mil anos AP por uma queda de umidade marcada pelo declínio dos elementos arbóreos (Barberi et al., 2000). Essas condições se repetem no mesmo período no registro de Lagoa Bonita, também localizada no DF, cujo máximo de frio aconteceu por volta de 23 mil anos AP (ca. ~25-26 mil anos AP), quando se dá a expansão de todos os táxons indicadores de clima frio como *Ilex*, *Podocarpus* e *Hedyosmum*, além dos maiores valores de Pontederiaceae/ Xydaceae indicando aumento na umidade (Barberi, 2001).

Ainda na Lagoa Bonita, após o máximo de diversidade e concentração de tipos polínicos por volta de 23 mil anos AP, observa-se tendência de declínio de todos, atingindo concentrações muito baixas por volta de 20 mil anos AP (~ ca. 24 mil anos AP). Isto é interpretado com retração de vegetação e a exposição do solo durante o UMG.

Segundo Barberi (2001), o retorno das condições úmidas não ocorre concomitantemente ao aumento de temperatura nem de forma sincrônica nas diferentes áreas. O retorno das condições de umidade se dá na Lagoa Bonita durante o Glacial Tardio por volta de 13 mil anos AP, em condições diferentes das vigentes em certos períodos úmidos do Pleniglacial. A partir desta data passam a ocorrer elementos típicos de cerrado.

### Estágio Isotópico 1

O estágio isotópico 1 é conhecido paleoclimaticamente pela passagem abrupta de condições mais frias para mais quentes, que caracterizam o Interglacial em todo o mundo, a partir dos últimos 10 mil anos (Broecker, 2000). Os registros palinológicos brasileiros apontam episódios de mudanças de vegetação com curta duração, associados muitas vezes com oscilações de umidade (Salgado-Labouriau et al., 1997). No entanto, a pequena amplitude e diacronismo destas oscilações, dificulta o estabelecimento de uma causa única para mudanças climáticas, principalmente se considerada a dimensão continental das áreas analisadas (Barberi, 2001).

Diante da maior frequência de oscilações de vegetação, existe grande necessidade de aumento da resolução de amostragem e detalhamento geocronológico dos registros palinológicos, fatores ainda muito deficientes nos registros brasileiros (Ledru & Mourguiart, 2001). Portanto, deve-se ter cautela ao se fazer correlações entre registros envolvendo áreas geográficas muito amplas.

Os dados de  $\delta^{13}\text{C}$ , TC dos registros de St8 e Bt2, indicam tendência geral de expansão de florestas quentes e úmidas em São Paulo e Santa Catarina, para os últimos 8 a 9 mil anos AP. Essas inferências estão de acordo com estudos de  $\delta^{13}\text{C}$  da matéria orgânica dos solos, em perfis realizados nas regiões sul e sudeste do país, que sugerem intensificação do sinal florestas desde o final do início do Holoceno até o presente para os últimos 8 mil anos (Martinelli et al., 1996; Gouveia et al., 2002) e os dados registros palinológicos do litoral de São Paulo (Ybert et al., 2003) e da divisa entre os estados do Paraná e Santa Catarina (Behling & Negrelle, 2001). Os dados de  $\delta^{18}\text{O}$  dos espeleotemas confirmam condições mais úmidas nesse período, e mostra maior estabilidade no regime pluviométrico em São Paulo do que em Santa Catarina, onde são sugeridas condições mais úmidas do que no presente entre 6 e 5 mil anos AP.

## 5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

As estalagmites das cavernas Santana e Botuverá, estudadas nesta tese, representam registros paleoclimáticos contínuos dos últimos 110 mil anos para as regiões sul e sudeste do Brasil. Estes espeleotemas são arquivos confiáveis para estudos isotópicos, pois foram verificadas condições de deposição de  $\text{CaCO}_3$  em equilíbrio isotópico no ambiente atual dos locais de coleta e ao longo dos seus eixos de crescimento, através do teste de Hendy.

O sinal de  $\delta^{18}\text{O}$  dos espeleotemas é interpretado principalmente como indicador de mudanças de pluviosidade com base nas relações da dinâmica atual entre o  $\delta^{18}\text{O}$  das águas de gotejamento em estalactites e as mudanças no regime pluviométrico, sendo os valores mais positivos observados durante períodos de chuvas mais intensas e mais frequentes.

Valores mais positivos de  $\delta^{18}\text{O}$  para os últimos 10 mil AP em ambos espeleotemas estudados coincidem com condições úmidas que caracterizam a expansão da mata atlântica nas áreas próximas à costa, como indicam os registros polínicos da região. Isso confirma que a relação obtida no estudo da dinâmica atual pode ser aplicada ao passado climático.

A consistente relação entre valores mais negativos de  $\delta^{13}\text{C}$  com o aumento nas taxas de crescimento dos espeleotemas (TC), indica que tanto a composição isotópica do carbono quanto a precipitação dos espeleotemas são dependentes da atividade biológica no solo, cuja intensificação é associada ao aumento de temperatura e expansão de florestas. As razões Mg/Ca sugerem que nestas condições climáticas existe aumento generalizado do intemperismo químico.

A correlação entre os registros de  $\delta^{18}\text{O}$  dos espeleotemas St8 e Bt2 reflete sincronismo das mudanças regionais de pluviosidade e sugere relação com o mecanismo de formação das frentes frias. A semelhança das variações do  $\delta^{18}\text{O}$  dos espeleotemas com os registros de  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  dos testemunhos de gelo indicam conexão entre mudanças climáticas entre os pólos e regiões tropicais, caracterizadas por aumento de pluviosidade nas regiões sul e sudeste do Brasil durante períodos de aquecimento nas regiões polares.

É muito provável que esta conexão climática esteja relacionada com mudanças na circulação atmosférica associadas com o balanço de massas de ar frio, provenientes da Antártica e regiões do extremo sul da América do Sul com massas de ar tropicais, as quais são consistentes com os ciclos de insolação.

A comparação entre as tendências de  $\delta^{18}\text{O}$  e de  $\delta^{13}\text{C}$ -TC sugere que muitas vezes as variações de temperaturas não são coincidentes com mudanças de umidade e que existe alternância

entre condições relativamente mais secas ou úmidas e mais quentes ou frias. No entanto, não foram observados indícios de condições extremadas de seca, com exceção do período em torno de 18 mil anos AP, onde são verificados sinais de que as taxas de crescimento das estalagmites foram significativamente afetadas por interrupções mais prolongadas dos gotejamentos.

A combinação destes dados sugere, também, menor sensibilidade da vegetação da área de Santa Catarina às mudanças de pluviosidade, inferidas pelas variações de  $\delta^{18}\text{O}$ . É provável que este fator esteja associado a menor sazonalidade das variações de temperatura em latitudes mais a sul.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AB'SABER, A.N. (1982) - The paleoclimate and paleoecology of Brazilian Amazonia. In Prance, G.T. (Ed.). *Biological Diversification in the Tropics*. Columbia University Press, pp. 41-59.
- ABSY, M.L.; VAN DER HAMMEN, T; SOUBIÈS, F.; SUGUIO, K.; MARTIN, L.; FOURNIER, M. & TURCQ, B. (1989) - Data on the history of vegetation and climate in Carajás, Eastern Amazonia. In: International Symposium on global changes in South America during the Quaternary. *Quaternary Special Publications*, 1: 129-131.
- AGGARWAL, P.K. & DILLON, M.A. (1998) - Stable isotope composition of molecular oxygen in soil gas and groundwater: A potentially robust tracer for diffusion and oxygen consumption processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(4): 577-584.
- AGREN, G.I.; BOSSATA, E. & BALESDENT, J. (1996) - Isotope discrimination during decomposition of organic matter: a theoretical analysis. *Soil Science Society of America Journal*, 60: 1121-1126.
- ALLISON, G.B. & BARNES, C.J. (1983) - Estimation of evaporation from non-vegetated surfaces using natural deuterium. *Nature*, 301: 143-145.
- AMUNDSON, R.; STERN, L.; BAISDEN, T. & WANG, Y. (1998) - The isotopic composition of soil and soil-respired CO<sub>2</sub>. *Geoderma*, 82: 83-114.
- ATKINSON, T.C.; HARMON, R.S.; SMART, P.L. & WALTHAM, A.C. (1978) - Palaeoclimate and geomorphic implications of <sup>230</sup>Th/<sup>234</sup>U dates on speleothems from Britain. *Nature*, 272: 24-28.
- AULER, A.S. & SMART, P.L. (2001) - Late Quaternary paleoclimate in semiarid northeastern Brazil from U-series dating of travertine and water-table speleothems. *Quaternary Research*, 55: 159-167.
- AYLIFFE, L.K.; MARIANELLI, P.C.; MORIARTY, K.C.; WELLS, R.T.; MCCULLOCH, M.T.; MORTIMER, G.E. & HELLSTROM, J.C. (1998) - 500 ka precipitation record from southeastern Australia: Evidence for interglacial relative aridity. *Geology*, 26(2): 147-150.
- AYALON, A.; BAR-MATTHEWS, M. & SASS, E. (1998) - Rainfall Recharge relationship within a karstic terrain in the eastern Mediterranean semi-arid region, Israel. *Journal of Hydrology*, 207: 18-31.
- ARZ, H.W.; PATZOLD, J. & WEFER, G. (1999) - The deglacial history of the western tropical Atlantic as inferred from high resolution stable isotope records off northeastern Brazil. *Earth and Planetary Science Letters*, 167: 105-117.

- BALDINI, J.U.L.; MCDERMOTT, F. & FAIRCHILD, I.J. (2002) - Structure of the 8200-year cold event revealed by a speleothem trace element record. *Science*, 296: 2203-2206.
- BAKER, A.; SMART, P.L. & FORD, D.C. (1993) - Northwest European palaeoclimate as indicated by growth frequency variations of secondary calcite deposits. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 100: 291-301.
- BAKER, A.; SMART, P.L.; EDWARDS, R.L. & RICHARDS, D.A. (1993a) - Annual growth banding in a cave stalagmite. *Nature*, 364: 518-520.
- BAKER, A.; SMART, P.L. & EDWARDS, R.L. (1995) - Paleoclimate implications of mass spectrometric dating of a British flowstone. *Geology*, 23(4): 309-312.
- BAKER, A.; BARNES, W.L. & SMART, P.L. (1996) - Speleothem luminescence intensity and the spectral characteristics: signal calibration and a record of palaeoenvironmental change. *Chemical Geology*, 130: 65-76.
- BAKER, A.; BARNES, W.L. & SMART, P.L. (1997) - Variations in the discharge and organic matter content of stalagmite drip waters in Lower Cave, Bristol. *Hydrological Processes*, 11: 1541-1555.
- BAKER, A. & BARNES, W.L. (1998) - Comparison of the luminescence properties of waters depositing flowstone and stalagmites at Lower Cave, Bristol. *Hydrological Processes*, 12: 1447-1459.
- BAKER, A. & BRUNSDON, C. (2003) - Non-linearities in drip water hydrology: an example from Stump Cross Caverns, Yorkshire. *Journal of Hydrology*, 277: 151-163.
- BAKER, A. & GENTY, D. (1999) - Fluorescence wavelength and intensity variations of cave waters. *Journal of Hydrology* 217: 19-34.
- BAKER, A.; GENTY, D.; DREYBRODT, W.; BARNES, W.L.; MOCKLER, N.J. & GRAPES, J. (1998) - Testing theoretically predicted stalagmite growth rate with Recent annually laminated samples: Implications for past stalagmite deposition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(3): 393-404.
- BAKER, A.; CASELDINE, C.J.; GILMOUR, K.A.; CHARMAN, D.; PROCTOR, C.; HAWKESWORTH, C.J. & PHILIPS, N. (1999a) - Stalagmite luminescence and peat humification records of palaeomoisture for the last 2500. *Earth and Planetary Science Letters*, 165: 157-162.
- BARBERI, M.; SALGADO-LABOURIAU, M.L. & SUGUIO, K. (2000) - Paleovegetation and paleoclimate of "Vereda de Águas Emendadas", central Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 13: 241-254.

- BARBERI, M. (2001) - Mudanças paleoambientais na região dos cerrados do Planalto Central durante o Quaternário Tardio: o estudo da Lagoa Bonita, DF. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.
- BARBIERI, A.J. (1993) - Depósitos secundários das cavernas Santana, Pérolas e Lage Branca, Iporanga, Estado de São Paulo. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.
- BAR-MATTHEWS, M.; AYALON, A.; MATTHEWS, A.; SASS, E. & HALICZ, L. (1996) - Carbon and oxygen isotope study of the active water-carbonate system in a karstic Mediterranean cave: Implications for paleoclimate research in semiarid regions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(2): 337-347.
- BAR-MATTHEWS, M. & AYALON, A. (1997) - Late Quaternary paleoclimate in the Eastern Mediterranean Region from stable isotope analysis of speleothems at Soreq Cave, Israel. *Quaternary Research*, 47: 155-168.
- BARNES, C.J. & ALLISON, G.B. (1988) - Tracing of water movement in the unsaturated zone using stable isotopes of hydrogen and oxygen. *Journal of Hydrology*, 100: 143-176.
- BEHLING, H. (1997a) - Late Quaternary vegetation, climate and fire history from the tropical mountain region of Morro de Itapeva, SE Brazil. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 129: 407-422.
- BEHLING, H. (1998) - Late Quaternary vegetational and climatic changes in Brazil. *Review of Palaeobotany and Palynology*, 99: 143-156.
- BEHLING, H. (2002) - South and Southeast Brazilian grasslands during Late Quaternary times: a synthesis. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 177: 19-27.
- BEHLING, H. & LICHT, M. (1997) - Evidence of dry and cold climatic conditions at glacial times in tropical Southeastern Brazil. *Quaternary Research*, 48: 348-358.
- BEHLING, H. & NEGRELLE, R.R.B. (2001) - Tropical rain forest and climate dynamics of the Atlantic lowland, Southern Brazil, during the Late Quaternary. *Quaternary Research*, 56: 383-389.
- BERGER, A. & LOUTRE, M.F. (1997) - Intertropical latitudes and precessional and half-precessional cycles. *Science*, 278: 1476-1478.
- BERSTAD, I.M.; LUNDBERG, J.; LAURITZEN, S.E. & LINGE, H.C. (2002) - Comparison of the climate during Marine Isotope Stage 9 and 11 inferred from a speleothem isotope record from Northern Norway. *Quaternary Research*, 58: 361-371.



- BIN, L.; DAOXIAN, Y.; JIAMING, Q.; YUSHI, L. & MEILIANG, Z. (2000) - Oxygen and carbon isotopic characteristics of rainwater, drip water and present speleothems in a cave in Guinlin area, and their environmental meanings. *Science in China* (series D), 43: 277-285.
- BLUNIER, T.; CHAPPELLAZ, J.; SCHWANDER, J.; DALLENBACH, A.; STAUFFER, B.; STOCKER, T.F.; RAYNAUD, D.; JOUZEL, J.; CLAUSEN, H.B.; HAMMER, C.U. & JOHNSEN, S.J. (1998) - Asynchrony of Antarctic and Greenland climate change during last glacial period. *Nature*, 394: 739-743.
- BOGLI, A. (1980) - *Karst hydrology and physical speleology*. Berlin. Springer-Verlag.
- BOND, G.; BROECKER, W.; JOHNSEN, S.; MCMANUS, L.; LABEYRIE, L.; JOUZEL, J. & BONANI, G. (1993) - Correlations between climate records from North Atlantic sediments and Greenland ice. *Nature*, 365: 143-147.
- BOOM, A.; MORA, G.; CLEEF, A.M. & HOOGHIEEMSTRA, H. (2001) - High altitude C<sub>4</sub> grassland in the northern Andes: relicts from glacial conditions ? *Review of Palaeobotany and Palynology*. 115: 147-160.
- BOOM, A.; MARCHANT, R.; HOOGHIEEMSTRA, H. & DAMSTÉ, J.S.S. (2002) - CO<sub>2</sub> and temperature-controlled altitudinal shifts of C<sub>4</sub> and C<sub>3</sub> dominated grassland allow reconstruction of palaeoatmospheric pCO<sub>2</sub>. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 177: 151-168.
- BOUTON, T. W. (1996) - Stable carbon isotope ratios of soil organic matter and their use as indicators of vegetation and climatic changes. In: Bouton, T.W. & Yamasaki, S.I. (Eds.). *Mass spectrometry of soils*. Marcel Dekker, New York, pp. 47-82.
- BOYLE, E.D. (1997) - Cool tropical temperatures shift the global  $\delta^{18}\text{O}$ -T relationship: An explanation for the ice core  $\delta^{18}\text{O}$  - borehole thermometry conflict? *Geophysical Research Letters*, 24(3): 273-276.
- BROECKER, W.S. (2000) - Abrupt climate change: causal constraints provided by the paleoclimate record. *Earth-Science Reviews*, 51: 137-154.
- BROOK, G. A.; RAFTER, M. A.; RAILSBACK, B.; SHEEN, S. & LUNDBERG, J. (1999) - A high-resolution proxy record of rainfall and ENSO since AD 1550 from layering in stalagmites from Anjohibe cave, Madagascar. *The Holocene* 9(6): 695-705.
- BROWN, K.S. & AB'SABER (1979) - Ice age forest refuges and the evolution in the Neotropics: Correlation of the paleoclimatological, geomorphological and pedological data with modern biological endemism. *Paleoclimas*, 5: 1-30.
- BUSH, M.B. (2002) - On the interpretation of the fossil Poaceae pollen in the lowland humid neotropics. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 177: 5-17.

- BURNS, S.J.; MATTER, A.; FRANK, N. & MANGINI, A. (2000) - Speleothem-based paleoclimate record from northern Oman. *Geology*, 26: 499-502.
- BROOK, E.J.; SOWERS, T. & ORCHARDO, J. (1996) - Rapid variations in atmospheric methane during the past 110,000 years. *Science*, 273: 1087-1091.
- CABALLERO, E.; JIMÉNEZ, C.C. & REYES, E. (1996) - A stable isotope study of cave seepage waters. *Applied Geochemistry*, 11: 583-587.
- CARVALHO, L.M.V.; JONES, C. & LIEBMANN, B. (2002) - Extreme precipitation events in southeastern South America and large-scale convective patterns in the South Atlantic Convergence Zone. *Journal of Climate*, 15: 2377-2394.
- CERLING, T.E. & QUADE, J. (1993) - Stable carbon and oxygen isotope in soil carbonates. *Climate Change in Continental Isotopic Records. Geophysical Monograph*, 78.
- CHAPPELLAZ, J.; BARNOLA, J.M.; RAYNARD, D.; KOROTKEVICH, Y.S. & LORIUS, C. (1990) - Ice-core record of atmospheric methane over the past 160,000 years. *Nature*, 345: 127-131.
- CHAPPELLAZ, J.; BLUNIER, T.; RAYNARD, D.; BARNOLA, J.M.; SCHWANDER, J. & STAUFFER, B. (1993) - Synchronous changes in atmospheric CH<sub>4</sub> and Greenland climate between 40 and 8 kyr BP. *Nature*, 366: 443-445.
- CLARK, I. & FRITZ, P. (1997) - *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Lewis Publishers. New York.
- COLINVAUX, P.; DE OLIVEIRA, P.E.; MORENO, J.E.; MILLER, M.C. & BUSH, M.B. (1996) - A long pollen record from lowland Amazonia: Forest and cooling in glacial times. *Science*, 274: 85-88.
- CRAIG, H. (1965) - The measurement of oxygen isotope palaeotemperatures. In: Tongiorgi, E. (ed.), *Stable isotopes in oceanographic studies and palaeotemperatures*. Consiglio Nazionale della Ricerche Laboratorio di Geologia Nucleare, Pisa, 3-24.
- DANSGAARD, W. (1964) - Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 16: 436-468.
- DE OLIVEIRA, P.E. (1992) - A Palynological Record of Late Quaternary Vegetational and Climatic Change in Southeastern Brazil. PhD Dissertation, The Ohio State University.
- DE OLIVEIRA, P.E.; BARRETO, A.M.F. & SUGUIO, K. (1999) - Late Pleistocene/Holocene climatic and vegetational history of the Brazilian caatinga: The fossil dunes of the Middle São Francisco River. *Palaeogeography, Palaeoecology, Palaeoclimatology*, 152: 319-337.
- DE OLIVEIRA, P.E.; GARCIA, M.J.; SIQUEIRA, E. & SARAIVA, R. (2002) - The Glacial history of the Araucaria/Podocarpus of the southeastern Brazil. The Watson Armour III

- Spring Symposium. *Brazilian Ecosystems: History, Management and preservation*. The Field Museum of Natural History. Chicago, Illinois.
- DELITTI, W.B.C. & BURGER, A.M. (2000) - Carbon and mineral nutrient pools in a gallery forest at Mogi Guaçu River, Southeast Brazil. *Ann. For. Sci.*, 57: 39-47.
- DELITTI, W.B.C.; PAUSAS, J.G. & BURGER, D.M. (2001) - Bellowground biomass seasonal variation in two Neotropical savannahs (Brazilian cerrados) with different fire histories. *Ann. For. Sci.* 58: 713-721.
- DENNISTON, R.F.; GONZÁLEZ, L.A.; BAKER, R.G.; ASMEROM, Y.; REAGAN, M.K.; EDWARDS, R.L. & ALEXANDER, E.C. (1999) - Speleothem evidence for Holocene fluctuations of the prairie-forest ecotone, north-central USA. *The Holocene*, 9(6): 671-676.
- DESJARDINS, T.; CARNEIRO-FILHO, A.; MARIOTTI, A.; CHAUVEL, A. & GIRARDIN, C. (1996) - Changes of the Forest-savanna boundary in Brazilian Amazonia during the Holocene revealed by stable isotope ratios of soil organic carbon. *Oecologia*, 108: 749-756.
- 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.
- DICKSON, J.A.D. (1991) - Disequilibrium carbon and oxygen isotope variations in natural calcite. *Nature*, 353: 842-844.
- DREYBRODT, W. (1980) - Deposition of calcite from thin films of natural calcareous solutions and the growth of speleothems. *Chemical Geology*, 29: 89-105.
- DORALE, J.A.; GONZÁLEZ, L.A.; REAGAN, M.K.; PICKETT, D.A.; MIRREN, M.T. & BAKER, R.G. (1992) - A high-resolution record of the Holocene climate change in speleothem calcite from Cold Water Cave, Northeast Iowa. *Science*, 258: 1626-1630.
- DORALE, J.A.; LAWRENCE, R.; 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.
- EDWARDS, R.L.; CHEN, J.H. & WASSENBURG, G.J. (1987) -  $^{238}\text{U}$ - $^{234}\text{U}$ - $^{230}\text{Th}$ - $^{232}\text{Th}$  systematics and the precise measurement of time over the past 500,000 years. *Earth and Planetary Science Letters* 81: 175-192.
- ELKIBBI, M. & RIAL, J.A. (2001) - An outsider's review of the astronomical theory of the climate: is the eccentricity-driven insolation the main drive of the ice ages? *Earth-Science Reviews*, 56: 161-177.

- FAIRCHILD I.J.; BORSATO, A.; TOOTH, A.F.; FRISIA, S.; HAWKESWIRTH, C.J.; HUANG, Y.; MCDERMOT, 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.; BAKER, A.; BORSATO, A.F.; FRISIA, S.; HINTON, R.W.; MCDERMOTT, F. & TOOTH, A.F. (2000) - Annual to sub-annual resolution of multiple trace-element trends in speleothems. *Journal of the Geological Society of London*, 158: 831-841.
- FERRAZ-VICENTINI, K.R. & SALGADO-LABOURIAU, M. (1996) - Palynological analysis of a palm swamp in Central Brazil. *Journal of South America Earth Sciences*, 9(3/4): 207-219.
- FLEITMANN, D.; BURNS, S.J.; MULDELSEE, M.; NEFF, U.; KRAMERS, J.; MANGINI, A. & MATTER, A. (2003) - Holocene forcing of the Indian monsoon records in the stalagmite from Southern Oman. *Science*, 300: 1737-1739.
- FORD, D. & WILLIAMS, P. W. (1989) - *Karst Geomorphology and Hydrology*. London UK. Unwin Hyman. 601 p.
- FRISIA, S.; BORSATO, A.; FAIRCHILD, I.J. & MCDERMOTT, F. (2000) - Calcite fabrics, growth mechanisms, and environments of formation in speleothems from the Italian Alpas and Southwestern Ireland. *Journal of Sedimentary Research*, 70(5): 1183-1196.
- FRUMKIN, A.; SCHWARCZ, H.P. & FORD, D.C. (1994) - Evidence for isotopic equilibrium in stalagmites from caves in a dry region: Jerusalem, Israel. *Israel Journal of Earth Sciences*, 43: 221-230.
- FRUMKIM, A.; FORD, D.C. & SCHWARCZ, H.P. (1999) - Continental oxygen isotopic record of the last 170,000 years in Jerusalem. *Quaternary Research*, 51: 317-27.
- FRUMKIM, A.; FORD, D.C. & SCHWARCZ, H.P. (2000) - Paleoclimate and vegetation of the last glacial cycles in Jerusalem from a speleothem record. *Global Biogeochemical Cycles*, 14(3): 863-870.
- GANOPOLSKI, A.; RAHMSTORF, S.; PETOUKHOV.V. & CLAUSSEN, M. (1998) - Simulation of modern and glacial climates with a coupled global model of intermediate complexity. *Nature*, 391: 351-356.
- GAT, J.R. (1996) - Oxygen and hydrogen isotopes in the hydrological cycle. *Annals Review Earth and Planetary Science*, 24: 225-262.
- GASCOYNE, M. (1992) - Palaeoclimate determination from cave calcite deposits. *Quaternary Science Reviews*, 11: 609-632.

- GENTY, D. & QUINIF, Y. (1996) - Annually laminated sequences in the internal structure of some belgian stalagmites - importance for paleoclimatology. *Journal of Sedimentary Research*, 66(1): 275-288.
- GENTY, D. & DEFLANDE, G. (1998) - Drip flow variations under a stalactite of the Père Noël cave (Belgium): Evidence of seasonal variations and air pressure constraints. *Journal of Hydrology*, 211: 208-232.
- GENTY, D.; BAKER, A. & VOKAL, B. (2001) - Intra- and inter-annual growth rate of modern stalagmites. *Chemical Geology*, 176: 191-212.
- GOEDE, A. (1994) - Continuous early last glacial palaeoenvironmental record from a tasmanian speleothem based on stable isotope and minor element variations. *Quaternary Science Reviews*, 13: 283-291.
- GOUVEIA, S.E.M.; PESSENDA, L.C.R.; ARAVENA, R.; BOULET, R.; SCHEEL-YBERT, R.; BENDASSOLI, J.A.; RIBEIRO, A.S. & FREITAS, H.A. (2002) - Carbon isotopes in charcoal and soils in studies of paleovegetation and climate changes during the Late Pleistocene and the Holocene in the southeast and center-west regions of Brazil. *Global and Planetary Change*, 33: 95-106.
- GOUVEIA, S.E.M.; PESSENDA, L.C.R.; ARAVENA, R.; BOULET, R.; SCHEEL-YBERT, R.; BENDASSOLI, J.A.; RIBEIRO, A.S. & FREITAS, H.A. (2002) - Carbon isotopes in charcoal and soils in studies of paleovegetation and climate changes during the Late Pleistocene and the Holocene in the southeast and center-west regions of Brazil. *Global and Planetary Change*, 33: 95-106.
- GONZALEZ, L.A. & LOHMANN, K.L. (1987) - Controls on mineralogy and composition of spelean carbonates: Carlsbad Caverns, New Mexico. In: James, N.P., & Choquette, P.W. (eds), *Paleokarst*. Springer-Verlag: 81-101.
- GONZALEZ, L.A.; CARPENTER, S.J.; LOHMANN, K.L. (1992) - Inorganic calcite morphology: roles of fluid chemistry and fluid flow. *Journal of Sedimentary Petrology*, 62: 382-389.
- GROOTES, P.M. (1993) - Interpreting continental oxygen isotopic records. In: Swart, P.K.; Lohmann, K.C.; MacKenzie, J.; Savin, S. (Eds), *Climatic change in continental isotope records* 78: 37-46. American Geophysical Union, Washington D.C.
- GROOTES, P.M.; STUIVER, M.; WHITE, J.W.C.; JOHNSEN, S.J.; JOUZEL, J. (1993a) - Comparison of oxygen isotopes records from the GISP2 and GRIP Greenland ice cores. *Nature* 366: 552-554.
- HARMON, R.S.; SCHWARCZ, H.P. & FORD, D.C. (1978) - Stable isotope geochemistry of speleothems and cave waters from the Flint Ridge-Mammoth cave system, Kentucky:

- implications for terrestrial climate change during the period from 230,000 to 100,000 B.P. *Journal of Geology* 86, 373-384.
- HARMON, R.S. ; THOMPSON, P.; SCHWARCZ, H.P. & FORD, D.C. (1978a) - Late Pleistocene paleoclimates of North America as inferred from stable isotope studies of speleothems. *Quaternary Research*, 9: 54-70.
- HAYS, J.D.; IMBRIE, J. & SHACKLETON, N.J. (1976) - Variations in the Earth's Orbit: pacemaker of the ice ages. *Science*, 194 (4272): 1121-1132.
- HENDY, C.H. & WILSON, A.T. (1968) - Paleoclimatic data from speleothems. *Nature*, 219: 48-51.
- 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.
- HENNIG, G.J.; GRÜN, R. & BRUNNACKER, K. (1983) - Speleothems, travertines and paleoclimates. *Quaternary Research*, 20: 1-29.
- HESTERBERG, R. & SIEGENTHALER, U. (1991) - Production and stable isotopic composition of CO<sub>2</sub> in a soil near Bern, Switzerland. *Tellus*, 43B: 197-205.
- HILL, C. & FORTI, P. (1997) - *Cave minerals of the world*. Second edition. Hunstville, Alabama. National Speleological Society, 463 p.
- HOLMGREN, K. (1996) - The potential of speleothems in the reconstruction of southern african palaeoclimates - an example from Lobatse II Cave, Botswana. In: Climate change: The karst record. *Karst Waters Institute Special Publication* 2: 62-64.
- HOOGHIEMSTRA, H. & VAN DER HAMMEN, T. (1998) - Neogene and Quaternary development of the neotropical rain forest: the forest refugia hypothesis, and a literature overview. *Earth Science Reviews*, 44: 147-183.
- HSEIH, J.C.C.; CHADWICK, O.A.; KELLY, E.F. & SAVIN, S.M. (1998) - Oxygen isotopic composition of soil water: quantifying evaporation and transpiration. *Geoderma*, 82: 269-293.
- HUANG, Y.M.; FAIRCHILD, I.J.; BORSATO, A.; FRISIA, S.; CASSIDY, N.J.; MCDERMOTT & HAWKESWORTH, C.J. (2001) - Seasonal variations in Sr, Mg and P in modern speleothems (Grotta di Ernesto, Italy). *Chemical Geology*, 175: 429-448.
- INDERMUHLE, A.; STOCKER, T.F.; JOOS, F.; FISCHER, H.; SMITH, H.J.; WAHLEN, M.; MASTROIANNI, D.; TSCHUMI, J.; BLUNIER, T. MEYER, R. & STAUFFER, B. (1999) - Holocene carbon cycle dynamics based on CO<sub>2</sub> trapped in ice at Taylor Dome, Antarctica. *Nature*, 398: 121-126.

- INDERMUHLE, A.; MONNIN, E.; STAUFFER, B. & STOCKER, T.F. (2000) - Atmospheric CO<sub>2</sub> concentration from 60 to 20 kyr BP from the Taylor Dome ice core, Antarctica. *Geophysical Research Letters*, 27(5): 735-738.
- INSAN, H. (1990) - Are the soil microbial biomass and basal respiration governed by the climatic regime? *Soil Biology and Biochemistry*, 22: 525-532.
- KARMANN, I. & SANCHEZ, L.E. (1980) - Distribuição das rochas carbonáticas e províncias espeleológicas do Brasil. *EspeleoTema*, 13: 105-167.
- KARMANN, I. (1994) - Evolução e dinâmica atual do sistema cárstico do Alto Vale do Rio Ribeira do Iguape, sudeste do estado de São Paulo. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.
- KAUFMAN, A.; WASSERBURG, G.J.; PORCELLI, D.; BAR-MATTHEWS, M.; AYALON, A. & HALICZ, L. (1998) - U-Th isotope systematics from the Soreq cave, Israel and climatic correlations. *Earth and Planetary Science Letters*, 156: 141-155.
- KENDALL, M.G. (1984) - *Time-series*. New York, Oxford University Press.
- KRAUSKOPF, K. B. (1979) - *Introduction to Geochemistry*. New York, McGraw-Hill.
- JONES, I. & BANNER, J.L. (2003) - Estimating recharge thresholds in tropical karst island aquifers: Barbados, Puerto Rico and Guam. *Journal of Hydrology*, 278: 131-143.
- JOOS, F. & BRUNO, M. (1998) - Long-term variability of the terrestrial and oceanic carbon sinks and budgets of the carbon isotopes <sup>13</sup>C and <sup>14</sup>C. *Global Biogeochemical Cycles*, 12: 277-295.
- LABAT, D.; ABABOU, R. & MANGIN, A. (2000) - Rainfall-runoff relation for karst springs. Part II: continuous wavelet and discrete orthogonal multi-resolution analyses. *Journal of Hydrology*, 238: 149-178.
- LABAT, D.; MANGIN, A. & ABABOU, R. (2002) - Rainfall-runoff relation for karst springs: multifractal analysis. *Journal of Hydrology*, 256: 176-195.
- LAURITZEN, S.E. (1995) - High-resolution paleotemperature proxy record for the Last Interglaciation based on Norwegian speleothems. *Quaternary Research*, 43: 133-146.
- LAURITZEN, S.T. & LUNDBERG, J. (1999) - Speleothems and climate: a special issue of *The Holocene*. *The Holocene*, 9(6): 643-647.
- LEDRU, M.P. (1993) - Late Quaternary environmental and climatic changes in Central Brazil. *Quaternary Research*, 39: 90-98.
- LEDRU, M.P. & MOURGUIART, P. (2001) - Late glacial vegetation records in the Americas and climatic implications. In: MARKGRAFF, V. (Ed.). *Inter-hemispheric linkages in the Americas*. Academic Press. Pp. 371-390.

- LEDRU, M.P.; BRAGA, P.I.S.; SOUBIÈS, F.; FOURNIER, M.; MARTIN, L.; SUGUIO, K. & TURCQ, B. (1996) - The last 50,000 years in the Neotropics (Southern Brazil): evolution of vegetation and climate. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 123: 239-257.
- LEDRU, M.P.; BERTAUX, J.; SIFEDDINE, A. & SUGUIO, K. (1998) - Absence of last glacial maximum records in lowland tropical forests. *Quaternary Research*, 49: 233-237.
- LEDRU, M.-P.; MOURGUIART, P.; CECCANTINI, G.; TURCQ, B. & SIFEDDINE, A. (2002) - Tropical climates in the game of two hemispheres revealed by abrupt climatic change. *Geology*, 30(3): 275-278.
- LI, W.X.; LUNDBERG, J.; DICKIN, A.P.; FORD, D.C.; SCHWARCZ, H.P.; MCNUTT, R. & WILLIAMS, D. (1989) - High-precision mass-spectrometric uranium-series dating of cave deposits and implications for palaeoclimate studies. *Nature*, 339: 534-536.
- LIEBMANN, B.; KILADIS, G.N.; MARENGO, J.A.; AMBRIZZI, T. & GLICK, J.D. (1999) - Submonthly convective variability over South America and the South America Convergence Zone. *J. Climate*, 12: 1977-1891.
- LINGE, H.; LAURITZEN, S.E.; LUNDBERG, J. & BERSTAD, I.M. (2001) - Stable isotope stratigraphy of Holocene speleothems: examples from a cave system in Rana, northern Norway. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 167: 209-224.
- LOHMANN, K.C. (1988) - Geochemical patterns of meteoric diagenetic systems and their application to paleokarst. In: James, N.P. & Choquette (eds). *Paleokarst*. Springer, New York, pp. 58-80.
- MARINO, B.D.; MCELROY, M.B.; SALAWITCH, R.J. & SPAUDING, W.G. (1992) - Glacial to interglacial variation in the carbon isotope composition of atmospheric CO<sub>2</sub>. *Nature*, 357: 461-466.
- MARTINELLI, L.A.; PESSENDA, L.C.R.; ESPINOZA, E.; CAMARGO, P.B.; TELLES, E.C.; CERRI, C.C.; VICTORIA, R.I.; ARAVENA, R.; RICHEY, J. & TRUMBORE, S. (1996) - Carbon-13 variation with depth in soils of Brazil and climate change during the Quaternary. *Oecologia*, 106: 376-381.
- MARTINELLI, L.A.; VICTORIA, R.I.; RIBEIRO, A.; MOREIRA, M.Z. & STERNBERG, L.S.L. (1996a) - Search of sources of evaporated water to the atmosphere in the Amazon basin by using stable isotopes. *Journal of Hydrology*, 183: 191-204.
- MARTINSON, D.G.; PISIAS, N.G.; HAYS, J.D.; IMBRIE, J.; MOORE, T.C. & SHACKLETON, N.J. (1987) - Age dating and the orbital theory of the ice ages: Development of a high resolution 0 to 300,000-year chronostratigraphy. *Quaternary Research*, 27: 1-19.
- McCREA, J.M. (1950) - On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *Journal of Chemistry Physics*, 18: 849-857.
- McDERMOTT, F.; FRISIA, S.; HUANG, Y.; LONGINELLI, A.; SPIRO, B.; HEATON, T.H.E.; HAWKESWORTH, C.J.; BORSATO, A.; KEPPENS, E.; FAIRCHILD, I.J.; BORG, K.;



- VERHEYDEN, S. & SELMO, E. (1999) - Holocene climate variability in Europe: Evidence from  $\delta^{18}\text{O}$ , textural and extension-rate variations in three speleothems. *Quaternary Science Reviews*, 18: 1021-1038.
- MCDONNELL, J.J.; BONNEL, M.; STEWART, M.K. & PEARCE, A. J. (1990) - Deuterium variations in storm rainfall: implications for stream hydrography separation. *Water Resource Research*, 26(3): 455-458.
- MCGARRY, S.F. & BAKER, A. (2000) - Organic acid fluorescence: applications to speleothem paleoenvironmental reconstruction. *Quaternary Science Reviews*, 19: 1087-1101.
- MCGUIRE, K.J.; DEWALLE, D.R., GBUREK, W.J. (2002) - Evaluation of mean residence time in subsurface waters using  $^{18}\text{O}$  fluctuations during drought conditions in the mid-Appalachians. *Journal of Hydrology*, 261: 132-149.
- MCINTYRE, A. & MOLFINO, B. (1997) - Forcing of Atlantic Equatorial and Subpolar Millennial Cycles by precession. *Science*, 274: 1867-1872.
- MUSGROVE, M.; BANNER, J.L.; MACK, L.E.; COMBS, D.M.; JAMES, E. W.; CHENG, H. & EDWARDS, R.L. (2001) - Geochronology of late Pleistocene to Holocene speleothems from central Texas: Implications for regional paleoclimate. *GSA Bulletin*, 113: 1532-1543.
- NEFTTEL, A.; OESCHGER, H.; STAFFELBACH, T. & STAUFFER, B. (1988) -  $\text{CO}_2$  record in the Byrd ice core 50,000-5,000 years BP. *Nature*, 331: 609-611.
- NIMER, E., (1989) - *Climatologia do Brasil*. IBGE, Rio de Janeiro. 421p.
- NOGUÉS-PAEGLE, J. & MO, K.C. (2000) - Alternating wet and dry conditions over South America during summer. *Monthly Weather Review*, 125: 279-291.
- O'NEIL, J.R.; ADAMI, L.H. & EPSTEIN, S. (1975) - Revised value of the  $^{18}\text{O}$  fractionation factor between  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2$  at  $25^\circ\text{C}$ . *United States of America Survey Research*, 3: 623-624.
- O'LEARY, M.H. (1981) - Carbon isotope fractionation in plants. *Phytochemistry*, 20: 553-567.
- PESSENDA, L.C.R.; GOMES, B.M.; ARAVENA, R.; RIBEIRO, A.S.; BOULET, R. & GOUVEIA, S.E.M. (1998) - The carbon isotope record in soils along a forest-cerrado ecosystem transect: implications for vegetation changes in the Rondonia state, southwestern Brazilian Amazon region. *The Holocene*, 8(5): 631-635.
- PETIT, J.R.; JOUZEL, J.; RAYNAUD, D.; BARKOV, N.I.; BARNOLA, J.-M.; BASILE, I.; BENDER, M.; CHAPPELAZ, J.; DAVIS, M.; DELAYGUE, G.; DELMOTTE, M.; KOTLYAKOV, V.M.; LEGRAND, M.; LIPENKOV, V.Y.; LORIUS, C.; PÉPIN, L.; RITZ, C.; SALTZMAN, E. & STIEVENARD. (1999) - Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature*, 399: 429-436.

- POR, F. D. (1992) - *Sooretama the Atlântic Rainforest of Brazil*. SPB Academic Publishing bv, The Hague, 130 p.
- QIN, X; TAN, M.; LIU, T.; WANG, X.; LI, T. & LU, J. (1999) - Spectral analysis of a 1000-year stalagmite lamina-thickness record from Shishua Cavern, Beijing, China, and its climatic significance. *The Holocene*, 9(6): 689-694.
- QUINIF, Y. (1996) - Complex stratigraphic series in Belgian caves: correlation with the paleoclimatic variations during Middle and Upper Pleistocene. Climate change: The karst record. *Karst Waters Institute Special Publication*, 2: 127-130.
- RAILSBACK, L.B.; BROOK, G.A.; CHIEN, J.; KALIN, R. & FLEISHER, C.J. (1994) - Environmental controls on the petrology of a Late Holocene speleothem from Botswana with annual layers of aragonite and calcite. *Journal of Sedimentary Research*, 64(1): 147-155.
- ROBERTS, M.S.; SMART, P.L. & BAKER, A. (1998) - Annual trace element variation in a Holocene speleothem. *Earth and Planetary Science Letters*, 154: 237-246.
- ROZANSKI, K.; ARAGUÁS-ARÁGUAS, L. & GONFIANTINI, R. (1993) - Isotopic patterns in modern global precipitation. In: *Continental Isotope Indicators of Climate*, American Geophysical Union Monograph.
- SALGADO-LABOURIAU, M.L.; CASSETI, V. FERRAZ-VICENTINI, K.R.; MARTIN, L.; SOUBIÈS, F.; SUGUIO, K. & TURCQ, B. (1997) - Late Quaternary vegetational and climate changes in cerrado and palm swamp from Central Brazil. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 128: 215-226.
- SALGADO-LABOURIAU, M.L.; BARBERI, M.; FERRAZ-VICENTINI, K.R. & PARIZZI, M.G. (1998) - A dry climatic event during the Late Quaternary of tropical Brazil. *Review of Palaeobotany and Palynology*, 99: 115-129.
- SATYAMURTI, P.; NOBRE, C. & SILVA DIAS, P.L. (1998) - South America. In: Karoly, D.J. & Vicent, D.J. (eds.) *Metereology of the Southern Hemisphere*, American Metereological Society, Boston, p. 119-139.
- SATYAMURTI, P & MATOS, L.F. (1989) - Climatological lower trophosferic frontogenesis in the midlatitudes due to horizontal deformation and divergence. *Monthly Weather Review*, 108: 410-452.
- SCHWARCZ, H.P.; HARMON, R.S.; THOMPSON, P. & FORD, D.C. (1976) - Stable isotopic studies of fluid inclusions in speleothems and their paleoclimatic significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40: 657-665.

- SCHEEL-YBERT, R.; GOUVEIA, S.E.M.; PESSENDA, L.C.R.; ARAVENA, R.; COUTINHO, L.M. & BOULET, R. (2003) - Holocene palaeoenvironmental evolution in the São Paulo State (Brazil), based on anthracology and soil  $\delta^{13}\text{C}$  analysis. *The Holocene*, 13(1): 73-81.
- SEVERINGHAUS, J.P.; BENDER, M.L.; KEELING, R.F. & BROECKER, W.S. (1996) - Fractionation of soil gases by diffusion of water vapor, gravitational settling, and thermal diffusion. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(6): 1005-1018.
- SHACKLETON, N.J. & HALL, M.J. (2000) - Phase relationship between millennial-scale events 64,000-24,000 years ago. *Paleoceanography*, 15(6): 565-569.
- SHOPOV, Y.Y.; FORD, D.C. & SCHWARCZ, H.P. (1994) - Luminescent microbanding in speleothems: high resolution chronology and paleoclimate. *Geology*, 22: 407-410.
- SIQUEIRA, E.; DE OLIVEIRA, P.E. & GARCIA, M.J. (2001) - Palinologia de sedimentos quaternários do setor sul da Serra da Mantiqueira. *Anais do Congresso da ABEQUA*, Imbé, RS.
- SMART, P.L. & RICHARDS, D. (1992) - Age estimates for the late Quaternary sea-stands. *Quaternary Science Reviews*, 11: 687-696.
- SOUBIÈS, F.; SUGUIO, K.; MARTIN, L.; LEDRU, J.C.; SERVANT, M.; TURCQ, B.; FOURNIER, M.; DELAUNE, M. & SIFEDDINE, A. (1991) - The Quaternary lacustrine deposits of the Serra dos Carajás (State of Pará, Brazil) - ages and other preliminary results. *Boletim do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, Publicação Especial*, 8: 228-243.
- STERN, L.; BAISDEN, W.T. & AMUNDSON, R. (1999) - Processes controlling the oxygen isotope ratio of soil  $\text{CO}_2$ : analytic and numerical modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(6): 799-814.
- STUTE, M.; FORSTER, M.; FRISCHKORN, H.; SEREJO, A.; CLARK, J.F.; SCHLOSSER, P.; BROECKER, W.S. & BONANI, G. (1995) - Cooling of tropical Brazil (5 °C) during the Last Glacial Maximum. *Science*, 269: 379-383.
- SUGUIO, K.; ABSY, M.L.; FLEXOR, J.M.; LEDRU, M.P.; MARTIN, L. SIFEDDINE, A.; SOUBIÈS, F.; TURCQ, B. & YBERT, J.P. (1993) - The evolution of the continental and coastal environments during the last climatic cycle in Brazil (120 ky B.P. to present). *Boletim do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, Série Científica*, 24: 27-41.
- TANG, K. & FENG, X. (2001) - The effect of soil hydrology on the oxygen and hydrogen isotopic compositions of plant's source water. *Earth Planetary Science Letters*, 185: 355-367.
- TANS, P.P. (1998) - Oxygen isotopic equilibrium between carbon dioxide and water in soil. *Tellus*, 50B: 163-178.

- THOMPSON, P.; SCHWARCZ, H.P. & FORD, D.C. (1976) - Stable isotope geochemistry, geothermometry, and geochronology of speleothems from West Virginia. *Geological Society of America Bulletin*, 87: 1730-1738.
- VAN DER HAMMEN, T. & ABSY, M.L. (1994) - Amazonia during the last glacial. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 109: 247-261.
- VAKS, A.; BAR-MATTHEWS, M.; AYALON, A.; SHILMAN, B.; GILMOUR, M.; HAWKESWORTH, C.J.; FRUMKIN, A.; KAUFMANN, A. & MATTHEWS, A. (2003) - Paleoclimate reconstruction based on time of speleothem growth and oxygen and carbon isotope composition in a cave located in the rain shadow in Israel. *Quaternary Research*, 59: 183-193.
- VANZOLINI, P.E. (1970) - "Zoologia sistemática", geografia e a origem das espécies. *Série Teses e Monografias* 3: 1-56, Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.
- VERHEYDEN, S.; KEPPENS, E.; FAIRCHILD, I.J.; MCDERMOTH, F. & WEISS, D. (2000) - Mg, Sr, and Sr Isotope geochemistry of a Belgian Holocene Speleothem: implications for paleoclimate reconstructions. *Chemical Geology*, 169: 131-144.
- VERGARA, V.A. & MACHADO, J.L.F. (1976) - *Projeto inventário de calcários no estado de Santa Catarina*. SUDESUL/CPRM. Porto Alegre. 100 p.
- VIANA JR., O. (2002) - Hidroquímica, hidrologia e geoquímica isotópica (O e H) da fácies de percolação vadosa autogênica, caverna Santana, Município de Iporanga, Estado de São Paulo. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.
- VITVAR, T. & BALDERER, W. (1997) - Estimation of the mean water residence time and runoff generation by  $^{18}\text{O}$  measurements in a pre-Alpine catchment (Rietholzbach, eastern Switzerland). *Applied Geochemistry*, 12: 787-796.
- WANG, Y.J.; CHENG, H.; EDWARDS, R.L.; AN, Z.S.; WU, J.Y.; SHEN, C.-C. & DORALE, J.A. (2001) - A high resolution absolute-dated late Pleistocene monsoon record from Hulu cave, China. *Science*, 294: 2345-2348.
- WEAVER, A.J.; EBY, M.; FANNING, A.F. & WIEBE, E.C. (1998) - Simulated influence of carbon dioxide, orbital forcing, and ice sheets on the climate of the Last Glacial Maximum. *Nature*, 394: 847-853.
- WIGLEY, T.M.L. & BROWN, M.C. (1976) - The physics of caves. In: Ford, T.D. & Cullingford, C.H.D (Eds.) - *The Science of Speleology*, Academic Press, pp. 329-358.
- WILLIAMS, P.W.; MARSHALL, A.; FORD, D.C. & JENKINSON, A.V. (1999) - Palaeoclimatic interpretation of stable isotope data from Holocene speleothems of the Waitomo district, North Island, New Zealand. *The Holocene*, 9(6): 649-657.

- YBERT, J.-P.; BISSA, W.M.; CATHARINO, E.L.M. & KUTNER, M. (2003) - Environmental and sea-level variations on the southeastern Brazilian coast during the Late Holocene with comments on prehistoric human occupation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 189: 11-24.
- YOUNGE, C.J.; FORD, D.C. GRAY, J. & SCHWARCZ, H.P. (1985) - Stable isotope studies of cave seepage water. *Chemical Geology*, 58: 97-105.
- ZILLI, A. & RABELO, L. (2001) - Monitoramento climático do ambiente cavernícola para determinação da capacidade de visitação turística caverna Botuverá. Relatório final de atividades, Fundação o Boticário de Proteção a Natureza- MacArthur Foundation-Grupo de Estudos Espeleológicos do Paraná. Curitiba.
- ZHAO, J.X.; XIA, Q. & COLLERSON, K.D. (2001) - Timing and duration of the Last Interglacial inferred from high resolution U-series chronology of stalagmite growth in Southern Hemisphere. *Earth and Planetary Science Letters*, 184: 635-644.
- ZUBAKOW, V.A. & BORZENKOVA, I.I. (1990) - Global palaeoclimates of the Late Cenozoic. *Developments in palaeontology and stratigraphy*, 12.

## **Anexo 1**

**Influence of hydrological and climatic parameters on spatial-temporal variability of fluorescence intensity and DOC of karst percolation waters in the Santana Cave System, Southeastern Brazil**

Da Cruz Jr., F.W.<sup>a</sup>; Karmann, I.<sup>a\*</sup>; Magdaleno, G.B.<sup>b</sup>; Coichev, N.<sup>b</sup>; Vianna Jr., O.<sup>a</sup>

(a) Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Rua do Lago, 562, CEP 05508-080, São Paulo-SP, Brazil

(b) Instituto de Química, Universidade de São Paulo, CP 26077, CEP 05513-970, São Paulo-SP, Brazil

\*corresponding author: FAX : (55) (11) 3091-4138, e-mail: ikarmann@usp.br

Keywords: fluorescence, karst, groundwater, DOC, hydrology, climate

**Abstract**

Fluorescence intensity and organic carbon concentration of groundwater percolating into the Santana Cave, and soil were monitored at eight different cave sites throughout the period between 2000 and 2002 to investigate relationships with climatic parameters, stalactite discharge and thickness of rock overlying the cave. Fluorescence intensity values, compared among sampling sites, are inversely proportional to depth and directly proportional to discharge; in contrast, DOC shows no significant spatial variability. Time-series analysis demonstrated similarities in DOC trends of different waters but no correlation was observed with IL trends. Combined evaluation of DOC of infiltration waters, rainfall data and chemical parameters of Fe, O<sub>2</sub>, pH, Eh in soil solution, indicate that peaks in DOC content coincide with more reduced conditions in the soil and have a lag time of two to three months after heavy showers. Variation of FI throughout the year occurs in all sampling sites but only higher drip and travertine water discharge were correlated with rainfall events. FI of lower discharge sampling sites shows similar trends, but no relationship between drip discharge and rainfall variation was observed. Ranges and means of FI for all drip waters are significantly higher in the 2000-2001 period than in the 2001-2002 period, which correlates with a 5.5 °C increase in mean winter temperatures and less

humid conditions, as observed in winter to summer period in 2001-2002. Fluorescence intensity variations of karst waters forming carbonate speleothems under influence of humid subtropical climatic conditions are considered as a proxy to support future paleoenvironmental reconstruction.

## **1 – Introduction**

The UV Fluorescence of organic matter extracted from soil and dissolved in marine and fluvial waters has been intensely studied as a potential natural tracer since it is possible to identify different sources of waters based on their fluorescence intensity (FI) and wavelength (WL) (Coble et al., 1990; Senesi et al., 1991; De Souza Sierra et al., 1994; Coble et al., 1996). However, few authors have applied these parameters to groundwater studies.

Baker and Genty (1999) attributed variations of FI and WL of drip waters in caves and mines from different areas mainly to differences in the vegetation cover, soil type and soil wetness, although the causes of such variations are not yet well understood. Based on the relationship between excitation and emission wavelength, these authors suggested that organic compounds with higher WL are probably absent and that fulvic acids and proteins are the main fluorophores in groundwater.

Previous studies of fissured and karst aquifers in regions of temperate climate demonstrated that variations in FI are related to events of rainwater recharge, which are responsible for erosion or lixiviation of soil organic matter (SOM) and their transport to the drip waters in the cave (Baker et al., 1997; Baker and Barnes, 1998). A direct relation between FI variations and the dissolved organic carbon (DOC) of karst percolation waters was suggested. In this case, the increase of DOC values is due to enhancement of the capacity of transport of organic matter which occurs in response to recharge increase of the system during rainy periods. In addition, the mobility of subcomponents of SOM is likewise enhanced by the increase of proportion of the smaller, more hydrophilic components rather than larger and more hydrophobic components in solution (McCarthy et al., 1993; Kalbitz et al., 2000; Kalbitz, 2001). Both composition and transport of DOC from



the soil to drips feeding speleothems are influenced by climatic conditions (McGarry and Baker, 2000).

Recent research on FI and WL in carbonate deposits has shown that it is possible to get high resolution paleoclimate records from carbonate speleothems which allow interpretations of vegetation changes (Baker et al., 1996) and paleoprecipitation (Baker et al., 1993; Baker et al., 1999b; Charman et al., 2001). However, the interpretation of FI variations in speleothems should be calibrated by the relationship between fluorescence properties of the water and climatic parameters in the area where the cave is located (Baker et al., 1999a).

In order to support future paleoclimate reconstruction based on fluorescence variations of ancient speleothems of Southeastern Brazil, this study presents relationships between present day climatic parameters and temporal and spatial variations of FI and DOC of percolation waters from a karst system where soils and speleothems are developing under humid subtropical climate and dense vegetation cover. In addition, the influence of hydrogeological characteristics, such as rock overburden thickness and drip discharge on the FI and DOC values of percolation waters is considered in order to discuss the effect of groundwater residence time in the vadose zone, and of the filtering effect of the fissure network in the rock on the organic substances in solution.

## **2 – Study area and sampling sites**

The Santana Cave is located in Iporanga municipality, 350 km South of São Paulo City, Southeastern Brazil, approximately 100 Km from the Atlantic coastline (fig. 1A). The cave, with 6.3 km of conduits, is developed in low grade metamorphic limestones of the Meso to Neoproterozoic Açungui Group (Campanha and Sadowski, 1999). The topography over the karst system exhibits large differences in altitude that cause significant variations in the vadose zone thickness along the preferential direction (NE-SW) of the cave (fig 1B).

Analyses of FI and DOC were performed on waters from runoff, soil and 8 different sampling sites in the cave. The sampling took into account various hydrological conditions

represented by aquifer thickness from 100 m to 300 m, and mean drip water discharge from 3.5 L/day to 7970 L/day (table 1). The soil water was sampled from a well at 4-5 m depth.

Four cave sites (ESF, EIF, TSF, TIF) are closely distributed around the Salão das Flores, a fossil tributary passage which connects to the cave river. This point is located 100 m below the surface, 35m above the river level at the main gallery and 150 m from the cave entrance. The other four sites (EE1, EE2, TSE, FR) are located in the Salão Ester, 300 m below the surface and about 1,500 m from the cave entrance.

In both locations, with exception of EIF, the sampling sites were active throughout the year. ESF, EE1, EE2 and EIF are stalactite drip waters characterized by lower discharge when compared to FR, which is a small waterfall in the cave (table 1). TSF, TSE and TIF are sites where water accumulated in small travertine pools on the cave floor and which are fed by water from ESF, EE2 and EIF stalactites, respectively.

### **3.0 – Sampling and analytical methods**

Water sampling was performed between September 2000 and June 2002. The sampling interval varied between one month to 15 days for IL and DOC. Surface and cave water samples for fluorescence and DOC analysis, were collected in 15 ml amber glass bottles. The samples for ion analysis were collected in Nalgene 50ml high density polyethylene bottles. Bottles were previously cleaned with non-fluorescent detergent, dilute perchloric acid and rinsed with deionised water. Soil water samples were pumped out from the well using a Low Flow Waterra inertial pump with high density polyethylene tubes previously cleaned with dilute HCL from which the water samples were rapidly transferred to bottles.

The samples were preserved by adding 12 drops of 10% phosphoric acid and 2-3 drops of concentrated nitric acid for DOC and ion analysis, respectively. These samples were kept refrigerated at 4 °C until analysis. The samples for fluorescence analysis were frozen for 5 to 10 days. All samples were filtered through Millipore HA2500 filters (pore size 0.45µm) prior to analysis.

Measurements of pH, Eh and dissolved oxygen were made immediately after each collection using an Orion Multi-Parameter Model 1230. The pH, redox potential and dissolved oxygen were measured using Orion Model 9107 WP, Orion Model 9778 BN and Orion Model probe-083010 electrodes, respectively.

The precipitation and stalactite discharge measurements were done automatically using a Davis automatic tipping bucket gauge coupled to a Onset Logger, model Hobo for 8000 events. The discharge values were continuously recorded on the loggers at the slowest drip water flows (EE2 and ESF), at a time interval of 17-21 days for ESF and 8-12 days for EE2, depending on the flow changes during the year at each site. At other cave sites, discharge corresponds to time elapsed to fill a recipient of known volume.

Temperature and relative humidity (RH) were measured automatically, every 30 minutes, using an Onset Hobo RH-Temp logger H8-series at Salão Ester and Salão das Flores in the cave and at the surface near to water-sample collection sites (under forest climatic conditions). The RH values are represented as monthly variance expressed by:  $Var = n\sum x^2 - (\sum x)^2 / n^2$ , where n is the number of observations and x is the mean daily value.

DOC samples were analyzed using a Shimadzu TOC-5000 analyzer. The results correspond to the mean of triplicate analysis with analytical errors of approximately 1%. Ion analyses of water samples were made by ICP-OES using an ARL 3410 instrument with an ultrasonic nebulizer CETAC mod. U 500 AT (precision of  $\pm 1\%$ ).

The FI of water samples was determined using Hitachi F-4500 luminescence spectrophotometer. The excitation source was a xenon lamp. The slits were set at 10/20 nm for excitation and emission. The photomultiplier was operated at 950V. The samples were placed in 2.0 ml quartz cells with a 1.0 cm optical path length.

Fluorescence analyses with excitation at 300 nm and emission wavelength at 430 nm were carried out for water samples at 25 °C. Blank deionised water scans were run every day before 5-20 analyses, the Raman peak of water excited at 350 nm being used as a test of machine stability.

Differences in DOC and FI between sites were tested using one-way ANOVA procedure in order to examine the effects of discharge and depth on their variability.

## 4.0 – Results and discussion

### 4.1 - Climate in the studied area

The climate of the region is sub-tropical humid, with rainfall and relative humidity uniformly distributed throughout the year (Nimer, 1989). The mean annual precipitation at the Bairro da Serra Station located 7 km from the Santana cave entrance, was 1631 mm from 1973 to 2000 (source DAEE: [www.daee.sp.gov.br](http://www.daee.sp.gov.br)). During this period, the maximum and minimum annual precipitation was respectively 1860mm and 1069mm. Although the rainfall is uniformly distributed throughout the year, winter, from June to August, is usually drier than summer, January to March.

Monthly mean precipitation, temperature and variance of relative humidity data are presented in figure 2. The months between July/2000 and March/2001, winter-summer period, was 27% wetter than in the same period between 2001 and 2002 (fig. 3a). The precipitation was higher in the period from November/2000 to January/2001 and October/2001.

The mean temperature between July/2000 and June/2002 was 18,6 °C, ranging from 0.2 °C to 28.3 °C. Like the precipitation values, the mean monthly temperature varied significantly during the studied period (fig. 2B). Such variations are well represented by the differences between the lowest temperatures recorded in June/July (winter) and the highest ones in February/March (summer). The temperature range between winter and summer in 2000-2001 and in 2001-2002, was respectively 12.9 °C and 7.4 °C, as a consequence of an increase of 5.5 °C in mean winter temperature in 2001.

Although the mean relative humidity (RH) in the atmosphere under influence of a dense rain forest is close to 100% during the year, there are diurnal fluctuations which are directly related to the insolation processes. It was observed that RH could decrease to 60 % during the day, returning to saturated conditions in the afternoon. The variance of mean monthly humidity, calculated using mean daily values, points to less humid conditions (higher values of RH variance) between October and December of 2001 (fig. 2c). During the other months, RH variance changed slightly, indicating more humid conditions in February and March (lower values of RH variance).

#### 4.2 - FI and DOC concentration of the waters

The FI and DOC results for runoff, soil and cave waters are presented in figure 3 and table 1. Comparing the different waters it can be seen that the values of FI decrease significantly along the infiltration pathway from surface to drip waters.

The highest FI values, observed in all waters between September/2000 and March/2001, are in runoff waters ( $7391 \pm 2265$ ,  $n=5$ ) followed by 4-5 m deep soil water ( $2083 \pm 818$ ,  $n=9$ ) and cave drip waters ( $610 \pm 399$ ,  $n=52$ ).

Although FI values of soil and cave waters show relevant variations, the DOC of the samples did not vary significantly with depth along the infiltration pathway. DOC concentrations of the samples range from 1 to 25 ppm, and do not define fields in the graph of FI versus DOC (figure 3). In the same plot it is seen that there is no correlation between FI and DOC. These results suggest that FI values cannot be directly related to DOC contents, whereas fluorescence of water depends not only on the organic matter concentration, but also on the proportion between fluorophores.

#### 4.3 – Temporal variation of DOC

DOC results for soil, travertine pools and EIF and FR cave drip waters are presented in figure 4a. In order to investigate possible causes of the variations in soil water DOC, other parameters, such as Fe and dissolved oxygen concentrations, pH and Eh were compared with the DOC time curve as presented in figures 4B, 4C, 4D and 4E.

All sampled cave waters show small variations of DOC for most of the time interval (mean of  $7.22 \pm 2.07$ ,  $n=32$ ), except for samples collected in march 2001, when an anomalous increase of DOC values occurred at all sites (mean of  $21.52 \pm 2.07$ ,  $n=5$ ), reaching 64% above the mean concentration for the rest of the period (Fig. 4a, table 1).

Simultaneously with the increase in DOC content of all waters (fig. 4A), the presence of Fe was detected, together with decreases in pH, Eh and dissolved oxygen of the soil water (figs. 4B to 4E). The combination of these parameters indicate that more reduced conditions were dominant in March/2001 and  $\text{Fe}^{+2}$  was present in the solution, according to the relationship between pH and Eh using the Nernst equation (Krauskopf, 1979).

The highest DOC values of March/2001 (fig. 4A) occurred under more reducing conditions in the soil and are coincident with the rainfall recession stage (fig. 2A). There is a lag of two months between the DOC peak and the rainfall maximum. It is assumed that during the periods of high precipitation and temperature, observed earlier in December/2000 and January/2001 (fig. 2A), biological activity is enhanced contributing to organic matter production. Biological activity is favored by the rise of the water content in the soil (Linn and Doran, 1984; Balesdent et al., 2000). In addition biological activity is also intensified with temperature and RH increases (MacDonald et al., 1995; Zogg et al., 1997). The lag between precipitation maximum and DOC peaks could be explained by the fact that the organic matter produced earlier only goes to solution two months later with the beginning of less humid conditions in the soil.

The high microbial activity favors the mineralization of SOM within pores of fine sediments from soils, protecting it against erosion or leaching (Sollins et al., 1996). On the other hand, the microbial population decreases, as a result of soil water reduction (as observed in March/2001), could be responsible for the destabilization of SOM with consequent increase of DOC (Golchin et al., 1994; Puget et al., 1995; Balesdent et al., 2000).

The sampling for DOC at the slow drip waters, was extended for a longer period (September/2000 to February/2002) at ESF (100 m deep) and EE2 (300 m deep), because in those sites the stalactite discharges were monitored automatically (fig. 5). DOC variations in slow drip waters show similar trends compared to the other sampling sites until March/2001 (fig. 4A and fig. 5). This result suggests that DOC differences with depth along the meteoric water infiltration pathway in a deep karst system are not significant, in contrast to the relationship observed in topsoils (Kalbitz, 2001) and 1.5-3m deep sand aquifer (McCarthy et al., 1993).

In addition to the DOC peak of March/2001, other peaks were observed between December/2001 and February/2002 at ESF and EE2 sites (fig. 5B and fig. 5C), also exhibiting time lags of two to three months relative to heavy rains (fig. 2A). They represent an increase of more than 200% in comparison to the mean values of DOC for both ESF and EE2 drip waters. The correlation between the DOC variations at ESF and EE2 sites is statistically significant by the Anova Test ( $p = 0.81$ ,  $\alpha = 0.05$ ,  $n = 15$ ).

Considering differences of more than two orders of magnitude between discharges of drip waters in the cave, a significant dilution of the soil organic matter would be expected resulting in lower DOC in drip waters with higher discharge. This dilution has not however been observed, and thus can be explained by the homogenization of dissolved SOM in waters at the beginning of their infiltration pathway in soil.

#### 4.4 Temporal and spatial variation of FI

FI results of karst percolation waters are presented in two groups based on similarities in the FI signal through time and distinct flow characteristics. Group I is represented by soil, travertine pools (TSF, TSE, TIF) and fast drip stalactites (FR and EIF) and group II by slow drip stalactites (ESF, EE1 e EE2).

##### 4.4.1 – Soil, travertine pools and fast drip stalactites

The monthly FI variation of the first group (TSF, TSE, TIF, FR and EIF) is presented in figure 6 and summarized in table 1. The mean FI values of these waters, better represented disregarding the peaks of December 2000, confirm the decrease in FI with increasing depth. The highest mean FI values are observed in soil water ( $1894 \pm 630$ ,  $n = 4$ ), followed by travertine pools located 100 m from surface, TSF ( $675 \pm 133$ ,  $n = 8$ ) and TIF ( $568 \pm 33$ ,  $n = 6$ ), and travertine pools located 300 m from surface, TSE ( $342 \pm 102$ ,  $n = 8$ ). The inverse relationship of FI with depth is apparently a consequence of preferential retention and fractionation of SOM components due to the filtration through the rock fissure network.

FI variations of the group I samples from September 2000 to June 2001 exhibit a peak in December, correlated with maximum local rainfall (fig. 2a and 6b). During this period an abrupt increase of 234%, 174% and 259% relative to mean values of FI was observed respectively for TSF, TIF and TSE waters. The peaks of FI observed in these sites did not coincide with the anomalous values of DOC in March/2001 (fig. 4a and fig. 6a). This indicates that fluorescence intensity variations are related more with selectivity and

availability of certain SOM components in the system during rainwater infiltration, through soil and rock pores, rather than increases in DOC concentrations.

FI variations of fast dripping waters (FR and EIF), compared with rainfall events, is presented in figure 6b. The FI of fast drip waters exhibits a better correlation with individual and weekly rainfall events because of its flow characteristics. Higher discharge and smaller residence time are apparently the causes of faster transport of the organic matter in the water feeding these stalactites, in contrast to the slow drip waters.

The peaks of FI are correlated with more intense rain events occurring preferentially during periods of higher temperatures (fig. 6b). On the other hand, during periods of decreased frequency and intensity of rainfall events or lower temperatures, FI exhibits little variation and values tend to define a baseline. This FI behavior is attributed respectively to the lower transport efficiency of fluorescent organic substances by water during drier periods and changes of humification rates in soil linked to temperatures variations (McGarry and Baker, 2000). In addition, water movement in fissured aquifers, is also dependent upon hydraulic pressure, which increases with more intense rainfall events, as in a piston flow system (Genty and Deflandre, 1998). This affects water composition by pushing the SOM into aquifer more rapidly, but the timing-to-peak will correspond to the particular hydrologic conditions at every site.

Relations between FI variations and changes in rainfall and temperature can be demonstrated in figs. 2 and fig. 6b. For example, the lower values of FI in FR drip waters observed between September and November of 2001 are probably connected with lower temperatures in winter months (June to July of 2000) rather than rainfall events, because even under favored SOM transport conditions in the system, no significant FI variations were recorded, as can be seen in event *a* ( $\Sigma = 216$  mm; 8/27/2000 to 9/17/2000; fig. 6b).

The FI values of FR waters started to increase simultaneously with higher temperatures and more effective rainfall events in summer. This is illustrated by combining events *b*, *c* and *d* (total amount = 344 mm, corresponding to 57 days) with great FI variations in fig. 6b. Between February and April of 2001, FI in both FR and EIF curves was invariably low due to decreasing of rainfall. This tendency changed after August/2001 with remarkable increases of FI, in parallel with more isolated rainfall events (events *e*, *f*, *g* and *h*, fig. 6b) together with anomalous increase in mean winter temperatures. Longer



periods without rainfall events, as observed from 10/19/2001 to 12/19/2001, resulted in a drop in FI curves to the baseline values of this period. The FI curves again showed great variability after the beginning of summer rainfall events in December 2001, marked by event *i* in fig. 6b.

#### 4.4.2 – Discharge and FI variations in slow drip stalactites

It was possible to systematically monitor discharge of slow drip waters for comparison with FI variations. Figs. 7a and 7b present the results of daily discharges for ESF and EE2 drip waters, measured during approximately two years by use of an automatic tipping-bucket gauge. The data for EE1 discharges was obtained by measuring the elapsed time to fill a recipient of known volume.

In the case of slower flow drips the response of dripping to rainfall events is strongly controlled by rock cover thickness in Santana cave, which varies from 100 m at ESF to 300 m at both EE1 and EE2. The timing of dripping relative to the onset of rainfall events is influenced by soil cover and limestone micro-fissure network that in some cases can promote a time lag of several months before rain water infiltration events start to affect the drip discharge and its average composition of stalactites (Genty and Deflandre, 1998; Ayalon et al., 1998).

Variations in discharge of ESF stalactite ranged between 5.4 to 10.6 L/day (Table 1). Response time of drip discharge to changes in precipitation was estimated as one week to a month, based upon comparisons of ESF discharge (Fig. 7a) and rainfall variations (Fig. 6b). For EE2 stalactite, the discharges ranged from 2.92 to 4.02 L/day and changes in drip discharge were relatively constant over two years.

The discharge curve in Fig. 7a resembles crest-limb symmetry, characterized by a longer rising limb of 7 months and a shorter recession limb of 5 months. During the two years, the maximum and minimum drip discharge values occurred respectively in October and March, despite differences in timing of the rainiest months for this period (Fig. 2A). This indicated that rain water is gradually stored in the fissured aquifer and that the discharge increases at the beginning of rainy season as a result of increases in hydraulic

pressure. This observation is in agreement with stalactite flow studies undertaken in a Belgian Cave by Genty and Deflandre (1998).

In spite of relatively short period of drip discharge monitoring at EE1, a difference of approximately 4 months between the EE1 and EE2 maximum discharge peaks is apparent (Fig. 7b). In the case of EE1, the response of drip discharge from rainfall events is significantly faster than for EE2 drip waters.

The mean values of IL at EE1, EE2 and ESF sampling sites (Table 1) are respectively  $1699 \pm 1587$  ( $n=22$ ),  $856 \pm 875$  ( $n=23$ ) and  $1576 \pm 1316$  ( $n=22$ ). Time series of FI for these drip waters showed similarities in trends, except for eventual small differences in peak positions. The main similarities are observed in FI values for ESF and EE1, whose means were not significantly different according to the Anova Test ( $p=0.78$ ,  $\alpha = 0.05$ ,  $n=20$ ). In contrast, differences among variations of FI at EE1 and EE2 waters from the same places were confirmed by the same statistical procedure ( $p=0.02$ ,  $\alpha = 0.05$ ,  $n=22$ ). This is due to the fact that the FI curve for EE2 waters is smooth, with fewer peaks, which is attributed to relatively lower drip discharges and higher residence time in comparison with ESF and EE1 waters. Although FI time series for slow drip waters exhibited similarities at sampling sites with contrasting depths from surfaces, no correlations were observed between FI and rainfall events or drip discharge.

Differences of FI ranges among slow drip waters are also associated with discharge variations. FI ranges of waters collected at the same depth in the cave are considerably higher in the case of larger drip discharges. For example, comparing FI ranges and mean discharges of EE1 ( $\Delta = 5562$ , discharge = 11.5 L/day) and EE2 ( $\Delta = 2553$ , discharge = 3.49 L/day) sites. Thus, it is suggested that larger variability of fluorophore concentration in the system may be expected in the case of drip waters associated with relatively faster flow conditions and under thinner rock cover, as a result of more intense water renovation throughout the year. The influence of depth upon FI ranges can be exemplified by comparing EE1 (300 m deep) and ESF waters (100 m deep). Although EE1 shows a mean discharge 53% greater than ESF, their ranges differs by only 17%.

#### 4.4.3 - Interannual variations

Figures 6b and 8 together show interannual variations of FI in all drip water curves, specifically between the periods from September 2000 to July 2001 and from June 2001 to June 2002. The FI among periods demonstrated clearly difference of mean values, standard variation and range data for such periods, being comparatively lower in the first period than in the second (Table 2).

Fig. 8 illustrates that for slow drip waters the former period was marked by a smoother tendency in the FI curve when compared to the second period, in which subtle changes may be noted. For fast drip waters this observation is verified mainly at EIF (Fig. 6b).

Another significant interannual difference is related to an increase in lower FI values during the latter period. The mean lower value (MLV) of FI is here assumed as the background value of FI for the drip waters (fig. 8). At all stalactites, there was a remarkable rise in the MLV during the latter period, which can probably be linked to changes in the annual variations of FI background in the system. This variation in MLV may be correlated with differences in rainfall and temperature from summer to winter for 2000/2001 and 2001/2002. Although the summer mean temperature was quite stable throughout the periods; the mean monthly temperature in the winter was 5.5 °C greater in winter of 2001 when compared to winter 2001. In addition, rainfall decreased by 27 % in 2001/2002. Thus, this reinforces the idea that expressive variations of fluorescence intensity can be related to climatic changes. Both increase in temperature and decrease in effective rainfall can affect the humification rate of organic matter from soil and indirectly the substances responsible for luminescence properties in the water (McGarry and Baker, 2000).

## 5 - Conclusions

The monitoring of fluorescence intensity (FI) and dissolved organic carbon (DOC) in runoff, soil, and cave percolation waters demonstrated significant time-series variations, although no important correlations were observed between FI and DOC. In addition, remarkable FI variations were observed at all sampling sites despite the similarities observed in DOC concentrations, even for soil waters and drip waters from different depths. Values for DOC systematically peak after rainiest periods.

These results suggest that the values of FI cannot be directly related to DOC content in the vadose aquifer Santana cave, because the FI variations are probably more related to the nature of the organic matter than to DOC concentrations themselves. Thus, the processes responsible for DOC variation are probably not the same as those that increase FI values in the system. Further research focusing more precisely on composition soil organic matter in the water is required to understand the average physical-chemical and hydrological processes controlling the composition and transport of subcomponents of SOM in solution over long distances in a karst aquifer.

Comparisons of FI variations in drip waters at depths of 100 m and 300 m and discharges between 3.5 L/day to 7970 L/day indicate that FI is inversely proportional to depth and directly proportional to discharge. However, the combined influence of these parameters makes it difficult to compare FI among drip waters. For example, for fast drips a correlation was observed between subannual variations of FI and increases in both rainfall and temperature. In contrast, this correlation is not observed for slow drip waters. Therefore, all drip waters showed relevant differences in their interannual FI behavior, 2000-2001 and 2001-2002 periods, which are correlated with changes in climatic parameters, mainly an increase of 5.5 °C in the winter temperatures for 2001 and a decrease of 27% rainfall for 2001-2001 period.

Considering the high variability of the FI signal in cave drip waters, it is here suggested that the structure of fluorescence peaks might not be well developed as annual banding in speleothems formed under similar conditions, even in those with higher discharges. On the other hand, there is a potential for utilizing the mean variation of FI in speleothems as a paleoclimatic proxy based on the relation between interannual mean variation and changes in temperature and precipitation.

### **Acknowledgements**

We thank the Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) for financial support of this research (Grant 99/10351-6 to I. Karmann and scholarships to F.W. Da Cruz Jr. and G.B. Magdaleno). We thank Jurandir Santos and PETAR State Park Staff for supporting field work and Ian McReath and Thomas Fairchild for text revision.

## References

- Ayalon, A.; Bar-Matthews, M.; Sass, E., 1998. Rainfall Recharge relationship within a karstic terrain in the eastern Mediterranean semi-arid region, Israel. *Journal of Hydrology*, 207, 18-31.
- Baker, A.; Smart, P.L.; Edwards, R.L.; Richards, D.A., 1993. Annual growth banding in a cave stalagmite. *Nature* 364, 518-520.
- Baker, A.; Barnes, W.L.; Smart, P.L., 1996. Speleothem luminescence intensity and the spectral characteristics: signal calibration and a record of palaeoenvironmental change. *Chemical Geology* 130, 65-76.
- Baker, A.; Barnes, W.L.; Smart, P.L., 1997. Variations in the discharge and organic matter content of stalagmite drip waters in Lower Cave, Bristol. *Hydrological Processes*, 11, 1541-1555.
- Baker, A.; Barnes, W.L., 1998. Comparison of the luminescence properties of waters depositing flowstone and stalagmites at Lower Cave, Bristol. *Hydrological Processes*, 12, 1447-1459.
- Baker, A.; Genty, D., 1999. Fluorescence wavelength and intensity variations of cave waters. *Journal of Hydrology* 217, 19-34.
- Baker, A.; Proctor, C.J.; Barnes, W.L., 1999a. Variations in stalagmite luminescence laminae structure at Poole's Cavern, England, AD 1910-1996: calibration of a palaeoprecipitation proxy. *The Holocene* 9, 6, 683-688.
- Baker, A.; Caseldine, C.J.; Gilmour, K.A.; Charman, D.; Proctor, C.; Hawkesworth, C.J.; Philips, N., 1999b. Stalagmite luminescence and peat humification records of palaeomoisture for the last 2500. *Earth and Planetary Science Letters* 165, 157-162.
- Balesdent, J.; Chenu, C.; Balabane, M., 2000. Relationship of soil organic matter dynamics to physical protection and tillage. *Soil & Tillage Research*, 53, 215-230.
- Campanha, G.C.; Sadowski, G.R., 1999. Tectonics of the southern portion of Ribeira Belt (Apirai Domain). *Precambrian Research* 98, 31-51.

- Charman, D.J.; Caseldine, C.; Baker, A.; Gearey, B.; Hatton, J.; Proctor, C., 2001. Paleohydrological records from peat profiles and speleothems in Sutherland, Northwest Scotland. *Quaternary research* 55, 223-234.
- Coble, P.G.; Green, S.A.; Blough, N.V.; Gagosian, R.B.; 1990. Characterization of dissolved organic matter in the Black Sea by fluorescence spectroscopy. *Nature* 348, 432-434.
- Coble, P.G., 1996. Characterization of marine and terrestrial Dom in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry* 51, 325-346.
- De Souza Sierra, M.M.; Donard, O.F.X.; Lamotte, M.; Belin, C.; Ewald, M., 1994. Fluorescence spectroscopy of coastal and marine waters. *Marine Chemistry*, 47, 127-144.
- Genty, D.; Deflandre, G., 1998. Drip flow variations under a stalactite of the Père Noël cave (Belgium). Evidence of seasonal variations and air pressure constraints. *Journal of Hydrology*, 211, 208 – 232.
- Golchin, A.; Oades, J.M.; Skjemstad, J.O.; Clarke, P., 1994. Soil structure and carbon cycling. *Australian Journal of Soil Research*, 32, 1043-1068.
- Kalbitz, K.; Solinger, S.; Park, J.H.; Mchalizik, B.; Matzner, E., 2000. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: a review. *Soil Science*, 165, 277-304.
- Kalbitz, K., 2001. Properties of organic matter in soil solution in a German fen area as dependent on land use and depth. *Geoderma* 104, 203-214.
- Krauskopf, K. B., 1979. In: *Introduction to Geochemistry*. McGraw-Hill, New York, pp.617.
- Linn, D.M.; Doran, J.W., 1984. Effect of water-filled pore space on carbon dioxide and nitrous oxide production in tilled and nontilled soils. *Soil Science Society of American Journal*, 48, 1267-1272.
- McCarthy, J.F.; Williams, T.M.; Liang, L.; Jardine, P.M.; Jolley, L.W.; Taylor, D.L.; Palumbo, A.V.; Cooper, L.W., 1993. Mobility of natural organic matter in a sandy aquifer. *Envir. Science Technol*, 27, 667-676.
- McGarry, S.F.; Baker, A., 2000. Organic acid fluorescence: applications to speleothem paleoenvironmental reconstruction. *Quaternary Science Reviews*, 19, 1087-1101.

- MacDonald, N.W.; Zak, D.R.; Pregitzer, K.S., 1995. Temperature effects on kinetics of microbial respiration and net nitrogen and sulfur mineralization. *Soil Science Society of American Journal*, 59, 233-240.
- Nimer, E., 1989. *Climatologia do Brasil*. IBGE, Rio de Janeiro, pp. 421.
- Puget, P.; Chenu, C.; Balesdent, J., 1995. Total and young organic carbon distributions in aggregates of silty cultivated soils. *European Journal of Soil Science*, 46, 449-459.
- Senesi, N.; Miano, T.M.; Provenzano, M.R.; Brunett, G., 1991. Characterization, differentiation, and classification of humic substances by fluorescence spectroscopy. *Soil Science* 152, 259-271.
- Sollins, P.; Homann, P.; Caldwell, B.A., 1996. Stabilization and destabilization of soil organic matter: mechanisms and controls. *Geoderma*, 74, 65-105.
- Zogg, G.P.; Zak, D.R.; Ringelberg, D.B.; MacDonald, N.W.; Pregitzer, K.S.; White, D.C., 1997. Compositional and functional shifts in microbial communities due to soil warming. *Soil Science Society of American Journal*, 61, 475-481.

Fig. 1 – (a) A location map of study area. (b) Cave longitudinal profile showing the location of the sampling sites with depth and distance from cave entrance.

Fig. 2 – Climatic parameters in the Santana Cave area. (a) Monthly rainfall variations; (b) Temperature and variance of relative humidity.

Fig. 3 - Scatterplot of fluorescence intensity and dissolved organic carbon variations for runoff, soil and cave waters between September/2000 and March/2001.

Fig. 4 - Compared variations of (a) DOC in soil, travertines and rapid flow sites and chemical parameters in soil water: (b) Eh; (c) pH; (d) dissolved O<sub>2</sub>; (e) Fe

Fig. 5 - Time series of dissolved organic carbon variations for slow drip waters sites at 300 m deep (EE1 e EE2 sites) and at 100 m deep (ESF).

Fig. 6 – (a) Time series of fluorescence intensity for travertine pools and soil waters; (b) Compared variations of fluorescence intensity for rapid flow sites (FR and EIF) and daily rainfall events.

Fig. 7 – Drip discharge variation with time for slow flow sites. (a) ESF Site, located at 100 m from surface; (b) EE1 and EE2 sites, both located at 300 m from surface.

Fig. 8 - Time series of fluorescence intensity for slow drip waters. (a) Drip waters at EE2, 300 m deep; (b) Drip waters at EE1, 300 m deep; (c) Drip waters at ESF, 100 m deep. Solid and dashed lines represent the mean and lower values of FI, respectively, for the time intervals X1 and X2.

Table 1. Results from fluorescence intensity, drip discharge and dissolved organic matter for runoff, soil and cave waters.

Table 2. Results from interannual fluorescence intensity variations for drip waters.



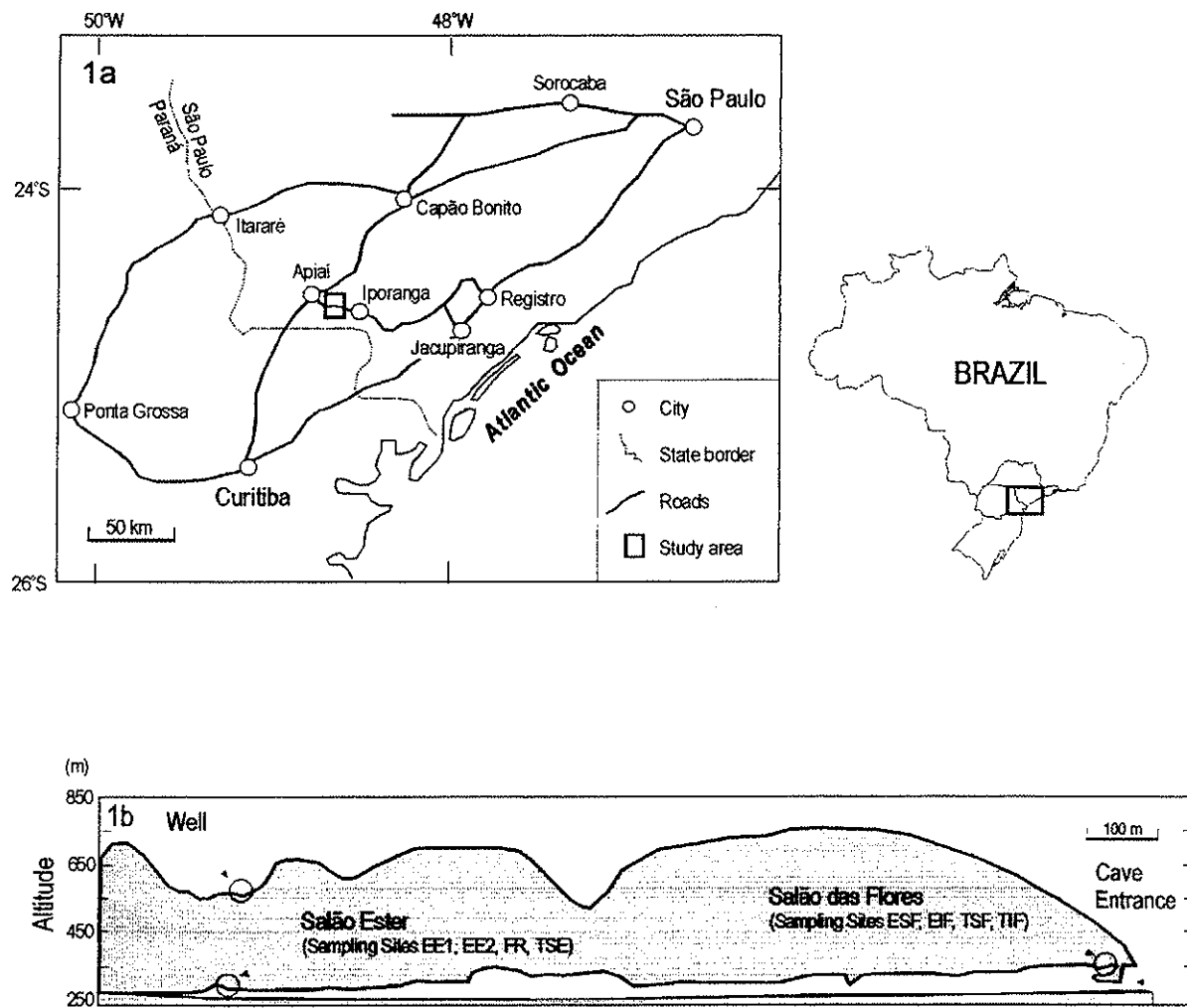


Figure 1

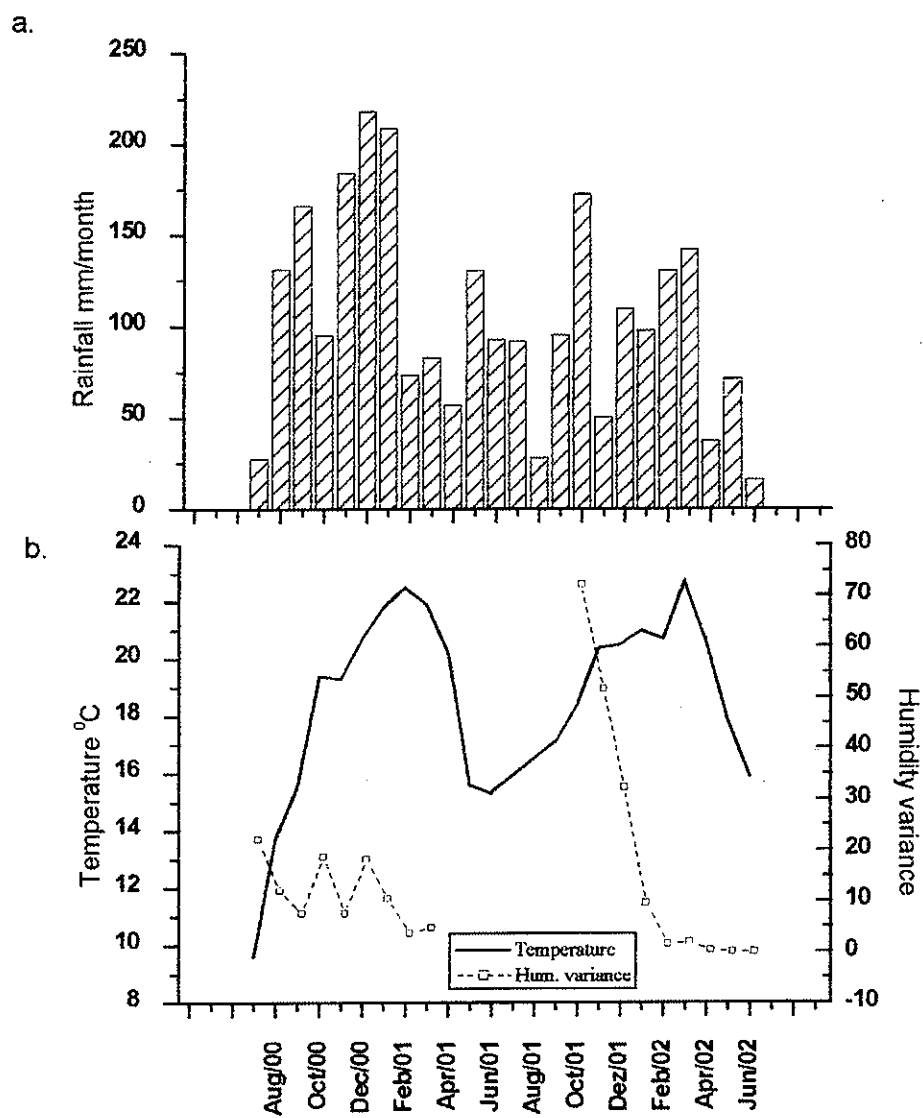


Figure 2

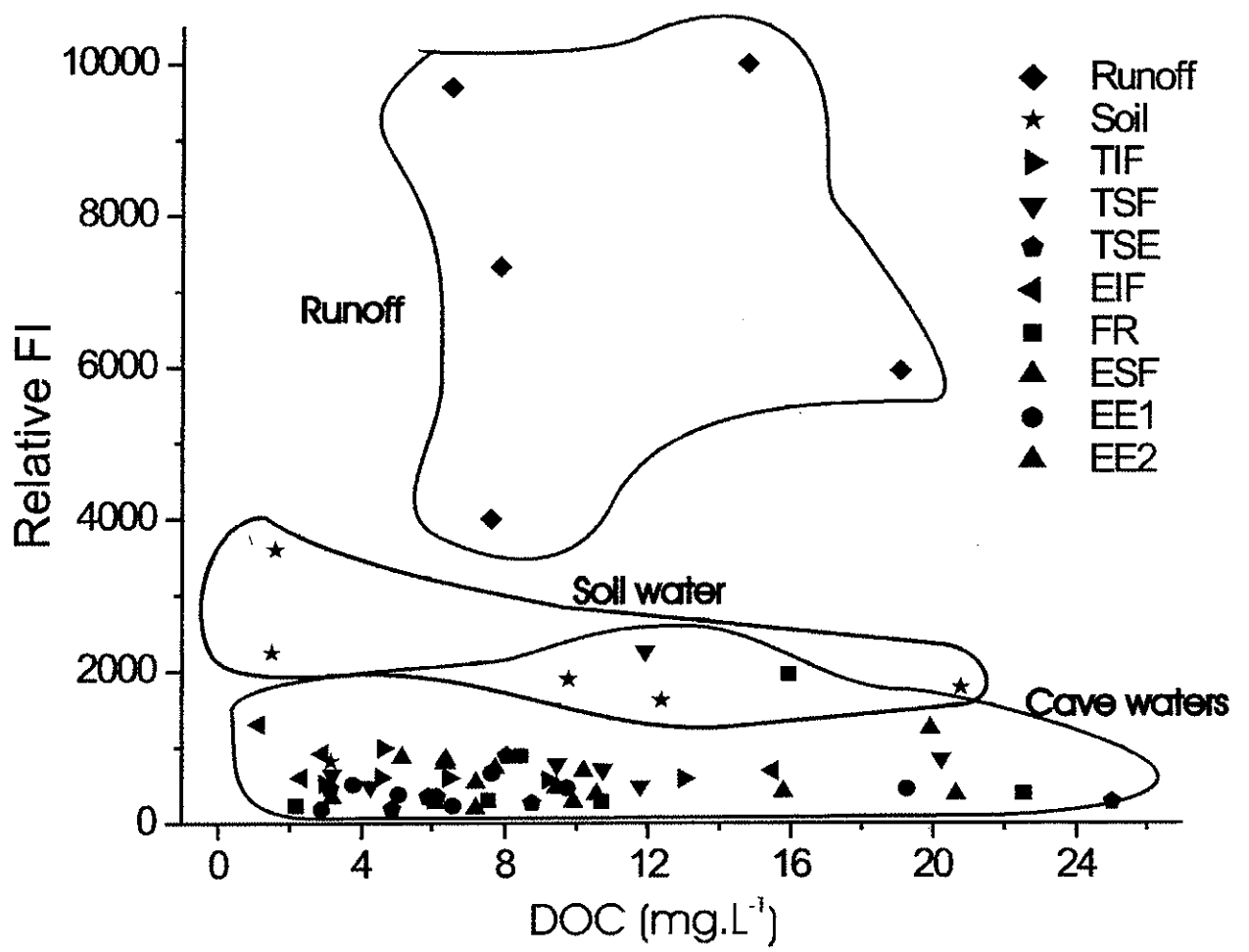


Figure 3

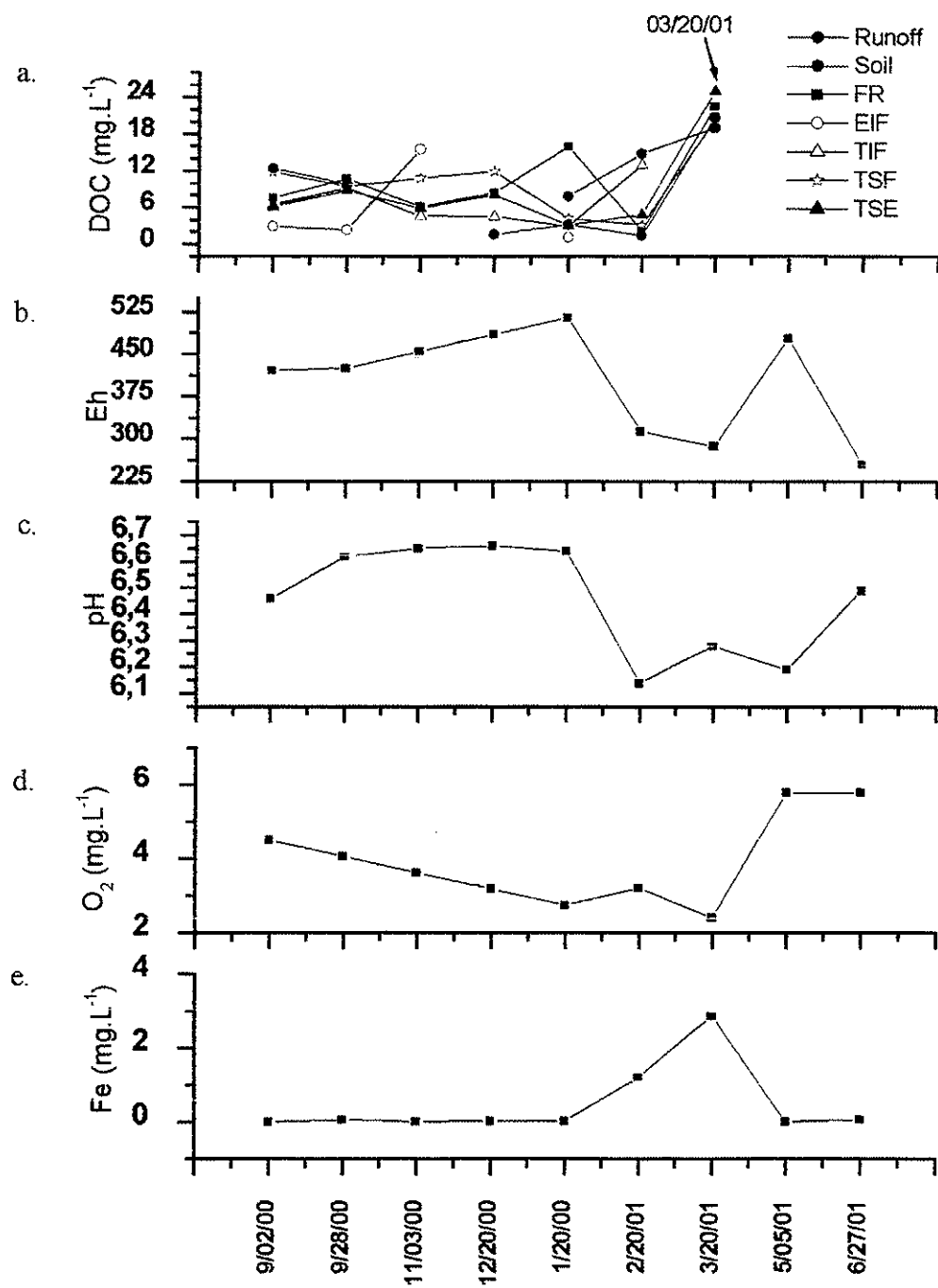


Figure 4

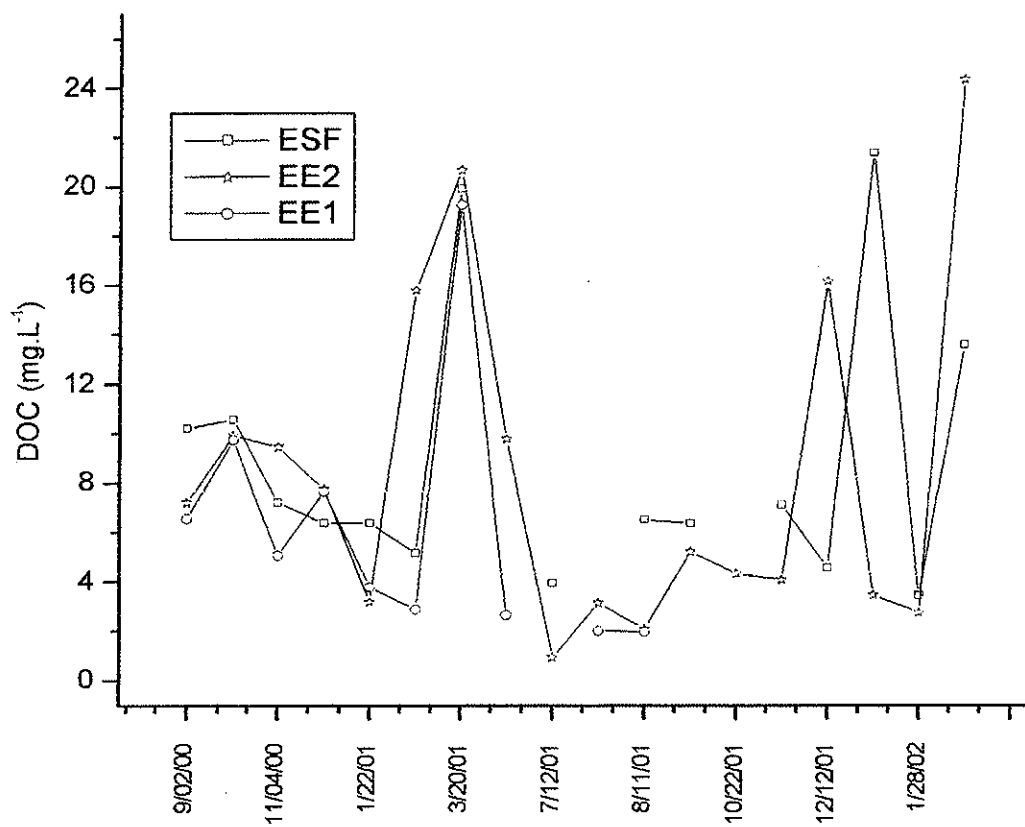


Figure 5

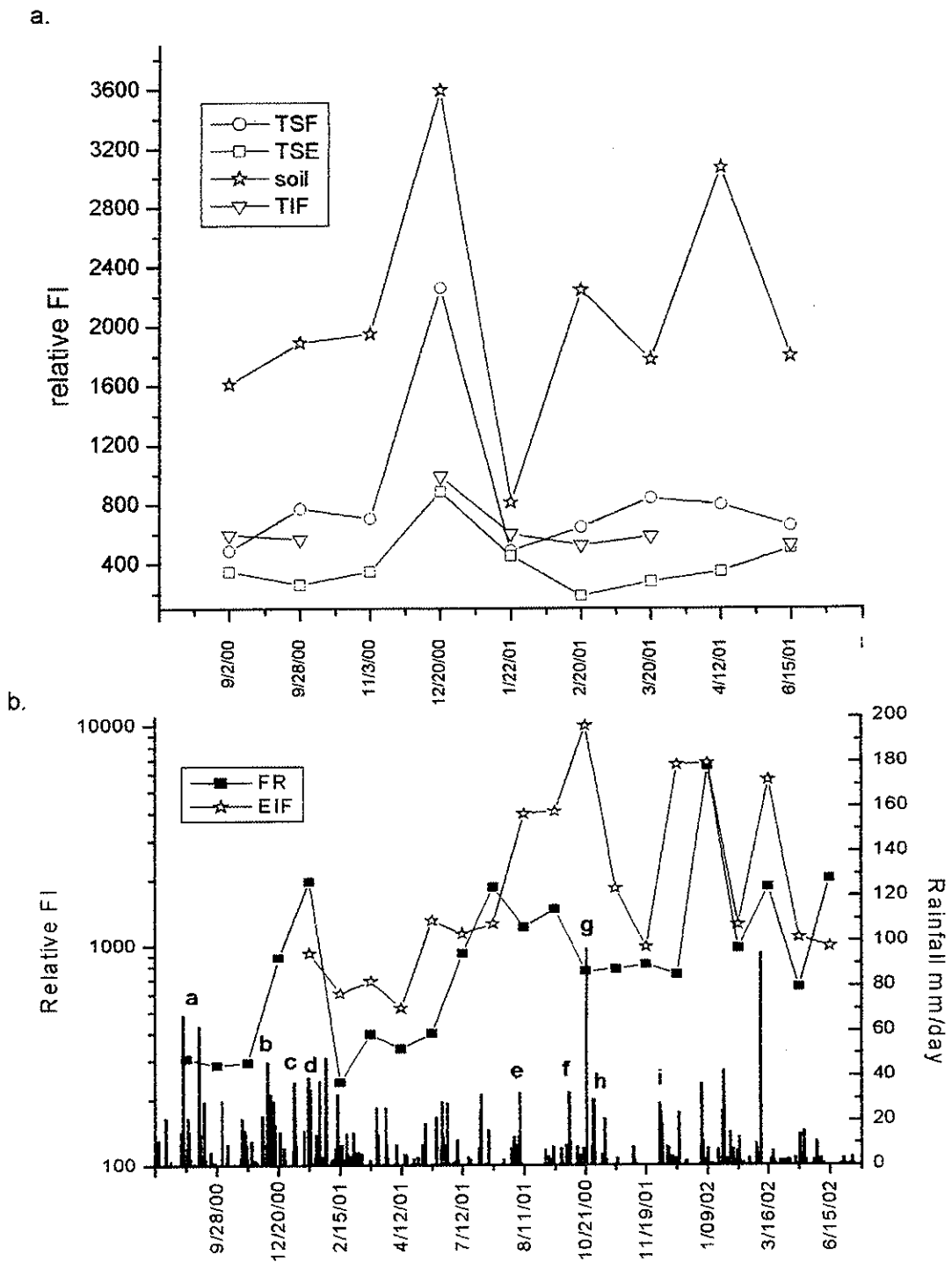


Figure 6

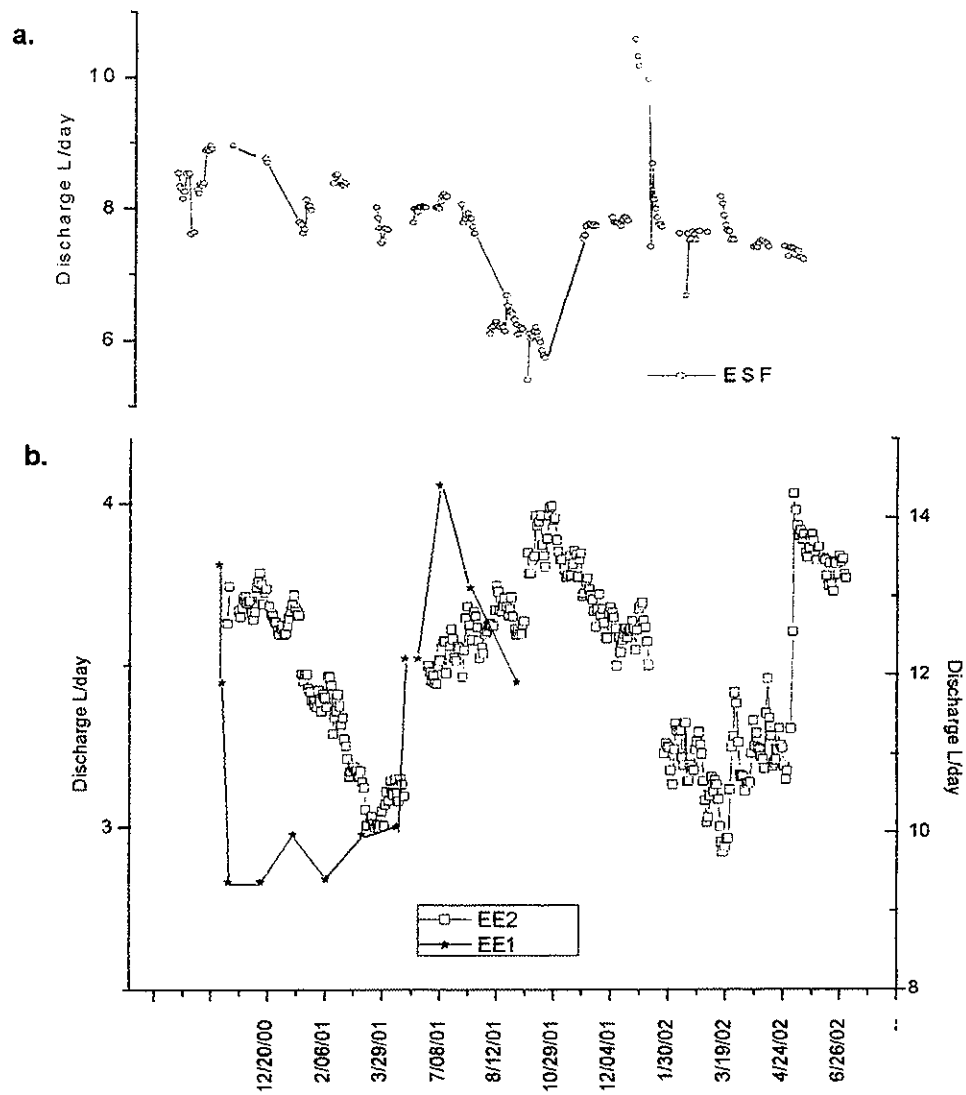


Figure 7

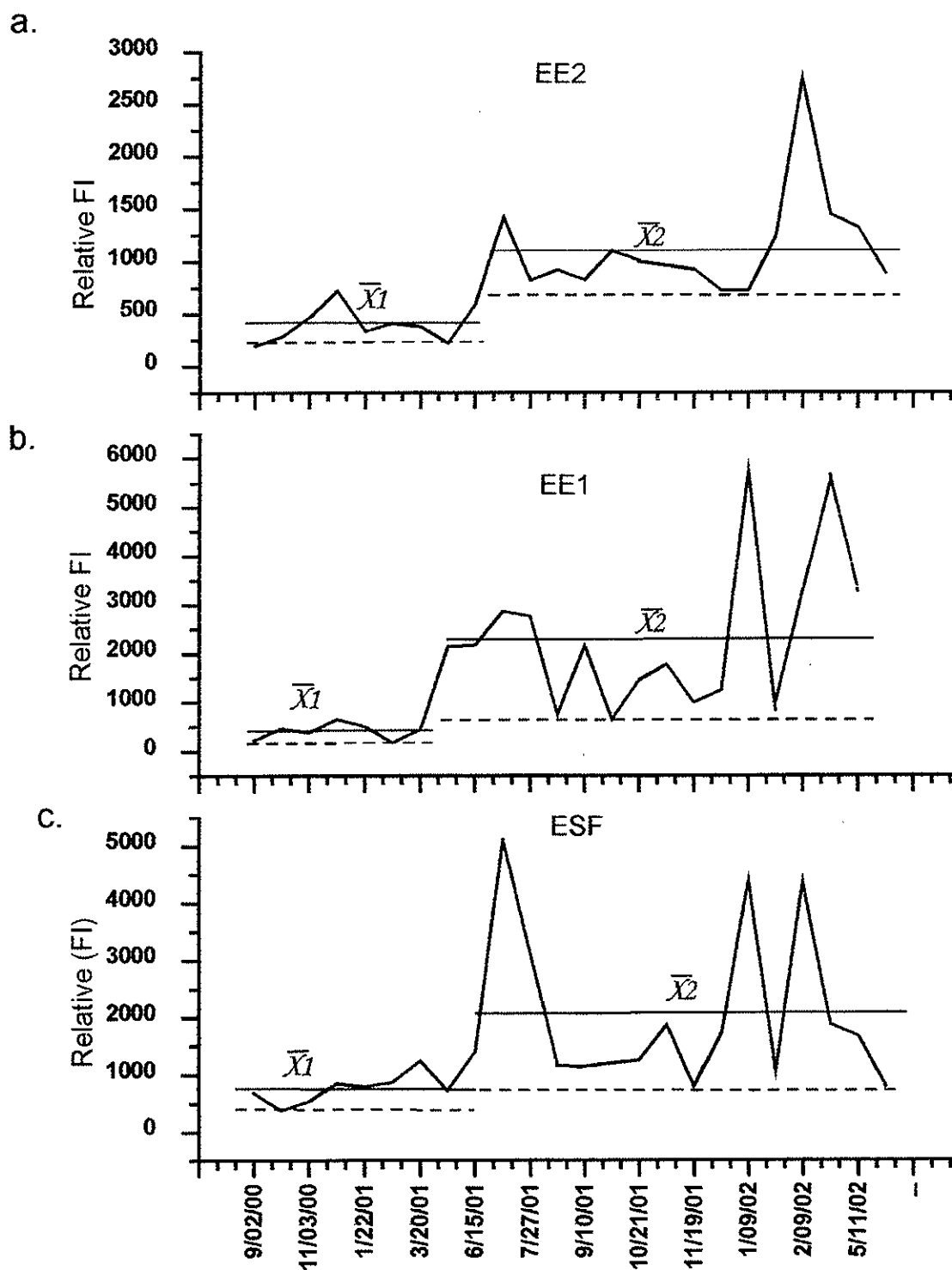


Figure 8