# UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

# HIDROQUÍMICA, HIDROLOGIA E GEOQUÍMICA ISOTÓPICA (O e H) DA FÁCIES DE PERCOLAÇÃO VADOSA AUTOGÊNICA, CAVERNA SANTANA, MUNICÍPIO DE IPORANGA, ESTADO DE SÃO PAULO

# ODUVALDO VIANA JÚNIOR

Orientador: Prof. Dr. Ivo Karmann

## DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

COMISSÃO JULGADORA

Nome

Presidente: Prof. Dr. Ivo Karmann

Examinadores: Prof. Dr. Jefferson Mortatti

Profa. Dra. Sonia Maria Barros de Oliveira

Assinatura 8301

SÃO PAULO 2002 UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAIS

DEDALUS - Acervo - IGC

# HIDROQUÍMICA, HIDROLOGIA E GEOQUÍMICA ISOTÓPICA (O E H) DA FÁCIES DE PERCOLAÇÃO VADOSA AUTOGÊNICA, CAVERNA DE SANTANA, MUNICÍPIO DE IPORANGA, ESTADO DE SÃO PAULO.

Oduvaldo Viana Junior



Orientador: Prof. Dr. Ivo Karmann

## DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica

São Paulo 2002

## Sumário

Agradecimentos	<b>vi</b> ii
Resumo	ix
Abstract	x
Capítulo 1. Introdução	01
1.1. Apresentação do tema	01
1.2. Localização da área estudada e histórico dos trabalhos realizados	03
1.3. Aspectos fisiográficos e geologia regional	04
1.4. Objetivos da pesquisa	05
Capítulo 2. Métodos	08
2.1. Amostragem das águas subterrâneas e meteóricas	08
2.1.1. Pontos de coleta das águas subterrânea	08
Salão das Flores	08
Salão Ester	10
Águas Epicársticas	12
2.1.2. Metodologia de coleta, preparação e conservação das amostras	14
2.1.3. Parâmetros determinados em campo	17
2.1.3.1. Físico-químicos	17
2.1.3.2. Alcalinidade Total e Parcial	19
2.2. Amostragem de solo e rocha	20
2.3. Amostragem de espeleotemas	20
2.4. Monitoramento atmosférico	21
2.4.1. Pluviosidade	21
2.4.2. Temperatura e umidade	21
2.5. Monitoramento subterrâneo	23
2.5.1. Vazões das estalactites	23
2.5.2. Temperatura e umidade	24
Capítulo 3. Resultados obtidos	25
3.1. Monitoramento atmosférico	25
3.1.1. Temperatura e umidade	25
3.1.2. Precipitações	28

i

3.2. Monitoramento da atmosfera da caverna Santana	.32
3.3. Monitoramento das vazões das estalactites	38
3.4. Caracterização Hidroquímica	44
3.4.1. Qualidade dos resultados analíticos	44
3.4.2. Parâmetros hidroquímicos derivados	49
Dureza total (DT)	49
Razão molar Ca/Mg	49
Índices de saturação (IS)	49
Pressão parcial de CO₂	51
TIC (Total Inorganic Carbon)	51
3.4.3. Fácies hidroquímicas – composição química	51
3.4.3.1. Recarga meteórica (Valores de background)	51
3.4.3.2. Águas epicársticas	54
3.4.3.3. Águas de percolação na rocha carbonática	63
3.4.3.4. Dinâmica das fácies hidroquímicas	68
Salão das Flores	68
Salão Ester	75
3.5. Taxa de denudação do epicarste	32
3.6. Geoquímica dos isótopos estáveis de O e H nas águas de percolação vadosa	
autogênica	33
3.6.1. Permís e padrões de referência 8	34
3.6.2. Isotopia das precipitações	35
3.6.3. Variação dos isótopos estáveis nas águas percoladas	31
3.6.4. Assinatura do $\delta^{18}$ O da calcita secundária em espeleotemas	)2
Capítulo 4. Conclusões	)4
Capítulo 5. Bibliografia10	9
Anexo 1. Resultados analíticos das determinações físico-químicas	
Anexo 2. Resultados obtidos com o modelamento hidroquímico	
Anexo 3. Resultados das determinações isotópicas em água	

## Sumário de Figuras

1.1.	Perfil simplicado das fácies hidroquímicas em um maciço cárstico	02
1.2.	Localização e vias de acesso à área estudada no contexto da região sul do estado	0
	de São Paulo	03
1.3.	Compartimentação geológica regional e local	06
2.1.	Caverna Santana	09
2.2.	Distribuição das espécies carbonáticas em função do pH, temperatura de 20ºC	
	(Fetter, 1994)	.18
3.1.	Variação annual da temperatura e umidade relativa atmosféricas	27
3.2.	Monitoramento etmosférico – pluviosidade diária acumulada	29
3.3.	Monitoramento atmosférico – pluviosidade mensal acumulada	29
3.4.	Monitora,mento atmosférico – pluviosidade mensal acumulada – 200 x 2001	31
3.5.	Monitoramento atmosférico – pluviosidade mensal acumulada x máxima diária	31
3.6.	Monitoramento atmosférico – Salão Ester	33
3.7.	Monitoramento atmosférico – Salão das Flores	33
3.8.	Variação de temperatura observada durante coleta de amostra de água – Salão da	as
	Flores	34
3.9.	Temperatura atmosférica externa x temperatura da atmosfera do Salão Ester	36
3.10	. Temperatura atmosférica externa x temperatura da atmosfera do	
	Salão das Flores	36
3.11	. Temperatura da atmosfera do Salão Ester x temperatura das águas	
	dos reservatórios	36
3.12	. Temperatura da atmosfera do Salão das Flores x temperatura das águas dos	
	reservatórios	36
3.13	. Quantificação diária da vazão do gotejamento da EEII	39
3.14.	. Quantificação diária da vazão do gotejamento da ESF	40
3.15.	. Variação annual da vazão do gotejamento EEII	39
3.16.	. Variação annual da vazão do gotejamento ESF	40
3.17.	. Comparativo vazão x pluviosidade – EEII	42
3.18.	Comparativo vazão x pluviosidade – FR	42
3.19.	Comparativo vazão x pluviosidade – ESF 2	12
3.20.	Comparativo vazão x pluviosidade – EE4	12
3.21.	Conceito de pressão capilar aplicada a uma fratura4	45
3.22.	Relação entre pressão capilar e largura de uma fratura 4	15
3.23.	Variação mensal dos volumes de água gotejados acumulados - EEII 4	6
3.24.	Variação mensal dos volumes de água gotejados acumulados – ESF 4	16

ş

3.25	5. Variação mensal dos volumes de água gotejados acumulados – FR	. 46
3.26	<ol> <li>Variação mensal dos volumes de água gotejados acumulados – EE</li> </ol>	46
3.27	7. Resultado do tratamento estatístico dos erros obtidos	. 48
3.28	3. Classificação das águas estudadas segundo Piper (1944)	52
3.29	<ol> <li>Variação estatítica dos parâmetros físico-químicos monitorados</li> </ol>	55
3.30	). Variação estatística dos elemento maiores	56
3.31	. Variação estatística dos elementos menores	57
3.32	. Resultados analíticos das amostras de solo	60
3.33	. Correlação entre os parâmetros físico-químicos e a ocorrência de	
	ferro no epicarste	.62
3.34	. Diagrama Eh-pH para o ferro – comportamento das águas epicrásticas.	
	Extraído de Krauscopf (1979)	63
3.35	. Classificação dos calcário locais segundo Martinet e Sougy (1961)	64
3.36	. Resultados analíticos das amostras de rocha	65
3.37	. Comparativo temporal das variações dos IS x vazão dos	
	gotejamentos x precipitações – ESF	70
3.38	. Comparativo temporal das variações dos IS x vazão dos	
	gotejamentos x precipitações – ESF x TSF	71
3.39.	. Comparativo temporal das variações dos IS x vazão dos	
	gotejamentos x precipitações – EIF	72
3.40.	. Comparativo temporal das variações dos IS x vazão dos	
	gotejamentos x precipitações – EIF x TIF	73
3.41.	. Comparativo temporal das variações dos IS x precipitações – AE e FSS	76
3.42.	. Comparativo temporal das variações dos IS x vazão dos	
	gotejamentos x precipitações – EE	77
3.43.	Comparativo temporal das variações dos IS x vazão dos	
	gotejamentos x precipitações – EEII	78
3.44.	Comparativo temporal das variações dos IS x vazão dos	
	gotejamentos x precipitações – FR	79
3.45.	Comparativo temporal das variações dos IS x vazão dos	
	gotejamentos x precipitações – EE x TE	30
3.46.	Modelo conceitual utilizado para estimar a taxa de denudação do epicarste 8	33
3.47.	Correlação entre o $\delta^{18}$ O e $\delta^{2}$ H das águas de chuva com os volumes precipitados	
	ao longo do tempo monitorado	8
3.48.	Assinatura isotópica das águas de chuva (n=13) 9	0
3.49.	Linhas globais das águas meteóricas x Linha local das	
	águas meteóricas (PETAR) g	1

3.50.	Variação do $\delta^{18}$ O em função da vazão e volume das precipitações – ESF x TSF. 92
3.51.	Variação do $\delta^{18}$ O em função da vazão e volume das precipitações – EE x TE93
3.52.	Variação do $\delta^{18}$ O em função da vazão e volume das
	precipitações – EE, EEII e FR
3.53.	Variação do $\delta^{18}$ O em função da vazão e volume das precipitações – ESF, EIF95
3.54.	Variação do $\delta^{18}$ O em função da vazão e volume das precipitações – EIF x TIF96
3.55.	Evolução das razões isotópicas de 18O e 2H ao longo dos perfís de percolação
	estudados
3.56.	Fracionamento isotópico do $\delta^{18}$ O e $\delta^{2}$ H ao longo dos
	reservatórios hidroquímicos
3.57.	Relação entre $\delta^{18}$ O das águas de percolação no calcário e meteóricas e a calcita de
	espeleotemas (relação de Cerling, 1993), evidenciando a influência da composição
	isotópica da água sobre o valor de $\delta^{18}$ O do carbonato secundário102

.

## Sumário de Tabelas

.

2.1.	Periodicidade das atividades em campo destinadas a coleta de amostras de água	
	(monitoramento)	15
2.2.	Espectro analítico, procedimentos de coleta, preparação e preservação	
	para as amostras de água	15
2.3.	Resolução e precisão dos eletrodos utilizados nas determinações de campo	18
2.4.	Elementos determinados nas análises de solo e rocha	18
3.1.	Resumo do monitoramento atmosférico externo	26
3.2.	Resultados do monitoramento atmosférico – chuvas mensais	
i	acumuladas x máximo valor diário acumulado	30
3.3.	Temperatura e umidade relativa média mensal monitorada para a	
(	caverna Santana	33
3.4. (	Comparativo entre as temperaturas médias da atmosfera externa,	
(	da atmosfera da  caverna, e águas nos reservatórios	35
3.5. I	Resumo quantitativo das vazões dos gotejamentos monitorados	41
3.6. I	Resumo estatístico dos resultados analíticos e físico-químicos obtidos com o	
t	nonitoramento das águas subterrâneas, superficiais e de chuva	53
3.7. F	Resultados analíticos de solo e rocha	59
3.8. \	√ariação estatística dos parâmetros hidroquímicos e derivados	39
3.9. F	Resumo estatístico das determinações isotópicas nos diversos reservatórios	
ł	nidroquímicos	36
3.10.	Assinaturas isotópicas do O - rocha, água e espeleotema - caverna Santana1	00
3.11.	Temperatura calculada segundo a equação de Craig (1965)10	03

## Sumário de Fotos

.

1. Conjunto ESF (Estalactite Superior Flores) e TSF (Travertino Superior Flores)	11
2. Conjunto EE (Estalactite Ester) e TE (Travertino Ester)	11
3. Ponto de coleta: FSS (Fluxo subsuperficial)	13
4. Poço de monitoramento, ponto de coleta das águas epicársticas (AE)	13
5. Pluviômetro externo	22
6. Conjunto medidor de temperatura e umidade relativa	22

#### AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço ao Prof. Dr. Ivo Karmann, que acolheu esta proposta de trabalho, colaborando em muito na orientação, organização e efetiva realização das atividades envolvidas, bem como compreendendo os contratempos ocorridos, sempre procurando uma melhor forma de contornar e solucionar estes problemas.

Agradeço ao Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, por todo o suporte oferecido durante a realização dos trabalhos de campo e laboratoriais, inclusive pelo curso de graduação, que em muito contribuiu para minhas realizações pessoais, e diretamente na execução deste trabalho.

Agradeço também ao CNPq e a FAPESP pelo financiamento do projeto, e aos colegas Francisco William da Cruz Jr. e Cláudio Genthner pelo auxílio prestado em campo, e na elucidação de algumas conclusões apresentadas neste trabalho. Agradeço as técnicas Lúcia Helena do CEPAS, e Sandra Andrade do Laboratório de Química e Plasma ICP-AES, as quais colaboraram em muito para a qualidade dos resultados analíticos, item essencial deste trabalho.

Especial agradecimento aos colegas Jurandir, Adilson e a Dona Hercília, a equipe do PETAR, e a população do Bairro da Serra, que em muito colaboraram na realização dos trabalhos de campo, seja diretamente com sua efetiva participação, ou nos dando suporte à realização dos trabalhos..

Finalizando, agradeço e dedico este trabalhos a meus pais Oduvaldo Viana e Lucilla Gonçalves Viana, que possibilitaram minha formação, sempre apoiando minhas iniciativas, e a minha família, Soraya, Tiago e Raquel, que além de apoiar compreenderam minha dedicação a este trabalho.

Um muito obrigado a todos.

#### RESUMO

Este trabalho foi realizado tendo por objetivo contribuir na quantificação dos processos físico-químicos da interação rocha carbonática e água, e caracterizar a geoquímica dos isótopos estáveis de O e H, tendo-se como objeto da pesquisa as águas percoladas através de dois perfís de percolação vadosa pelo período de um ano, perfís estes inseridos num sistema cárstico em ambiente subtropical úmido.

A área de estudo corresponde ao interior e superfície da Caverna Santana, inserida no contexto do Alto Vale do Rio Ribeira de Iguape, região sul do Estado de São Paulo, Município de Iporanga, local correspondente a faixa de transição morfoclimática da Serra de Paranapiacaba e Planalto Atlântico (latitude 24°33', longitude 48°41'), apresentando precipitações irregulares que variam de 1700 a 2000 mm anuais, e temperatura média de 18°C.

A metodologia do trabalho consistiu no monitoramento sistemático das concentrações dos íons dissolvidos nas águas presentes ao longo destes perfís durante um ano hidrológico, monitorando também as oscilações das vazões de um conjunto de estalactites em função das precipitações atmosféricas. Isótopos estáveis de O e H também foram monitorados nestas águas.

Como resultado, obteve-se uma caracterização das variações anuais das temperaturas atmosféricas externa e do interior da caverna, o que revelou em uma constância admirável da temperatura e umidade relativa internas à caverna, não sofrendo oscilações em função das flutuações externas.

Ficou também caracterizada a influência dos processos de recarga sobre as oscilações das vazões das estalactites, onde a resposta às precipitações ocorrem em dois estágios. O primeiro, de caráter imediato e diretamente proporcional, foi identificado a partir de mudanças físico-químicas e da razão isotópica das águas percoladas, onde a ocorrência de processos de diluição imprimem assinaturas isotópicas menos fracionadas às águas infiltradas, e índices de saturação menos saturados. O segundo estágio que apresenta uma defasagem em relação ao primeiro, é observado pelo incremento nos volumes gotejados em função das precipitações atmosféricas. Estabeleceu-se ainda através do monitoramento das precipitações, a Linha de Água Meteórica local, que pouco difere da *Global Meteoric Water Line*.

Destaca-se ainda como resultado deste trabalho a estimativa de uma taxa de denudação química para o epicartse local, que confere com valores anteriormente calculados para este mesmo carste, e a evidência da correta impressão da assinaturas isotópica do  $\delta^{18}$ O das águas percoladas nos espeleotemas atualmente depositados nesta caverna, assinalando as possibilidades de sua utilização como registros paleoambientais.

ix

#### ABSTRACT

The main purpose of this research is the hydrochemistry and O and H stable isotope geochemistry of the autogenic vadose seepage water of the Santana limestone cave system, which is an underground tributary of the Betari river, in the context of the Upper Ribeira River Valley, Iporanga municipality, Southern São Paulo State. The chemical and isotopic data of the rain water and vadose seepage, together with stalactite drip discharge rates were applied in order to establish the dynamics of the water-rock interaction of the autogenic vadose fissure and conduit flow.

The studied system, with coordinates of 24° 33' South and 48° 41' West, lies in a humid subtropical environment (annual precipitation ranging from 1500 to 2000 mm and mean annual temperature of 18°C) covered by rain forest in a transition between the highland of the Paranapiacaba range (up to 1100m in altitude) and the lowlands of the Ribeira Valley, with altitudes up to 600m.

The research outline was based on a one hydrological year monitoring of several stalactite drip discharges, surface and cave temperature and relative humidity, precipitation gauging and systematic sampling of rainwater, soil water, cave drip and pool waters. The samples were analyzed for the main ions and O and H stable isotopes. The conductivity, pH, Eh, and Dissolved Oxygen were measured during the sampling.

The cave sampling sites showed extremely constant air temperature and relative humidity along the year, contrasting with large daily and annual variations on the surface. The recharge process of the vadose seepage system has been studied based on the variations of the discharge of the different drips, showing that some physico-chemical parameters, as the saturation index in calcite, as well as, the  $\delta^{18}$ O of the drip waters have an immediate response to the precipitation events. On the contrary, the drip discharge increments due to precipitation have a typical delay. The relationship between the mean annual  $\delta^{\prime a}$ O of the rain water and that of the vadose seepage has been established showing a fractionation of up to 2 % of the drip water with respect to the rain. The modern calcite and the drip water  $\delta^{IB}$ O values are fitting Craig's equation of the cave temperature dependence showing that the sampled calcite is being deposited in isotopic equilibrium between with the corresponding drip water. Based on the mean total hardness equivalent to CaCO₃ of stalactite drip waters, the measured annual precipitation, and the catchment area of a closed depression, an estimate of 4.5 cm/1000 years has been calculated for the epikarst chemical denudation rate over the Santana cave system, which is similar to other estimates for this karst system obtained by previous authors.

## CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

#### 1.1. Apresentação do tema

A evolução da drenagem subterrânea em sistemas cársticos epigênicos está diretamente associada aos processos de dissolução da rocha carbonática pelas águas meteóricas, que durante o processo de percolação através do solo e maciço carbonático formam diversos ambientes hidrogeoquímicos e hidráulicos, designados de fácies hidroquímicas (Back, 1960, 1966; Harmon et al., 1972).

Karmann (1994) apresenta um modelo esquemático com o zoneamento e a localização das diversas fácies hidroquímicas em um maciço cárstico, tendo como base o Sistema Cárstico do Alto Vale do Rio Ribeira: escoamento superficial, percolação autogênica, circulação freática profunda e ressurgência cárstica (**Figura 1.1.**).

A caracterização da fácies de percolação autogênica vadosa em fissuras, alvo deste trabalho, foi obtida através do monitoramento sistemático da composição físico-química das águas presentes nos diversos ambientes hidroquímicos que formam este sistema: precipitações atmosféricas, águas superficiais, epicársticas e subterrâneas, estas últimas obtidas no interior da drenagem subterrânea (caverna), coletadas a partir de gotejamentos em estalactites, empoçamentos em travertinos e fluxos vadosos rápidos (**Figura 1.1**.).

O monitoramento desta fácies foi realizado ao longo de um ano hidrológico (março de 2000 a junho de 2001), em dois diferentes perfís de percolação locados no interior da Caverna de Santana, tendo por objetivo verificar o comportamento das águas de percolação frente às mudanças na composição química e parâmetros físico-químicos impostos por alterações no regime de fluxo, e suas consequências sobre os processos de deposição de carbonato secundário (espeleotemas).

O entendimento da interação entre as oscilações físicas do ambiente externo (atmosfera), e seu reflexo nas condições internas (ambiente da caverna), foram os principais objetivos deste trabalho, sendo também monitoradas externamente a temperatura, umidade e precipitação atmosférica, e internamente a temperatura e umidade do ambiente da caverna, bem como a vazão dos gotejamentos das estalactites monitoradas.

Especial atenção foi também dada ao estudo da composição e comportamento dos isótopos estáveis de O e H ( $\delta^{18}$ O e  $\delta^{2}$ H) presentes nestas águas, visando a obtenção de uma assinatura isotópica local das precipitações, bem como um melhor entendimento dos processos de fracionamento isotópico na interação rocha-água-espeleotema, produzindo as assinaturas isotópicas dos ambientes atuais, que servirão de base para estudos paleoclimáticos futuros.

O entendimento dos processos hidroquímicos em ambientes cársticos, sua relação com as variações atmosféricas, e a dinâmica da interação rocha-água-espeleotema para os

1



Fácies Hidroquímicas (Karmann, 1994)

#### Escoamento Superficial

- 2 Autogênico
- 3 Flúvio Cárstico

## Percolação Autogênica Vadosa

- 4 Em Fissuras
- 5 Em Condutos
- 6 Circulação Freática Profunda
- 7 Ressurgência Cárstica

Figura 1.1. Perfil simplificado das Fácies Hidroquímicas em um maciço cárstico.

(A) - Perfil esquemático das Fácies Hidroquímicas identificadas para o Sistema Cárstico do Alto Vale do Rio Ribeira de Iguape. Extraído e adaptado de Karmann, 1994.

(B) - Discretização dos tipos de água que formam a Fácies Hidroquímica de Percolação Autogênica Vadosa. As águas provenientes das precipitações atmosféricas (1-Chuvas), escoam superficialmente e subsuperficialmente pelo terreno (2-Fluxo Subsuperficial), acumulando nas depressoões sob forma de pequenos lagos e poças de tamanhos diversos (3-Águas Estagnadas). As infiltrações destas águas através do pouco espesso meio poroso subsuperficial (solo de alteração autóctone e colúvios), formam pequenos aquíferos de caráter sazonal (4-Águas Epicársticas), que são lentamente drenados através de fluxos vadosos descendentes rápidos (5-Fluxo Vadoso Rápido), e lentos (6-Fluxo Vadoso por Infiltração), aflorando no interior do conduto subterrâneo sob forma de gotejamentos (estalactites, cortinas, etc.), ou fluxos mais vigorosos (Fluxo Rápido). Geralmente estas águas formam pequenos represamentos internamente aos condutos (geralmente travertinos), ficando parcialmente estagnadas nestes reservatórios.

isótopos estáveis de O e H, além de contribuir na elucidação dos processos de gênese de cavernas, e de deposição do carbonato secundário (espeleotemas), também possibilitará um melhor entendimento do mecanismo de fixação do O nos espeleotemas, bem como a impressão das assinaturas isotópicas nas águas percoladas.

Elucidar a dinâmica atual de um sistema cárstico é o ponto de partida para a realização dos estudos paleoclimáticos através de espeleotemas, que estão entre os melhores registros continentais das flutuações do  $\delta^{18}$ O atmosférico pretérito, constituindo um dos melhores caminhos para estudar as flutuações climáticas continentais do quaternário (Gascoyne et al., 1981).

## 1.2. Localização da área estudada e histórico dos trabalhos realizados

A região cárstica do Alto Rio Ribeira de Iguape (Karmann, 1994), localiza-se na região sul do Estado de São Paulo, latitude 24°33', longitude 48°41', e altitude média de 250 m (nível de base dos rios). O acesso através da capital ao setor investigado, pode ser realizado de duas formas: pela Rod. Castelo Branco e SP-127 até a Cidade de Apiaí, e a partir daí em estrada de terra em direção a Iporanga num total de 350 Km; e pela Rod. BR-116 até a cidade de Jacupiranga, seguindo-se a partir daí até a cidade de Iporanga num total de 318 Km (**Figura 1.2**.).



Figura 1.2. Localização e vias de acesso à área estudada no contexto da região sul do estado de São Paulo.

Trata-se de um dos carstes mais bem estudados do país, onde os estudos iniciais datam do início do século passado (Krone, 1914), através dos primeiros mapeamentos

realizados por exploradores das grutas a procura de vestígios paleontológicos e arqueológicos, já destacando o potencial espeleológico local.

Trabalhos posteriores realizados em meados do século passado foram desenvolvidos objetivando o aproveitamento do sulfeto de chumbo (PbS), que ocorre associado aos corpos carbonáticos. Esta extração se manteve em plena atividade até a década de 80, onde os baixos preços do chumbo e o aumento nos custos de produção inviabilizaram a extração do minério. É desta época que datam os primeiros trabalhos com enfoque acadêmico (Le Bret, 1966), e o início da exploração sistemática das grutas. Também são realizados trabalhos arqueológicos, baseados sobretudo na escavação de sítios localizados nas entradas das grutas e fundos dos abismos (Nunes et al., 1982).

A evolução dos trabalhos acadêmicos ocorre ao longo das décadas de 70, 80, 90 e 2000. Inicialmente o enfoque destes trabalhos era a Geologia Estrutural, onde a grande diversidade de estruturas sedimentares em rochas de baixo grau metamórfico chamam a atenção dos geólogos até os dias de hoje.

Com a continuidade dos trabalhos de exploração, surgiram os primeiros mapas topográficos mais elaborados das grutas (década de 80), ditos Mapas Espeleológicos. Surgem na sequência destes levantamentos os primeiro trabalhos interpretando e caracterizando a geomorfologia da paisagem, a espeleogênese e a mineralogia de espeleotemas. Também data desta década a implantação do PETAR – Parque Estadual e Turístico do Alto Ribeira, criado por decreto estadual em 1957, que em muito contribuiu para a preservação de toda a região.

Na década de 90 surgem trabalhos definitivos, de técnica apurada e grande riqueza qualitativa, como os de Campanha (1991), que redefiniu a estratigrafía e evolução tectônica local; Barbieri (1993), que teve um enfoque centrado na formação dos diversos tipos de espeleotemas; Battistucci (1988), Lepini (1993), e Afonso de Souza (1993), que se preocuparam com a morfologia e gênese das cavernas; e Karmann (1994), que através de sua tese de doutorado apresentou um panorama bem expressivo e completo sobre a gênese e evolução deste carste.

Os trabalhos mais recentes como os de Ayub (1998), Genthner (2001), Ferrari, Cruz Jr. e Viana Jr., estes três últimos em andamento, vem mostrando um enfoque diferenciado, onde é dada atenção especial a quantificação dos processos naturais que implicam na evolução do sistema cárstico.

## 1.3. Aspectos fisiográficos e geologia regional

A área estudada localiza-se na região sul do Estado de São Paulo, Município de Iporanga, situando-se na faixa de transição entre o domínio morfoclimático dos mares de morros florestados e dos planaltos de araucárias, apresentando precipitações irregulares que variam de 1700 a 2000 mm anuais, e uma temperatura média de 18°C, o que lhe confere um clima sub-tropical úmido (Ab'Saber, 1977). A cobertura original é a Mata Atlântica, que ainda se encontra em bom estado de conservação, se tornando mais densa junto as escarpas de serra e fundos de vales.

A grande diversidade lito-estrutural e situação de transição planície-planalto confere a esta região um dos relevos mais atormentados do país, com amplitudes que atingem várias centenas de metros (Almeida, 1964). Nesta região predominam as rochas carbonáticas, filíticas, quartzíticas e xistos, pertencentes ao Grupo Açungui (**Figura 1.3.**). A orientação geral destas rochas segue o lineamento do segmento sul da faixa de dobramentos Ribeira (Hassui et al., 1975), que é na direção NE-SW, sendo comum intrusões de corpos graníticos sintectônicos e diques de diabásio de direção geral NW-SE de idade mezozóica, que eventualmente condicionam a drenagem local.

O Sistema Cárstico do Alto Rio Ribeira de Iguape (Karmann, 1994), desenvolve-se nas rochas carbonáticas que compõem a Formação Bairro da Serra, sendo também identificadas como Faixa Carbonática Lajeado, que ocupa a porção central da Faixa Dobrada Apiaí (**Figura 1.3.**). Quimicamente trata-se de uma intercalação de metacalcários, metacalcários dolomíticos e magnesianos.

Por se tratar de um relevo cárstico bem desenvolvido a drenagem subterrânea prevalece, não sendo observados cursos d'água superficiais, e sim uma infinidade de sumidouros e pontos de captação. Os sistemas de drenagem subterrânea geralmente se desenvolvem paralelamente aos lineamentos existentes nas rochas carbonáticas de direção geral NE/SW, orientando o fluxo das águas subterrâneas locais em direção a drenagem principal, que corresponde ao nível de base local, o rio Betari (**Figura 1.3.**).

Os carbonatos Furnas-Santana tem uma área superficial de 27,5 Km<sup>2</sup> (**Figura 1.3.**), onde ocorrem dois sistemas de drenagem subterrânea, o Sistema Grilo que tem este nome em função da Gruta do Grilo que é a ressurgência deste sistema, e o Sistema Pérolas-Santana, onde foi desenvolvido este trabalho, cuja ressurgência é a caverna Santana.

## 1.4. Objetivos da pesquisa

Os objetivos gerais desta pesquisa foram de contribuir na quantificação dos processos físico-químicos da interação rocha carbonática e água, e caracterizar a geoquímica dos isótopos estáveis de O e H, tendo-se como objeto da pesquisa as águas percoladas através de um perfil de percolação vadoso ao longo de um ciclo hidrológico, perfil este inserido num sistema cárstico em ambiente subtropical úmido.

5



#### Figura 1.3. Compartimentação geológica regional e local.

(A) - Mapa geológico regional. Extraído e adaptado de Karmann (1994), com base em IPT (1981).

(B) - Mapa geológicos local destacando a ocorrência das rochas carbonáticas pertencentes à Formação Bairro da Serra. A Cav. Santana corresponde à ressurgência do Sistema de Cavernas Pérolas-Santana, e a Cav. Grilo à ressurgência do Sistema Grilo. O rio Betari situado na porção central de figura e alinhado NW-SE representa o nível de base local e é a principal drenagem da área estudada. Observa-se ainda a entrada da Cav. Santana.

Dentre estes objetivos, podemos destacar os seguintes subobjetivos:

• monitorar durante um ano hidrológico as variações climáticas da atmosfera externa e da caverna (temperatura e umidade), verificando as oscilações climáticas ocorrentes neste período;

• quantificar para o período em questão os volumes precipitados, e as vazões dos gotejamentos de um conjunto de estalactites, possibilitando verificar a influência da sazonalidade sobre os gotejamentos, e sua relação com as precipitações atmosféricas;

 quantificar e monitorar as concentrações dos elementos maiores e menores presentes nestas águas, possibilitando estabelecer as variações em seu quimismo, e seu comportamento em relação aos volumes gotejados e precipitados;

• através de um modelamento hidroquímico, estabelecer os índices de saturação destas águas, permitindo verificar sua agressividade e estado de saturação, bem como os minerais preferencialmente precipitados;

• estimar a massa de sólidos totais dissolvidos denudados do vadoso durante o período monitorado (Taxa de Denudação do Vadoso);

 com base nas flutuações hidroquímicas, sugerir um modelo de circulação do vadoso em clima subtropical úmido;

• caracterizar temporalmente ao longo do período monitorado o  $\delta^{18}$ O e  $\delta^{2}$ H nas águas meteóricas e percoladas;

• verificar possíveis influências das flutuações dos volumes gotejados e/ou do regime pluviométrico sobre o  $\delta^{18}$ O das águas de gotejamento no interior da caverna, bem como a incidência de processos de fracionamento sobre as águas estagnadas em função da exposição à atmosfera da caverna;

• verificar a relação entre  $\delta^{18}$ O da água meteórica, da água de gotejamento e da calcita sendo atualmente depositada.

## **CAPÍTULO 2. MÉTODOS**

## 2.1. Amostragem das águas subterrâneas e meteóricas

## 2.1.1. Pontos de coleta das águas subterrâneas

Para a realização do monitoramento hidroquímico proposto neste trabalho, foram escolhidos dois perfis de percolação das águas autogênicas ao longo da caverna Santana: o Salão das Flores e o Salão Ester (**Figura 2.1.**). A principal peculiaridade destes salões está no fato de que é possível estabelecer uma correlação direta entre os pontos de coleta subterrâneos e suas projeções externas, e também pela ocorrência de diferentes regimes de fluxo vadoso (diferentes espessura de rocha, tipo de recarga, composição química da rocha encaixante, etc.), conforme demonstrado através de estudos anteriores realizados por Karmann (1994) e Barbieri (1993). As peculiaridades que levaram a escolha destes pontos são relatadas a seguir.

#### Salão das Flores

Este salão fica situado a cerca de 200 m da entrada da caverna de Santana, e tem como característica ambiental principal um regime de circulação atmosférica praticamente estagnado. Trata-se de um salão de tamanho médio (dimensões decamétricas), disposto cerca de 20 metros acima do nível de base local correspondente ao rio Roncador (galeria principal da caverna), e cerca de 60 metros abaixo da superfície do terreno (**Figura 2.1.**).

Trabalhos anteriores realizados por Barbieri (1993) mostraram que além da circulação atmosférica restrita (temperatura e umidade estáveis ao longo do ano), neste salão ocorrem teores de magnésio e sulfatos discrepantes à média dos calcários regionais, o que resultou em uma série de ocorrências minerais raras, formando um rico conjunto de ornamentações (espeleotemas) de formas muito peculiares (flores de aragonita e calcita, cristais de gipsita, ocorrências de hidromagnesita, etc.).

Na porção superficial do terreno correspondente a este salão, ocorre um solo autóctone de espessura decimétrica e natureza argilosa, o que lhe confere uma baixa condutividade hidráulica (por volta de 10<sup>-7</sup> cm/s, característico de argilas plásticas – Freeze e Cherry, 1979). A cobertura vegetal relativamente bem preservada e a ausência de pontos preferenciais de infiltração, propiciam um processo de recarga do meio vadoso pelas águas meteóricas de caráter difuso. A espessura de rocha entre a superfície e o interior do Salão da Flores é da ordem de 60 metros (Marinho, 1989).

Este salão foi descoberto por exploradores na segunda metade do século passado. Seu acesso foi feito através da quebra de estalactites e cortinas de calcita onde foi construída



A. Perfil da Caverna Santana com a localização dos pontos de coleta assinalados e projeção da superfície local. A escala vertical utilizada é a mesma da escala horizontal. Notar as diferentes espessuras de rocha, e ambientes de recarga difusa e concentrada.

B. Projeção da Caverna Santana em Mapa Topográfico Local. Notar a localização dos salões em relação à superfície, e a zona de recarga do Salão Ester, formada por águas alogênicas (precipitadas sobre as rochas encaixantes), e águas autogênicas (precipitadas diretamente sobre os calcários locais). Verifique também o alinhamento da Caverna Santana paralelamente ao acamamento do calcário, e também alinhamento dos pontos de recarga (Depressões Poligonais fechadas).

C. Detalhe do Salão Ester e localização dos pontos monitorados.

D. Detalhe do Salão das Flores e localização dos pontos de coleta.

Estalactite Ester II (EEII

Estalactite Ester (EE) Travertino Ester (TE)

Perfil A-A' (Ampliado 3X)

uma passagem de cerca de 40 cm de diâmetro, na qual foi implantado um portão para regular o acesso ao seu interior.

Fato também ponderado na escolha deste local foi que as características de circulação atmosférica restrita são requisitos básicos para formação e preservação de registros peleoclimáticos em calcita secundária (Hendy, 1972), objetivo mais amplo das pesquisas realizadas pelo grupo de pesquisa em dinâmicade sistemas cársticos do Igc-USP.

Neste salão foi monitorada a hidroquímica de quatro pontos assim designados:

• *Estalactite Superior Flores* (ESF): trata-se de uma estalactite ativa, com regime de gotejamento permanente ao logo do ciclo hidrológico, em estágio de formação, cuja vazão de gotejamento permite uma coleta em tempo hábil. Dentro da classificação proposta representa o fluxo vadoso lento por percolação em fissuras (**Foto 1**);

• *Travertino Superior Flores* (TSF): depósito de águas estagnadas, de pequenas dimensões (possui um volume de água estimado em 2 litros). Está locado imediatamente abaixo da estalactite superior flores. Trata-se de um espeleotema tipo represa de travertino (**Foto 1**);

• Estalactite Inferior Flores (EIF): é a extremidade de uma grande cortina localizada na porção mais inferior do salão. Seu regime de fluxo é sazonal, fortemente influenciado pelas oscilações do ciclo hidrológico, sendo classificado como fluxo vadoso rápido. Ao contrário da estalactite anteriormente descrita, as águas percoladas escorrem pela superfície deste espeleotema, e não por dentro dele como no caso da estalactite;

• *Travertino Inferior Flores* (TIF): localizado imediatamente abaixo da estalactite inferior flores, corresponde ao ponto mais baixo do salão armazenando todas as águas percoladas no seu interior. Tem um volume de águas estagnadas da ordem de dois ou três m<sup>3</sup>, sofrendo recarga durante a época das chuvas, reduzindo gradativamente seu volume com o final das mesmas, estando praticamente seco no início da estação das chuvas onde ocorrem os processos de recarga.

## Salão Ester

Este salão situa-se a cerca de 2 Km da entrada da caverna de Santana (Lepini, 1993). Seu acesso é através da galeria do rio Roncador. Localiza-se a cerca de 300 metros abaixo da superfície junto a uma grande depressão poligonal de drenagem centrípeta. Trata-se de um salão de grandes dimensões desenvolvido paralelamente ao rio. Seu ponto mais alto esta a cerca de 6 metros acima do nível do rio. Internamente, são monitorados os seguintes pontos:

• *Estalactite Ester* (EE): trata-se de uma estalactite ativa, com gotejamento constante ao logo do ciclo hidrológico (**Foto 2**). Dentro da classificação proposta representa o fluxo vadoso lento por fissuras;







A foto da esquerda apresenta os dois reservatórios de interesse, e a foto da direita relata o processo de coleta de amostra de água neste ponto (ESF). Notar na foto da esqueda a presença do quantificador de vazão (pluviômetro), que monitorou as oscilações de vazão da ESF.





Foto 2. Conjunto EE (Estalactite Ester) e TE (Travertino Ester).

A foto da esquerda apresenta o conjunto EE/TE. A foto de direita melhor detalha o procedimento de coleta das águas de EE. • *Travertino Ester* (TE): depósito de águas estagnadas, de pequenas dimensões (volume estimado em 6 litros), locado imediatamente abaixo da estalactite ester (**Foto 2**);

• Estalactite Ester II (EEII): trata-se de uma estalactite também ativa, com gotejamento constante ao logo do ciclo hidrológico, porém de vazão bem menor que a estalactite EE. Classifica-se como fluxo vadoso lento;

• *Fluxo Rápido* (FR): fluxo de água intermitente que chega até o interior da gruta através de uma fratura alargada pelos processos de dissolução. Classificado como fluxo vadoso rápido.

## Águas Epicársticas

As águas de escoamento superficial e do epicarste foram amostradas na área de recarga das águas do gotejamento do Salão Ester. Esta área de recarga corresponde a uma depressão poligonal de drenagem centrípeta localizada a cerca de 300 m acima do teto deste salão (**Figura 2.1.**). Esta peculiaridade levou a escolha desta área para o monitoramento das águas epicársticas dentro do modelo proposto. A depressão poligonal possui cerca de 300 m etros de diâmetro, propiciando recarga concentrada através de diversos pontos de absorção localizados uns muito próximos aos outros.

Em seu interior ocorre uma espessura métrica a decamétrica de solo, formado por material autóctone argiloso resultante da alteração da rocha carbonática sotoposta, e colúvios, cuja origem são as rochas pelíticas circunvizinhas. Em seu interior desenvolve-se uma mata bem preservada, porém já de caráter secundário. É relatada por antigos moradores locais uma ocupação antrópica pretérita deste local, inclusive com a existência de uma moradia.

Segundo o modelo proposto, observa-se três ambientes de circulação distintos para as águas de infiltração, correspondentes a distintas fácies hidroquímicas:

• *Fluxo Sub Superficial* (FSS): caracterizado por águas de percolação no solo que ocorre na época das chuvas. Foi amostrado em pequenas nascentes que existem em cortes erosivos no solo local (**Foto 3**);

• Águas Estagnadas Superficiais (AES): devido a um regime de precipitações concentradas em um curto espaço de tempo, ocorrem por curtos períodos pequenos lagos de dimensões métricas. Acreditava-se inicialmente que devido a um contato relativamente prolongado com material orgânico em decomposição (restos vegetais), estas seriam muito agressivas em relação ao CaCO<sub>3</sub>;

• *Águas Epicarsticas* (AE): correspondem a um aquífero de caráter sazonal, formado pelo acúmulo de água no topo rochoso do epicarste. São coletadas através de um poço de 5 m de profundidade instalado no interior desta depressão (**Foto 4**).



Foto 3. Ponto de coleta: FSS (Fluxo Subsuprfial).



Foto 4. Poço de monitoramento, ponto de coleta das águas epicársticas (AE).

Aspecto geral da área onde foi instalado o poço de monitoramento.

Conceitualmente, dentro do modelo de circulação proposto, as águas provenientes das chuvas são inicialmente retidas superficialmente (AES), infiltrando-se pelo solo de alteração (FSS), e acumulando no epicarste (AE), formando um aquífero em meio poroso que gradativamente é drenado ao interior do maciço carbonático, fazendo com que estas águas aflorem nos gotejamentos das cavernas e fluxos rápidos.

Desta forma, monitorou-se em ambos os salões o comportamento das diversas águas que compõem a fácies hidroquímica de percolação vadosa, sob condições diferenciadas de circulação atmosférica interna, regime de recarga do epicarste e vadoso em fissuras, vazões dos gotejamentos, e tempo de percolação em função da espessura de rocha entre a superfície e o teto da caverna.

# 2.1.2. Metodologia de coleta, preparação e conservação das amostras

Durante o período de 18/03/2000 a 27/06/2001, foram realizadas 13 campanhas para coleta de amostras das águas subterrâneas (**Tabela 2.1.**). Ao longo destes 16 meses, as campanhas foram espaçadas em média de 40 em 40 dias, totalizando uma centena e meia de determinações analíticas. O amplo espectro analítico incluiu determinações de cátions, ânions e isótopos estáveis (**Tabela 2.2.**).

Os cátions foram analisados no Laboratório de Química e Plasma ICP-AES do Departamento de Mineralogia e Petrologia do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, e os ânions no Laboratório de Química do CEPAS – Centro de Pesquisa de Águas Subterrâneas pertencente ao Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, que utiliza a cromatografia líquida e a espectrofotômetria de chama.

As determinações de  $\delta^{18}$ O e  $\delta^{2}$ H nas águas foram realizadas em parte pelo CENA – Centro Nacional de Energia Atômica na Agricultura da Escola Superior de Agricultura Alvares de Queirós da Universidade de São Paulo, e no *Environmental Isotope Lab* da *University of Waterloo* – Waterloo – Canadá. Ambas as determinações foram realizadas através do IRMS – *Isotope Ratio Mass Spectrometry*, tendo-se como referência o padrão VSMOW – *Vienna Standard Mid Ocean Water* (Rozanski et al. 1993).

O processo de determinação das concentrações dos íons nas amostras de água consiste na injeção direta das amostras coletadas nos respectivos equipamentos analíticos. Para os elementos mais abundantes como o cálcio e magnésio são realizadas diluições sucessivas, e os elementos presentes sob forma de traços são injetados diretamente nos equipamentos de determinação.

A preocupação quanto a correta coleta e preservação de amostras destinadas às determinações analíticas de íons são relatadas desde os primeiros trabalhos hidroquímicos publicados (Langmuir, 1971; Freeze e Cherry, 1979 e Ford e Willians, 1989).

Data de Coleta	Tempo Corrido						Di	etribuiz	eb oë	e Ame	otraa		r					
(Data)	(Dias)		ç				DI	รถามนเร	av ua	IS AIRU	ostrag	ens x	rempo	,				
18/03/2000	1																	
06/05/2000	49																	
10/06/2000	84																	
15/07/2000	119																	
02/09/2000	168																	
28/09/2000	194	-	┢	+	+	4-		+ +	-	ł	+	+	+	+		+	+	
03/11/2000	230																	
20/12/2000	277																	
21/01/2001	309																	
14/02/2001	333																	
20/03/2001	367				······ ,						····	p			·		·	
06/05/2001	414	0	)		10	10		20	0 Temn	o Corrid	lo /Diae	300			400			500
27/06/2001	466								remp	o comu	no (mas	1						

Tabela 2.2. Espectro analitico, procedimentos de coleta, preparação e preservação para as amostras de água.						
Elemento	Tipo de Frasco/Volume	Procedimento de Preparação/Conservação.				
Cátions	Polietileno de Alta Densidade.	Filtragem em Campo.				
Laboratório de Química e Plasma ICP-AES do IG/USP.	Volume mínimo de 60 mL.	Filtragem a vácuo com filtro de malha 45u, esterelizados.				
Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Sr, Zn.		Armazenar em frasco apropriado.				
		Acidular com 3 gotas de HNO3 concentrado.				
		Refrigerar a 5°C até a análise.				
Ânions	Polietileno de Alta Densidade.	Filtragem em Campo.				
CEPAS do IG/USP.	Volume mínimo de 60 mL.	Filtragem a vácuo com filtro de malha 45u, esterelizados.				
F, CI, NO <sub>2</sub> , PO <sub>4</sub> <sup>-3,</sup> SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> .		Armazenar em frasco apropriado.				
		Refrigerar a 5ºC até a análise.				
нсоз-	Frasco de Vidro com Batock.	Armazenar em frasco apropriado.				
	Volume mínimo de 50 mL.	Não pode haver bolhas no interior do frasco.				
		Refrigerar a 5ºC até anteriormente à tritimetria.				
lsótopos	Vidro Ambar com Batock.	Armazenar em frasco apropriado.				
CENA-USP / University of Waterloo-Waterloo/CA	Volume mínimo de 20 mL.	Não pode haver bolhas no interior do frasco.				
ОеН		Opcionalmente pode-se refrigerar a 5ºC até a análise.				

A metodologia de coleta e preservação adotada segue as recomendações de Appelo e Postma (1996), sendo inseridos alguns cuidados adicionais sugeridos por outros autores. A metodologia de coleta consistiu em:

1 -Coletar em um béquer previamente descontaminado um volume mínimo de 400 ml de água. No caso dos gotejamentos a proximidade entre o béquer e a estalactite deve ser minimizada, evitando a agitação excessiva da amostra e consequentemente o desprendimento do CO<sub>2</sub> dissolvido (Suarez, 1987);

2 – Filtrar cerca de 300 ml do volume coletado. A filtragem é realizada com o intuito de eliminar a presença de colóides e microcristais minerais presentes nesta solução, que certamente seriam dissolvidos com a adição de um conservante (geralmente um ácido). Utilizou-se para estas filtragens uma caneca de filtragem a vácuo da MILLIPORE, com membrana estéril de 45 μm (Laxen e Chandler, 1982). Entre as filtragens a caneca deve ser descontaminada;

3 – Armazenar o volume filtrado em dois frascos distintos com capacidades individuais mínimas de 100 ml, confeccionados em PAD - Polietileno de Alta Densidade, e previamente descontaminados. Um dos frascos é destinado às determinações dos ânios, não sendo necessária a adição de conservante, e o outro reservado às determinações dos cátions, adicionando-se 3 gotas de HNO<sub>3</sub> PA concentrado, o que é suficiente para acidificar o pH ao redor de 2. A utilização de frascos de PAD visa evitar possíveis perdas dos elemento através das paredes do frasco, bem como processos de adsorção em suas paredes;

4 – Os 100 ml restantes são destinados às determinações físico-químicas em campo (pH, Eh, condutividade elétrica, temperatuta e OD – oxigênio dissolvido), as quais devem ser imediatamente medidas (Langmuir, 1971);

5 – Coletar em frasco de 50 ml com *batock* alíquota destinada às determinações tritimétricas do hidrogêno carbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>). A coleta em frasco com *batock* foi realizada com o objetivo de se eliminar os espaços livres no interior do frasco, o que poderia possibilitar a mudança de estado do CO<sub>2</sub> dissolvido para gás, reduzindo os teores de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Suarez, 1987);

6 – Armazenar as amostras em geladeira e encaminhar ao laboratório para as determinações. A temperatura recomendada para armazenamento é de 5°C.

As amostras destinadas às determinações das razões isotópicas de  $\delta^{18}$ O e deutério foram coletadas segundo a metodologia sugerida por Clark e Fritz (1997). A coletada foi realizada diretamente em frascos de vidro ambar com *batock* de 25 ml, não necessitando filtragem ou adição de conservantes. Os frascos foram pré lavados segundo a mesma metodologia utilizada para os frascos de PAD.

A utilização de *batock* e a inexistência de bolhas ou espaço livre no interior do frasco impede os processos de evaporação das alíquotas coletadas, assim evitando o fracionamento

isotópico. Segundo Clark e Fritz (1997), as alíquotas coletadas tem validade superior a um ano, podendo ser armazenadas a temperatura ambiente longe da incidência de luz direta.

A descontaminação dos frascos foi realizada em laboratório após uma série de lavagens sucessivas. A primeira lavagem é realizada com detergente neutro e água corrente tratada em abundância, tendo a função de eliminar compostos orgânicos. Uma segunda lavagem é realizada com HCI diluído, ficando os frascos em contato com esta solução por pelo menos 10 minutos, o que solubiliza possíveis incrustações de inorgânicos em seu interior.

Seguem-se três severas lavagens com água deionizada, sendo os frascos remetidos a uma estufa onde a secagem é realizada após três horas de permanência a uma temperatura próxima dos 80°C, sendo em seguida fechados e armazenados em sacos plásticos limpos. A permanência em estufa tem a função de eliminar resquícios de cloro.

## 2.1.3. Parâmetros determinados em campo

## 2.1.3.1. Físico-químicos

Os seguintes parâmetros são medidos em campo no momento da coleta: OD (Oxigênio Dissolvido em mg/L), Condutividade Elétrica (em µS/cm), pH (escala de pH), Temperatura (°C), e Potencial de Oxido Redução (Eh em mV).

A determinação destes parâmetros no campo imediatamente após a coleta de uma amostra e essencial para se obter uma medida representativa do ambiente hidroquímico, pois simples variações de temperatura da solução coletada alteram os valores de pH e condutividade elétrica (Langmuir, 1971). Vários autores clássicos da hidrologia como Freeze e Cherry (1979), Ford e Willians, (1989) e Appelo e Postma (1996), também recomendam este procedimento.

Para tanto utilizou-se um medidor multiparâmetro da marca ORION modelo 1230, que tem a capacidade de realizar simultaneamente, com a utilização de eletrodos específicos, todos os parâmetros acima mencionados. A calibração dos eletrodos foi realizada anteriormente a cada campanha de coleta, sempre utilizando soluções certificadas dentro de seus prazos de validade.

Para checar as calibrações dos parâmetros medidos, foram realizadas antes e após às coletas medidas dos padrões de referência (*buffers*), correspondendo as variações observadas às flutuações das leituras. A **Tabela 2.3.** resume a precisão e resolução para os eletrodos utilizados.

Apesar de vários autores citarem problemas na utilização de eletrodos de referência por junção líquida nas determinações em campo (Bates, 1973; Brezinski, 1983 e Davison e

Fabela 2.3. Resolução e precisão dos eletrodos utilizados nas determinações de campo.							
Parâmetro	Unidade de Medida	Intervalo de Medição	Resolução	Precisão			
рН	Escala de pH	-1 a 15	0.01	0.02			
Eh	mV	-2000 a +2000	0.1	0.2			
Temperatura	°C	-50 a +50	0.01	0.02			
Condutividade Elétrica	uS/cm	0 a 5000	0.1	0.2			
Oxigênio Dissolvido	mg/L O <sub>2</sub>	0 a 30	0.01	0.02			



Figura 2.2. Distribuição das espécies carbonáticas em função do pH, temperatura de 20°C (Fetter, 1994).

labela 2.4. Elementos determinados nas análises de solo e rocha.						
Determinações em porcentagem (% peso)	SIO <sub>2</sub> , Al <sub>3</sub> O <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO, CaO, Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , MnO, TiO, CO2, H2O.					
Determinações em parte por milhão (ppm)	Ba, Cr, Ni, Sr, V, Zr.					

Woof, 1985), esta metodologia é adotada na maioria dos trabalhos de hidroquímica, o que de certa forma a consagra.

#### 2.1.3.2. Alcalinidade Total e Parcial

A Alcalinidade Total de uma solução aquosa corresponde a somatória das concentrações de hidrogêno carbonato (HCO<sub>3</sub>) e carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) nela dissolvidos, e a Alcalinidade Parcial a concentração dos carbonatos. Estes compostos ocorrem pela dissociação do H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> em meio aquoso, que por sua vez é formado pela dissolvição do CO<sub>2</sub> numa solução aquosa (Freeze e Cherry, 1979):

$$\begin{split} &CO_{2(gas)} + H_2O_{(liq)} \leftrightarrow H_2CO_{3(liq)}; \\ &H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ \ + \ HCO_3^-; \\ &HCO_3^- \leftrightarrow H^+ \ + \ CO_3^{2^-}. \end{split}$$

Como estas reações representam na verdade um só equilíbrio ocorrendo sucessivamente e em ambas as vias, denomina-se este conjunto de "Sistema Carbonático", que é um dos principais equilíbrios químicos de um sistema cárstico. Dentre os fatores que afetam o "Equilíbrio Carbonático", destacam-se os processos de degaseificação (perda de CO<sub>2</sub>), e variações do pH da solução aquosa.

Observando-se o gráfico da **Figura 2.2.**, verificamos que a dissociação do  $H_2CO_3$  ocorre paralelamente a formação do  $HCO_3^-$ , e que este dissociando forma o  $CO_3^{2^-}$ . Segundo este gráfico, nunca teremos a ocorrência conjunta de  $H_2CO_3$  e  $CO_3^{2^-}$ .

Considerando que as determinações de pH nas águas coletadas sempre se mantiveram entre 7 e 8, a forma  $HCO_3^-$  é a majoritária (97,7%), sendo praticamente nula a ocorrência de  $CO_3^{2^-}$ . Ford e Willians (1989) recomendam que as determinações de  $HCO_3^-$  sejam realizadas logo após a coleta por métodos tritimétricos, pois fenómenos de degaseificação do  $CO_2$  ocorrem paralelamente às mudanças de temperatura e pressão atmosférica, reduzindo os teores de  $HCO_3^-$  dissolvido (Harmon et al., 1975; White, 1984; Suarez, 1987).

As determinações de  $HCO_3^-$  foram realizadas por Gran Tritimetria (Stumm e Morgan, 1981), que consiste em se adicionar H<sup>+</sup> na alíquota de interesse até que todo  $HCO_3^-$  seja convertido em H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, o que ocorre em um pH próximo de 5,1. O procedimento adotado foi o seguinte:

1. A alíquota de 50 ml anteriormente coletada em frasco com *batock*, previamente refrigerada, é transferida para um erlenmeyer. A refrigeração objetiva melhor fixar o CO<sub>2</sub> na

amostra, pois a solubilidade do CO<sub>2</sub> em água é inversamente proporcional à temperatura (Ford e Willians, 1989);

2. Adiciona-se a amostra 3 gotas de um indicador misto de verde de bromo cresol (0,1%) e vermelho de metila (0,2%), na proporção de 3:1, que tem o ponto de viragem em pH próximo a 5,1 (Vogel, 1978), devendo passar da cor verde para rosa;

3. Titular a amostra com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 N até se obter a viragem de verde para rosa.

A concentração de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> expressa em mg/L (Alcalinidade Total) é obtida através do seguinte cálculo:

Alcalinidade Total (mg/L) = <u>V. Ácido Utilizado (mL) x N do Ácido</u> x 61000 V. da Amostra (mL)

## 2.2. Amostragem de solo e rocha

A amostragem de solo e rocha foram realizadas para se obter a composição química (elementos maiores - cátions e ânions), dos solos e rochas presentes ao longo dos perfís de percolação monitorados. As amostras de solo foram coletadas no interior da dolina superior ao Salão Ester durante a implantação do poço de monitoramento, e as amostras de rocha em afloramentos existentes no interior desta dolina e paredes dos respectivos salões.

Ao total foram coletadas três amostras de solo em diferentes profundidades, e cinco amostras de rocha: 1 externa, 2 para o Salão das Flores, e 2 para o Salão Ester. Estas amostras foram acondicionadas, etiquetadas e enviadas ao Laboratório de Química e Plasma ICP-AES do Departamento de Mineralogia e Petrologia do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, que as preparou e realizou as determinações dos íons maiores presentes. A **Tabela 2.4.** apresenta os parâmetros determinados segundo a rotina utilizada.

#### 2.3. Amostragem de espeleotemas

A amostragem de espeleotemas teve por objetivo obter a assinatura isotópica do  $\delta^{18}$ O impressa no CaCO<sub>3</sub> secundário (calcita) depositado na forma de espeleotemas. O estudo isotópico do O na calcita visou testar a relação entre a temperatura atual e o  $\delta^{18}$ O da calcita e água ambiente de deposição atual dos espeleotemas nos salões monitorados, seguindo a equação de Craig (1965).

## 2.4. Monitoramento atmosférico

O monitoramento atmosférico teve por objetivo determinar os volumes precipitados atualmente, e as variação de temperatura e umidade relativa na atmosfera da área estudada.

## 2.4.1. Pluviosidade

O monitoramento da precipitação atmosférica foi executado através de um pluviômetro remoto, composto por um medidor padrão de eventos fabricado pela DAVIS Scientific Co., modelo *Automatic Rain Gauge*, registrando os eventos em um *Data Logger* modelo HOBO 8000 da ONSET. A precisão das medições é correspondente a  $\pm 0,2$  mm de chuva, e o *Data Logger* tem uma capacidade de até 8000 registros, o que correspondente a 1600 mm de chuva.

Este monitoramento foi realizado no período de 1/01/2000 a 18/09/2001, sendo o equipamento locado nas proximidades da Caverna Santana, em uma área ampla e aberta, longe da influência da vegetação externa (**Foto 5**), tendo a finalidade de registrar o regime e os montantes precipitados.

#### 2.4.2. Temperatura e umidade

As medições de umidade relativa (RH) e temperatura foram realizadas no período de 16/07/2000 a 19/09/2001, utilizando-se um monitor remoto RH/Temp da ONSET, modelo RH/TEMP, que registra as oscilações destes parâmetros a cada meia hora, formando um banco de dados que fica armazenado em sua memória. Com os registros programados a cada 30 minutos, o aparelho tem capacidade para 450 dias de registros. Sua precisão é de  $\pm 3\%$  para RH e  $\pm 0,2^{\circ}$ C para temperatura.

Esta metodologia permite um registro completo, detalhado e preciso das oscilações de RH e temperatura da atmosfera durante o período monitorado, evidenciando as oscilações diurnas-noturnas que ocorrem ao longo do dia.

Como o objetivo deste monitoramento foi obter as condições naturais a que a rocha e água estão submetidas, este equipamento foi locado no interior da dolina que forma a área de captação das águas de infiltração no Salão Ester (**Foto 6**).



Foto 5. Pluviômetro externo.



Foto 6. Conjunto medidor de temperatura e umidade relativa.

#### 2.5. Monitoramento subterrâneo

## 2.5.1. Vazões das estalactites

Estas medidas foram realizadas com o objetivo de se verificar a influência da sazonalidade sobre a vazão dos gotejamentos, bem como as implicações físico-químicos (mudanças nas concentrações dos íons, solubilidade, equilíbrios químicos, etc.) em função destas variações.

O interesse pelas flutuações das vazões dos gotejamentos em estalactites é recente, sendo desenvolvidas várias metodologias baseadas na contagem de gotas por intervalo de tempo (Genty et al., 2001, Baker et al., 1997), ou na quantificação direta dos volumes gotejados por pluviômetros (Sanz e Lopes, 2000).

As contagens de gotas são realizadas basicamente de duas formas: monitoramentos com periodicidade definida (geralmente semanal ou quinzenal), onde conta-se o número de gotas por intervalo de tempo (Baker et al., 1997), ou com auxílio de um contador de gotas (Genty et al., 2001), que registra o intervalo entre as gotas em um *Data Logger*, semelhante ao que é feito por um pluviômetro.

Na metodologia utilizada por Baker et al. (1997), surge o questionamento a respeito da representatividade dos dados. Não há como se afirmar que estes dados representem a média da semana, pois pequenas variações temporais nos volumes não seriam registradas, ou o registro pode ter sido realizado justamente em uma destas variações.

A contagem de gotas utilizada por Genty et al. (2001) apresenta uma alternativa quanto ao registro das anomalias temporais de vazão, porém permanece o questionamento quanto ao volume da gota. Apesar de em média uma gota ter 0,13 cm<sup>3</sup> de água, sabe-se que o volume da mesma pode variar de acordo com a superfície onde é gerada, superfícies planas geram gotas maiores que superfícies agudas, e que este volume também é função da velocidade do fluxo que gera o gotejamento.

Adotou-se neste trabalho a metodologia sugerida por Sanz e Lopes (2000), que consiste em se instalar um pluviômetro abaixo da estalactite monitorada. Utilizou-se dois conjuntos pluviômetro e *Data Logger* idêntico ao utilizado no monitoramento das precipitações, sendo locados nos seguintes pontos:

• Estalactite Superior Flores (ESF): de regime de gotejamento permanente ao logo do ciclo hidrológico, em estágio de formação;

• Estalactite Ester II (EEII): apresenta gotejamento constante ao logo do ciclo hidrológico, porém de vazão bem menos expressiva que a anterior.

Este monitoramento foi realizado no período de 10/06/2000 a 18/09/2001.

### 2.5.2. Temperatura e umidade

Objetivou-se com este monitoramento verificar possíveis alterações na atmosfera dos salões monitorados (que se encontram em diferentes regimes de circulação atmosférica), em função das oscilações externas, o que poderia acarretar em mudanças físico-químicas das águas percoladas (maior velocidade de evaporação e flutuação da temperatura).

As medições de umidade e temperatura internas das cavernas foram realizadas no período de 10/06/2000 a 18/09/2001. Para tanto utilizou-se dois aparelhos de monitoramento remoto RH/Temp da ONSET idênticos ao utilizado para monitoramento atmosférico. Os registros foram programados de 30 em 30 minutos, sendo um dos registradores locado no Salão das Flores e outro no Salão Ester.
## CAPÍTULO 3. RESULTADOS OBTIDOS

## 3.1. Monitoramento atmosférico

#### 3.1.1. Temperatura e umidade

As determinações de temperatura e umidade relativa atmosféricas foram realizadas a cada 30 minutos, obtendo-se um amplo universo amostral. A forma de tratamento adotada para estes dados foi o cálculo das médias mensais (média aritmética simples), e determinações dos valores máximos e mínimos ocorridos nos períodos correspondentes. Foram também calculados dois parâmetros derivados: a amplitude, que reflete em número as variações entre as leituras mínimas e máximas obtidas dentro dos intervalos adotados; e o coeficiente de variação (CV), que representa em porcentagem as máximas variações que ocorreram em torno das médias obtidas. Os resultados deste tratamento é apresentado na **Tabela 3.1.** 

A temperatura média anual obtida para o período de julho de 2000 a junho de 2001 foi de  $18^{\circ}$ C, variando entre  $-0,2^{\circ}$ C e  $28,3^{\circ}$ C (amplitude de  $28,5^{\circ}$ C e CV de  $101^{\circ}$ ). Como pode ser observado na **Figura 3.1.**, o mês mais frio correspondeu a julho de 2000, atingindo a marca dos  $-0,2^{\circ}$ C com uma média mensal de  $9,6^{\circ}$ C, e o mês mais quente foi fevereiro de 2001 onde a temperatura média atingiu os  $22,5^{\circ}$ C.

As consideráveis amplitudes de temperatura são reflexo não só das variações climáticas anuais, mas principalmente das variações diárias (**Figura 3.1.**), onde em um mesmo dia é possível observar amplitudes da ordem de 15°C, correspondendo as temperaturas mais elevadas ao período da tarde (por volta das 14:00 hs), e as mais baixas ao final das madrugadas e início das manhãs (por volta das 4:00 hs).

Os valores de umidade relativa monitorados para a atmosfera externa no período de julho de 2000 a junho de 2001 (**Tabela 3.1.**) mostraram um ambiente quase sempre saturado em vapor d'água, cuja média anual foi de 103,4%, variando entre 62,4% e 103,9% (amplitude de 41,4% e CV de 39%) – **Figura 3.1.** O valor de 103,4% corresponde a saturação máxima do sensor de medição, sendo a saturação máxima teórica correspondente a 100%, acima do qual ocorre a precipitação do vapor d'água, que na maioria das vezes corresponde ao orvalho.

As variações diárias de umidade relativa também são elevadas (**Figura 3.1.**), onde em um mesmo dia é possível encontrar uma amplitude de 41,4% e CV de 39%. Estes valores estão diretamente relacionados aos processos de insolação, apresentando-se saturados no início da manhã e final do dia, atingindo os valores mais baixos sempre ao redor das 15:00 hs.

Tabela 3.1. F	Resumo do mo	onitoramento	atmosférico	externo.										
				Ano de	e 2000					Ano de	e 2001			Média
		Julho	Agosto	Setembro	Outubro	Novembro	Dezembro	Janeiro	Fevereiro	Março	Abril	Maio	Junho	Anual
	Máxima	20.2	23.6	26.7	26.7	26.7	27.5	28.3	27.5	27.9	25.6	23.6	21.3	28.3
a (°C)	Média	9.6	13.7	15.5	19.4	19.3	20.7	21.8	22.5	21.9	20.2	15.6	15.3	18.0
peratur	Mínima	-0.2	4.2	9.8	13.3	14.5	13.3	17.5	18.7	17.9	14.9	7.8	3.3	-0.2
Tem	Amplitude	20.0	19.4	16.9	13.4	12.3	14.2	10.8	8.9	10.0	10.7	15.8	18.0	28.5
	CV (%)	110	73	72	37	39	36	30	22	27	27	51	78	101
	Máxima	103.9	103.9	103.9	103.9	103.9	103.9	103.9	103.9	103.9	103.9	103.9	103.9	103.9
ntiva (%	Média	99.2	101.9	102.8	101.7	102.7	101.8	102.3	103.1	103.1	103.2	103.7	103.8	102.4
de Rels	Minima	78.9	70.6	69.1	67.6	70.1	62.5	69.6	81.7	81.3	78.4	86.3	97.2	62.5
Umida	Amplitude	25.0	33.3	34.8	36.3	33.8	41.4	34.3	22.2	22.6	25.5	17.6	6.7	41.4
	CV (%)	20	31	33	34	32	39	32	21	21	24	17	6	39

· ·



# Figura 3.1. Variação anual da temperatura e umidade relativa atmosféricas.

Estas variações de temperatura e umidade atmosférica caracterizam o clima local como subtropical úmido, com média de 18°C e umidade relativa elevada (quase sempre saturado), o que concorda com a classificação realizada por Ab'Saber (1977).

### 3.1.2. Precipitações

A partir da somatória dos valores acumulados para pluviosidade diária (**Figura 3.2**.), foram obtidas as precipitações acumuladas mensais, que são apresentadas na **Figura 3.3**., e resumidas na **Tabela 3.2**.

Para o ano hidrológico considerado neste trabalho (julho de 2000 a junho de 2001), a precipitação total acumulada foi de 1475 mm, valor 18% inferior ao das médias anuais pretéritas que se mantiveram em torno dos 1750 mm (DAEE, 1990 a 2001). As chuvas se concentraram no período de agosto de 2000 a janeiro de 2001, onde a máxima precipitação monitorada ocorreu em dezembro de 2000 (217,9 mm). A maior chuva registrada ocorreu em agosto de 2000 (67,2 mm), correspondendo a quase a metade da média mensal que foi de 131 mm.

Historicamente nesta região a estação das chuvas corresponde ao período de setembro a março, e a estação seca de abril a agosto. Observando-se a **Figura 3.4.**, que compara as precipitações ocorridas nos diferentes meses do ano de 2000 com o ano de 2001, verificamos sensíveis diferenças nos regimes pluviométricos destes anos. As chuvas de 2000 se iniciaram precocemente no mês de agosto (131 mm), finalizando a estação das chuvas em janeiro de 2001 (208 mm). Em fevereiro de 2001 choveu apenas 73 mm, cerca de 1/3 do que choveu em fevereiro de 2000 (226 mm).

Também foi observado uma pluviosidade maior nos meses que compõem a estação seca de 2001 com relação a 2000. No mês de abril de 2001 foram registrados 59,8 mm de chuva contra 3,2 mm em abril de 2000, e para o mês de maio de 2001 registrou-se 135,8 mm, bem acima dos 5,7 mm registrados para maio de 2000.

De maneira geral o ano de 2000 se mostrou mais seco do que 2001, com um total acumulado de 1350 mm, contra um total acumulado até agosto de 2001 de 785 mm (até agosto de 2000 o total acumulado foi de 687 mm), 102 mm superior ao mesmo período de 2000. Observa-se ainda que em 2001 as chuvas são mais constantes, o que caracteriza uma estação das secas mais amena, com o mês de menor precipitação correspondendo a agosto, onde o montante acumulado foi de 28 mm.

Com base na **Figura 3.5.**, verificamos que as chuvas diárias que ocorreram em agosto e setembro de 2000 destoaram do contexto geral, o que acarretou um excesso de água nas determinações das precipitações destes meses.





Tabela 3.2. Resulta	dos do monitoramento atmosférico	- chuvas mensais acumul	ladas x máximo valor diário	o acumulado.
	20	00	20	01
	Chuva acumulada (mm)	Maior valor diário (mm)	Chuva acumulada (mm)	Maior valor diário (mm)
Janeiro	114.7	20.7	208.8	48.0
Fevereiro	226.5	34.8	73.0	14.6
Março	98.7	24.5	99.0	26.0
Abril	3.2	2.5	56.8	18.8
Maio	5.7	2.0	135.8	28.4
Junho	67.6	21.8	92.6	31.8
Julho	40.0	13.8	91.6	32.8
Agosto	131.0	67.2	27.8	8.4
Setembro	166.2	62.2	-	
Outubro	95.1	28.9	-	
Novembro	184.1	45.9	-	_
Dezembro	217.9	39.3	-	

.





#### 3.2. Monitoramento da atmosfera da caverna Santana

Os modelos clássicos dos mecanismos de circulação atmosférica em cavernas (Ford e Willians, 1989 e White, 1984), descrevem que a temperatura média anual de uma caverna corresponde a média anual da temperatura atmosférica externa, sendo relatadas pequenas alterações de temperatura e umidade na atmosfera interna das grutas ao longo do ano. Os monitoramentos de temperatura e umidade relativa realizados nos Salões das Flores e Ester mostraram uma constância admirável (**Tabela 3.3.**), concordando com os modelos citados.

Observando-se a **Figura 3.6.**, verifica-se que a temperatura e umidade relativa no interior do Salão das Flores se mantém estável durante todo o ano em 19,4°C e 104,1%. Barbieri (1993) relatou com base em dados coletados neste salão uma grande constância nas determinações de temperatura e umidade relativa, mas devido aos intervalos dos monitoramentos e precisão dos equipamentos utilizados, não foi possível se determinar oscilações pontuais e/ou inferiores a 1°C nas temperaturas medidas, determinando-se uma média anual de  $19\pm1$ °C.

Como neste trabalho as leituras foram realizadas de 30 em 30 minutos e com precisão de 0,2°C, constatou-se que a temperatura neste salão não variou nem ao menos 0,2°C, mantendo-se ao longo de todo o ano estabilizada em 19,4°C. A sensibilidade do equipamento utilizado pode ser avaliada através da **Figura 3.8.**, onde a oscilação registrada corresponde a presença da equipe de amostragem no interior do salão. Como o sensor estava disposto a 1,5 m do ponto de coleta, a presença de três pessoas no local por cerca de três horas aumentou a temperatura interna em 2,1°C, voltando ao valor normal após a saída da equipe. A umidade relativa esteve sempre acima dos 104,1%, refletindo uma atmosfera constantemente saturada em vapor d'água.

As determinações obtidas para o Salão Ester são ainda mais surpreendentes (**Figura 3.7.**), pois por se tratar de um salão muito próximo ao rio, esperava-se alguma oscilação nos valores de temperatura que reproduzissem as oscilações da temperatura da água no rio subterrâneo em função das variações atmosféricas externas. A temperatura deste salão se manteve em 18,7°C, e a umidade relativa em 104,2%.

Com base nos dados apresentados na **Tabela 3.4.**, que resume as temperaturas médias mensais da atmosfera externa (máxima e mínima), dos salões e dos pontos de coleta de água, verificamos que as temperaturas obtidas para a atmosfera destes salões não sofrem influência das oscilações atmosféricas externas (**Figuras 3.9.** e **3.10.**), mantendo-se em patamares próximos à média anual da temperatura atmosférica externa conforme descrito por Ford e Willians (1989) e White (1984).

As leituras de temperatura realizadas durante as coletas das alíquotas de água destinadas a caracterização físico-química também se mantiveram muito próximas a estes valores (18,5°C no Salão Ester – Figura 3.11., e 19,5°C o Salão das Flores – Figura 3.12.),

Tabela 3.3. Temperaturas e umidad	le relativa mėdia mensal monitorada	para a caverna Santana.		
	Salão	Ester	Salão d	as Flores
	Temperatura (oC)	Umidade relativa (%)	Temperatura (oC)	Umidade relativa (%)
jun/00	18,7	104.2	19.4	104.1
jul/00	18.7	104.2	19.4	104.1
ago/00	18.7	104.2	19.4	104.1
set/00	18.7	104.2	19.4	104.1
out/00	18.7	104.2	19.4	104.1
nov/00	18.7	104.2	19.4	104.1
dez/00	18.7	104.2	19.4	104.1
jan/01	18.7	104.2	19.4	104.1
fev/01	18.7	104.2	19.4	104.1
mar/01	18.7	104.2	19.4	104.1
abr/01	18.7	104.2	19.4	104.1
mai/01	18.7	104.2	19.4	104.1
jun/01	18.7	104.2	19.4	104.1
jul/01	18.7	104.2	19.4	104.1
ago/01	18.7	104.2	19.4	104.1
sel/01	18.7	104.2	19.4	104.1

Figura 3.6. Monitoramento atmosférico - Salão Ester.





Figura 3.7. Monitoramento atmosférico - Salão das Flores.





Tempo	Temperatura	Umidade Relativa				184,				·····		**********	·	<u></u>			<u> </u>	<u> </u>	
Тетро	(°C)	(%)						Va	riação t	empora	l de terr	iperatur	ra e umi	dade.					
13:00	19.4	104.1	22																
13:30	19.4	104.1	t de la companya de la	]		(We'W) was a fairly a barranting of			2010-00222 2020-2020-2020-2020	MARCA CONTINUES IN CONTINUES OF		terrentitures a manade da a aparengajo		*******	************	**************************************	/ management of the second		T 11'
14:00	19.4	104.1							-										
14:30	19.9	104.1							्य	, ,			ι	Jmidad	ie rela	tiva			
15:00	21.0	104.1	<u> </u>		· · · ····	· · <del>· · · ·</del> · ·	· · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	······································	·	<u></u>	·····					<del></del>	- · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
15:30	21.5	104.1	a (oC							`.	s. 3								
16:00	21.5	104.1	eratur					ź			1								+ 10
16:30	20.0	104.1	[emp(				, ,				1 1 1								-
17:00	19.4	104.1	<del>ب</del> 20	+			,' <del>a</del>				, <del>,</del>								
17:30	19.4	104.1					, <b>*</b>				`.	\		-					
18:00	19.4	104.1				<del></del>						``. <del>``</del>		lemp	eratur	ra			
18:30	19.4	104.1	10									t	ſ	ł	Т			- <b>- T</b>	
19:00	19.4	104.1	19	13:00	13:30	+	14:30	15:00	15:30	16:00	16-20	+	47.20	+		+	··	<del> </del>	4 90
19:30	19.4	104.1					1.1.00	10.00	10.00	Te	mpo (Ho	00:13 (785)	17:30	18:00	18:30	19:00	19:30	20:00	
20:00	19.4	104 1									· · · · · ·	40)							

,

						Salão Estor			1				
			Águas		<u> </u>		1		[	S	alão das Flor	es	
	Maximo	Mínimo	Epicársticas	Atmosfera	Estalactite	Travertino	Estalactite II	Fluxo	Atmosfera	Estalactite	Travertino	Estalactite	Travertino
jun/00	-	-		18.7	10 0	10.0		Карібо		Superior	Superior	Inferior	Inferior
jul/00	20.2	-0.2		10.7	10.0	18.3	18.8	18.1	19.4	-	19.1	-	19.2
ago/00	23.6	4.2	15.5	10.7	18.6	18.2	18.4	18.3	19.4	19.8	19.0	-	18.7
set/00	26.7	9.8	10.0	18.7	18.3	18.5	18.3	18.1	19.4	19.2	17.6	-	19.2
out/00	26.7	13.2	10.9	18.7	19.0	18.7	18.7	19.0	19.4	19.9	19.5	-	19.8
nov/00	26.7	14.5		18./	-	-	-	-	19.4	-	-		
dez/00	27.5	14.0	20.1	18.7	18.2	18.2	18.2	18.2	19.4	19.5	18.9		
ian/01	20.0	13.3	19.2	18.7	18.2	18.0	18.3	18.1	19.4	19.6	19.2		10.2
fev/01	20.3	17.5	19.8	18.7	18.9	18.5	18.7	18.5	19.4	19.4	19.5	10.6	19.2
mar/01	27.0	18.7	21.2	18.7	18.8	18.7	18.8	18.5	19.4	20.1	10.0	10.0	19.4
abr/01	27.9	17.9	21.7	18.7	18.7	18.7	18.7	18.6	19.4	19.8	10.5	19.0	19.4
moi/04	25.6	14.9		18.7	-	-	-	-	19.4		19.0	19.5	19.1
111dl/01	23.6	7.8	15.0	18.7	18.9	18.6	18.8	18.6	19.4	10.7			
	21.3	3.3	17.4	18.7	18.6	18.5	18.9	18.8	10.4	10.7	18.9	18.9	19.6
JUI/01	-	-	-	18.7	-	-	_		10.4	19.7	19.3	19.3	19.4
ago/01	-	-	-	18.7	-	-			19.4			-	-
set/01	-	-	-	18.7					19.4		-	-	-

.

second and





- HCarr

sugerindo que a temperatura da rocha encaixante é que condiciona a temperatura das águas infiltradas em fraturas e fissuras.

Provavelmente devido a um longo tempo de permanência destas águas em meio à rocha encaixante, a temperatura deve se estabilizar em valores próximos a temperatura destas rochas. Sabemos que no caso dos fluxos de infiltração no sistema de fraturas este contato pode ser da ordem de meses a anos, e no caso dos fluxos em condutos de pelo menos algumas horas (Back, 1960; Karmann, 1994).

Quanto a uma possível influência do rio subterrâneo, que transferiria as variações da temperatura externa para o interior da caverna, devemos considerar que a caverna Santana corresponde a porção final do Sistema de Cavernas Pérolas-Santana cujos sumidouros estão locados a cerca de 8 Km a montante (Karmann, 1994), e que estas águas são também resultado da mistura de diversas rotas de fluxo de vazões menores (Ayub, 1998), o que contribuiria para tornar suas temperaturas mais constantes.

Karmann (1994) obteve o valor médio de 18,9°C para as águas subterrâneas junto a ressurgência da Caverna Santana, variando de 17,9 a 20,0°C ao longo do ano hidrológico. Considerando que estes valores foram obtidos em diversas vazões de escoamento, que variaram de 0,3 a 3,8 m<sup>3</sup>/s, evidencia-se a influência da rocha como condicionante da temperatura.

Uma estimativa do tempo de permanência destas águas em contato com a rocha encaixante, pode ser obtida com base nos trabalhos recentes realizados por Ferrari e Genthner e ainda não publicados. Em uma região vizinha a caverna Santana eles estimaram preliminarmente através da utilização de traçadores, velocidades máximas da ordem de 1,5 Km/hora para fluxos de rios subterrâneos em ambientes relativamente retilíneos, sobre influência de forte recarga. Apesar deste resultado preliminar e de uma situação hidrogeológica diferente, os 8 Km a serem percorridos pelas águas fluviais injetadas no Sistema Pérolas-Santana representariam um tempo mínimo de contato rocha-água de 5 horas e 30 minutos, o que seria suficiente para climatizar estas águas, inclusive quimicamente. (Karmann, 1994).

Dentre os fatores que poderiam condicionar a temperatura da rocha encaixante, considera-se o grau geotérmico e a incidência da radiação solar em superfície. A influência do grau geotérmico pode ser observada através dos dados obtidos por Karmann (1994), onde a temperatura média obtida para a fácies de circulação freática profunda foi de 20,8°C contra 18,9°C obtido na ressugência cárstica, sendo que a variação anual observada para o fluxo profundo foi de 1,1°C, enquanto que para o fluxo mais superficial foi de 2,1°C.

A influência da irradiação solar sobre a temperatura média do maciço cárstico, e consequentemente sobre a temperatura das águas de percolação, também não pode ser descartada, sobretudo no caso do Salão das Flores onde a espessura de rocha é da ordem de 60 m. Variações de alguns graus nas águas coletadas no epicarste, e a ausência de solo

na superfície do Salão das Flores, também sugerem uma maior influência dos fenómenos atmosféricos externos condicionando a temperatura da rocha encaixante, e consequentemente no interior do salão.

# 3.3. Monitoramento das vazões das estalactites

Para se visualizar as oscilações das vazões dos gotejamentos, optou-se pela quantificação dos volumes diários através do tempo de monitoramento, expressando-os em mL/dia. A Figura 3.13. apresenta os resultados obtidos com as quantificações da EEII, e a Figura 3.14. as variações da ESF, sendo estas monitoradas através do pluviômetro. As Figuras 3.15. e 3.16. apresentam estas mesmas distribuições na forma de segmentos representativos.

Partindo de uma vazão inicial de 2680 mL/dia em julho de 2000, a EEII desenvolve uma tendência decrescente e gradual de sua vazão específica, atingindo os 1976 mL/dia em março de 2001, apresentando recuperação atingindo os 2342 mL/dia em agosto de 2001 (**Tabela 3.5.**). Ao longo do ano hidrológico este processo ocorre de maneira lenta e gradual (amplitude de 704 mL/dia e CV de 15,6%). São também observados muitos ruídos (pequenos incrementos de vazão com curta duração de tempo), que não chegam a influenciar sensivelmente sua tendência geral de redução das vazões diárias.

O regime de fluxo da ESF obedece a um outro padrão, onde ocorreram reduções e elevações significativas das vazões específicas (da ordem de 1000 ml), dentro da envoltória geral decrescente da curva de variação da vazão no período monitorado (**Figura 3.16.**). A vazão média obtida para o período monitorado foi de 5472 mL/dia, com uma amplitude da ordem de 1044 mL/dia (CV de 11,3%). No inicio do processo de monitoramento a vazão média desta estalactite estava em torno de 6092 mL/dia, reduzindo-se para 5049 mL/dia no final do período acompanhado.

Apresenta-se também na **Tabela 3.5.** os resultados obtidos com o monitoramento do Fluxo Rápido (FR), e Estalactite Ester (EE), que estão inseridos no contexto do Salão Ester. Estes pontos foram monitorados através de medidas pontuais coincidentes com as datas de coleta.

O FR apresentou uma vazão média durante o período monitorado de 7,97 m<sup>3</sup>/dia, com uma amplitude de 1,28 m<sup>3</sup>/dia (CV de 9%), e a EE uma vazão média de 11,4 L/dia com amplitude de 0,53 L/dia (CV de 8,9%). Apesar das medidas realizadas nestes pontos obedecerem outra metodologia de trabalho (medidas pontuais mensais), as mesmas serão consideradas nas interpretações a seguir.

Comparando-se as variações das vazões médias mensais das estalactites e do fluxo rápido com os volumes das precipitações atmosféricas correspondentes (**Figuras 3.17.** a







			Salão	Ester			Salão da	s Flores
	EE	]	E	E	F	R	ES	SF
	Diário	Mensal	Diário	Mensal	Diário	Mensal	Diário	Mensal
	(L)	(L)	(L)	(L)	(m3)	(m3)	(L)	(1)
jun/00	2.68	80	13.2	397	7.96	239	6.09	
jul/00	2.66	82	10.9	339	7.96	247	5.55	172
ago/00	2.61	81	11.4	353	7.96	247	5.65	174
set/00	2.57	77	13.4	402	7.26	218	5.05	
out/00	2.54	79	11.5	357	7.28	226	5 38	167
nov/00	2.39	72	9.4	281	7,91	237	5.00	107
dez/00	2.34	73	9.1	281	8.54	265	5.03	101
jan/01	2.28	71	9.6	299	8.35	259	5.78	104
fev/01	2.15	60	10.1	282	7.43	208	5.70	140
mar/01	1.98	61	9.6	299	7 99	248	5.57	140
abr/01	2.02	61	10.1	302	8.06	242	5.33	100
mai/01	2.05	64	11.8	366	8.12	272	5.55	100
jun/01	2.23	67	14.4	432	8 19	202	5.10	108
jul/01	2.29	71	12.7	393	8.25	240	5.20	100
ago/01	2.34	73	11.5	357	8 32	200	5.30	164
Máxima	2.68	82	14.4	432	8.54	200	0.20	163
Média	2.34	71	11.5	342	7 07	200	6.09	184
Mínima	1.97	60	91	281	7.07	243	5.47	167
Amplitude	0.71	22	5.33	151	1.20	208	5.05	146
CD (%)	15.6	15.7	<u> </u>	1/ /	1.20	56	1.04	38
Acumulado			<u>_</u>		9.0	14.4	11.3	12.5
Anual (Julho/00 a 01)		990		4743		3406		2318



7500

Vazão do gotejamento (mi/dia)

12500

15000

7.0

Vezão (m3/dis)

00 01

0.6

7.5

**3.20.**), verificamos que a ESF e o FR exprimem uma tendência de resposta imediata em função dos eventos de recarga, enquanto que para a EEII ocorre uma filtragem dos picos de precipitação, o que acarreta em um retardo na reposta dos gotejamentos às precipitações. No caso da EE a tendência geral do comportamento da curva de resposta, com excessão das oscilações intermediárias, sugere um comportamento similar a EEII.

O ambiente de fluxo vadoso em fissuras (Back, 1960) é caracterizado pela existência de fases liquídas se locomovendo descendentemente em meio a fissuras, protocondutos e estreitos condutos. Segundo Bear (1972), a dinâmica do fluxo vadoso em fissuras é regida pela interação entre as forças capilares e o empuxo, que por sua vez é função da espessura da coluna d'água sob ação das forças gravitacionais. A definição de aquífero fraturado também se aplica a este cenário, pois entende-se por aquífero uma unidade geológica capaz de armazenar, transportar e fornecer água subterrânea (Freeze e Cherry, 1979).

A maior espessura de rocha sobreposta ao Salão Ester estabelece um ambiente de fluxo mais estável à EEII, amortizando os eventos de recarga e filtrando as bruscas oscilações de vazão (ruídos na curva). A existência de um meio poroso bem desenvolvido no interior da dolina de captação superficial deste salão (epicarste), ameniza estas flutuações oriundas dos eventos sazonais. Esta observação pode ser reforçada pela existência quase intermitente de poças de água no interior desta depressão, bem como das águas epicársticas (piezômetro), que ocorrem ao longo de todo o ano hidrológico.

Os cerca de 350 metros de meio fraturado, somados às características acima mencionadas, conferem a esta fácies uma pequena variação da coluna d'água ao longo do ciclo hidrogeológico, o que propicia uma razão mais constante da relação empuxo x capilaridade, amenizando os ruídos e propiciando uma tendência decrescente e gradual de suas vazões.

Os incrementos bruscos nas vazões dos gotejamentos são causados pelo "efeito embolo", assim denominado por Genty e Deflandre (1998), onde o incremento das vazões é consequência direta dos eventos de recarga, que aumentando a pressão da coluna d'água reduzem a influência da capilaridade, facilitando seu movimento descendente.

No caso do Salão das Flores (ESF), nota-se uma nítida correlação entre os máximos de racarga pluviométrica e os incrementos de vazão na estalactite ESF (**Figura 3.16.**). O perfil sobre este salão é caracterizado pela ausência de uma zona de recarga definida (não se observa um depressão poligonal em superfície), o que deve condicionar uma recarga difusa, aliada ainda, a uma cobertura de solo pouco desenvolvida e menor espessura de rocha (60 m), em comparação com a posição do Salão Ester (300 m). Neste caso a influência do "efeito embolo" é mais marcante, pois as águas de recarga preenchem diretamente as fissuras, sem sofrer o armazenamento no epicarste, causando uma recarga de caráter mais pontual.

Comportamento similar é observado no FR (Figura 3.19.), onde a resposta dos aportes atmosféricos também é imediata. Neste regime de fluxo a influência da capilaridade é

praticamente nula, pois um maior espaçamento entre as paredes dos condutos e fissuras a anulam, prevalecendo o efeito da pressão da coluna d'água.

Portanto, fica evidenciado que as forças que regem os mecanismos de fluxo no meio vadoso são basicamente duas: o empuxo, representado pela pressão da coluna d'água, e as forças capilares, que são função da coesão da água subterrânea com as paredes dos condutos. Este mecanismo é explicado por Chatziz (1983) através da seguinte equação:

 $Pc = (2\sigma_{aw} Cos\theta) / r_i$  onde:

Рс	=	pressão capilar ;
$\sigma_{aw}$	=	tensão interfacial entre o ar e a água (dynes/cm);
θ	=	ângulo de contato entre a superfície e a água;
r	=	raio da fratura.

Observando as **Figuras 3.21.** a **3.22.**, verifica-se que quanto menor o espaçamento de uma fratura, menor será o ângulo  $\theta$  e consequentemente maior a pressão capilar. Com um  $\theta$  de 90°, que corresponderia a um conduto, a tensão capilar é praticamente zero, atuando sobre estas águas somente o empuxo (peso da coluna d'água sob ação da força gravitacional).

Ainda com base nas **Figuras 3.17.** a **3.20.**, é possível verificar diferentes tempos de resposta nos incrementos de vazão às precipitações atmosféricas. No caso da ESF e FR a resposta é praticamente imediata, e no caso da EE e EEII existe um retardo de alguns meses.

Os volumes mensais acumulados apresentados na **Tabela 3.5.** para estes quatro ambientes de fluxo são traduzidos na forma de gráficos nas **Figuras 3.23.** a **3.26.** Verificamos novamente que o comportamento dos montantes mensais acumulados para a ESF e FR são muito semelhantes apesar de se tratar de volumes muito diferentes. Ao final de uma ano hidrológico a quantificação do volume gotejado na EE correspondeu a 4730 L, na EEII a 990 L, na ESF a 2320 L, e no FR a 3400 m<sup>3</sup>.

## 3.4. Caracterização Hidroquímica

### 3.4.1. Qualidade dos resultados analíticos

Para realizar a caracterização química das águas subterrâneas investigadas, o primeiro passo foi avaliar a qualidade dos resultados analíticos obtidos. Esta avaliação foi realizada em três frentes: recuperação dos padrões de referência, determinações em duplicata, e execução do balanço iônico.







Figura 3.22. Relação entre pressão capilar e largura de uma fratura.



A primeira avaliação foi realizada pelo próprio laboratório. Durante a execução de uma corrida analítica, composta por um lote da amostras, são injetados dois ou três padrões distintos, obtendo-se uma teor que deve ser igual ou estar muito próximo ao teor recomendado, admitindo-se um desvio máximo de 0,1%. Esta comparação atesta a capacidade do aparelho utilizado em reproduzir um teor conhecido, bem como a correta calibração do equipamento.

A segunda avaliação corresponde às amostras coletadas em duplicata (amostras coletadas em um mesmo ponto em frascos diferentes com numeração diferente). Considerouse neste trabalho que o máximo desvio tolerado para estas determinações seria de 2%. Nenhuma das determinações realizadas em duplicata ultrapassou este limite, atestando a qualidade dos laboratórios utilizados.

O balanço iônico da carga dos íons corresponde a terceira etapa de avaliação dos resultados. Este procedimento consiste em se obter o desvio das cargas elétricas entre os cátions e ânions em uma determinação analítica tendo-se como referencia a neutralide elétrica, garantindo a compatibilidade entre os dois laboratórios utilizados (CEPAS, com cromatografia, e Lab. Química e Plasma ICP-AES). O cálculo da neutralidade elétrica é realizado através da seguinte equação:

Neutralidade elétrica = ( $\Sigma$  cátions +  $\Sigma$  ânions) x 100. ( $\Sigma$  cátions -  $\Sigma$  ânions)

A neutralidade elétrica é expressa em %, e os valores correspondentes a somatória de cátions e ânions devem ser transformados para meq/L. Caso a neutralidade elétrica obtida seja 0% o erro da análise é zero, e significa que a somatória das cargas dos cátions é igual a somatória da carga dos ânions.

O Anexo 1 apresenta-se os resultados físico-químicos obtidos nas determinações realizadas juntamente com seus respectivos erros calculados. As amostras correspondentes às águas de chuva não foram submetidas a este tratamento, pois como os valores obtidos são muito baixos, inclusive inferiores ao limite de detecção, estes cálculos implicariam em erros extremamente elevados.

A Figura 3.27. apresenta a estatística obtida com o tratamento dos resultados analíticos. Dentre as 109 determinações realizadas, 88 (80,7%) apresentaram erro inferior a 5%, sendo classificado como um bom resultado (Apello e Postma, 1996). Dentre as demais 21 amostras, 15 (13,8%) apresentaram erro inferior a 10% (aceitável), e 6 (5,5%) apresentaram erro superior a 10%.

Figura 3.27. Res	ultado do tratamento esta	tístico dos erros obtido	os.							
Intervalo de	Número de	Porcentagem das								
Erro	Amostras	Amostras (%)			0 5	N	úmero de amost	tras	20	25
0 a 1%	11	6 14.7		0 - 1%				10		
1 a 2%	2:	3 21.1		1 ~ 2%				10		Sec. 22
2 a 3%	14	12.8		223%			1	4		23
3 a 4%	1!	5 13.8		3 8 4%	-		· ·	T 15		
4 a 5%	14	12.8		4 a 5%	-		11	4		
5a6%	l	5.5	o de err	5a6%		<b>1</b> 6	•			
6a7%		3 7.3	nterval	6a7%	-	8				
7 a 8%		2 1.8		7a8%	2	*******				
8 a 9%		3 2.8		8 a 9%	-					
9 a 10%		2 1.8		9 a 10%	2					- Andrew Managina (1.43)
>10%		5.5		>10%		6				
Total	10	9 100.0			.L	*****	<u>}</u>	Ì	:	

### 3.4.2. Parâmetros hidroquímicos derivados

## Dureza total (DT)

A dureza total de uma água qualquer é definida como sendo a somatória das concentrações de  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  nela dissolvidos, sendo expressa na forma de mg/L equivalente a  $CaCO_3$  (White, 1988). O cálculo deste parâmetro é realizado a partir da seguinte expressão:

 $DT = [Ca^{2+}] \times 2.49 + [Mg^{2+}] \times 4.12.$ 

As concentrações de Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> devem estar representadas em mg/L, e os fatores 2.49 e 4.12 correspondem aos fatores de conversão destas concentrações para equivalente em CaCO<sub>3</sub>. Os resultados deste tratamento são apresentados no **Anexo 2**.

## Razão molar Ca/Mg

A razão molar Ca/Mg é obtida pelo quociente entre as concentrações de Ca e Mg de uma amostra (concentrações em mol/L). Este procedimento foi inicialmente adotado por Langmuir (1971), e desde então é um dos principais parâmetros utilizados para comparação de águas em estudos hidroquímicos, sobretudo porque a razão Ca/Mg é um dos principais fatores que condicionam a precipitação de calcita e aragonita (CaCO<sub>3</sub>), dolomita (CaMgCO<sub>3</sub>), ou magnesita (MgCO<sub>3</sub>). Os resultados deste cálculo podem ser observados no **Anexo 2.** 

## Índices de saturação (IS)

O índice de saturação (IS) de uma solução reflete o quanto esta desvia de seu estado de equilíbrio, e consequentemente a capacidade de dissolução desta solução em relação a um mineral (Postma, 1983; White, 1988). O IS para um determinado composto ou mineral pode ser obtido através da seguinte expressão (Langmuir, 1971):

IS = log (PAI / K), onde:

PAI = Produto de atividade iônica da solução;

K = Produto de solubilidade do composto.

Para valores de IS > 0 a solução estará supersaturada, para IS < 0 subsaturada, e IS = 0 indica que a solução está em equilíbrio. Normalmente as condições de equilíbrio não são atingidas, e o IS somente indica a direção de continuidade deste processo, se a solução está

subsaturada possuindo ainda alguma agressividade, teremos a continuidade dos processos de dissolução, e se supersaturada a precipitação de fase sólida a partir dos iôns dissolvidos.

Um aspecto que merece destaque no desenvolvimento deste modelo é o PAI, que está ligado diretamente ao produto das concentrações dos íons dissolvidos envolvendo a constante iônica:

PAI =  $\gamma A [A] \times \gamma B [B]$ , onde AB  $\leftrightarrow A^+ + B^-$ , onde:

 $\gamma$  = Constante do íons proporcional ao raio iônico – constante iônica;

[] = Concentração molar do íon.

Como o produto de atividade iônica da solução é influenciado diretamente por variações de temperatura e pH, a precisa determinação destes parâmetros em campo é essencial para se minimizar os erros deste modelamento hidroquímico, sobretudo porque a ocorrência das formas carbonáticas presente no ambiente hidroquímico cárstico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCO<sup>3-</sup>, e CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), estão diretamente relacionadas ao pH da solução em questão (Langmuir, 1971). Neste mesmo trabalho, Langmuir comenta que variações da ordem de 0.05 em uma medida de pH pode levar a um erro acumulado de 0.1 no IS calculado, dependendo é claro do STD (sólidos totais dissolvidos) da solução em questão.

Devido a ocorrência de diversos elementos solubilizados nas águas subterrâneas, podemos ter a precipitação conjunta de diversos compostos sólidos de naturezas diferentes, e a taxas de precipitação diversas. Esta interação entre elementos dissolvidos e fases sólidas imprime grande complexidade ao cálculo do IS, sendo necessária a adoção de um *software* capaz de solucionar as diversas equações de solubilidade possíveis.

Neste trabalho utilizou-se o *software* WATEQ (Truesdell e Jones, 1973) para o cálculo dos diversos IS possíveis nas amostras em questão, Este *software* é de domínio público e fornecido gratuitamente pelo USGS (*Unites States Geological Survey*). O procedimento de execução deste modelamento é muito simples, consistindo em se alimentar o *software* com os valores provenientes das determinações de pH, Eh, temperatura, e concentração dos íons maiores e menores de interesse, tendo-se como resultado os IS para um grupo de 20 minerais cuja ocorrência é relativamente comum, e alguns outros parâmetros derivados listados a seguir.

Dentre os diversos IS possíveis de serem calculados pelo WATEQ, verificamos que somente os IS obtidos para calcita, aragonita e dolomita apresentaram variações significativas pertinentes ao sistema carbonático estudado. Os resultados obtidos com estes cálculos podem ser observados no **Anexo 2**.

#### Pressão parcial de CO<sub>2</sub>

A pressão parcial de CO<sub>2</sub> também foi obtida através do modelamento hidroquímico realizado com o software WATEQ (**Anexo 2**), e corresponde à coexistência da fase gasosa CO<sub>2</sub> em equilíbrio com a água analisada (White, 1988; Ford e Willians, 1989). A pressão de CO<sub>2</sub> de uma solução qualquer é geralmente expressa na forma de pPCO<sub>2</sub>, correspondendo o valor apresentado ao logaritmo negativo da pressão deste gás dissolvido e medido em atmosferas. Por exemplo:  $PCO_2 = 0,0025$  atm =  $pPCO_2 = 2,60$ .

Valores de pPCO<sub>2</sub> são correlacionáveis diretamente às condições de fluxo em que as águas subterrâneas estão submetidas e a intensidade dos processos de dissolução da rocha carbonática (Langmuir, 1971; Pitman, 1978). A exposição de uma água subterrânea rica em CO<sub>2</sub> a uma atmosfera onde a pPCO<sub>2</sub> é menor que a da solução, promove sua degaseificação. Valores muito baixos de pPCO<sub>2</sub>, inferiores à pressão atmosférica, representam o consumo do CO<sub>2</sub> dissolvido em função de processos de dissolução da rocha carbonática.

## TIC (Total Inorganic Carbon)

O TIC corresponde a somatória de todas as formas carbônicas inorgânicas dissolvidas em uma solução aquosa qualquer, ou seja, o total de CO<sub>2</sub> contido nesta solução (Langmuir, 1971) :

$$TIC = \Sigma CO_2 = mH_3CO_3 + mHCO_3 + mCO_3^2$$
.

Para este cálculo, deve-se assumir que o coeficiente de atividade iônica das diversas formas carbônicas envolvidas é igual a 1 (m = 1). O TIC também foi calculado através do WATEQ (**Anexo 2**). O TIC é utilizado para avaliar a variação do teor de carbono em uma água subterrânea ao longo de seu perfil evolutivo, evidenciando a ocorrência de processos de dissolução e precipitação.

Também com base no montante de TIC de uma amostra e seu pH medido *in situ*, é possível se obter as porcentagens de participação das diversas formas carbônicas presentes na solução em questão.

## 3.4.3. Fácies hidroquímicas – composição química

#### 3.4.3.1. Recarga meteórica (Valores de background)

A adoção de um valor de *background* se faz necessário para que se possa estabelecer um referencial para a evolução hidroquímica das águas subterrâneas em um aquífero qualquer. Geralmente se utiliza como valor de *background* a composição das águas coletadas em um ponto de montante, local onde pode-se obter a composição natural destas águas, onde os processos de interesse ainda não ocorreram. A adoção de valores de *background* também é justificada pelo fato de não se ter uma composição padrão para as águas superficiais, subterrâneas, e mesmo atmosféricas, sendo as mesmas diferentes de local para local, condicionadas pelos diversos fatores que influenciam os processos hidroquímicos (Appelo e Postma, 1996).

No caso deste estudo o valor de *background* é obtido através das analises das águas de chuva, pois as mesmas representam a água de montante injetada no perfil de percolação vadoso. Estes valores, juntamente com os obtidos para os diversos ambientes hidroquímicos que compõem a fácies hidroquímica de percolação vadosa são apresentados na **Tabela 3.6**.

De maneira geral a água da chuva é ligeiramente ácida com pH médio de 6,44, e uma quantidade muito baixa de sais dissolvidos, caracterizada por uma condutividade elétrica média de apenas 10 uS/cm. A taxa de oxigenação destas águas está na faixa dos 6,55 mg/L de O<sub>2</sub> dissolvido (solubilidade normal do oxigênio a 1 atm), que é compatível com o valor médio de +481 mV obtido nas determinações de Eh.

Dentre os elementos dissolvidos destacam-se os íons maiores com concentrações na casa dos ppms, tais como o NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (1,6 mg/L), o K (1,1 mg/L), o Cl (0,81 mg/L), o SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (0,85 mg/L), e o Ca (0,54 mg/L). Os íons menores possuem teores de centésimos de ppm, muito próximos ao limite de detecção dos métodos utilizados. Segundo o diagrama trilinear de Piper (1944), esta água é classificada como neutra ligeiramente clorada (**Figura 3.28.**).



Figura 3.28. Classificação das águas estudadas segundo Piper (1944).

b         b	Tabela 3.6.	Resumo	estatistic	et sob o:	sultados a	naliticos	e fisico-q	uímicos o	ibtidos co	om o mon	itorameni	to das ág	uas subta	rráneas,	superfícia	is e de cl	IUVA,		_									
UU		pH	Eh	OD	Cond.	Тетр.	AI	8a	Ca	Cr	Cu	Fe	ĸ	Mg	Mn	Na	Ni	P043-	Sr	Zл	F	CI	NO2-	-18 1	NO3-	SO42-	нсоз	
Plane bit         Plane bit <t< th=""><th></th><th>ЕрН</th><th>πV</th><th>mg/L</th><th>u\$/cm</th><th>oC</th><th>mg/L</th><th>mg/L</th><th>mg/L</th><th>mg/L</th><th>mg/L</th><th>mg/i.</th><th>mg/i</th><th>mg/L</th><th>mg/L</th><th>mg/L</th><th>mg/t,</th><th>mg/l.</th><th>mg/L</th><th>mg/L</th><th>mg/L</th><th>mg/L</th><th>mg/L</th><th>mg/L</th><th>mg/L</th><th>mg/L</th><th>mg/L</th></t<>		ЕрН	πV	mg/L	u\$/cm	oC	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/i.	mg/i	mg/L	mg/L	mg/L	mg/t,	mg/l.	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	
New         New <td>Água de Cl</td> <td>huva</td> <td></td> <td></td> <td>·····</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>,</td> <td></td>	Água de Cl	huva			·····				,																			
Name         Name <th< td=""><td>Maxima</td><td>7.39</td><td>543</td><td>6.55</td><td>44</td><td>24.9</td><td>0.17</td><td>0.157</td><td>2.3</td><td>-</td><td>-</td><td>0.430</td><td>1.5</td><td>0.3</td><td>0.02</td><td>0.6</td><td>0.006</td><td>0.17</td><td>0.007</td><td>0.059</td><td>0.35</td><td>4.72</td><td>-</td><td>0.015</td><td>7.25</td><td>3.09</td><td></td></th<>	Maxima	7.39	543	6.55	44	24.9	0.17	0.157	2.3	-	-	0.430	1.5	0.3	0.02	0.6	0.006	0.17	0.007	0.059	0.35	4.72	-	0.015	7.25	3.09		
Num<NumNu	Média	6.44	481	-	10	20.0	0.06	0.067	0.5		-	0.063	1.1	0.1	0.01	0.3	0.004	0.06	0.004	0.023	0.04	0.81		0.010	1.60	0.85		
endemConsDis <th< td=""><td>Minima</td><td>5.07</td><td>350</td><td>-</td><td>0</td><td>13.3</td><td>0.01</td><td>0.001</td><td>0.1</td><td>•</td><td></td><td>0.002</td><td>0.6</td><td>0.1</td><td>0.01</td><td>0.1</td><td>0.002</td><td>0.02</td><td>0.002</td><td>0.012</td><td>0.01</td><td>0.05</td><td>•</td><td>0.004</td><td>0.17</td><td>0.10</td><td>-</td></th<>	Minima	5.07	350	-	0	13.3	0.01	0.001	0.1	•		0.002	0.6	0.1	0.01	0.1	0.002	0.02	0.002	0.012	0.01	0.05	•	0.004	0.17	0.10	-	
Oryan         O        O         O         O <td>Amplilude</td> <td>2.32</td> <td>193</td> <td>-</td> <td>44</td> <td>11.6</td> <td>0.16</td> <td>0.156</td> <td>2.2</td> <td>•</td> <td>•</td> <td>0.428</td> <td>0.9</td> <td>0.2</td> <td>0.01</td> <td>0.5</td> <td>0.004</td> <td>0.15</td> <td>0.005</td> <td>0.047</td> <td>0.34</td> <td>4.67</td> <td>•</td> <td>0.011</td> <td>7.08</td> <td>2.99</td> <td>•</td>	Amplilude	2.32	193	-	44	11.6	0.16	0.156	2.2	•	•	0.428	0.9	0.2	0.01	0.5	0.004	0.15	0.005	0.047	0.34	4.67	•	0.011	7.08	2.99	•	
Prior	CV (%)	21	27	· ·	340	34	183	134	329		-	587	44	133	71	94	50	178	94	156	690	486	•	59	354	264		
Hare         Con         Con <td>FSS - Fluxe</td> <td>o Sub-Su</td> <td>perficial</td> <td></td> <td>• • • • •</td>	FSS - Fluxe	o Sub-Su	perficial																								• • • • •	
Med	Máxima	7.30	527	8.20	130	23.2	0.26	0.129	21.6	-	-	0.302	7.3	2.7	0.05	1.3		0.74	0,110	0.032	0.04	2.71	-	0.008	4.91	1.57	71	
Harm         Gen         Jon         Gen         Jon         Gen         Jon         Gen         Jon         Gen         Jon         Jon <td>Média</td> <td>6.93</td> <td>447</td> <td>5.59</td> <td>102</td> <td>21.0</td> <td>0.07</td> <td>0.034</td> <td>15.5</td> <td></td> <td></td> <td>0.096</td> <td>2.9</td> <td>1.7</td> <td>0.02</td> <td>0.9</td> <td>-</td> <td>0.30</td> <td>0.077</td> <td>0.021</td> <td>0.01</td> <td>1.94</td> <td></td> <td></td> <td>1.72</td> <td>1.16</td> <td>52</td>	Média	6.93	447	5.59	102	21.0	0.07	0.034	15.5			0.096	2.9	1.7	0.02	0.9	-	0.30	0.077	0.021	0.01	1.94			1.72	1.16	52	
entone         00         0.0 </td <td>Minima</td> <td>6.44</td> <td>380</td> <td>4.08</td> <td>68</td> <td>15.6</td> <td>0.01</td> <td>0.006</td> <td>5.7</td> <td></td> <td>•</td> <td>0.016</td> <td>0.5</td> <td>0.7</td> <td>0.01</td> <td>0.7</td> <td>-</td> <td>0.02</td> <td>0.033</td> <td>0.010</td> <td>0.00</td> <td>1,10</td> <td>•</td> <td></td> <td>0.35</td> <td>0.87</td> <td>16</td>	Minima	6.44	380	4.08	68	15.6	0.01	0.006	5.7		•	0.016	0.5	0.7	0.01	0.7	-	0.02	0.033	0.010	0.00	1,10	•		0.35	0.87	16	
CMUM         CMU         CMU </td <td>Amplitude</td> <td>0.B6</td> <td>147</td> <td>4.12</td> <td>62</td> <td>7.6</td> <td>0.25</td> <td>0.123</td> <td>15.9</td> <td>-</td> <td>-</td> <td>0.286</td> <td>6.8</td> <td>2.0</td> <td>0.04</td> <td>0.6</td> <td></td> <td>0.72</td> <td>0.077</td> <td>0.022</td> <td>0.04</td> <td>1,61</td> <td>-</td> <td>-</td> <td>4.56</td> <td>0,70</td> <td>55.</td>	Amplitude	0.B6	147	4.12	62	7.6	0.25	0.123	15.9	-	-	0.286	6.8	2.0	0.04	0.6		0.72	0.077	0.022	0.04	1,61	-	-	4.56	0,70	55.	
def       general org	CV (%)	7	18	47	33	26	247	275	63			213	150	60	131	42		145	57	52	227	43	-	•	185	36	7	
Name         68         10         68         10         69         10         20        20         20         2	AE - Águas	Epicèrsi	licas		,										_													
Mate         Let         Jate	Máxima	6.98	515	5.78	327	23.8	0.12	0.168	37.8		0.001	2.860	3.3	3.9	3.26	18.6	0.010	2.34	0.209	0.047	0.01	18.80	-	0.090	1,86	8.61	138.	
Nime66<	Média	6.51	381	3.82	241	19.1	0.05	0.033	27.1			0.546	1.7	2.9	1.683	12.9	0.003	0.30	0.158	0.029	0.00	13.28		0.048	0.63	5.00	110.	
arraya	Minima	6.14	256	2.41	204	15.0	0.01	0.011	22.8		-	0.011	1.3	2.4	0.42	9.5	0.001	0.01	0.134	0.018	0.00	10.31	-	0.011	0.15	2.75	89.	
Chron         Chro         Chron         Chron <th< td=""><td>Amplitude</td><td>0.84</td><td>259</td><td>3.37</td><td>123</td><td>8.8</td><td>0.11</td><td>0.157</td><td>15.0</td><td>-</td><td></td><td>2.849</td><td>2.0</td><td>1.5</td><td>2.84</td><td>9,1</td><td>0.009</td><td>2.33</td><td>0.075</td><td>0.029</td><td>0.00</td><td>8.49</td><td></td><td>0.079</td><td>1.71</td><td>5.86</td><td>48.</td></th<>	Amplitude	0.84	259	3.37	123	8.8	0.11	0.157	15.0	-		2.849	2.0	1.5	2.84	9,1	0.009	2.33	0.075	0.029	0.00	8.49		0.079	1.71	5.86	48.	
Weise state weise	CV (%)	7	35	51	36	25	158	415	39		•	424	94	35	94	44	216	670	32	60	80	42		87	193	72	2	
Mature         Tole         Mature         Tole         Mature         Tole         Mature         Mature        Mature        Mature	EE - Estala	actite Est	er Lenta	·																								
Name         Name <th< td=""><td>Vláxima</td><td>7.90</td><td>541</td><td>8.35</td><td>290</td><td>19.5</td><td>0.37</td><td>0.154</td><td>49.3</td><td>-</td><td>0.001</td><td>0.063</td><td>0.8</td><td>3.8</td><td></td><td>2.8</td><td></td><td>0.20</td><td>0.441</td><td>0.022</td><td>0.21</td><td>5.34</td><td>-</td><td>0.050</td><td>2.98</td><td>2.19</td><td>175.</td></th<>	Vláxima	7.90	541	8.35	290	19.5	0.37	0.154	49.3	-	0.001	0.063	0.8	3.8		2.8		0.20	0.441	0.022	0.21	5.34	-	0.050	2.98	2.19	175.	
Marce         7.7         S.8         6.90         8.0<	Védia	7.82	387	7,11	263	18.8	0,11	0.035	46.8	-	-	0.022	0.6	3.6	•	1,9	-	0.05	0.424	0.014	0.16	3.26	•	0.027	1.35	1.87	157.	
Annue       Bot       Bot <th< td=""><td>Minima</td><td>7.72</td><td>260</td><td>6.20</td><td>240</td><td>18.2</td><td>0.01</td><td>0.023</td><td>45.3</td><td>·</td><td></td><td>0.006</td><td>0.5</td><td>3.5</td><td></td><td>1.6</td><td></td><td>0.01</td><td>0.405</td><td>0.010</td><td>0.13</td><td>2.52</td><td>-</td><td>0.006</td><td>0.89</td><td>1.65</td><td>144.</td></th<>	Minima	7.72	260	6.20	240	18.2	0.01	0.023	45.3	·		0.006	0.5	3.5		1.6		0.01	0.405	0.010	0.13	2.52	-	0.006	0.89	1.65	144.	
Ortho         Ortho <th< td=""><td>Amplitude</td><td>0.18</td><td>281</td><td>2.15</td><td>50</td><td>1.3</td><td>0.36</td><td>0.131</td><td>4.0</td><td>-</td><td></td><td>0.057</td><td>0,3</td><td>0.3</td><td>-</td><td>1.2</td><td>-</td><td>0.19</td><td>0.036</td><td>0.012</td><td>0.08</td><td>2.82</td><td></td><td>0.044</td><td>2.09</td><td>0.54</td><td>31.</td></th<>	Amplitude	0.18	281	2.15	50	1.3	0.36	0.131	4.0	-		0.057	0,3	0.3	-	1.2	-	0.19	0.036	0.012	0.08	2.82		0.044	2.09	0.54	31.	
Prior barrelation and analysis and analy	CV (%)	1	40	17	10	4	230	337	5	•		184	39	4		51		269	5	61	29	64	-	82	121	17	1	
Marian         Bit         Bit<	TE - Traveri	tino Salão	o Ester																									
Maile         Maile <th< td=""><td>Máxima</td><td>8.19</td><td>529</td><td>8.89</td><td>240</td><td>20.0</td><td>0.13</td><td>0.167</td><td>38.3</td><td></td><td></td><td>0.170</td><td>1.4</td><td>3,7</td><td></td><td>2.0</td><td>•</td><td>0.20</td><td>0.433</td><td>0.030</td><td>0.20</td><td>3,39</td><td>•</td><td>0.090</td><td>1.52</td><td>2.06</td><td>133.</td></th<>	Máxima	8.19	529	8.89	240	20.0	0.13	0.167	38.3			0.170	1.4	3,7		2.0	•	0.20	0.433	0.030	0.20	3,39	•	0.090	1.52	2.06	133.	
Maina         Jon         Qon         Qon </td <td>vlédia</td> <td>8.03</td> <td>405</td> <td>7.29</td> <td>204</td> <td>18.6</td> <td>0.05</td> <td>0.037</td> <td>34.6</td> <td></td> <td>•</td> <td>0.054</td> <td>0.6</td> <td>3.6</td> <td></td> <td>1.8</td> <td>-</td> <td>0.06</td> <td>0.411</td> <td>0.017</td> <td>0.16</td> <td>2.86</td> <td>-</td> <td>0.028</td> <td>1.18</td> <td>1.87</td> <td>117.</td>	vlédia	8.03	405	7.29	204	18.6	0.05	0.037	34.6		•	0.054	0.6	3.6		1.8	-	0.06	0.411	0.017	0.16	2.86	-	0.028	1.18	1.87	117.	
Anthebs         Org	Minima	7.90	230	6.03	175	18.0	0,01	0.022	32.0	-	-	0.006	0.5	3.5		1.6	-	0.02	0.265	0.010	0.12	2.54	•	0.010	0.73	1.64	105.3	
QV:QA         QB         QB        QB        QB        QB<	Amplitude	0.29	299	2.86	65	2.0	0,12	0,145	6.3	-	•	0.164	0.9	0.2		0.4	•	0.18	0.168	0.020	0.06	0.85		0.080	0.79	0.42	28.4	
Ge - Analysis       Very interval         Maine       46       10       0 <th co<="" td=""><td>CV (%)</td><td>2</td><td>43</td><td>22</td><td>18</td><td>7</td><td>160</td><td>347</td><td>11</td><td>-</td><td></td><td>215</td><td>126</td><td>3</td><td>•</td><td>13</td><td></td><td>210</td><td>36</td><td>74</td><td>27</td><td>19</td><td></td><td>217</td><td>38</td><td>12</td><td>1,</td></th>	<td>CV (%)</td> <td>2</td> <td>43</td> <td>22</td> <td>18</td> <td>7</td> <td>160</td> <td>347</td> <td>11</td> <td>-</td> <td></td> <td>215</td> <td>126</td> <td>3</td> <td>•</td> <td>13</td> <td></td> <td>210</td> <td>36</td> <td>74</td> <td>27</td> <td>19</td> <td></td> <td>217</td> <td>38</td> <td>12</td> <td>1,</td>	CV (%)	2	43	22	18	7	160	347	11	-		215	126	3	•	13		210	36	74	27	19		217	38	12	1,
Mation       615       544       640       630       642       640 <t< td=""><td>EE - Estalac</td><td>ctito Esta</td><td>r Lenta</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td>••••••</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></t<>	EE - Estalac	ctito Esta	r Lenta										••••••															
Media       779       Qot       789       Qot       Res       Qot       Qot <th< td=""><td>dáxima</td><td>8.15</td><td>514</td><td>8.80</td><td>405</td><td>19.5</td><td>0.34</td><td>0.247</td><td>54.0</td><td>-</td><td>-</td><td>0.092</td><td>0.5</td><td>4.2</td><td>-</td><td>2.7</td><td>0.013</td><td>0.07</td><td>0.498</td><td>0.040</td><td>0.46</td><td>4,53</td><td></td><td>0.040</td><td>6.09</td><td>1.75</td><td>192.</td></th<>	dáxima	8.15	514	8.80	405	19.5	0.34	0.247	54.0	-	-	0.092	0.5	4.2	-	2.7	0.013	0.07	0.498	0.040	0.46	4,53		0.040	6.09	1.75	192.	
Minima         Vita         Vita        Vita        Vita <th< td=""><td>dédia</td><td>7.97</td><td>402</td><td>7.36</td><td>298</td><td>18.7</td><td>0.11</td><td>0,102</td><td>51.8</td><td></td><td></td><td>0.041</td><td>•</td><td>4.0</td><td>•</td><td>1.8</td><td>÷</td><td>0.04</td><td>0.4B4</td><td>0.022</td><td>0.36</td><td>3.31</td><td></td><td>0.019</td><td>1.41</td><td>1.52</td><td>172.3</td></th<>	dédia	7.97	402	7.36	298	18.7	0.11	0,102	51.8			0.041	•	4.0	•	1.8	÷	0.04	0.4B4	0.022	0.36	3.31		0.019	1.41	1.52	172.3	
Angenized         Orage         Code	dinima	7.80	275	6.15	247	18.2	0.02	0.063	49.4	•		0.002	•	3.8	<del>.</del>	1.5	•	0.02	0.455	0.010	0.25	2.48	•	0.006	0.70	1.39	160.0	
CY (%)         Z)         S0         S0        S0        S0         S	mplitude	0.35	239	2.65	158	1.3	0.32	0.184	4.6	•		0.090	•	0.4		1.2		0.05	0.043	0.030	0.21	2.05	•	0.034	5.39	0.36	32.1	
PFR-Backepide   Value Value   Make Value   Value Value   Value Value   Value Value   Value Value   Value   Value Value   Value   Value   Value   Value   Value   Value   Value   Value   Value   Value   Value   Value   Value   Value   Value   Value    Value	CV (%)	2	32	20	36	4	209	141	5			122	-	6	-	40		79	G	86	31	37	•	111	333	15	12	
Maxima         8.20         6.30         <	R - Fluxo F	Rapido																										
Modia       7.33       4.45       7.90       270       8.46       0.00       0.022       3.40       1.4       0.5       0.50       0.30       0.00	láxima	8.20	531	8.65	288	19.0	0.02	0.028	37.9	•	•	0.022	1.8	11.6	0.02	2.8		0.16	0.426	0.031	0,17	4.73		0.030	1.47	1.74	192.1	
Minima         7.7         317         6 18         236         81.         0.01         0.02         34.7         .         0         0.01         0.01         0.02         0.03 <td>Aédia</td> <td>7.93</td> <td>425</td> <td>7.00</td> <td>270</td> <td>18,4</td> <td>0.02</td> <td>0.024</td> <td>36.5</td> <td></td> <td></td> <td>0.016</td> <td>1.4</td> <td>11.4</td> <td></td> <td>2.0</td> <td></td> <td>0.06</td> <td>0.280</td> <td>0.017</td> <td>0.13</td> <td>2.36</td> <td></td> <td>0.015</td> <td>1.27</td> <td>1.59</td> <td>165.9</td>	Aédia	7.93	425	7.00	270	18,4	0.02	0.024	36.5			0.016	1.4	11.4		2.0		0.06	0.280	0.017	0.13	2.36		0.015	1.27	1.59	165.9	
Ampliade         0.48         2.44         2.47         5.2         0.9         0.01         1.32         -         0.012         1.2         0.6         0.13         0.15         0.02         0.16         2.4         0.02         0.16         2.4         0.02         0.05         0.22         0.00         0.05         0.20         0.00         0.05         0.21         0.05         0.02         0.05         0.02         0.05         0.02         0.05         0.02         0.05         0.02         0.05         0.01         0.0	linima	7.71	317	6.18	236	18.1	0.01	0.022	34.7	-	-	0.010	0.6	11.0		1.6	•	0.03	0.261	0.010	0.01	1.79	•	0.004	0.95	1.48	140.3	
CV (M)       3       25       24       13       3       33       15       5       .       .       36       57       4       .       46       .       153       52       81       91       00       .       105       25       1         EIF - Extruction Forma       EIF - Extruction Forma       411       403       7.31       337       136       0.15       0.160       65.0       .       .       .       4.4       .       1.5       .       0.004       0.004       0.025       1.66       .       0.007       0.22       1.66       1.71       .       0.007       0.22       0.00       0.01       0.22       0.00       0.04       0.02       0.00       0.02       0.00       0.02       0.00       0.01       0.22       0.00       0.04       0.00       0.02       0.00       0.01       0.22       0.00       0.01       0.22       0.00       0.01       0.22       0.00       0.01       0.22       0.00       0.01       0.02       0.00       0.01       0.02       0.01       0.02       0.01       0.02       0.01       0.02       0.01       0.02       0.01       0.02       0.01       0.01       <	Implitude	0.49	214	2.47	52	0.9	0.01	0.006	13.2			0.012	1.2	0.6	-	1.2		0.13	0.165	0.021	0.16	2.94	-	0.026	0.52	0.26	51.8	
Bit Perturbative Interve Torone         Maxima       8.11       403       7.30       3.37       19.8       0.16       66.6       .       .       0.07       .       4.1       .       0.06       0.054       0.053       0.051       1.16       .       0.07       0.1       1.1       0.001       0.021       0.030       0.16       1.71       .       0.007       0.01       0.271       0.010       0.017       0.272       0.000       0.016       1.71       .       0.007       0.01       0.017       0.020       0.034       0.011       0.011       0.017       0.020       0.034       0.011       0.012       0.000       0.016       0.017       0.020       0.034       0.011       0.012       0.000       0.041       0.027       0.000       0.041       0.017       0.020       0.034       0.011       0.011       0.012       0.016       0.016       0.016       0.016       0.017       0.017       0.016       0.016       0.017       0.011       0.011       0.011       0.011       0.011       0.011       0.011       0.011       0.011       0.011       0.011       0.011       0.011       0.011       0.011       0.011 <th< td=""><td>V (%)</td><td>3</td><td>25</td><td>24</td><td>13</td><td>3</td><td>33</td><td>15</td><td>5</td><td>•</td><td></td><td>38</td><td>57</td><td>4</td><td></td><td>40</td><td>·</td><td>153</td><td>52</td><td>81</td><td>91</td><td>100</td><td>•</td><td>105</td><td>25</td><td>9</td><td>16</td></th<>	V (%)	3	25	24	13	3	33	15	5	•		38	57	4		40	·	153	52	81	91	100	•	105	25	9	16	
Maxima         9.11         493         7.31         3.37         9.66         0.15         0.072         4.7         0.         1.8         0.020         0.040         0.25         1.85         0.022         1.85         0.022         1.85         0.022         1.85         0.022         1.85         0.021         0.030         0.15         0.017         0.022         1.03           Media         7.40         3.47         6.11         0.44         0.022         0.025         0.030         0.01         0.17         0.017         0.027         1.0           Ampliade         7.07         1.45         0.024         0.35         0.00         0.025         0.020         0.025         0.020         0.03         0.03         0.03         0.03         0.02         0.05         0.00         0.025         0.024         0.24         0.35         0.015         0.05         0.05         0.00         0.02         0.00         0.024         0.24         0.33         0.35         0.002         0.35         0.01         0.025         0.15         0.005         0.25         0.01         0.02         0.01         0.02         0.02         0.02         0.02         0.01         0.02 <t< td=""><td>iF - Estalad</td><td>ctite Inler</td><td>ior Flores</td><td>,</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td>,</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></t<>	iF - Estalad	ctite Inler	ior Flores	,													,											
Media       7.90       4.46       6.55       2.73       1.94       .       0.050       5.04       .       .       .       4.4       .       1.5       .       0.041       0.032       0.045       0.017       0.027       0.070       0.027       0.000       0.045       0.011       0.027       0.000       0.045       0.011       0.027       0.010       0.027       0.015       0.017       0.027       0.010       0.027       0.010       0.027       0.011       0.227       0.015       0.017       0.027       0.015       0.017       0.027       0.015       0.017       0.027       0.015       0.017       0.027       0.015       0.017       0.027       0.017       0.027       0.017       0.027       0.017       0.027       0.017       0.027       0.017       0.02       0.017       0.017       0.02       0.017       0.017       0.02       0.017       0.017       0.02       0.017       0.017       0.017       0.017       0.017       0.017       0.017       0.017       0.017       0.017       0.017       0.017       0.017       0.017       0.017       0.017       0.017       0.017       0.017       0.016       0.017       0.01	làxima	8,11	493	7.31	337	19.6	0.15	0.180	66.8	•	-	0.072		4.7		1.8	-	0.09	0.304	0.043	0.25	1.86		0.024	0,83	1.13	236.6	
Minima       7.41       3.47       6.11       2.13       1.4       0.11       1.5       0.11       0.22       0.01       0.000       0.04       1.50       -       0.000       0.05       0.01       0.229       0.01       0.11       0.227       0.01       0.11       0.227       0.015       0	lédia	7.90	426	6.55	273	19.4		0.050	50.8	-				4.4		1,5		0.04	0.291	0.030	0.18	1.71	•	0.017	0.72	1.08	191.6	
Amplifue         0.70         1.46         1.20         1.24         0.71         0.158         4.14         -         -         -         0.66         -         0.57         -         0.08         0.025         0.024         0.11         0.27         -         0.015         0.34         0.11           CV (%)         6         10         122         24         3         -         260         50         -         -         -         8         -         115         4         46         35         9         .         465         31         4           Maxima         8.21         4.99         6.37         238         1.98         0.105         0.015         0.021         1.4         4.8         .         1.9         0.002         0.30         0.34         0.13         4.3         .         0.19         0.026         0.30         0.34         0.13         4.3         .         0.19         0.30         0.34         0.13         4.3         .         1.9         0.020         0.30         0.34         0.13         4.3         .         0.30         0.34         0.13         4.3         .         0.30         0.34         0.13         <	Iloima	7.41	347	6.11	213	18.9	•	0.022	25.4		•		•	4,1		1.3	•	0.01	0.279	0.019	0,14	1.59	-	0.009	0.49	0.99	160.0	
CY (%)       6       19       12       24       3       260       50       .       1.3       .       .       .       .       .       .       .       1.4       4.8       .       1.1       0.016       .       0.002       0.057       0.021       0.02       0.022       0.011       0.013       1.55       .	mplitude	0.70	146	1.20	124	0.7	· ·	0.158	41.4	-		-	-	0.6	•	0.5		0.08	0.025	0.024	0.11	0.27	-	0.015	0.34	0.14	76.6	
<i>TF- Travetino Interior Flores</i> Máxima       8.21       495       6.57       238       19.8       0.16       0.193       43.2       0.002       0.03       0.072       1.4       4.8       -       1.9       0.002       0.39       0.319       0.04       0.24       2.17       -       0.003       5.60       1.3         Média       7.99       430       6.36       198       19.3       0.06       0.037       33.9       -       0.002       0.03       0.61       1.4       0.61       0.02       0.024       0.11       0.13       1.5       -       0.016       2.28       1.1         Minima       7.83       3.17       1.0       0.14       0.177       16.4       -       0.020       0.067       0.3       0.7       -       0.5       0.001       0.28       0.023       0.11       0.62       -       0.025       4.60       0.33         Maxima       7.53       488       7.25       449       0.22       0.15       0.28       0.55       -       2.1       0.002       0.016       0.23       0.025       4.60       3.3         Maxima       7.53       448	V (%)	6	19	12	24	3	·	260	50					8	[	21	· .	135	4	46	36	9	·	45	31	8	24	
Maxima       8.21       4.99       6.97       2.28       1.98       0.16       0.133       0.003       0.003       0.007       1.4       4.8       -       1.9       0.002       0.319       0.034       0.24       2.17       -       0.030       5.50       1.3         Media       7.99       4.50       6.30       198       19.3       0.06       0.037       3.33       -       0.002       0.03       6.31       0.02       0.031       0.244       0.016       0.24       0.11       0.13       1.5       .       0.016       2.24       1.1         Minima       7.63       3.57       5.90       1.40       1.61       0.02       0.067       0.50       0.71       0.50       0.001       0.22       0.021       0.11       0.62       0.05       0.011       0.23       0.02       0.11       0.02       0.05       0.021       0.02       0.01       0.23       0.021       0.11       0.02       0.05       0.021       0.01       0.23       0.021       0.11       0.02       0.05       0.011       0.023       0.021       0.11       0.02       0.02       0.015       0.12       0.02       0.015       0.015       0.0	lF - Travert	tino Inferi	or Flores		r			,		,				,														
Media       7.99       4.30       6.36       198       19.3       0.08       0.037       33.9       .       0.002       0.039       0.6       4.5       .       1.6       0.002       0.09       0.284       0.018       0.20       1.82       .       0.016       2.24       1.1         Minina       7.65       357       5.90       1.40       0.02       0.016       2.86       .       0.001       0.05       0.5       4.1       .       1.4       0.001       0.02       0.287       0.011       0.13       1.55       .       0.05       0.99         Amplitude       0.36       1.47       1.0       0.177       16.4       .       0.002       0.067       0.97       .       0.5       0.01       0.28       0.062       0.023       0.11       0.16       2.4       1.4         CV(%)       3       17       0.02       3.92       4.25       2.7       .       5.0       8.7       2.1       0.002       0.01       0.323       0.323       0.323       0.323       0.323       0.323       0.323       0.323       0.323       0.323       0.323       0.323       0.323       0.323       0.323       0.323	łáxima	8.21	499	6.97	238	19,8	0,16	0,193	43.2	0.003	0.003	0.072	1.4	4.8	•	1.9	0.002	0.30	0.319	0.034	0.24	2.17		0.030	5.50	1.31	157.9	
Minima       7.85       357       5.90       1.40       1.87       0.02       0.016       26.8       -       0.001       0.005       0.5       4.1       -       1.4       0.001       0.02       0.257       0.011       0.13       1.55       .       0.005       0.90       0.95         Amplitude       0.36       1.42       1.07       38       1.1       0.14       0.177       16.4       -       0.002       0.067       0.9       0.7       -       0.5       0.001       0.28       0.023       0.11       0.62       -       0.025       4.60       0.33         CV (%)       3       17       10       29       3       92       425       27       -       50       87       126       9       -       21.9       40       237       12       85       34       19       .       90       145       1.55         KSF       Experior Flore       63       488       725       448       6.37       430       19,7       0.06       0.31       80.7       .       0.032       .       17       0.002       0.05       0.311       0.019       0.17       233       .       0.018	lédia	7.99	430	6.36	198	19.3	80.0	0.037	33.9	-	0.002	0.039	0.6	4.5		1.6	0.002	0.09	0.284	0.018	0.20	1.82	•	0.016	2.24	1.15	124.9	
Amplitude       0.36       142       1.07       98       1.1       0.14       0.177       16.4       -       0.902       0.97       0.9       0.7       -       0.5       0.001       0.29       0.023       0.11       0.62       -       0.025       4.60       0.30         CV (%)       3       17       10       29       3       32       425       27       -       50       87       126       9       -       21.9       40       237       12       85       34       19       .       90       1.45       17         ESF - Estation Superior Fiores       Máxima       7.63       488       7.25       498       20.2       0.15       0.128       85.6       .       .       0.321       .       5.5       .       2.1       0.002       0.032       0.032       0.32       0.32       0.32       0.32       0.33       0.031       0.018       0.33       0.33       0.032       0.32       0.33       0.032       0.32       0.33       0.032       0.032       0.032       0.032       0.031       0.03       0.031       0.031       0.031       0.031       0.031       0.032       0.031       0.032	linima	7.85	357	5.90	140	18.7	0.02	0.016	26.8	-	0.001	0.005	0.5	4.1		1.4	0.001	0.02	0.257	0.011	0.13	1.55		0.005	0.90	0.95	84.2	
CV (%)       3       17       10       29       3       92       425       27       50       87       126       9       -       21.9       40       237       12       85       34       19       .       90       145       11         ESF-Estisetite Superior Flores       Máxima       7.63       488       7.25       498       20.2       0.15       0.128       85.6       .       .       0.0231       .       55.5       .       21       0.002       0.10       0.323       0.032       0.23       3.50       .       0.020       1.65       1.53         Média       7.35       448       6.37       430       19.7       0.06       0.031       80.7       .       .       0.003       1.5       1.3       0.010       0.017       2.33       .       0.016       0.59       1.33         Minima       7.17       408       5.90       380       19       0       0.13       0.109       16.1       .       .       0.314       0.4       0.88       0.001       0.024       0.002       0.09       1.79       .       0.004       1.06       0.33       0.004       1.06       0.30       0.	mplitude	0.36	142	1.07	98	1,1	0,14	0.177	16.4	•	0.002	0.067	0.9	0.7		0.5	0.001	0.28	0.062	0.023	0.11	0.62	•	0.025	4.60	0.36	73.7	
S5F - Estilizative Superior Flores         Máxima       7.63       488       7.25       498       20.2       0.15       0.128       85.5       .       0.321       .       5.5       .       2.1       0.002       0.10       0.323       0.032       0.23       3.50       .       0.020       1.65       1.53         Média       7.35       448       6.37       430       19.7       0.06       0.011       80.7       .       .       0.007       .       5.1       .       1.17       0.002       0.055       0.11       0.119       0.17       2.33       .       0.018       0.93       1.37         Minima       7.17       406       5.90       360       1.92       0.02       0.019       69.5       .       .       0.007       .       5.1       .       1.3       0.001       0.02       0.92       0.012       0.14       1.71       .       0.016       0.59       1.23         Amplitude       0.44       80       1.35       118       1.0       0.13       0.109       16.1       .       .       0.314       .       0.4       .       0.8       0.001       0.024       0.020	V (%)	3	17	10	29	3	92	425	27	-	50	87	126	9	-	21.9	40	237	12	85	34	19	·	90	145	17	33	
Máxima       7.63       488       7.25       496       20.2       0.15       0.128       85.6       .       .       0.021       .       5.5       .       2.1       0.002       0.10       0.323       0.032       0.23       3.50       .       0.020       1.65       1.53         Média       7.35       446       6.37       430       19.7       0.06       0.011       80.7       .       0.0083       .       5.3       .       1.7       0.002       0.019       0.17       2.33       .       0.016       0.93       1.37         Minima       7.17       406       5.50       380       19.2       0.02       0.019       69.5       .       .       0.007       .       5.1       .       1.3       0.001       0.02       0.029       0.012       0.14       1.71       .       0.016       0.59       1.23         Amplitude       0.44       80       1.35       118       1.0       0.13       0.109       16.1       .       .       0.314       .       0.8       0.011       0.024       0.020       0.09       1.77       .       0.004       1.06       0.30       0.007       1.7	SF - Estela	ctite Sup	erior Flor	'8 <b>5</b>									······				~		,						******			
Média       7.35       448       6.37       430       18.7       0.06       0.031       80.7       -       0.083       -       5.3       -       1.7       0.002       0.05       0.311       0.019       0.17       2.33       -       0.018       0.93       1.37         Minima       7.17       406       5.50       380       19.2       0.02       0.019       69.5       -       0.007       -       5.1       -       1.3       0.001       0.02       0.029       0.012       0.14       1.71       -       0.016       0.59       1.23       Amplitude       0.44       0.44       0.88       0.001       0.02       0.029       0.012       0.14       1.71       -       0.016       0.59       1.23         Amplitude       0.44       9       14       16       3       173       308       14       -       .       285       -       4       .       277       33       104       4       68       35       50       .       12       777       12         TSF Travertino Superior Flores       9       14       0.16       0.165       63.9       0.002       0.075       0.77       55	láxima	7.63	488	7.25	498	20.2	0.15	0.128	85.6		•	0.321	•	5.5	÷	2.1	0.002	0.10	0.323	0.032	0.23	3.50		0.020	1.65	1.53	317.4	
Minima       7.17       406       5.90       380       19.2       0.02       0.019       69.5       -       0.007       -       5.1       -       1.3       0.001       0.02       0.299       0.012       0.14       1.71       -       0.016       0.59       1.23         AmpBlude       0.46       80       1.35       118       1.0       0.13       0.109       16.1       -       0.314       -       0.4       0.88       0.001       0.08       0.024       0.020       0.09       1.79       .       0.004       1.06       0.33         CV (%)       4       9       14       16       3       173       308       14       .       .       285       .       4       .       277       33       104       4       68       35       50       .       12       77       12         TSF - Trevertino Superior Flores       .       .       .       285       .       4       .       275       0.011       2.1       0.001       0.09       0.312       0.050       0.27       2.89       .       0.025       2.39       1.53         Máxina       8.05       540       7.51	lèdia	7.35	448	6.37	430	19.7	0.06	0.031	80.7	· ·	•	0.083	· ·	5.3	•	1.7	0.002	0.05	0.311	0.019	0.17	2.33		0.018	0.93	1.37	284.7	
Amplitude       0.46       80       1.35       118       1.0       0.13       0.109       16.1       -       0.314       -       0.4       -       0.8       0.001       0.08       0.024       0.020       0.09       1.79       .       0.004       1.06       0.36         CV (%)       4       9       14       16       3       173       308       14       .       .       285       .       4       .       277       33       104       4       68       35       50       .       12       77       12         TSF - Trevertino Superior Flores       .       0.41       0.67       0.071       21       0.071       2.0       0.059       0.27       2.89       .       0.025       2.39       1.53       1.53       1.53       .       0.12       0.071       2.10       0.059       0.27       2.89       .       0.025       2.39       1.53       1.53       1.57       0.012       0.012       0.012       0.012       0.011       2.1       0.001       0.09       0.312       0.020       0.021       0.13       1.33       1.35       1.53       0.012       0.013       1.33       1.36       0.012 </td <td>línima</td> <td>7.17</td> <td>408</td> <td>5.90</td> <td>380</td> <td>19.2</td> <td>0.02</td> <td>0.019</td> <td>69.5</td> <td>· .</td> <td>•</td> <td>0.007</td> <td>·  </td> <td>5.1</td> <td>•</td> <td>1.3</td> <td>0.001</td> <td>0.02</td> <td>0.299</td> <td>0.012</td> <td>0.14</td> <td>1.71</td> <td>-</td> <td>0.016</td> <td>0.59</td> <td>1.23</td> <td>254.0</td>	línima	7.17	408	5.90	380	19.2	0.02	0.019	69.5	· .	•	0.007	·	5.1	•	1.3	0.001	0.02	0.299	0.012	0.14	1.71	-	0.016	0.59	1.23	254.0	
CV (%)       4       9       14       16       3       173       308       14       -       285       -       4       -       27       33       104       4       68       35       50       -       12       77       12         TSF - Trevertino Superior Flores       -       9       14       -       -       285       -       4       -       27       33       104       4       68       35       50       -       12       77       12         TSF - Trevertino Superior Flores       -       -       285       0.078       1.7       5.5       0.011       2.1       0.001       0.09       0.312       0.059       0.27       2.89       .       0.025       2.39       1.53         Média       7.83       435       6.63       299       19.1       0.10       0.036       50.3       .       0.17       5.5       0.011       2.1       0.001       0.099       0.312       0.022       0.18       2.18       .       0.012       1.33       1.36         Média       7.53       305       6.15       241       17.6       0.05       0.014       42.7       0.001       0.002 <td>mplitude</td> <td>0.46</td> <td>80</td> <td>1.35</td> <td>118</td> <td>1.0</td> <td>0,13</td> <td>0,109</td> <td>16.1</td> <td>·</td> <td></td> <td>0.314</td> <td></td> <td>0,4</td> <td>· .</td> <td>0.8</td> <td>0.001</td> <td>0.08</td> <td>0.024</td> <td>0.020</td> <td>0.09</td> <td>1.79</td> <td></td> <td>0.004</td> <td>1.06</td> <td>0.30</td> <td>63.4</td>	mplitude	0.46	80	1.35	118	1.0	0,13	0,109	16.1	·		0.314		0,4	· .	0.8	0.001	0.08	0.024	0.020	0.09	1.79		0.004	1.06	0.30	63.4	
TSF - Trevertino Superior Flores         Maxima       0.05       540       7.51       462       19.5       0.14       0.165       63.3       0.002       0.035       0.078       1.7       5.5       0.011       2.1       0.001       0.09       0.312       0.059       0.27       2.89       .       0.002       2.39       1.53         Maxima       7.83       435       6.63       299       19.1       0.10       0.036       50.3       .       0.012       0.049       -       5.3       .       1.7       .       0.04       0.296       0.022       0.18       2.18       .       0.013       1.33       1.36         Minima       7.55       306       6.15       241       17.6       0.06       0.014       42.7       .       0.001       0.002       .       1.5       .       0.02       0.265       0.010       0.12       1.55       .       0.005       0.77       1.51       .       0.02       2.265       0.010       0.12       1.55       .       0.005       0.77       1.51       .       0.02       2.265       0.010       0.12       1.55       .       0.000       0.75       1.51 <t< td=""><td>V (%)</td><td>4</td><td>9</td><td>14</td><td>16</td><td>3</td><td>173</td><td>308</td><td>14</td><td>-</td><td>•</td><td>285</td><td>·  </td><td>4</td><td>-</td><td>27</td><td>33</td><td>104</td><td>4</td><td>68</td><td>35</td><td>50</td><td>•</td><td>12</td><td>77</td><td>12</td><td>11</td></t<>	V (%)	4	9	14	16	3	173	308	14	-	•	285	·	4	-	27	33	104	4	68	35	50	•	12	77	12	11	
Máxima       0.05       540       7.51       462       19.5       0.14       0.165       63.9       0.002       0.035       0.078       1.7       5.5       0.011       2.1       0.001       0.09       0.312       0.059       0.27       2.89       .       0.002       2.39       1.53         Mádáia       7.83       435       6.63       299       19.1       0.10       0.002       50.3       .       0.17       c.5       0.011       2.1       0.001       0.09       0.312       0.059       0.27       2.89       .       0.025       2.39       1.53         Mádáia       7.83       435       6.63       299       19.1       0.10       0.036       50.3       .       0.17       .       0.04       0.296       0.022       0.18       2.18       .       0.013       1.33       1.36         Minima       7.55       306       6.15       2.41       17.6       0.06       0.012       0.15       .       0.012       0.02       0.25       0.010       0.13       1.36       0.012       0.15       1.37       1.56       0.02       0.25       0.010       0.12       1.55       .       0.005       0	SF - Trever	tino Supe	rior Flor	es .	,	,			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	,	p			,						,		····· ,						
Mědia       7.83       435       6.63       299       19.1       0.10       0.036       50.3       .       0.012       0.049       .       5.3       .       1.7       .       0.04       0.296       0.022       0.18       2.18       .       0.013       1.33       1.36         Minina       7.55       305       6.15       241       17.6       0.06       0.014       42.7       .       0.001       0.002       .       5.1       .       1.5       .       0.02       0.255       0.010       0.12       1.55       .       0.005       0.78       1.18         Amplitude       0.50       235       1.36       221       1.9       0.03       0.15       21.2       .       0.034       0.076       .       0.4       .       0.66       .       0.07       0.047       0.046       0.15       1.34       .       0.020       1.61       0.33         V(%)       4       30       13       55       8       40       333       27       .       184       .       20.4       .       23       .       136       10       166       47       323       .       0.13       1.33	láxima	8.05	540	7.51	462	19.5	0.14	0.165	63.9	0.002	0.035	0.078	1.7	5.5	0.011	2.1	0.001	0.09	0.312	0.059	0.27	2.89	·	0.025	2.39	1.53	207.3	
Minima         7.56         305         6.15         241         17.6         0.06         0.014         42.7         -         0.001         0.002         -         5.1         -         1.5         -         0.02         0.265         0.010         0.12         1.55         -         0.005         0.78         1.18           Amplitude         0.50         235         1.36         221         1.9         0.08         0.15         21.2         -         0.034         0.076         -         0.4         -         0.66         -         0.07         0.047         0.040         0.15         1.34         -         0.020         1.66         0.33           CV (%)         4         30         13         55         8         40         353         27         -         184         96         -         4         -         23         -         136         10         156         47         327         -         69         50         13	lèdia	7.83	435	6.63	299	19.1	0.10	0,036	50.3		0.012	0.049		5,3		1.7	·	0.04	0.296	0.022	0.18	2.18	•	0.013	1.33	1.36	185.4	
Amplitude         0.50         235         1.36         221         1.9         0.08         0.151         21.2         .         0.034         0.076         .         0.4         .         0.6         .         0.07         0.047         0.049         0.15         1.34         .         0.020         1.61         0.35           CV (%)         4         30         13         55         8         40         353         27         .         184         96         .         4         .         23         .         136         10         166         47         323         .         0.02         1.61         0.35	linima	7.55	305	6.15	241	17.6	0.06	0.014	42.7	- [	0.001	0.002	-	5.1	-	1.5		0.02	0.265	0.010	0.12	1.55		0.005	0.78	1.18	149,3	
CV (%) 4 30 13 55 8 40 353 27 . 184 96 . 4 . 23 . 1981 10 168 17 77 . 00 80 19	mplitude	0.50	235	1.36	221	1.9	0.08	0.151	21.2		0.034	0.076	•	0.4		0.6	•	0,07	0.047	0.049	0,15	1.34	·	0.020	1.61	0.35	58.0	
	V (%)	4	30	13	55	8	40	353	27	· [	184	96	· [	4	· ]	23		136	10	166	47	32	<u> </u>	92	80	13	19	

A presença de cloro a teores da ordem de ppms nas águas atmosféricas (a série analítica chegou a apresentar um teor de 4,72 mg/L de cloro), se deve provavelmente a contribuições por aerossóis marinhos (Sarin et al., 1989), onde o cloro é evaporado e transportado juntamente com moléculas de água oriundas da evaporação do oceano.

Os teores detectados de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, K, e Ca, juntamente com o pH de 6,44 detectado para as águas de chuva, sugerem a ocorrência de poluentes atmosféricos nestas águas, pois além de se esperar um valor mais ácido para águas de chuva (por volta de 5,5 a 6,0), a presença de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> podem estar relacionadas à queima de combustíveis fósseis, e o K e Ca aos processos de calcinação ocorrentes em fornos de cal e fábricas de cimento, ambos presentes a uma distância média de 30 Km do local em estudo.

## 3.4.3.2. Águas epicársticas

Este conjunto é formado pela águas em diferentes profundidades de fluxo em meio ao material residual formador do epicarste (**Figura 1.1**.). No epicarste individualizou-se dois ambientes de fluxo: um primeiro que representa o fluxo em níveis superficiais do solo, onde as águas de infiltração tem pouca ou nenhuma influência da rocha, dominado de fluxo subsuperficial (FSS); e um segundo ambiente denominado águas epicársticas (AE), mais profundo, já nas proximidades do topo rochoso do epicarste, onde a água de infiltração está em contato com fragmentos da rocha carbonática encaixante (AE). Segundo a classificação proposta de Piper (1944), estas águas são bicarbonatadas cálcicas (**Figura 3.28.**).

Através da **Figura 3.29.**, que foi elaborada com base nos resultados obtidos no tratamento estatístico do monitoramento (**Tabela 3.6.**), verifica-se que apesar de uma grande proximidade física entre estas duas águas, os processos de equilíbrio físico-químico caracterizam ambientes hidroquímicos distintos.

Entre os parâmetros físico-químicos monitorados, a variação da condutividade elétrica chama maior atenção, pois praticamente dobra quando comparado o valor médio de 241 uS/cm determinado para a AE, com os 102 uS/cm do FSS. Comportamento este inversamente proporcional ao pH (6,93 na FSS, e 6,51 na AE), e Eh (+447 mV na FSS, e +381 mV na AE) – Tabela 3.6.

Este incremento nos valores de condutividade elétrica reflete diretamente a solubilização de íons nestas águas, conforme pode ser observado na **Figura 3.30.** Appelo e Postma (1996) citam a existência de uma relação direta entre condutividade elétrica e íons dissolvidos:

 $\Sigma$  ânios =  $\Sigma$  cátions = Condutividade Elétrica / 100,



Figura 3.29. Variação estatística dos parâmetros físico-químicos monitorados.

1 37 .... 1 36 100 17 TSF TSF TSF ESF ESF ESF 📷 1 08 ---- 🚆 1.15 106 50 0 놑 岸 0.04 出 齿 5 152 1159 11 æ œ EEI Reservatoro EEI Reservationo SOQ. PO43. ¥ 50 Ē 187 ---- 187 μ H -90 ш Ш ш 5.00 ¥ ¥ ų 116 020 FSS FSS FSS Concentração de SO42- (mg/L) vo Concentração de K (mgA) o (Jgm) -EH09 eb olgenneonoD - 218 133 TSF TSF TSF 1233. 033 ŝ ESF ESE .... 1 82 **1**45----**1**16 224 Figura 3.30. Variação estatística dos elementos maiores. 臣 岸 2 - 121 072 齿 凿 造 120 236 121 œ œ EEI Reconstiono EB | æ Representation 18 331 17 쀻 ö NO3 E 136 118 3.26 ... 1 2.86 **1**48----**1**8 щ ٣ 벁 出 ш 出 12.9 13 28 80 AE ΨE ¥ 0.9 2 FSS FSS FSS Concentração de Na (mg/L) G (λgm) (5 ob objectmono) δ (Jigm) EOV ab oligertnesno0 w 185 TSF 5.3 TSF 15c 80.7 ESF 酱 ESF 24.9 33.9 **1**44 ..... **1**45 皆 5 诰 皆 1669 365 114 æ £ æ Reservationo Reservationo 172.3 Reservato HCO3-3 5W 40 Ē 1 ₩ 1175 346 3.6 щ ۳ ۳ 157.3 36. ш ш 벖 ¥ æ ¥ 52.9 15.5 FSS FSS FSS 8 300 S (Vgm) -EOOH eb digateree (100m) eD ab objet 8 ο (ληταγίας de Mg (mgλ) Ο





sendo a somatória de cátions ou ânions representada em meq/L, e a condutividade elétrica em uS/cm. Esta relação é amplamente utilizada em trabalhos de hidroquímica, sendo mais recomendada para águas que apresentem condutividade elétrica em torno de 1000 a 2000 uS/cm.

Dentre os elementos maiores, o de maior abundância é o HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (110 ppm na AE, e 52 ppm na FSS), seguido do Ca (27 ppm na AE, e 15 ppm na FSS), Cl (13 ppm na AE, e 1,9 ppm na FSS), e Na (12,9 ppm na AE, e 0,9 na FSS).

A presença de elevados teores de Ca nas águas em fluxo subsuperficial raso (FSS), e profundo, sendo estas últimas de caráter mais estagnado (AE), evidencia a presença deste elemento em meio ao solo autóctone. Pode-se observar através da **Tabela 3.7.**, que quimicamente trata-se de um solo maduro, onde 90% da massa de seus constituintes são óxidos de silício (50 a 70%), alumínio (15 a 25%), e ferro (4 a 12%), contra uma rocha mãe formada praticamente por carbonato de cálcio (em média 50% de CaO, e 45% de CO2). Os teores de Ca neste solo não chegam a ultrapassar 0,18%.

Considerando-se que os óxidos de silício, alumínio e ferro presentes no solo são a porção insolúvel da rocha carbonática mãe, os processos de denudação química atuantes durante a pedogênese reduziram em mais de 100 X a massa inicial de material rochoso formador destes solos.

Uma análise da disposição espacial destas amostras (Figura 3.32.), revela que ao longo do perfil pedológico ocorre um sensível decréscimo dos teores de silicatos com a profundidade. Nos níveis mais superficiais os silicatos correspondem em média a 70% da massa total, e nos mais inferiores a cerca de 50%. Este decréscimo do teor em silicatos é inversamente proporcional a presença dos óxidos de alumínio e ferro, que passam de teores da ordem de 12% para 22% no caso do óxido de alumínio, e de 3% para 13% no caso do óxido de ferro. Os elementos de maior solubilidade como o CaO e o MgO, também ocorrem em teores mais elevados a medida que se aumenta a profundidade.

As concentrações de Na e K determinadas nestas águas estão provavelmente relacionadas à presença destes elementos na composição dos solos locais. O sódio, cujo valor médio determinado foi de 0,9 mg/L no FSS e 12,9 mg/L na AE, foi determinado a 0,35% na forma de NaO nos solos. O potássio, presente a 2,9 mg/L na FSS e 1,7 mg/L na AE, ocorre nos solos em média a 2,5 mg/L. Os teores de fosfato, que também foram detectados a níveis muito baixos (0,3 mg/L no FSS e AE), também são encontrados nos solos em torno de 0,1%.

A presença de cloro nestas águas permanece uma incógnita, pois a ocorrência de teores em torno de 1,9 mg/L na FSS e 12,9 mg/L na AE, não correspondem com a composição média dos solos, sobretudo porque geneticamente ficam descartadas as possibilidades da presença de estratos evaporíticos no arcabouço geológico local, rochas estas, caracterizadas pela elevada presença destes elementos. Associar a presença deste

	AM-01	AM-02	AM-03	AM-04	AM-05	Ro-AM-01	Ro-AM-02	Ro-AM-03	Ro-AM-04
	Salo	Solo	Solo	Solo	Solo	Salão das	Salão das	Salão	Salão
						Flores	Flores	Ester	Ester
Óxidos (% m	assa)			I					
SiO2	68.81	54.41	73.51	48.38	61.07	4.45	8.09	1.44	<u>۱</u>
AI2O3	15.5	22.66	12.38	24.73	16.91	1.03	1,17	0.39	0.1
Fe2O3	3.21	10.12	4.64	12.18	7.38	0.47	0.57	0.15	0.1
MgO	0.47	0.38	0.66	0.38	1.37	2.86	2.88	0.4	0
CaO	0.09	0.11	0.06	0.13	0.18	46.53	44.68	52.11	53.8
Na2O	0.34	0.49	0.12	0.53	0.13	0.07	0.1	0.03	0.0
K2O	2.22	3.38	0.91	3.65	2.48	0.31	0.23	0.14	0.0
P2O5	0.05	0.13	0.07	0.16	0.11	0.03	0.02	0.01	0.0
MnO	0.02	0.016	0.154	0.021	0.08	0.02	0.03	0.01	0.0
TiO2	1.031	1.186	0.887	1.232	0.725	0.05	0.06	0.02	0.0
H2O	4.96	6.91	6.18	7.71	8.88	0.18	0.45	0.09	0.0
CO2	1.02	0.09	0.65	0.14	3.12	42.48	42.5	45.4	44,8
Elementos (p	opm)							I	
S	-	-	-	-	~	0.014	0.087	0.011	0.0
Elementos Ti	raços (ppm)								
Ba	464	609	392	674	1070	136	78	212	7
Cr	78	156	46	171	100	-	-	-	-
Ni	53	66	57	68	66	-	-	-	*
Sr	145	232	50	259	46	629	1010	2623	283
V	95	136	91	157	118	25	21	23	
Zr	228	256	200	244	186	25	25	25	2
La		-	-	-	-	15	17	15	1
Y	-	-	-	-	-	10	10	10	1

.



### Figura 3.32. Resultados analíticos das amostras de solo.

. .
elemento ao teor de recarga também é improvável, pois em média a presença de CI nas águas de chuva se manteve em torno dos 0,81 mg/L.

Mediante deste quadro, sugere-se que a proporcionalidade entre os teores de Na e CI obtido na AE (média de 12,9 m/L de Na, e 13,2 mg/L de CI), pode ser consequência de uma ocupação antrópica pretérita do local, pois além do NaCI ser uma das substâncias naturais mais utilizadas pelo homem, há registros de ocupação pretérita do local, inclusive com utilização agrícola da área.

Os sulfatos determinados a 1,2 mg/L na FSS e 5 mg/L na AE, devem estar relacionados a presença de sulfetos na rocha original, comuns nesta região sob forma de veios tabulares de sulfeto de chumbo e pirita disseminada (MMAJ/JICA, 1983).

Dentre os elementos menores chama maior atenção a presença do ferro na AE (**Figura 3.31.**). O ferro na AE tem teor médio de 0,5 mg/L, variando de 0,002 a 2,8 mg/L. A elevada variação deste teor ao longo do ano hidrológico pode ser explicada pela interação química água-solo sob influência da atividade biológica presente neste meio. A atividade microbiana ocorre em maior intensidade nas porções superficiais dos aquíferos, onde há ocorrência de substâncias orgânicas, oxigênio, e elementos nutricionais necessários ao suporte dos microrganismos (Campbell, 1977). O microrganismos presentes consomem as substâncias orgânicas em seu metabolismo, utilizando o oxigênio dissolvido nas águas subterrâneas, tendo como produto final deste processo o CO<sub>2</sub>.

O pico obtido para as determinações de ferro na AE corresponde ao mês de março (**Figura 3.33.**), sendo que esta elevação decorreu ao longo dos meses de janeiro a abril, período correspondente ao verão, onde a atividade microbiana é mais intensa. A ocorrência de ferro nestas águas está associada ao decréscimo dos teores de oxigênio dissolvido. O maior teor de ferro (2,8 mg/L), correspondeu a 2,5 mg/L de O<sub>2</sub>, teor mais baixo monitorado para estas águas. Como o oxigênio dissolvido e o HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> são os principais condicionantes do Eh, verificamos uma tendência de comportamento similar destes parâmetros ao longo do ano hidrológico. As variações de pH acompanham as variações das concentrações de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, condizendo com o equilíbrio carbonático.

Com base em um diagrama de estabilidade Eh/pH elaborado para o elemento ferro (**Figura 3.34.** - Krauskopf, 1979), verificamos que a transição  $Fe_2O_3/Fe^{2+}$  a partir dos solos locais é compatível com as variações do Eh e do pH, fazendo com que o ferro presente no meio sob forma de  $Fe_2O_3$ , se solubilize em  $Fe^{2+}$  paralelamente a uma redução do pH e do Eh.

Apesar de algumas destas variações terem uma pequena amplitude, as mesmas sugerem mudanças de intensidade dos processos microbianos neste meio. Contudo, a comprovação de existência destes processos está condicionada a realização de estudos mais aprofundados, tendo-se a bioquímica como enfoque.

Dentre os demais elementos menores monitorados destacam-se também o estrôncio, com teores médios de 0,077 mg/L na FSS e 0,158 mg/L na AE, e o bário, presente em ambas



# Figura 3.33. Correlação entre os parâmetros físico-químicos e a ocorrência de ferro no epicarste.

com 0,033 mg/L (**Figura 3.31.**). O Sr também está presente nos solos a um teor médio de 60 ppm, e o Ba a 500 ppm.



Figura 3.34. Diagrama Eh-pH para o ferro – comportamento das águas epicárticas. Extraído de Krauskopf, 1979.

# 3.4.3.3. Águas de percolação na rocha carbonática

Estas águas correspondem as águas coletadas em gotejamentos no interior da caverna (EE - Estalactite Ester, EEII – Estalactire Ester II, EIF – Estalactite Inferior Flores, e ESF – Estalactite Superior Flores), águas estagnadas em represas de travertinos (TIF – Travertino Inferior Flores, TSF – Travertino Superior Flores, e TE – Travertino Ester), e em gotejamentos rápidos - Fluxo Rápido (FR), este último presente somente no Salão Ester.

Ao contrário das águas epicársticas, as águas de percolação rochosa estão diretamente em contato com os carbonatos (**Tabela 3.7.**). Com base na classificação proposta por Martinet e Sougy (1961), os calcários encaixantes da Caverna de Santana são classificados como calcíticos, e dolomíticos a magnesianos (**Figura 3.35.**).

Observando a **Figura 3.36.** verificamos que as rochas provenientes do Salão das Flores possuem em média 2,7% de MgO, classificando-as como calcários dolomíticos a magnesianos, e de 5 a 8,5% de terrígenos, principalmente silicatos e óxido de alumínio. As rochas provenientes do Salão Ester (inclusive a amostra coletada em superfície – Ro-AM-05), são classificados como calcários calcíticos com baixíssimo teor de terrígenos e magnésio.

Conforme podemos observar através das **Figuras 3.29.**, **3.30.** e **3.31.**, estas variações na composição da rocha encaixante condicionam águas distintas para cada um dos salões.



Figura 3.35. Classificação dos calcários locais segundo Martinet e Sougy (1961).

Como já apresentado anteriormente, a primeira diferenciação marcante é notada através da temperatura (**Figura 3.29.**), onde as águas percoladas no Salão das Flores são cerca de 0,7°C mais quentes que as águas do Salão Ester. As águas monitoradas nas represas de travertinos são pouco mais frias que seus respectivos gotejamentos, evidenciando que a temperatura da rocha é pouco mais elevada que a da atmosfera da caverna. O FR monitorado no Salão Ester é a água de menor temperatura, mantendo-se em torno de 18,8°C. De modo geral a temperatura das águas interiores é bem estável, não variando mais de 2°C ao longo do ano hidrológico.

A condutividade elétrica, com exceção do conjunto ESF-TSF, varia em torno de 270 uS/cm, evidenciando conteúdos próximos de sólidos totais dissolvidos (STD). O conjunto supracitado tem valores de condutividade mais elevados, chegando a atingir 500 uS/cm, caracterizando um maior STD nestes reservatórios. As grandes oscilações deste parâmetros são evidenciadas por uma amplitude que varia de 50 a 221 uS/cm, e CV de 10 a 55% (**Tabela 3.6.**).

A redução da condutividade elétrica nos conjuntos estalactite-travertino (EE/TE, EIF/TIF, e ESF/TSF), é consequência direta das reduções do STD destas soluções em função dos processos de formação mineral ocorrentes nas represas de travertino. Este processo é evidenciado através da redução dos teores dos principais elementos maiores como o cálcio e principalmente o hidrogêno carbonato (**Figura 3.30.**).

Estas alterações também implicam no incremento do pH destas águas (Figura 3.29.), consequência direta da deposição do cálcio, e principalmente em função da redução do hidrogêno carbonato, que altera o equilíbrio carbonático destas águas, deslocando o pH para valores mais alcalinos. Em média o pH das águas destes reservatórios se mantém em torno de 7,9, apresentando pouca variação ao longo do ano hidrológico – amplitude que variou de



## Figura 3.36. Resultados analíticos das amostras de rocha.

0,18 a 0,5 UpH, e CV de 1 a 7% (Tabela 3.6.). Os valores de Eh se mantiveram sempre elevados em função da boa oxigenação destas soluções.

Dentre os elementos maiores o de maior expressão é o hidrogêno carbonato, seguido do cálcio e magnésio (Figura 3.30.). Visualizando os gráficos apresentados para os elementos maiores, verificamos que as águas coletadas no Salão Ester apresentam menor variação dos teores destes elementos que as águas coletadas no Salão das Flores. Interpreta-se este fato como consequência de uma espessura maior de rocha sobre o Salão Ester, onde a solução percolante tem maior probabilidade de homogeneização, aliado a uma maior variação da vazão de gotejamento.

Para o Salão Ester os teores de cálcio nas águas percoladas se mantiveram ao redor de 46,8 mg/L na EE e 51,8 mg/L na EEII, apresentando uma amplitude de 4 mg/L e CV de 5% na EE, e 4,6 mg/L de amplitude e CV de 5% na EEII (**Tabela 3.6.**). As águas coletadas no TE, que são ligadas diretamente a EE, apresentaram um teor de cálcio médio de 34,6 mg/L, amplitude de 6,3 mg/L e CV de 11%, sugerindo que este elemento está sendo consumido pelo crescimento dos minerais carbonáticos no interior deste reservatório. O FR se manteve em média a 36,5 mg/L de cálcio, apresentando uma amplitude de 3,2 mg/L e CV de 5%.

O hidrogêno carbonato apresenta uma variação mais significativa, ocorrendo na EE a um teor médio 157 mg/L, e na EEII a 172 mg/L. Para ambas a amplitude está na casa dos 30 mg/L e CV de 12%). As águas monitoradas para o TE são mais pobres em HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, sendo determinado um teor médio de 117 mg/L, com amplitude de 28 mg/L e CV de 14%. O FR apresentou uma média de 165 mg/L de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, com amplitude de 50 mg/L e CV de 16%.

O magnésio está presente nas águas da EE, EEII e TE em média a 3,8 mg/L, apresentando um CV de 5%. Destaca-se o FR pelo elevado teor de magnésio, média de 11,4 mg/L, com CV de 4%. Esta peculiaridade na composição química desta água quando comparada com os demais fluxos (**Figura 3.30.**). Este maior teor maior de magnésio deve estar relacionado a águas que percolam estratos sobrejacentes mais magnesianos, conforme já relatado por Barbieri (1993).

Com relação ao Salão das Flores, destaca-se pelos altos teores de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> e cálcio o conjunto ESF/TSF. Em média a ESF apresentou um teor de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> da ordem de 284 mg/L com amplitude de 63 mg/L e CV de 11%, e teor de cálcio de 80,7 mg/L, com amplitude de 16 mg/L e CV de 14%, contra 185 mg/L de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (amplitude de 58 e CV de 19%), e 50,3 mg/L de cálcio (amplitude de 21 mg/L e CV de 27%), no TSF. Estas reduções observadas nestes reservatórios afins atestam o processo de crescimento mineral ocorrente no interior desta represa de travertino. A constância dos teores de magnésio nestes dois reservatórios (em média 5,3 mg/L), sugere que o mesmo não está sendo precipitado. A natureza mais elevada destes teores quando comparados com os gotejamentos do Salão Ester, pode ser consequência da ocorrência de rochas mais magnesianas.

Quanto ao conjunto EIF/TIF, o teor de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> decresce de 191 para 124 mg/L, com amplitude média de 74 mg/L e CV de 28%. O cálcio também decresce de 50 para 34 mg/L, mantendo uma amplitude de 41 mg/L na EIF e 16 mg/L no TIF, com CV de 50% e 27% respectivamente. Esta grande amplitude verificada nos teores de cálcio da EIF é consequência de seu regime de fluxo, onde a recarga concentrada em um curto espaço de tempo (esta estalactite fica seca durante a época de estiagem), dilui substancialmente as águas percoladas. Como para o conjunto ESF/TSF, as concentrações determinadas para o magnésio sugerem que o mesmo não está sendo consumido.

Novamente ressalta-se que as diminuições dos teores de STD nos reservatórios afins (EE/TE, EIF/TIF e ESF/TSF), são consequência do processo de deposição do cálcio e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> dissolvidos na forma da CaCO<sub>3</sub> secundário (espeleotema).

Os teores de cloro também se fazem presentes a uma média de 3 mg/L no Salão Ester, e 2 mg/L no Salão das Flores. A presença de cloro no Salão das Flores sugere a influência de aerossóis marinhos na recarga do sistema, mecanismo descrito por Sarin et al. (1989), e verificado por Fairchild et al. (1999), para duas regiões cársticas ao sul da França e nordeste da Itália.

Dentre os demais elementos maiores, os de maior expressão são o enxofre (**Figura 3.30**.) que apresenta teores em torno de 1,8 mg/L no Salão Ester, e 1,3 mg/L no Salão das Flores, e os nitratos, presentes também em todas as águas percoladas e estagnadas a teores que variam de 1 a 1,5 mg/L.

Dentre os elementos menores, o estrôncio esteve presente nas águas do Salão Ester com um teor médio de 0,45 mg/L nos fluxos lentos e represa de travertino, com 0,28 mg/L no FR e no Salão das Flores com um teor médio de 0,29 mg/L (**Tabela 3.6.**). Fica evidenciado, que além das águas do Salão Ester serem mais ricas neste elemento, houve um sensível enriquecimento em relação às águas subsuperficiais (0,15 mg/L na AE – **Figura 3.31.**), sugerindo que o tempo de contato água-rocha é o principal fator condicionante do processo de enriquecimento neste elemento. A redução dos teores de alumínio nos reservatórios afins monitorados também evidenciam a deposição deste elemento na estrutura dos minerais formados.

O ferro esteve presente em todas as águas monitoradas a teores muito baixos (média de 0,05 mg/L), muitas vezes abaixo do limite de detecção dos métodos analítico (Figura 3.31.), fato este que reitera a integridade destas águas. As determinações de zinco e fluor mostraram a presença destes elementos somente sob forma de traços, sendo determinados teores da ordem de 0,02 mg/L e 0,15 mg/L respectivamente.

Quanto ao elemento bário observa-se uma redução nos reservatórios afins, porém nada muito significativo. O bário está presente nas águas percoladas a teores muito reduzidos, mantendo-se em torno de 0,04 mg/L, porém apresentando grande amplitude e variação ao longo do ano hidrológico.

## 3.4.3.4. Dinâmica das fácies hidroquímicas

A dinâmica da fácies hidroquímica de percolação vadosa foi interpretada com base nos resultados obtidos com o modelamento hidroquímico, realizado através do *software* WATEQ (Truesdell e Jones, 1973). Objetivou-se com este trabalho evidenciar as oscilações dos processos de deposição mineral ao longo do ciclo hidrológico anual em função da sazonalidade das precipitações, e oscilações das vazões das estalactites. O resultado obtido com este modelamento é apresentado no **Anexo 2**, e resumido na **Tabela 3.8**.

Para interpretar as oscilações verificadas ao longo do período monitorado, os reservatórios foram divididos em dois conjuntos: Salão das Flores (composto pelos conjuntos ESF/TSF – Estalactite e represa de Travertino Superior Flores, e EIF/TIF – Estalactite e represa de Travertino Inferior Flores); e Salão Ester (conjunto EE/TE – Estalactite e represa de Travertino Ester, EEII – Estalactite Ester II, FR – Fluxo Rápido, AE – Águas Epicárticas, FSS – Fluxo Subsuperficial).

### Salão das Flores

As análises realizadas a partir das águas coletadas no conjunto ESF/TSF, tiveram um erro analítico médio de 2,7 e 3,7% respectivamente, configurando grande confiabilidade a estes resultados (**Tabela 3.8.**). Tratam-se de águas supersaturadas em calcita (IS médio de 0,19 na ESF e 0,29 no TSF), parcialmente saturadas em aragonita (-0,08 na ESF e 0,02 no TSF), e insaturadas em dolomita (-0,56 na ESF e -0,17 no TSF).

Os elevados teores de cálcio configuram a estas águas uma dureza total média da ordem de 223 mg/L na ESF e 103 mg/L no TSF, com relações Ca/Mg bem diferentes: 15,13 na ESF e 9.53 no TSF. Estas variações evidenciam a deposição do cálcio dissolvido nestas águas na forma do CaCO<sub>3</sub> secundário (espeleotema) no interior do TSF, reduzindo os teores de cálcio dissolvido (o que diminui a DT), e fazendo com que a relação Ca/Mg seja reduzida (menos cálcio para a mesma quantidade de magnésio), atestando novamente a deposição preferencial da calcita à dolomita.

A variação temporal dos índices de saturação em calcita, aragonita e dolomita para a ESF são apresentados na **Figura 3.37.** Verifica-se que, de maneira geral, este reservatório permanece saturado em calcita a maior parte do ano, e insaturado em dolomita.

De maneira geral há uma relação direta entre a vazão deste reservatório e os índices de saturação calculados, sendo os mesmos mais positivos (saturado ou mais próximo a saturação), a medida que a vazão deste gotejamento aumenta. Através da comparação temporal das curvas de precipitação atmosférica, vazão do gotejamento, e índices da saturação, verifica-se que há uma correlação entre a variação do IS e as variações das vazões e recarga pluviométrica, mas de uma maneira atenuada, ou seja, existe um pequeno e

Tabela 3.8. Variação estatística dos parâmetros hidroquímicos derivados.											
	Balanço Iônico	DT	Razão Molar		Indices de Saturaçã	io	CO2	TIC			
	%	mg/L	Ca/Mg	Aragonita	Calcita	Dolomita	-LOG(pCO2)	mg/L			
ESS - Escoamento Sub-Superficial											
Máxima	22.7	65	13.67	-1.23	-0.97	-2.58	2.97	0.0019			
Média	1.9	46	9.26	-1.91	-1.64	-3.98	2.27	0.0012			
Minima	0.3	17	7.69	-2.47	-2.21	-5.05	1.64	0.0003			
Amplitude	22.4	48	5.97	1.24	1.24	2.47	1.33	0.0016			
CV (%)	-	63	47	30	34	27	31	75			
AE - Águas Epicársticas											
Máxima	13.5	110	10.93	-1.00	-0.74	-2.18	1.85	0.0047			
Média	6.2	79	9.41	-1.76	-1.49	-3.73	1.50	0.0033			
Minima	1.1	67	8.63	-2.22	-1.96	-4.67	1.17	0.0022			
Amplitude	12.4	44	2.30	1.22	1.22	2.49	0.68	0.0025			
CV (%)	-	39	16	26	31	25	23	44			
EE - Estalactite Ester											
Máxima	4.5	137	14.09	-0.01	0.26	-0.36	2.75	0.0030			
Média	2.7	132	12.88	-0.09	0.19	-0.51	2.67	0.0027			
Minima	0.5	128	12.03	-0.20	0.07	-0.70	2.52	0.0024			
Amplitude	4.0	10	2.06	0.19	0.19	0.34	0.23	0.0006			
CV (%)	-	4	9	88	62	29	6	13			
TE - Travertino Ester											
Máxima	15.3	142	10.64	0.07	0.34	0.09	3 16	0.0022			
Média	3.3	104	9.56	-0.12	0.15	-0.42	3 00	0.0020			
Minima	0.9	94	8.89	-0.26	0.01	-0.72	2.84	0.0020			
Amplitude	14.4	48	1.75	0.33	0.33	0.81	0.32	0.0005			
CV (%)	-	37	11	158	129	121	5	13			
EE II - Estalactite Ester Lenta											
Máxima	5.7	151	13.32	0.31	0.58	0.28	2 97	0.0032			
Média	1.9	146	12.84	0.14	0.41	-0.07	2.01	0.0002			
Minima	0.2	140	12.05	-0.07	0.20	-0.07	2.70	0.0020			
Amplitude	55	11	1.27	0.38	0.20	0.74	0.35	0.0027			
CV (%)		4	4	150	51	557	0.00	12			
FR - Fluxo Rápid	۱ ۵	······································	1	1001	51]		1	12			
Máxima	18.3	142	3 40	0.23	0.50	0.47	2 00	0.0032			
Média	4.3	133	3.20	-0.09	0.00	0.47	2.55	0.0032			
Minima	0.6	102	3.03	-0.25	0.10	_0.25	2.10	0.0020			
Amplitude	17.7	30	0.00	0.20	0.02	0.20	0.50	0.0024			
CV (%)		23	6.07	356	175	840	0.00	0.0000			
EIF - Estalactite I	nferior Flores	L	V			040	10[	10			
Máxima	27.9	183	16.29	0.31	0.67	0.27	2.99	0.0040			
Média	5.9	144	11.83	0.01	0.37	0.27	2.00	0.0040			
Minima	21	82	5 52	0.10	0.01	-0.03	2.07	0.0032			
Amolitude	25.8	101	10 77	-0.20	0.01	-0.91	2.20	0.0027			
CV (%)	20.0	101	10.77	260	0.00	1.10	0.00	0.0013			
TIF - Travertino Ir	ferior Flores	40]		500	97	1050	10	24			
Máxima	13.6	126	0.60	0.03	0.24	0.15	2 20	0.0026			
Média	2.4	102	7.69	-0.03	0.24	-0.10	0.02	0.0020			
Minima	2.4	103	7.50 6.04	-0.14	0.13	-0.39	2.94	0.0021			
Amplitudo	10.0		0.04	-U.32	-0.06	-0.72	2.74	0.0014			
CV (9/2)	13.0	91	3.50	0.29	0.30	0.57	0.58	0.0012			
ESE Entalantita	- Superior Flores	23		79	146	61	13	33			
Lor - Estalacine	Superior riores	0.00	10.00	0.05	0.50			0.0007			
Módia	0.1	235	10.33	0.25	0.52	0.08	2.18	0.0055			
Minima	Z.7	223	15,13	-0.08	0.19	-0.56	1.94	0.0052			
Ampiludo	0.1	196	12.04	-0.31	-0.04	-0.94	1.77	0.0047			
	8.0	40	3.69	0.56	0.56	1.02	0.41	8000.0			
<u>5 v (v)</u> - 12 11 413 1/4 114 12 9 TSE - Travertino Superior Flores											
Móvimo	Superior riores	1001	11.001	2001	<u> </u>						
Mádia	0.8	126	11.83	0.29	0.56	0.36	2.9	0.0035			
Minimo	3.7	103	9.53	0.02	0.29	-0.17	2.6	0.0031			
Acconditude	1.0	85	8.21	-0.20	0.07	-0.61	2.3	0.0025			
naipiitude	5.8	41	3.62	0.49	0.49	0.97	0.6	0.0010			
JV (70)	-	63	24	1350	95	312	12	20			

Figura 3.37. Comparativo temporal das variações dos IS x vazão dos gotejamentos x precipitações - ESF.



Figura 3.38. Comparativo temporal das variações dos IS x vazão dos gotejamentos x precipitações - ESF x TSF.



ISA ISC ISD

jul/01

jun/01

ESF = Gráfico Superior. TSF = Gráfico Inferior.

jun/00

ago/00

out/00

nov/00

jan/01

fev/01

abr/01

Figura 3.39. Comparativo temporal das variações dos IS x vazão dos gotejamentos x precipitações - EIF.



Figura 3.40. Comparativo temporal das variações dos IS x vazão dos gotejamentos x precipitações - EIF x TIF.



EIF = Gráfico Superior TIF = Gráfico Inferior

gradativo aumento do IS que acompanha a tendência de incremento da pluviometria e da vazão do gotejamento, onde o IS não responde às variações bruscas da recarga e vazão de gotejamento.

Através da Figura 3.38., que compara temporalmente os índices de saturação na ESF com o TSF, verificamos que há um sincronismo imediato na resposta dos diferentes ISs em função das oscilações de IS na ESF. Devido a seu pequeno volume (alguns litros), este reservatório sofre influência imediata do gotejamento da ESF. O TSF se manteve saturado em calcita o ano todo, apresentando também saturação em aragonita e dolomita, que além de estarem associadas as oscilações de vazão, correspondem aos meses de menor precipitação atmosférica (agosto a novembro).

O processo de deposição mineral é ainda evidenciado pela redução da pressão do  $CO_2$  dissolvido – degaseificação (2,6 no TSF, e 1,9 -Logp $CO_2$  na ESF), e do TIC (*Total Inorganic Carbon*), que passou de 5,2 x 10<sup>-3</sup> mg/L na ESF para 3,1 x 10<sup>-3</sup> mg/L no TSF (**Tabela 3.8.**).

Mecanismo semelhante ocorre no conjunto EIF/TIF. Comparando-se o erro médio das determinações analíticas das águas do TIF com o EIF, verificam-se valores muito diferentes: 2,4% no TIF e 5,9% na EIF (Tabela 3.8.). O valor de 5,9% calculado para as águas da EIF é consequência de um erro de 27,9% calculado em uma das determinações analíticas realizadas, que elevou em muito a média aritmética do erro deste parâmetro.

Da mesma forma que para o conjunto ESF/TSF, tratam-se de águas saturadas em calcita (IS médio de 0,37 na EIF e 0,13 no TIF). O TSF é subsaturado em aragonita (IS médio de –0,14), e a EIF é parcialmente saturada em aragonita (IS de 0,1, variando de –0,26 a 0,31). Ambos são insaturados em dolomita.

As oscilações que ocorrem na DT (144 mg/L na EIF e 103 mg/L no TIF), e na relação Ca/Mg (11,8 na EIF e 7,6 no TIF), atestam a incidência de processos idênticos aos atuantes no conjunto ESF/TSF, onde a precipitação do Ca ocorre em maior intensidade.

A Figura 3.39. apresenta a comparação dos índices de saturação obtidos para a EIF com os volumes das chuvas. Verifica-se que a resposta deste ponto em relação aos eventos de recarga é imediata, evidenciando uma conecção mais direta com a superfície. Comparando-se os valores de IS da EIF com o TIF (Figura 3.40.), fica evidenciado que os eventos de recarga (representado por IS da EIF), não afetam o composição do TIF. Lembra-se novamente que este reservatório tem um grande volume de água (alguns m<sup>3</sup>), e que estas águas são coletadas de uma série de gotejamentos existentes no interior deste salão, o que configura uma maior estabilidade das concentrações dos diversos elementos no interior do TIF, e a pequena influência de uma determinada recarga em sua composição química média.

Da mesma forma que para o conjunto ESF/TSF há incidência dos processos de degaseificação (2,67 na EIF, e 2,94 -LogpCO<sub>2</sub> no TIF), e redução do TIC (3,2 x  $10^{-3}$  mg/L na EIF, e 2,1 x  $10^{-3}$  mg/L no TIF - Tabela 3.8.).

#### Salão Ester

Como para este salão temos um perfil de percolação completo, a dinâmica hidroquímica será avaliada a partir das águas epicársticas (FSS e AE). O erro obtido para estas determinações foi de 1,9% para a FSS e 6,2% para a AE – **Tabela 3.8.** A dureza total aumenta a medida que estas águas se infiltram pelo meio poroso, passando de 46 mg/L na FSS para 79 na AE, mantendo uma razão Ca/Mg praticamente igual (9,26 na FSS e 9,41 na AE). Este acréscimo na DT é reflexo do processo de dissolução de soluto numa solução com baixo STD (Sólidos Totais Dissolvidos), que correspondente às águas de recarga.

Apesar de se verificar um aumento do índice de saturação com o incremento da profundidade, as águas epicársticas são agressivas (IS < 0), ou seja, tem grande poder de dissolução. O IS em calcita para a FSS foi de -1,64 e -1,49 para a AE, o IS em aragonita foi de -1,91 para a FSS e -1,76 para a AE, e o IS dolomita foi de -3,98 para o FSS e -3,73 para a AE.

Conforme podemos verificar na **Figura 3.41.**, durante os eventos de recarga ocorre um incremento da agressividade destas águas, reflexo dos processos de diluição que reduzem o TDS destas soluções. O incremento das taxas de CO<sub>2</sub> dissolvido é o que mais chama a atenção quando comparadas estas duas águas, passando de 2,27 na FSS para 1,50 -LogpCO<sub>2</sub> na AE, tornando-se mais agressivas, e inclusive aumentando o TIC (1,9 x 10<sup>-3</sup> mg/L na FSS para 3,3 x 10<sup>-3</sup> mg/L na AE).

Percolando atraves do sistema fissurado da rocha carbonática que forma o meio vadoso, estas águas afloram no interior do Salão Ester através da Estalactite Ester, Ester II e Fluxo Rápido, este último com vazões muito maiores às anteriores.

Estes três reservatórios apresentam elevada dureza total (132 mg/L na EE, 146 mg/L no EEII e 133 no FR). A razão Ca/Mg é a grande diferença entre estes reservatórios, onde a EE e EEII possuem um razão em torno de 12,8, e o FR em torno de 3,2. Os elevados teores me Mg no FR já foram relatados anteriormente neste trabalho, e são atribuídos a extratos de composição mais magnesiana.

De maneira geral estas águas apresentam-se saturadas em calcita (IS de 0,19 na EE, 0,41 na EEII, e 0,18 no FR), insaturadas em aragonita (IS de –0,09 na EE, variando de –0,01 a –0,20; 0,14 na EEII, variando de 0,31 a –0,07; e –0,09 no FR, variando de 0,23 a –0,24), e insaturadas em dolomita (IS de –0,51 na EE, -0,07 na EEII). O FR devido a uma mais baixa relação Ca/Mg possui saturação em dolomita (IS de 0,05). A pCO<sub>2</sub> e o TIC calculados para estes pontos se mostraram muito próximos, mantendo-se em média a 2,7 -LogpCO<sub>2</sub> e 2,5 x  $10^{-3}$  mg/L para o TIC.

A EE (Figura 3.42.) possui os IS menos saturados nos períodos de outubro a novembro, e fevereiro de 2001, onde as vazões monitoradas correspondem aos montantes mais baixos (cerca de 270L/dia). Para a EEII (Figura 3.43.), o comportamento é similar, onde



Figura 3.41. Comparativo temporal das variações dos IS x precipitações - AE e FSS.

FSS = Gráfico Superior. AE = Gráfico Inferior.



Figura 3.42. Comparativo temporal das variações dos IS x vazão dos gotejamentos x precipitações - EE.

50

jun/00

ago/00

out/00

nov/00

jan/01

fev/01

abr/01

jun/01

jul/01

Figura 3.43. Comparativo temporal das variações dos IS x vazão dos gotejamentos x precipitações - EEII.





Figura 3.44. Comparativo temporal das variações dos IS x vazão dos gotejamentos x precipitações - FR.

79

50

jun/00

ago/00

out/00

nov/00

jan/01

fev/01

abr/01

jun/01

jul/01



Figura 3.45. Comparativo temporal das variações dos IS x vazão dos gotejamentos x precipitações - EE x TE.

EE = Gráfico Superior. TE = Gráfico Inferior. os menores IS correspondem a janeiro e fevereiro de 2001, com vazão da ordem de 60 L/dia. No caso do FR (Figura 3.44.) os menores IS ocorrem em janeiro de 2001, época também de menor vazão (210 m<sup>3</sup>/dia).

A Figura 3.45. apresenta a comparação temporal entre a EE e o TE. Pode-se verificar que ao contrário da EE, o TE apresenta grande constância nos IS calculados. Em média estas determinações tiveram 3.3% de erro, com uma DT de 104 mg/L e Ca/Mg de 9,56. Estes valores quando comparados aos obtidos na EE, indicam a ocorrência de processos de deposição do CaCO<sub>3</sub> secundário neste reservatório, que é compatível com um IS de 0,15 para a calcita. Os ISs para aragonita e dolomita se acham insaturados (-0,12 para aragonita e -0,42 para dolomita).

De maneira geral podemos verificar que os índices de saturação destas águas se comportam de forma muito semelhante, respondendo mais às oscilações das precipitações do que às oscilações das vazões. Os IS mais saturados correspondem as maiores precipitações, e os menos saturados às menores precipitações.

Este comportamento pode ser explicado por processos de diluição que ocorrem no meio fraturado por ocasião dos eventos de recarga. Matematicamente o índice de saturação depende muito do valor do pH, e pequenas oscilações de pH podem significar saturação ou insaturação de uma solução (Langmuir, 1971).

Com os eventos de recarga, o aquífero fraturado é alimentado com "águas novas", que conforme caracterizado anteriormente são levemente ácidas (pH médio de 6,44 para as águas de chuva). As águas de recarga que possuem maior acidez, diluem as águas presentes no meio fraturado, o que provoca uma leve redução do pH destas águas, tornando-as mais ácidas. Águas mais ácidas aumentam o produto de atividade iônica da solução pela ocorrência de íons H<sup>+</sup> e maiores teores de STD (Sólidos Totais Dissolvidos), condicionando índices de saturação mais elevados:

IS = Iog (PAI/K).

O incremento na acidez destas águas não implica em maiores taxas de solubilização de cálcio, pois esta acidez é caracterizada pelo incremento de H<sup>+</sup>, e não por formação e dissociação de ácido carbônico. Esta observação é reafirmada pela constância admirável nos teores de cálcio e magnésio nas águas destes reservatórios, sobretudo nas águas provenientes do Salão Ester.

Ressalta-se que apesar destas variações, estas águas apresentam-se na maior parte do tempo monitorado saturadas em calcita, e que as oscilações observadas para o pH não são suficientes para condicionar sua insaturação.

#### 3.5. Taxa de denudação do epicarste

A Taxa de Denudação Química é definida como a perda de massa em solução numa Bacia de Drenagem instalada sobre rochas carbonáticas (White, 1984), representando a taxa média de rebaixamento da superfície local em função do intemperismo químico. As unidades mais frequentemente utilizadas para expressar a denudação de uma área carbonática são os milímetros rebaixados da superfície do terreno ao longo de mil anos (Ford e Williams, 1989).

A partir dos trabalhos pioneiros realizados por Corbel (1959), foram desenvolvidas uma série de equações para se estimatimar a Taxa de Denudação de uma bacia de drenagem carbonática (Williams, 1963; Pulina, 1972; Drake e Ford, 1973; e Smith e Atkinson, 1970), porém nenhum deles se preocupou especificamente com o epicarste, e sim como o total de recha removida em solução pela bacia de drenagem.

Propõe-se aquí uma estimativa da taxa de denudação, ou rebaixamento da superfície epicárstia, que corresponde a massa de cálcio e magnésio (DT representada mg/L CaCO<sub>3</sub>), removiua em solução pela ci-carga autogênica percolada através do vadoso (Figura 3.46.). Como a quantificação do volume percolado através das medidas de vazão dos gotejamentos no interior da caverna é praticamente impossível, considera-se que, a partir de uma área de captação em superfície representada por uma depressão poligonal fechada, o volume infiltrado corresponde ao volume precipitado menos o evapotranspirado. Segundo dados sugeridos em Karmann (1901), cerca de 55% do volume precipitado é evapotranspirado, o que representaria uma recargo anual de 585 mm (45% de 1300 mm – precipitações ocorridas de março de 2000 a fevereiro de 2001).

Estes 595 mm de chuvas são precipitados sobre uma depressão poligonal fechada cuja área é da ordem de 0.49 Km<sup>2</sup> (Figura 2.1.), dos quais aproximadamente 0,29 Km<sup>2</sup> correspondem a rochas carbonáticas (águas autogênicas), e 0,2 Km<sup>2</sup> a rochas pelíticas (recurso alogênica). Esta dif renciação faz-se necessária em virtude das águas alogênicas localo pessuirem um tour de *Lackground* médio de 13 mg/L de DT (Karmann, 1994), contra os 0 mg/L de DT das águas autogênicas.

Considerando-se estas áreas, os volumes infiltrados correspondem a 286.650 m<sup>3</sup>/ano, dos quais 169.000 m<sup>3</sup> correspondem a recarga autogênica, e 117.000 m<sup>3</sup> a recarga alogênica. Assurciado uma D.7 média de 125 mg/L para as águas percoladas, a massa solubilizada e removilha quimicamente corresponde a 34.310 Kg/ano, sendo 13.104 Kg correspondentes às águas alogênicas (117.000 m  $\times$  (125g/m<sup>3</sup> – 13g/m<sup>3</sup>)), e 21.206 Kg às águas autogênicas (169.600 m<sup>3</sup> x 10.650 m<sup>3</sup>).

Conto estes 34.310 Mo/ano de material dissolvido são removidos das rochas calcária localo, este montante representa uma taxa de remoção média de 118 g/m<sup>2</sup> por ano, ou 45 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> por ano (considerando uma densidade de 2,6 g/cm<sup>3</sup> para os calcários locais), o que equícade o um robalixamento de 4,5 cm/1000 anos (Taxa de Rebaixamento do epicarste local).



Figura 3.46. Modelo conceitual utilizado para estimar a taxa de denudação do epicarste.

A taxa de rebaixamento determinada acima se aproxima do valor da denudação química de 3,1±6 cm/1000 anos estimada por Karmann (1994), e coincide com o cálculo de rebaixamento de 4,2 cm/1000 anos do leito fluvial subterrâneo de sistemas de cavernas do Alto Ribeira, estimado por Karmann(1994), através da datação de crostas calcíticas depositadas sobre antigos níveis fluviais.

O valor pouco superior determinado nesta estimativa comparando-se com os 3,1±6 cm/1000anos de Karmann (1994), deve-se ao fato de que a denudação mais intensa de sistemas cársticos ocorre justamente na zona epicárstica (Gascoyne, Ford e Schwarcz, 1983), sendo que a taxa determinada através do escoamento total de uma bacia de drenagem sofre o efeito da diluição por águas alogênicas com baixo STD, injetadas no sistema através de afluentes.

# 3.6. Geoquímica dos isótopos estáveis de O e H nas águas de percolação vadosa autogênica

O monitoramento isotópico das águas percoladas foi executado com os seguintes objetivos:

• caracterizar temporalmente ao longo de uma ano hidrológico o  $\delta^{18}$ O das águas meteóricas e percoladas;

 verificar possíveis influências das flutuações dos volumes gotejados e/ou do regime pluviométrico sobre o δ<sup>18</sup>O das águas de gotejamento no interior da caverna Santana;

 verificar a incidência dos processos de fracionamento sobre as águas estagnadas em função da exposição à atmosfera da caverna;

verificar a relação entre δ<sup>18</sup>O da água meteórica, com o da água de gotejamento e da calcita sendo atualmente depositada. Teste de Craig (1965).

#### 3.6.1. Permís e padrões de referência

O oxigênio, com massa atômica 16, possui dois isótopos estáveis, o <sup>17</sup>O (cuja ocorrência é de 0,04%), e o <sup>18</sup>O (0,2%). Juntamente com o H, que possui um par isotópico estável (<sup>2</sup>H cuja ocorrência de 0,015%), representam quase a totalidade dos elementos que compõem a hidrosfera (Urey, 1947). A quantidade de <sup>18</sup>O e <sup>2</sup>H em uma alíquota de água é expressa na forma do  $\delta$ , que é a comparação entre a razão isotópica da amostra com a razão isotópica de uma padrão de referência:

$$\delta^{18}O_{\text{amostra}} = \{ [ (^{18}O / ^{16}O)_{\text{amostra}} / (^{18}O / ^{16}O)_{\text{referência}} ] -1 \} \times 1000 (\% \text{ VSMOW}), \}$$

$$\delta^{2}H_{amostra} = \{ [(^{2}H / ^{1}H)_{amostra} / (^{2}H / ^{1}H)_{referencia} ] - 1 \} \times 1000 (\% VSMOW). \}$$

A unidade que expressa o valor obtido para o  $\delta$  é o permil (‰), que é adotado devido as baixas proporções que existem entre os elementos e seus pares isotópicos. Uma determinação de  $\delta^{18}$ O = -10‰ VSMOW, significa que a alíquota analisada é 10 permís ou 1% empobrecida em <sup>18</sup>O em relação ao padrão VSMOW adotado como referência.

Fracionamento isotópico é o processo onde ocorre diminuição das razões de <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O e <sup>2</sup>H/<sup>1</sup>H de uma água qualquer quando comparada ao padrão VSMOW, e enriquecimento o processo pelo qual estas razões se tornam mais positivas (Clark e Fritz, 1997). Os principais fatores que condicionam estes processos são trocas isotópicas associadas as reações físico-químicas (mudança de estado, transformações químicas e dissolvição de gases), ou processos de difusão atômica.

Craig (1961a) introduziu o conceito de padrão de referência para isótopos estáveis de O e H, instituindo o termo SMOW (*Standard Mean Ocean Water*) que referenciava todas as águas contidas no ciclo hidrológico com base na razão isotópica das águas oceânicas. Trabalhos posteriores como os de Baertschi (1976) e Hageman et al. (1970), mostraram que a razão isotópica dos oceanos não é a mesma, e que mesmo em pequenos trechos podem ocorrer variações significativas devido a descarga de corpos de águas continentais.

Mediante este quadro de incertezas, a IAEA – International Atomic Energy Agency, adotou o padrão VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) para estas comparações, definindo as seguintes razões:

$$(^{18}O / ^{16}O)_{amostra} = 2005,2 \pm 0,45 \times 10^{-6}$$
 (Baertschi, 1976), e

 $(^{2}H / ^{1}H)_{amostra} = 155,76 \pm 0,005 \times 10^{-6}.$  (Hagemen et al. 1970).

Em função dos estudos de paleotemperatura desenvolvidos a partir do início da década de década de 50, onde são utilizadas as razões <sup>18</sup>O /<sup>16</sup>O do oxigênio fixado nos carbonatos marinhos, foi adotado o padrão PDB (Urey et al., 1951). A razão <sup>18</sup>O /<sup>16</sup>O do PDB foi obtida a partir da estrutura interna de calcita de um fossil de *Belemnitella americana*, coletado a partir de um estrato da Formação Pee Dee de idade cretácea no Estado da Carolina do Sul - EUA.

Da mesma forma que para os padrões de referência para isótopos de O e H nas águas, Friedman et al. (1982) formalizaram um padrão a ser adotado mundialmente para a razão <sup>18</sup>O /<sup>16</sup>O em carbonatos, publicada na forma da NBS-19 (*National Bureau of Standards*):

 $\delta^{18}O_{NBS-19} = -2,20\% PDB.$ 

A IAEA adotou este valor, redefinindo-o como VPDB. As comparações entre VPDB e VSMOW foram estabelecidas por Coplen et al. (1983), que elaborou as seguintes equações para conversão das razões de VSMOW para VPDB e vice versa:

 $\delta^{18}O_{VSMOW} = 1,03091 \text{ x } \delta^{18}O_{VPDB} + 30,91, \text{ ou}$ 

 $\delta^{18}O_{VPDB} = 0.97002 \times \delta^{18}O_{VSMOW} - 29.98.$ 

De modo a garantir os resultados, duas instituições internacionais produzem estes padrões, que são distribuídos aos principais centros mundiais de pesquisa isotópica, o NBS – *National Bureau of Standards* (Maryland, EUA), e IAEA – *International Atomic Energy Agency* (Vienna, Áustria).

### 3.6.2. Isotopia das precipitações

A composição isotópica da água de chuva foi investigada para se estabelecer um valor de referência para o  $\delta^{18}$ O e  $\delta^{2}$ H ao longo do caminho de percolação destas águas pelo maciço carbonático. Os resultados das razões de  $\delta^{18}$ O e  $\delta^{2}$ H para estas águas são apresentados no **Anexo 3**, e resumidos na **Tabela 3.9**.

A partir das 13 determinações realizadas (**Anexo 3**) verificou-se uma grande variação do  $\delta^{18}$ O e  $\delta^{2}$ H nas águas precipitadas. O  $\delta^{18}$ O variou de –0.71‰ a –7.28‰ (**Tabela 3.9.**), obtendo-se um valor médio de –2.73‰ (CV de 167%), e o  $\delta^{2}$ H variou de 3.91‰ a –47.07‰, obtendo-se uma média de –14.83‰ (CV de 217%).

Tabela 3.9. Resumo estatístico das determinações isotópicas nos diversos reservatórios hidroquímicos.												
		Água de Chuva	FSS	EE	EEII	EIF	ESF	FR	AE	TIF	TSE	TSF
O <sup>81</sup> õ	Máximo	-0.71	-	-4.54	-4.42	-4.57	-4.36	-4.64	-4.38	-4.62	-4.83	-4.44
	Média	-2.73	-4.30	-5.40	-5.31	-4.86	-5.37	-5.18	-4.96	-5.29	-5.43	-5.27
	Mímino	-7.28	-	-5.80	-5.61	-5.32	-5.68	-5.57	-5.41	-5.55	-5.77	-5.59
	Amplitude	6.57	-	1.26	1.19	0.75	1.32	0.93	1.03	0.93	0.94	1.15
	CV (%)	167	••	16	17	10	19	10	12	13	11	16
	n	13	1	10	11	4	11	8	8	10	11	9
ŝD	Máximo	3.91	-	-30.34	-29.15	-29.42	~31.84	-28.52	-27.20	-27.56	-30.63	-30.51
	Média	-14.83	-21.90	-30.86	-30.52	-30.64	-32.36	-30.34	-29.37	-31.63	-31.00	-31.76
	Mímino	-47.07	-	-34.10	-34.80	-32.11	-36.00	-33.70	-32.20	-34.40	-33.90	-33.92
	Amplitude	50.98	-	3.76	5.65	2.69	4.16	5.18	5.00	6.84	3.27	3.41
	CV (%)	217	-	10	14	5	11	11	10	13	9	7
	n	13	1	6	7	4	7	7	5	7	7	7

ана страна с Страна Comparando-se este resultado com o trabalho de Rozanski et al. (1993), que apresenta as assinaturas isotópica do  $\delta^{18}$ O para uma distribuição global das precipitações, verificamos que assinatura local ( $\delta^{18}$ O = -2.73‰, e  $\delta^{2}$ H = -14.83‰), confere com as isodistribuições globais proposta por este autor, onde as águas precipitadas na região em estudo deveriam apresentar razões isotópicas de 0‰ a -4‰ para  $\delta^{18}$ O.

Observando a **Figura 3.47.**, verifica-se que as assinaturas de  $\delta^{18}$ O e  $\delta^{2}$ H nas águas precipitadas variam muito ao longo do ano hidrológico, porém sempre mantendo uma proporcionalidade entre o  $\delta^{18}$ O e o  $\delta^{2}$ H. Este gráfico correlaciona temporalmente as assinaturas do  $\delta^{18}$ O e  $\delta^{2}$ H com o volume da respectiva chuva, permitindo concluir que, de maneira geral, não há uma clara relação entre o volume da precipitação e o  $\delta^{18}$ O e  $\delta^{2}$ H destas águas.

Comparando-se as razões de  $\delta^{18}$ O e  $\delta^{2}$ H com o volume precipitado mensal, verifica-se uma melhor correlação (**Figura 3.47.**), estabelecendo uma proporcionalidade entre fracionamento e volume das chuvas, sendo as determinações menos fracionadas correspondentes aos meses de maior precipitação. Estas diferentes conclusões obtidas através da análise destes dois gráficos, frisam que as assinaturas isotópicas de <sup>18</sup>O e <sup>2</sup>H nas precipitações é mais influenciada pelo regime regional de chuvas do que por eventos esporádicos.

Este modelo condiz com o comportamento da circulação atmosférica sul americana, onde conjuntamente as temperaturas mais elevadas ocorrem as maiores precipitações em volume e duração (precipitações de agosto de 2000 a janeiro de 2001), cuja origem está ligada a grandes massas de vapor provenientes do Oceano Atlântico, que teriam um caráter menos fracionado devido a menor distância entre o reservatório e a área estudada.

As razões mais fracionadas estariam relacionadas às frentes frias que tem origem na Antártida e se deslocam através do centro-sul da América do Sul, principalmente durante o período de outono e inverno onde a temperatura é menor. Estas massas de ar frio se deslocam a partir da Patagônia no sentido de sul para o sudeste do Brasil, empurrando a umidade presente por sobre estas regiões, e originando precipitações de caráter bem mais fracionado (precipitações que ocorreram de março a julho de 2000, e a partir de meados de fevereiro de 2001). Este modelo é ainda reforçado pelo fato de que as chuvas monitoradas durante o período estudado estiveram atrasadas comparando-se com as médias anuais pretéritas.

Contudo, estes dados são pouco conclusivos, pois o monitoramento realizado não objetivou traçar a origem destas águas, e sim estabelecer as assinaturas isotópicas do  $\delta^{18}$ O e  $\delta^{2}$ H das precipitações locais.

Outro fato interessante, também observado através dos dados coletados, é o processo de fracionamento ao longo de uma mesma chuva (Gat, 1980). Neste trabalho Gat







demonstrou, através do monitoramento sistemático das razões isotópicas das águas de um evento de chuva, que ao longo do processo de precipitação há um decréscimo das razões isotópicas de  $\delta^{18}$ O e  $\delta^{2}$ H nas águas de chuva.

As amostras 50 e 64 foram coletadas ao longo de uma mesma chuva (**Anexo 3**), que se originou às 23:00 hs do dia 2/11, e terminou por volta das 5:00 hs do dia 3/11, onde foram precipitados um total de 11.5 mm. A amostra 50 foi coleta às 23:30 hs do dia 2/11, sendo determinada uma razão de  $\delta^{18}$ O de -0.71‰. A amostra 64, coletada às 3:00 hs do dia 3/11, mostrou fracionamento de -1‰ para  $\delta^{18}$ O.

Harmon Craig publicou em 1961 (Craig, 1961b), a correlação entre os valores de  $\delta^{18}$ O e  $\delta^{2}$ H para as precipitações em escala global, a qual foi intitulada de GMWL – *Global Meteoric Water Line*. Neste trabalho Craig elaborou um gráfico com diversos valores de  $\delta^{2}$ H e  $\delta^{18}$ O, e percebeu que os mesmos se alinhavam, sendo a regressão linear deste alinhamento expressa pela seguinte equação:

 $\delta^2 H = 8 \, \delta^{18} O + 10 \, \text{$\%$} SMOW.$ 

A GMWL apresentada por Craig levava em conta o padrão SMOW, contemporâneo a seu trabalho. Rozanski et al. (1993) reelaborou a GMWL proposta por Craig utilizando um maior universo de dados, obtendo uma equação muito similar a de Craig:

$$\delta^{2}$$
H = 8.13  $\delta^{18}$ O + 10.8 ‰ VSMOW.

As linhas globais proposta por Craig e Rozanski, são uma média das diversas linhas de água meteórica regionais, que possuem assinaturas isotópicas diferentes em função da influência de fatores climáticos diferenciados, bem como em função da distância da origem destas precipitações. Como exemplo destas diversas linhas regionais, podemos citar a *Eastern Mediterranean Water Line* (EMWL), mais rica em deutério que as demais, e a *Canadian Meteoric Water Line* (CMWL), que apresenta uma maior flutuação das razões isotópicas em função das variações climáticas canadenses.

Com base nas 13 análises  $\delta^{18}$ O e  $\delta^2$ H executadas em água de chuva neste trabalho, foi elaborada uma linha de água meteórica local (**Figura 3.48.**), representativa para a região do Vale do Rio Betari, sul do estado de São Paulo, e expressa pela seguinte equação:

 $\delta^{2}$ H = 6,8  $\delta^{18}$ O + 5.2 ‰ VSMOW, com R<sup>2</sup> de 0.9.

Comparando-se as linhas de água meteórica elaboradas por Craig e Rozanski, com a obtida neste trabalho (**Figura 3.49.**), podemos observar que a Linha de Água Meteórica do



 $\gamma < \gamma_{i,N_1,\dots}^*$ 





Vale do Betari tem menor inclinação que as de Craig e Rozanski, sugerindo uma razão  $\delta^2$ H/ $\delta^{18}$ O ligeiramente diferente, onde as águas meteóricas locais comparadas com as médias globais são pouco menos fracionadas em  $\delta^{18}$ O para uma mesma razão de  $\delta^2$ H:

Pela GMWL de Craig: 10 ‰ de  $\delta^2$ H correspondem a 0 ‰ de  $\delta^{18}$ O; Pela GMWL de Rozanski: 10 ‰ de  $\delta^2$ H correspondem a 0.01 ‰ de  $\delta^{18}$ O; Pela Linha do Vale do Betari: 10 ‰ de  $\delta^2$ H correspondem a 0.75 ‰ de  $\delta^{18}$ O.

### 3.6.3. Variação dos isótopos estáveis nas águas percoladas

Ao contrário das águas meteóricas, as águas percoladas apresentaram baixas variações das razões isotópicas de  $\delta^2$ H e  $\delta^{18}$ O ao longo do ciclo hidrológico (**Anexo 3**). Apesar de um CV médio de 13%, as amplitudes obtidas para as razões de  $\delta^{18}$ O estiveram em torno de 1‰, o que resultou em uma razão média de –5.3‰. As variações das razões de  $\delta^2$ H tiveram uma amplitude média de 4.5‰, porém resultando em um CV muito próximo ao observado para  $\delta^{18}$ O (11%), mantendo-se em torno de –31‰.

O monitoramento do conjunto estalactite e travertino superiores do Salão das Flores (**Figura 3.50.**), mostrou que apesar da razão isotópica do  $\delta^{18}$ O nestas águas variar ao longo do ano hidrológico, a assinatura obtida para a água gotejada é mantida nas águas represadas, evidenciando a ausência de processos de fracionamento das águas estagnadas em função da exposição à atmosfera da caverna. A elevada umidade relativa deste local,



Figura 3.50. Variação do  $\delta^{18}$ O em função da vazão e volume das precipitações - ESF x TSF.



Figura 3.51. Variação do  $\delta^{18}$ O em função da vazão e volume das precipitações - EE x TE.



Figura 3.52. Variação do  $\delta^{18}$ O em função das precipitações - EE, EEII e FR.





Figura 3.54. Variação do  $\delta^{18}$ O em função das precipitações - EIF x TIF.


sempre supersaturado, deve minimizar ao máximo os processos de evaporação destas águas, e consequentemente seu fracionamento isotópico.

Comportamento similar foi também observado nas águas coletadas para a estalactite e travertino inferiores do Salão das Flores (**Figura 3.51**.), e estalactite e travertino do Salão Ester (**Figura 3.52**.). Estes resultados comprovam que os ambientes atuais de deposição do CaCO<sub>3</sub> nos Salões Ester e das Flores não sofrem influência evaporítica significativa, requisito fundamental para deposição de CaCO<sub>3</sub> em equilíbrio isotópico (Hendy, 1971).

As variações temporais do  $\delta^{18}$ O nas águas percoladas foram observadas de forma sincronizada em todos os gotejamentos monitorados para o Salão das Flores (**Figura 3.53.**), e para o Salão Ester (**Figura 3.54.**). Duas peculiaridades chamam a atenção nestes gráficos: a variação da razão isotópica do  $\delta^{18}$ O é a mesma independente do volume do gotejamento; e esta variação também independe da localização geográfica do gotejamento no interior da caverna, bem como seu posicionamento em relação a superfície do terreno. Em ambos os caso, o menor fracionamento do oxigênio nas águas percoladas está associado ao período de maior incidência das precipitações atmosféricas. Em situações de menor precipitação atmosférica as razões de  $\delta^{18}$ O nas águas percoladas se mantiveram em torno de -5.6‰, passando a -4.4‰ na incidência de precipitações mais severas, ou seja, 1‰ mais enriquecido em  $\delta^{18}$ O. De maneira geral, a influência das precipitações atmosféricas sobre todos os reservatórios monitorados (**Figuras 3.50.** a **3.54.**).

Fica evidenciado através das **Figuras 3.52.** e **3.53.**, que as variações do  $\delta^{18}$ O ocorrem paralelamente ao incremento dos volumes das chuvas, sendo esta resposta praticamente imediata. Fato intrigante é que o evento sazonal de recarga é primeiramente indicado pelas variações isotópicas de  $\delta^{18}$ O e  $\delta^{2}$ H, e depois pelo incremento nas vazões dos gotejamentos. Novamente cita-se o "efeito embolo" de Genty e Deflande (1998) para explicar este mecanismo, onde o incremento da carga hidráulica nas fraturas é que proporcionará os incrementos de vazão.

Através da **Figura 3.55.**, que apresenta as assinaturas de  $\delta^{18}$ O e  $\delta^{2}$ H obtidas ao longo dos perfís de percolação estudados, verificamos que as águas percoladas nos Salões das Flores e Ester, sofrem um fracionamento da ordem de 2.7‰ em relação às águas de chuva. Esta observação difere do resultados obtidos em estudos semelhantes realizados em outros sistemas, onde os autores concluem que a assinatura isotópica da água percolada corresponde a média das assinaturas isotópicas das águas precipitadas (Harmon et al., 1975 e Younge et al., 1978).

No caso do Salão Ester, que apresenta um perfil de percolação completo, as águas de chuva com  $\delta^{18}$ O da ordem de -2.73‰, após percolar pelo solo subsuperficial passaram a ter um  $\delta^{18}$ O da ordem de -4.3‰ (valor determinado no Fluxo Subsuperficial), e -4.96‰ nas águas epicársticas (fracionamento de 2.2‰). Deste ponto até seu afloramento no interior da

Figura 3.55. Evolução das razões isotópicas de <sup>18</sup>O e <sup>2</sup>H ao longo dos perfís de percolação estudados.

Perfil de percolação do Salão Ester

Perfil de percolação do Salão das Flores



Flutuação (Máximos e Minimos determinados) Média 8<sup>16</sup>O

- Média 82H

caverna estas águas ainda fracionam 0.5‰, sendo determinado um  $\delta^{18}$ O de –5.4‰ nas águas da Estalactite Ester (EE). Confirmando as observações de Cerling (1993), estas águas interagem isotopicamente muito pouco ou quase nada com a rocha encaixante, que possui uma assinatura de  $\delta^{18}$ O correspondente a 21.88‰ (**Tabela 3.10.**), valor este, que no caso de interação rocha-água elevaria o  $\delta^{18}$ O, comportamento inverso ao verificado através deste monitoramento.

Com certeza pode-se afirmar que o maior fracionamento isotópico ocorre no epicarste, na porção correspondente ao solo, onde atuam uma série de processos de transformação de natureza físico-química e bioquímica, ambos evidenciados na capítulo anterior. Processos de natureza bioquímica são geralmente assinalados por reduções nos teores de oxigênio dissolvido nas águas onde eles ocorrem, o que seria compatível com o fracionamento do  $\delta^{18}$ O observado. Contudo, a observação conjunta do  $\delta^{18}$ O e  $\delta^{2}$ H das águas de chuva, epicársticas e percoladas, revela que este fracionamento é proporcional a ambos (**Figura 3.56.**), inviabilizando a hipótese de somente fracionamento microbiológico do oxigênio dissolvido nestas águas.





Os processos físico-químicos devem ser os responsáveis pelo fracionamento do  $\delta^{18}$ O e  $\delta^{2}$ H destas águas, uma vez que, estes processos promovem um severo intercâmbio do hidrogênio e oxigênio presentes na água e CO<sub>2</sub> do solo. Provavelmente o processo responsável por este fracionamento é a dissolvição do CO<sub>2</sub> gasoso, formação do ácido carbônico, e o estabelecimento do equilíbrio carbonático.

Por possuir uma hidráulica diferente, a estalactite inferior flores apresentou uma assinatura isotópica pouco menos fracionada que os demais pontos (-4.86‰ para o  $\delta^{18}$ O, e –

			Saläo	b Ester			Salão d	las Flores	
		EE	EEII	TSE	FR	EIF	ESF	TIF	TSF
······									
Áqua de Chuva	Maximo				-(	).71			
(VSMOW)	Média				-2	2.73			
	Mínimo				-7	7.28			
Diomânadas	Máximo				-4	1.38			
(VSMOW)	Média				-4	1.96			
(,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	Mínimo				-5	5.41			
	Máximo		-7	.75			-5	5.91	
Rocha (VPDB)	Média		-8	.57			-7	.66	
	Mínimo		-9	.96			-1	0.07	
_	Máximo		22	2.92			24	4.82	
Rocha (VSMOW)	Média		21	.88			2:	2.79	
((())))	Mínimo		20	).64			20	0.53	
	Máximo	-4.54	-4.42	-4.83	-4.64	-4.57	-4.36	-4.62	-4.44
Água (VSMOW)	Média	-5.40	-5.31	-5.43	-5.18	-4.86	-5.37	-5.29	-5.27
	Mínimo	-5.80	-5.61	-5.77	-5.57	-5.41	-5.68	-5.55	-5.59
	Máximo	-	-	-5.44		-		-3.83	
Espeleotema	Média	-6.21	-	-5.47	-	-5.30		-4 87	l I
(1100)	Mínimo	-	-	-5.49	_	-		-5.91	:
	Máximo	~	-	25.30		-		26.96	
Espeleotema								20.00	l

25.25

-

-

-

~

24.82

Minimo

30.6‰ para  $\delta^2$ H), possivelmente por possuir um regime de fluxo mais rápido e ausência de epicarste desenvolvido.

Com base nestas observações, sugere-se um modelo de circulação para o vadoso local, onde as variações sazonais das razões isotópicas de  $\delta^{18}$ O e  $\delta^{2}$ H nas águas percoladas, estão diretamente relacionadas ao tempo de contato entre estas águas e o ambiente do epicarste. Este modelo funcionaria da seguinte forma:

1 – As águas precipitadas infiltram-se pelo solo subsuperficial, armazenando-se em meios porosos da cobertura pedológica localizada no interior de depressões poligonais;

2 – No ambiente do solo e zona superior fissurada do topo rochoso, as águas de infiltração são enriquecidas em CO<sub>2</sub>, gerando H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, o qual, por sua vez, interage com o CaCO<sub>3</sub> da rocha, levando à dissolução desta. Neste ambiente ocorre o intercâmbio isotópico entre H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> e CaCO<sub>3</sub>, fracionando paralelamente o H e O no sentido de valores mais levas de  $\delta D$  e  $\delta^{18}O$  da água (**Figura 3.56.**). Este intercâmbio isotópico deve ser mais intenso entre o CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, pois há pouca influência do  $\delta^{18}O$  da rocha sobre o  $\delta^{18}O$  da água percolada;

3 – Com a incidência dos eventos de recarga, a admissão de águas mais pesadas no meio poroso e fraturado do epicarste devem inicialmente provocar uma diluição das águas ali contidas, tendendo-se a trazer o  $\delta^{18}$ O das águas deste meio para valores ligeiramente menos fracionados;

4 – Imediatamente as águas percoladas já apresentam um leve enriquecimento em
<sup>18</sup>O e <sup>2</sup>H, que na verdade é resultado de um processo de diluição, emitindo um sinal praticamente imediato do início do processo de recarga;

5 – O incremento nas vazões das estalactites somente ocorrerá a medida que se estabelecer o "efeito embolo", onde as forças de empuxo caracterizadas pela coluna d'água superarão aos poucos as forças capilares, aumentando as vazões gotejadas;

6 – A medida que as precipitações diminuem, a admissão de águas mais pesadas no vadoso cessa, fazendo com que as águas ali contidas entrem em equilíbrio isotópico com o ambiente epicárstico. Paralelamente a isto, as vazões dos gotejamento começam a diminuir, e as assinaturas isotópicas se tornam mais estáveis.

Este modelo conclui que a assinatura isotópica das águas percoladas é consequência de processos físico-químicos que ocorrem sobretudo no epicarste, e que os processos de recarga do meio poroso e fraturado influenciam temporalmente as razões do  $\delta^{18}$ O e  $\delta^{2}$ H das águas percoladas, sendo esta variação consequência de processos de diluição.

## 3.6.4. Assinatura do $\delta^{18}$ O da calcita secundária em espeleotemas

Verificar o mecanismo de impressão das variações do  $\delta^{18}$ O das águas de chuva no CaCO<sub>3</sub> secundário (espeleotemas), além de ser um dos objetivos deste trabalho é requisito básico para o desenvolvimento de trabalhos paleoclimáticos com base no  $\delta^{18}$ O de espeleotemas (Hendy, 1971). Cerling (1993) e Craig (1965), apresentam duas formas de se verificar este mecanismo.

Através da **Tabela 3.10.** pode-se observar que há uma diferença entre a composição isotópica do oxigênio da rocha carbonática (valor médio para  $\delta^{18}$ O de 22‰ VSMOW), e dos espeleotemas depositados ( $\delta^{18}$ O médio de 25.2‰ VSMOW). Esta diferença suporta o modelo de Cerling (1993), onde a composição isotópica do oxigênio de carbonatos supergênicos (aqui representados pelos espeleotemas), não sofre herança significativa do  $\delta^{18}$ O da rocha pela qual a água percola.

A correlação do  $\delta^{18}$ O obtido para as águas meteóricas e de percolação com o  $\delta^{18}$ O da calcita secundária (**Figura 3.57.**), confere com a relação definida por Cerling (1993), indicando que a composição isotópica do oxigênio do CaCO<sub>3</sub> depositado sob forma de espeleotemas, sofre influência marcante do  $\delta^{18}$ O das águas de percolação, que por sua vez refletem as variações ocasionadas no  $\delta^{18}$ O em função das variações climáticas. Esta correlação mostra uma situação favorável para a impressão da assinatura do  $\delta^{18}$ O nos espeleotemas em formação.



Figura 3.57.– Relação entre  $\delta^{18}$ O das águas de percolação no calcário e meteóricas e a calcita de espeleotemas (relação de Cerling 1993), evidenciando a influência da composição isotópica da água sobre o valor de  $\delta^{18}$ O do carbonato secundário.

O teste de Craig (1965) consiste em se verificar a validade da relação entre valores de  $\delta^{18}$ O da calcita secundária atualmente depositadas, em função da temperatura ambiente do

local de deposição (caverna). Satisfazer a equação de Craig é requisito básico para se assumir que a calcita depositada sofre influência da temperatura atual. A equação de Craig é a seguinte:

T = 16,9 - 4,2 (
$$\delta^{18}$$
Oc -  $\delta^{18}$ Oa) + 0,13 ( $\delta^{18}$ Oc -  $\delta^{18}$ Oa)<sup>2</sup>, onde:

I		temperatura do ambiente em graus celsius;
δ <sup>18</sup> Oc	=	composição isotópica do oxigênio da calcita (em VPDB);
5 <sup>18</sup> Oa	=	referente ao oxigênio da água do gotejamento (em VSMOW)

Segundo a relação de Craig, os valores de  $\delta^{18}$ O da calcita secundária depositada no Salão Ester indicaram uma temperatura da atmosfera da caverna durante a deposição de 18.3°C, variando de 17.1°C a 20.4°C (**Tabela 3.11.**). Para o Salão das Flores a temperatura assinada foi de 17.3°C, variando de 16.6°C a 18.8°C.

Reservatório	δ <sup>18</sup> Ocalcita	δ <sup>18</sup> Oágua	Temperatura Calculada
	VPDB	VSMOW	(°C)
EE	-6.21	-5.40	20.4
EEII	-5.47	-5.31	17.6
TSE	-5.47	-5.43	17.1
FR	-5.47	-5.18	18.1
Temperatura média calc	ulada - Salão Ester		18.3
EIF	-5.30	-4.86	18.8
ESF	-5.30	-5.37	16.6
TIF	-5.30	-5.29	16.9
TSF	-5.30	-5.27	17.0
Temperatura média calci	ulada - Salão das Flores		17.3

Comparando-se estes valores com os obtidos através do monitoramento anual realizado para as temperaturas internas dos salões, verificamos um erro da ordem de 10% para o Salão das Flores (temperatura calculada de 17.3°C e medida de 19.4°C), e de 2% para o Salão Ester (18.3°C calculado e 18.7°C medido), o que representa uma excelente aproximação.

Estes testes comprovam que o mecanismo de impressão da temperatura atual do interior da caverna no  $\delta^{18}$ O fixado na calcita secundária está sendo atendido, trazendo forte indicação de que os espeleotemas depositados nestes salões possam ser utilizados em estudos paleoclimáticos com base na isotopia do O.

## **CAPÍTULO 4. CONCLUSÕES**

Mediante as observações e conclusões parciais anteriormente apresentadas, serão resumidas a seguir as principais conclusões obtidas a respeito dos temas trabalhados.

#### Quanto as oscilações atmosféricas:

A temperatura média anual obtida para o período monitorado (julho de 2000 a junho de 2001) foi de 18°C, variando entre –0,2°C e 28,3°C, e a umidade relativa média anual foi de 103,4%, variando entre 62,4% e 103,9% (saturação máxima do sensor de medição). Estes intervalos de variação da temperatura e umidade relativa classificam o clima local como subtropical úmido, concordando com a classificação realizada por Ab'Saber (1977).

Para o período de julho de 2000 a junho de 2001, a precipitação total acumulada foi de 1475 mm, valor 18% inferior ao das médias anuais pretéritas que se mantiveram em torno dos 1750 mm.

## Quanto ao monitoramento da atmosfera da caverna Santana:

A temperatura e umidade relativa dos Salões Ester e das Flores se mantiveram estáveis ao longo de todo o período monitorado. A temperatura interna do Salão das Flores se manteve em  $19.4 \pm 0.1^{\circ}$ C, e temperatura do Salão Ester em em  $18.7 \pm 0.1^{\circ}$ C. A umidade relativa em ambos os salões se manteve em 104,2%.

As temperaturas médias dos salões e dos pontos de coleta de água, mantiveram-se em patamares muito próximos à média anual da temperatura atmosférica externa, confirmando o modelo descrito por Ford e Willians (1989) e White (1984). A rocha encaixante é que deve estar condicionando a temperatura do interior da caverna, fato este reforçado pelas temperaturas determinadas nas águas percoladas e no rio subterrâneo.

#### Quanto ao monitoramento das vazões das estalactites:

Ao final de uma ano hidrológico a quantificação do volume gotejado na EE correspondeu a 4730 L, na EEII a 990 L, na ESF a 2320 L, e no FR a 3400 m<sup>3</sup>. A ESF e o FR exprimem uma tendência de resposta imediata em função dos eventos de recarga, enquanto que para a EE e EEII ocorre uma filtragem dos picos de precipitação, o que acarreta em um retardo na reposta dos gotejamentos às precipitações.

A maior espessura de rocha sobreposta ao Salão Ester estabelece um ambiente de fluxo mais estável, amortizando os eventos de recarga e filtrando as bruscas oscilações de vazão (ruídos na curva). A existência de um meio poroso bem desenvolvido no interior da

dolina de captação superficial deste salão (epicarste), ameniza estas flutuações oriundas dos eventos sazonais.

Os incrementos bruscos nas vazões dos gotejamentos ESF e FR são causados pelo "efeito embolo", assim denominado por Genty e Deflandre (1998), onde o incremento das vazões é consequência direta dos eventos de recarga, que aumentando a pressão da coluna d'água reduzem a influência da capilaridade, facilitando seu movimento descendente.

## Quanto a Caracterização Hidroquímica:

## Águas de Recarga

A água da chuva é ligeiramente ácida, e possui baixa taxa de sais dissolvidos, destacando-se a presença de nitratos, potássio, cloro, sulfatos e cálcio, sendo classificada como neutra ligeiramente clorada (Piper, 1994). O cloro presente nestas águas está associado a contribuições por aerossóis marinhos (Sarin et al., 1989). Os teores detectados de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, K, e Ca, sugerem a ocorrência de poluentes atmosféricos nestas águas, provavelmente provenientes de processos de calcinação em fornos de cal e fábricas de cimento, ambos presentes a uma distância média de 30 Km do local em estudo.

### Águas Epicársticas

O pH ácido das águas epicársticas as classifica como agressivas, possuindo baixo STD, e índices de saturação negativos. Os maiores constituintes destas águas são o HCO<sub>3</sub> (110 ppm na AE, e 52 ppm na FSS), seguido do Ca (27 ppm na AE, e 15 ppm na FSS), Cl (13 ppm na AE, e 1,9 ppm na FSS), e Na (12,9 ppm na AE, e 0,9 na FSS). A presença de cloro nestas águas sugere interferência antrópica pretérita no local.

Os solos locais são bem desenvolvidos, constituídos por óxidos de silício (50 a 70%), alumínio (15 a 25%), e ferro (4 a 12%), contra uma rocha mãe formada praticamente por carbonato de cálcio (em média 50% de CaO, e 45% de CO2). Os teores de Ca neste solo não chegam a ultrapassar 0,18%. Os processos de denudação química atuantes durante a pedogênese reduziram em mais de 100 X a massa inicial de material rochoso formador destes solos.

Foram observados no decorrer deste trabalho que os fenómenos de interação química água-solo no epicarste sofrem influência da atividade biológica existente neste meio, ocasionando mudanças de Eh/pH, propiciando a transição sazonal do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para Fe<sup>2+</sup>, e vice versa.

## Águas Percoladas

Todas ás águas percoladas apresentam índice de saturação constantemente positivos para calcita (saturadas). A aragonita também é depositada, porém somente ao longo de alguns meses ao longo do ano (períodos de menor precipitação). Não se verificou a precipitação de dolomita.

Os índices de saturação variam proporcionalmente aos volumes de recarga. De maneira geral pode-se verificar que os índices de saturação destas águas se comportam de forma muito semelhante, respondendo mais às oscilações das precipitações do que às oscilações das vazões dos gotejamentos. Os IS mais saturados correspondem as maiores precipitações, e os menos saturados às menores precipitações. Os eventos de recarga alimentam o meio fraturado com "águas novas", levemente ácidas, diluindo as águas presentes no meio fraturado provocando uma leve redução do pH, tornando-as mais ácidas. Águas mais ácidas aumentam o produto de atividade iônica da solução pela ocorrência de íons H<sup>+</sup> e maiores teores de STD (Sólidos Totais Dissolvidos), condicionando índices de saturação mais elevados.

Dentre os elementos maiores o de maior expressão é o hidrogêno carbonato, seguido do cálcio e magnésio. A constância destes elementos ao longo do ano hidrológico é admirável, sobretudo no Salão Ester, onde a maior espessura de rocha e consequentemente um maior tempo de residência, condiciona uma maior estabilidade a estes teores.

### Taxa de denudação do Epicarste:

Estimou-se através da quantificação dos volumes infiltrados na depressão poligonal superior ao Salão Ester, uma taxa de rebaixamento média de 4,5 cm/1000 anos para a superfície calcária local (Taxa de Rebaixamento do epicarste local).

A taxa de rebaixamento determinada acima se aproxima do valor da denudação química de 3,1±6 cm/1000 anos estimada por Karmann (1994), e coincide com o cálculo de rebaixamento de 4,2 cm/1000 anos do leito fluvial subterrâneo de sistemas de cavernas do Alto Ribeira, estimado por Karmann(1994), através da datação de crostas calcíticas depositadas sobre antigos níveis fluviais.

#### Geoquímica Isotópica do O e H:

Verificou-se através de coletas de alíquotas de chuva que as precipitações locais apresentaram grande variação do  $\delta^{18}$ O e  $\delta^{2}$ H ao longo do ano hidrológico. O  $\delta^{18}$ O variou de -0.71‰ a -7.28‰, obtendo-se um valor médio de -2.73‰ (CV de 167%), e o  $\delta^{2}$ H variou de 3.91‰ a -47.07‰, obtendo-se uma média de -14.83‰ (CV de 217%).

Uma comparação entre as razões de  $\delta^{18}$ O e  $\delta^{2}$ H com o volume das precipitações mensais, indicou uma boa correlação, estabelecendo-se uma proporcionalidade entre fracionamento e volume das chuvas, sendo as determinações menos fracionadas correspondentes aos meses de maior precipitação.

Com base em 13 análises  $\delta^{18}$ O e  $\delta^2$ H executadas em água de chuva, foi elaborada uma linha de água meteórica local, representativa para a região do Vale do Rio Betari, sul do estado de São Paulo, expressa pela seguinte equação:  $\delta^2$ H = 6,8  $\delta^{18}$ O + 5.2 ‰ VSMOW, com R<sup>2</sup> de 0.9.

As águas percoladas apresentaram baixas variações das razões isotópicas de  $\delta^2$ H e  $\delta^{18}$ O ao longo do ciclo hidrológico com CV médio de 13%, e amplitudes em torno de 1‰. O efeito da diluição por recarga foi novamente verificado nestas águas, onde a resposta às precipitações propicia o enriquecimento isotópico das águas percoladas.

Ao longo dos perfís de percolação estudados, as assinaturas de  $\delta^{18}$ O e  $\delta^{2}$ H sofrem um fracionamento da ordem de 2.7‰ em relação a assinatura isotópica média das águas de chuva. Esta observação difere do resultados obtidos em estudos semelhantes realizados em outros sistemas, onde os autores concluem que a assinatura isotópica da água percolada corresponde a média das assinaturas isotópicas das águas precipitadas (Harmon et al., 1975 e Younge et al., 1978).

Não se verificou influência positiva dos isótopos de  $\delta^{18}$ O presentes nos calcários locais sobre as águas percoladas, confirmando as observações de Cerling (1993), onde as águas interagem isotopicamente muito pouco ou quase nada com a rocha encaixante.

Para estes perfís, o maior fracionamento isotópico ocorre no epicarste, na porção correspondente ao solo, onde atuam uma série de processos de transformação de natureza físico-química e bioquímica.

# Assinatura do $\delta^{18}$ O da calcita secundária em espeleotemas:

Observou-se que há uma diferença entre a composição isotópica do oxigênio da rocha carbonática (valor médio para  $\delta^{18}$ O de 22‰ VSMOW), e dos espeleotemas depositados ( $\delta^{18}$ O médio de 25.2‰ VSMOW). Esta diferença suporta o modelo de Cerling (1993), onde a composição isotópica do oxigênio de carbonatos supergênicos (aqui representados pelos espeleotemas), não sofre herança significativa do  $\delta^{18}$ O da rocha pela qual a água percola, e sim das águas de percolação, que por sua vez refletem as variações ocasionadas no  $\delta^{18}$ O em função das variações climáticas.

O teste de Craig (1965), que consiste em se verificar a validade da relação entre valores de  $\delta^{18}$ O da calcita secundária atualmente depositadas em função da temperatura ambiente do local de deposição (caverna), indicou que os valores de  $\delta^{18}$ O da calcita

secundária depositada no Salão Ester refletem uma temperatura de deposição de 18.3°C, variando de 17.1°C a 20.4°C. Para o Salão das Flores a temperatura assinada foi de 17.3°C, variando de 16.6°C a 18.8°C. Comparando-se estes valores com os obtidos através do monitoramento anual realizado para as temperaturas internas dos salões, verificamos um erro da ordem de 10% para o Salão das Flores (temperatura calculada de 17.3°C e medida de 19.4°C), e de 2% para o Salão Ester (18.3°C calculado e 18.7°C medido), o que representa uma excelente aproximação.

# **CAPÍTULO 5. BIBLIOGRAFIA**

- Ab'Saber, A. N. 1977 Os domínios morfoclimáticos da América do Sul Primeira Aproximação. <u>Geomorfologia</u>, 52: 1 – 21. Instituto Geográfico da Universidade de São Paulo.
- Afonso de Souza, M. 1993 Mapemento Geoespeleológico do Sistema de Cavernas Areias, Iporanga, SP. In. <u>Simpósio de Iniciação Cientíica 1</u>, São Paulo, 1993. Resumos. São Paulo. USP/CNPqQ. Pg. PB-04.
- Almeida, F. F. M. 1964 Fundamentos Geológicos do Relevo Paulista. <u>Revista do Instituto</u> <u>Geográfico e Geológico</u>, 41: 169 – 263, São Paulo.
- Appelo, C. A. J. & Postma, D. 1996 <u>Geochemistry, Groundwater and Pollution</u>. A.A.BALKEMA. Rotterdam, Brookfield. 536 p.
- Ayub, S. –1998 A Utilização de Traçadores no Estudo da Circulação de Águas Subterrâneas no Carste do Alto Ribeira. <u>Dissertação de Mestrado</u> Igc-USP.
- Back, W. 1960 Origin of hydrochemical facies of groundwater in the Atlantic Coastal Plain. In: <u>International Geological Congress 21</u>, Copenhagen, 1960. Proceedings. Copenhagen, Det Berlingske. P. 87 – 95.
- Back, W. –1960 Origin of Hydrochemical Facies of Ground Water in the Atlantic Coastal Plain. In. International Geological Congress 21. Copenhagen, 1960. P. 87 – 95.
- Back, W. 1966 Hydrochemical facies and groundwater flow patterns in northern part of Atlantic coastal plain. <u>U.S. Geological Survey Professional Paper 498-A</u>.
- Baertschi, P. 1976 Absolute 18O content of Standard Mean Ocean Water. <u>Earth and</u> <u>Planetary Science Lettres</u>, 31: 341-344.
- Baker, A.; Barnes, W.L.; Smart, P.L. 1997 Variations in the discharge and organic matter content of the stalagmite drip waters in the lower Cave, Bristol. <u>Hydrological Processes</u> 11: 1541-1555.
- Barbieri, A.J. 1993 Depósitos secundários das cavernas Santana, Pérolas e Lage Branca, Iporanga, Estado de São Paulo. <u>Dissertação de Mestrado</u>. Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.
- Bates, R. G. 1973 Determination of pH: theory and practice. Willey, New York, 479 p.
- Battistucci, N.L.N. 1988 Mapeamento geoespeleológico da caverna Água Suja: desenvolvimento de métodos. FAPESP, 45 p. <u>Relatório de Iniciação Científica</u> nº 87/2104-1).
- Bear, J. 1972 Dynamics of fluid in porous media. Elsevier, Amsterdam, 744 pp.

Campanha, G. – 1991 – Tectônica Proterozóica do Alto e Médio Ribeira, Estados de São Paulo e Paraná. São Paulo, 296 p. <u>Tese de Doutoramento</u> IGc-USP.

Campbell, R. - 1977 - Microbial Ecology. Blackwell Scientific Publications, Oxford, England.

- Cerling, T. E. and Quade, J. 1993 Stable carbon and oxygen isotope in soil carbonates. Climate Change in Continental Isotopic Records. <u>Geophysical Monograph 78</u>.
- Chatziz, I. 1983 Visualization of oil displacement mechanisms and enhanced oil recovery. 22 Annual Conference of Ontario Petroleun Institut. London, Ontario, CA.
- Clark, I e Fritz, P. 1997 Environmental Isotopes in Hydrogeology. Lewis Publishers. New York.
- Coplen, T. B.; Kendall, C. and Hopple, J. 1983 *Comparison of isotope reference samples*. <u>Nature</u>, 302: 236 – 236.
- Corbel, J. 1959 Erosion en terrain calcaire. , 68:97-120.
- Craig, H. 1961a Isotopic variations in meteoric waters. Science, 133: 1702 1703.
- Craig, H. 1961b Standard for reporting concentrations of deuteriun and oxygen 18 in natural waters. <u>Nature</u>, 133:1833:1834.
- Craig, H. and Gordon, L. 1965 *Deuterium and 18-oxygen variation in the ocean and the marine atmosphere.* In: E. Tongiorgi, (Ed.), <u>Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures</u>, Spoleto 1965: 9- 130.
- DAEE, 1990 a 2001 <u>Normais pluviométricas</u> Departamento de Águas e Energia Elétrica do Estado de São Paulo.
- Davison, W. and Woof, C. 1985 Performance test for measurement of pH with glass electrodes in low ionic strength solutions including natural waters. <u>Anal. Chem.</u>, 57, 2567 – 2570.
- Drake, J.J. & Ford, D.C. -1973- The dissolved solids regime and hydrology of two mountain rivers. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF SPELEOLOGY, 6., Oloumuc, 1973, *Proceedings Oloumuc*, v.3 p. 53-61.
- Fairchild I.J., Borsato, A., Tooth, A.F., Frisia, S., Hawkeswirth, C.J., Huang, Y., McDermot, F., Spiro, B. – 1999 – Controls onn trace element (Sr-Mg) compositions of carbonate cave waters: implications for speleothem climatic records. <u>Geochemical Geology</u> – 166(2000) 255-269.
- Ford, D. & Willians, P. W. 1989 <u>Karst Geomorphology and Hydrology</u>. London UK. Unwin Hyman. 601 p.

Freeze, R. A. & Cherry, J. A. - 1979 - Groundwater. New Jersey, USA. Prentice-Hall, 604 p.

Friedman, I. O'Neil, J.R., and Cebula, G. – 1982 – *Two new carbonate stable isotopes standards*. <u>Geostandard Newsletter</u>, 6:11-12.

Gascoyne, M.; Ford, D.C. & Schwarcz, H.P. - 1981 - Late Pleistocene chronology and paleoclimate of Vancouver Island determined from cave deposits. <u>Canadian Journal of</u> <u>Earth Sciences</u>, 18: 1643-1652.

Gascoyne, Ford e Schwarcz, 1983

Gat, J.R. – 1980 – The isotopes of hidrogen and oxygen in precipitation. <u>Handbook of</u> <u>Environmental Isotopes Geochemistry</u>, Vol. 1. Elsevier: 21-48.

Genthner, C. – 2001 – Aplicação do traçador fluorescente rodamina WT no estudo geohidrológico do sistema cárstico Lageado-Bombas, Vale do Betari, Sudeste do Estado de São Paulo, <u>Dissertação de Mestrado</u>. Instituto de Geociências – USP.

Genty, D.; Deflandre, G. – 1998 – Drip flow variations under a stalactite of the Père Noël cave (Belgium). Evidence of seazonal variations and air pressure constaints. Journal of Hydrology, 211 (1988) 208 – 232.

Genty, D., Baker, A., Vokal, B. – 2001 – Intra and Inter-annual growth rate of modern stalagmites. <u>Geochemical Geology</u>, 176(2001) 191-212.

Hageman, R.; Nief, G. and Roth, E. – 1970 – <u>Absolute deuteriun scale for isotopic analysis of</u> <u>natural waters. Absolute D/H ratio for SMOW</u>. Tellus, 22:712-715.

Harmon, R. S.; Hess, J. W.; Jacobson, R. W.; Shuster, E. T.; Haywood, C. & White, W. B. – 1972 – Chemistry of Carbonate Denudation in North America. <u>Transactions Cave Research</u> <u>Group of Greay Britain</u>, 14: 96 – 103.

Harmon, R. S.; White, W. B.; Drake, J. J.; and Hess, J. W. – 1975 – *Regional Geochemistry of North American Carbonate Terrains.* <u>Water Resour. Res.</u> 11, 963 – 967.

Hassui, Y.; Carneiro, C. D. R.; e Coimbre, A. M. – 1975 – *The Ribeira Folded Belt*. <u>Revista</u> <u>Brasileira de Geociências</u>: 5 (4): 257 – 266, São Paulo.

Hendy, C.H., Wilson, A.T. - 1968 - Paleoclimatic data from speleothems. Nature 219: 48-51.

Hendy, C.H. -1971 - The isotopic geochimistry 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. Chechimica et Cosmochimica Acta, 35: 801-824.

Karmann, I. - 1994 - Evolução e dinâmica atual do sistema cárstico do Alto Vale do Rio Ribeira do Iguape, sudeste do estado de São Paulo. <u>Tese de Doutorado</u>. Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.

Krauskopf, K. B. - 1979 - Introduction to Geochemistry. New York, McGraw-Hill.

Krone, R. – 1914 - Informações ethnographicas do valle do rio Ribeira de Iguape. In: COMISSÃO GEOGRAPHICA E GEOLÓGICA DO ESTADO DE SÃO PAULO (ed.) <u>Exploração do Rio Ribeira de Iguape</u>. 2ª edição, São Paulo, p. 24-34.

Langmuir, D. – 1971 – The Geochemistry of Some Carbonate Groundwaters in Central Pensylvania. <u>Geochimica Cosmochimica Acta</u>, 35 (10): 1023 – 1045.

Laxen, D. P. H. and Chandler, I. M. – 1982 – Comparison of filtration techniques for size distribution in freshwaters. <u>Anal. Chen</u>. 54: 1350-1355.

Le Bret, M.- 1966 - Estudos Espeleológicos no vale do Alto Ribeira. <u>Boletim I.G.G.</u>, 47: 71-123, São Paulo.

Lepini, R. D. – 1993 – Mapeamento e Estudo Geoespeleológico da Caverna Santana, Iporanga, São Paulo. FAPESP 24p – <u>Relatório de Iniciação Científica</u>.

Marinho, M. de A. – 1989 - Estudo morfológico preliminar do sistema cárstico Pérolas Santana, Iporanga, SP. CNPQ, 38p. (Relatório de Iniciação Científica nº 804393/88-5).

Martinet, B. & Sougy, J. – 1961 - Utilization pratique des classifications chimiques des roches carbonatées. Annales de la Faculté des Sciences de Lúniversité de Dakar, 6:81-92.

MMAJ/JICA – METAL MINING AGENCY OF JAPAN/JAPAN INTERNATIONAL COOPERATION AGENCY – 1983 - Report on Geological Survey of Anta Gorda, phase 3. São Paulo, Convênio DNPM/MMAJ/JICA, 220p.

Piper, A. M. – 1944 – A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses. Transactions, <u>American Geophysical Union</u> 25: 914-23.

Pitman, J.I. – 1978 – Groundwater geochemistry and mass transfer in the East Yorkshire Chalk. <u>Groundwater in Engeneering Geology</u>, London, 177 – 185.

Postma, D. – 1983 – Pyrite and siderite oxidation in swamp sediment. J. Soil Sci. 34, 163-182.

Pulina, M. – 1972 – A Comment on Present day Chemical denudation in Poland. <u>Geographica</u> <u>Polonica</u>, 23: 45-62.

Rozanski, K.; Araguás-Aráguas, L. and Gonfiantini, R. - 1993 – *Isotopic patterns in modern global precipitation. In: Continental Isotope Indicators of Climate*, <u>American Geophysical Union Monograph</u>.

Sanz, E. and Lopes, J.J. – 2000 – *Infiltrations Measured by the drip of stalactites*. <u>Groundwater</u>, 38 N. 2, pages 247-253.

Sarin. M.M., Krishnawani, S., Dilli, K., Somayajulu, B.L.K., Moore, W.S. – 1989 – Major ion chemistry of the Ganga-Brahmaputra river system: weathering processes and fluxes to the Bay of Bengal. <u>Geochimica Cosmochimica Acta</u>, 53, 997-1009.

112

Smith, D.I. & Atkinson, T.C. – 1976 - Process, landforms and climate in limestone regions. In: DERYSHIRE, E. (ed.) *Geomorphology and Climate*. London, John Wiley, p. 369-409.

Stumm W. and Morgan J. J. - 1981 - Aquatic Chemistry. Willey & Sons, New York, 780 p.

Suarez, D. L. – 1987 – Prediction of pH errors in soil-water extractors due to degasing. <u>Soil</u> <u>Science Society American Journal 26</u>.

Truesdell, A. H. and Jones, B.F. – 1973 – Wateq, a computer program for calculating equilibria of natural waters. <u>US Geoll. Srv., National Technical Information Service.</u>

Urey, H.C. – 1947 – The thermodinamic properties of isotopic substances. Journal of Chemical Society, 1947: 562-581.

Urey H. C.; Lowenstam, H. A.; Epstein, S. and McKinney, C. R. – 1951 – Measurement of paleotemperatures and temperatures of the Upper Cretaceous of England, Demmark and in Southeastern United States. Geological Society of America Bulletin, 62: 399 – 416.

Vogel - 1978 - Introdução a Análise Química Semi-Quantitativa.

White, W. B. – 1984 – Rate Processes: Chemical Kinetcs Landform Development. In R. G. La Fleur. Groundwater as a Geomorphic Agent. Allen & Unwin, London.

White, W.B. – 1988 - *Geomorphology and hydrology of karst terrains*. Oxford, Oxford University Press, 464p.

Williams,P.W.- 1963 - An initial estimate of the speed of limestone solution in County Clare. *Irish Geographer*,4: 432-441.

Younge, C.J., Ford, D.C., Gray, J.R. – 1985 - Stable isotope studies of cave seepage water, <u>Chem. Geol.(Isotope Geosci. Sect.</u>), 58, 97-105.



Número da	Data de	Dias	рH	Eh	OD	Cond.	Temp.	Ai	Ва	Ca	Cr	Ĉu	Fe	К	Mg	Ma	Na	Ni	PO43-	Sr	Zn	F	a	NO2-	Br	NO3-	SO42-	HCO3-	Balanço lónico
Arrostra	Coleta	Corridos	ЕрН	۳V	mg/L	uS/cm	0C	mg/L	mgt.	mgi.	mgA.	mg/L	mgA_	mg/L	ngiL	mg/L	mg/L	mg/L	ng/L	ന്നൂർ	mç4.	ng£_	ոցլ	mgA_	myl.	ENG/L	mg/L	mg/L	(%)
Água de Chuva																													
7	18/03/2000	1	6.85	350	6.55	44	23.6	0.08	0.079	0.5	<0.002	0.004	0.038	1.1	0.1	<0.01	0,5	<0.001	0.09	0.003	0.025	0.35	1.10	nd	nd	2.18	1.98		
14	04/06/2000	79	6.52	-	-	9	19.0	0.17	0,157	0.1	<0.002	0.002	0.085	<0.5	<0.t	0.01	0.6	⊲0.001	0.06	0.004	0.018	0,01	0.26	nd	0,015	0,42	0.37	-	
18	16/06/2000	91	6.70	•	-	5	19.0	0.04	0,031	0.1	<0.002	0.001	0,032	<0.5	<0,1	<0.01	0.1	<0.001	<0.02	<0.006	⊲0.001	0.01	0.34	nsi	0.010	7,25	0.48	•	
27	15/07/2000	120	6.73	•		5	13.3	0.05	<0.006	0.4	<0.002	0.002	0.031	1.5	0.1	D,01	0.2	<0.001	<0.02	0.002	0.021	0.18	1.04	nd	0.004	0.45	0.73		
30	20/08/2000	156	6.41	490	-	0	15.0	0.03	0.001	0.3	<0.002	C.001	0.023	<0.5	0,1	0.01	0.4	<0.001	0.04	0.002	0.028	0.05	1.05	nd	nd	6.72	3.05		-
36	02/09/2000	169	5.88	498		0	14.8	<0.01	<0.005	<0.5	<0.002	<0.001	<0.002	<0.5	<0.1	<0,01	<0,1	<0.001	<0.02	<0.006	0.013	0.01	0.50	nd	nd	0.22	0.10		
51	15/16/2000	212	6.95			•	20.3	<0.0t	<0.006	<0.1	<0.002	<0.001	<0.002	<0.5	<0.1	<0.01	<0.5	<0.001	0.02	<0.005	0.012	0.01	0.25		nd	1,07	0.55		_
50	02/11/2000	230	7.39	•	-		21.7	0.05	<0.006	0.4	<0.002	0.003	0.430	0.6	0.1	0.01	D.6	0.002	0.04	<0.006	0,019	0.01	1.97	nd	nd	1.32	1.15		
64	03/11/2000	231	6.82	-			21.6	0.05	<0.005	2.3	<0.002	<0.001	0.013	<0 5	0.3	0.02	<0.1	0.006	<0.02	0.007	0.059	0.01	4 72	nd	nd	1.58	3.09	-	
58	20/11/2000	248	5.35	524		6	24.9	<0.01	<0.006	<0.1	<0.002	0.002	0 203	<05	<0.1	<0.01	0.1	<0.001	0.02	<0.006	0.019	0.02	0.27	nd	nci	1.14	0.33		
63	24/12/2008	282	5.07	543	-	11	24.8	<0.01	<0.006	<0.1	<0.002	<0.001	<0.002	<0.5	<0,1	<9.01	<0,5	<0.001	<0.02	<0,006	<0.001	0.02	0.11	nd	ಗರ	0.65	D.49		-
74	09/01/2001	298	5 50	-			-	<0.01	<0.606	0.4	<0.002	<0.001	0.017	<0 5	0.1	0,01	0,1	<0.001	<0.02	<0.006	<0.001	0.01	0.23	nd		0.61	0.29	-	·····
73	13/02/2001	333	6.50	-		-	•	<0.01	<0.996	0.1	<0.002	<0.001	<0 002	<0.5		<0.01	<0.1	<0.001	0.05	<0.005	0.026	0.01	0.17	nci	nd	0.45	0.39		······
83	10/03/2001	358	5.99	-		-	22 5	<0.01	<0.606	0.2	<0.002	0.006	0.002	<0.5	<0.1	<0.01	0,1	<0.001	0.06	<0.006	0.019	0.01	0 36	nd	ದ	0,76	0.19	-	
, 84	21/04/2001	400	6.55		• ·	-	•	0.01	<0.006	1.1	<0.002	6 002	0.014	<0.5	0.1	<0.01	0,4	<0.00 t		<0.005	0.018	0.01	0.5	nd	nd	0.53	0.30		
Escoamento Sub-	Superficial															· · ·													
10	18/03/2000	1	7,18	380	4.08	68	22 9	0.26	0.129	5.7	<0.002	0.004	0.302	7.3	0.7	0.03	1.3	<0.001	0.74	0.033	<0.01	nd	2.71	nd	nd	4 91	157	18.0	227
40	02/09/2000	169	7.11	426	-	70	15.6	0,03	0.006	10,6	<0.002	<0.001	0,016	0.5	1,3	0.01	07	<0.001	0.02	0.058	<0.010	0.003	1.36	nd	0.008	0.35	0.87	37.2	
87	21/01/2001	310	7.30	527	5.58	130	21.6	0.011	0.011	21.6	<0.002	<8 00 1	0.017	2.0	2.7	0.05	0.9	< 0.601	0.37	0.110	0,010	nd	1.73	nd	nd	0.83	0.96 0.96	63.2	11.3
89	54/02/2001	334	6.61	422	4.80	105	23.2	0.028	<0.006	16.4	<0.002	<0.001	0.108	5.1	12	0.01	08	<0.001	0.59	0.070	<0.010	0.04	2,18	nci	nci	1.95	1 18	63.8	
93	14/02/2001	334	6.44	505	8.20	113	21.1	80.0	0.010	18.8	<0.002	0.003	<0.002	12	1.9	0.01	0.9	<3.001	0.05	0.085	<0.010	0.00	2.55	nci	50	154	1 43	65.3	
105	20/03/2001	368	6.95	419	\$ 30	128	21.3	0.04	0 0 16	20.0	<0.002	<0.001	0.039	1,4	2.6	0.02	0.9	<0.001	0.04	0,103	0.032	0.09	1 10	DÍ	nd	0.78	5 <b>6 2</b>	71.8	23
Águas Epicárstica	15																										0.02		2.0
<u>ç</u>	18/03/2000	1	6.98	354	4.95	327	23.8	0.12	0.168	37.8	<0.002	<0.001	0.107	2.0	3.9	2.62	9.5	0.001	0.01	0 209	<0.01	0.005	18.80	NÍ	0.090	1.43	3.24	129.7	125
41	02/09/2000	169	6.46	422	•	250	15.5	≪0.01	0 0 15	26.2	<0.002	<0.001	<0.002	1.8	3.0	0.92	12.6	<0.001	0.03	0 163	0.02	ni.	12.69	nd	0.050	0.40	2.24	107.0	
44	28/09/2000	195	6.62	425	-	221	16.9	0.04	0.024	31.7	<0.002	<0.001	0.061		2.9	1.00	15.9	0.010	0.19	0.17.5	0.027	0.002	15.35		0.000	+ 22	0.01	405.0	J.U
55	03/11/2000	231	6.65		-	•	20.1	0.016	0011	26.1	<0.602	<0.001	0.011	3.3	2.8	1.66	12.1	<0.001	2.34	0.154	0.018		11.35	nd		0.22	6.00	103.5	9.4
72	20/12/2000	278	6.66	-		-	19.2	0.01	0.017	26.7	<0.002	0.001	0.028	1.5	27	3.26	11 ?	0.001	 	0.158	<0.010	0.002	11.00		142 	0.00	0.13	05.0	5,6
77	21/01/2001	310	6.64	\$15	2.74	240	19.8	<0.01	0 019	25.9	<0.002	<0.001	0.028	1.4	2.8	2.20	18.5	<0.001	0.15	0 150	0.047	0.000	17.55	 		0.00	80.4 	192	5.3
90	14/02/2001	334	ō.14	313	3.20	209	21.2	⊲0.01	0.017	23.3	<0.602	<0.005	1,210	13	2.7	1,21	15.8	<0.001	0.01	0 :35	0.020	0.000	12.25		3%) 	0.15	308	112.3	1.1

2(mail	da Datade	Dias	pН	Eh	0Đ	Cond.	Temp.	A	Ba	Ca	Cr	Cu	Fe	к	Ma	Ve	Na	NS	80/2	c-	2.								
Amos	a Coleta	Corridos	Ерн	mV	mg/L	uS/cm	oC	eo),	mail.	നവ	mc¢	mal	mat	mat	^			na	PU42-	জ	Zn	F	a	NO2-	8r	NO3-	\$042-	HCO3-	Balanço Iónico
	20/03/2001	388	£.28	288	2.41	219	217	<0.01	0.021	25.0					aig.	ingri.	mgr.	.ng/L	ang/L	mg/L	ոցչ	ng/,	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/i_	sngA,	(%)
120	05/05/2001	414	6 19	478	5.78	210	15.0		0.021	23.9	<0.002	<0.001	2.860	1.3	2.8	1.90	13.6	0.002	0,14	0.156	0.041	0.004	12.48	nd	nd	0.31	3.52	108.6	1.3
142	27/06/2001	487	£.49	256	5.70	200		<0.01	0.037	22.8	40.002	0.001	<0.002	1.3	2.4	0.42	10	0.001	0.02	0.134	0.038	nci	10,31	od	0.03	0.74	4.57	110.0	9.7
Estalactit	Ester (Ránida)		0,40			204	17.4	<0.01	0.017	24.9	<0.002	<0.001	0,065	1,4	2.8	1.64	10.1	0.004	0.04	0.149	0.024	nd	10.72	ad	0.06	0.64	4.01	117.0	8.5
6	19/03/2000		7.74	0.075																									
	05/05/2002		7.14	200			19.5	0,14	0.154	45.?	<0.002	0.001	0.063	0.6	3.8	<0.01	2.0	<0.601	0.01	0.441	0.011	0.180	2.52	nć	nd	1.39	1.88	144.0	4.4
	10/06/2000		7.60	265	·	250	19,5	0.37	0.027	45,3	<0.002	<0.001	0.011	0.8	3.6	<0.01	2.8	<0.001	0.02	0.426	0.018	0.160	3.11	nd	0.050	1.50	2.12	154,7	0.5
	16/022000	63	7.85		· .	270	18.6	0.02	0.024	45.2	<0.002	<0,001	0.019	0.6	3.6	<0.01	1.7	<0.001	0.02	0.422	0.016	0.170	3.08	nd	0.040	1.45	2.19	150.0	1.2
	10/07/2000	121	7.88	-	-	270	18.6	0.01	0.025	45.7	<0.002	<0.001	<0.002	0.5	3.7	<0.01	1.7	40.001	<0.02	0.439	0.013	0.180	3.44	nd	0.005	2.98	1.96	160.0	1.6
	028/812000	165	7.88	412	•	280	18.3	0.02	0.035	45.5	<0.002	<0.001	0.006	0.5	3.5	<0.01	1.7	<0.001	0.02	0.420	0.012	0,160	5,34	nd	0.030	1.24	1.95	158,7	2.7
49	28/09/2000	195	7.87	260		240	19.0	<0.01	0.023	47.7	<0.002	<0.001	<0.002	0.5	3,8	<0.01	1.8	<0.001	0.20	0.432	<0.010	0.150	5,15	nd	0.011	1.20	1.78	154.4	1.3
	03/11/2000	231	7.80	·	•	-	18,2	<0.01	0.023	46,3	<0.002	<0.001	0.012	0.5	3.6	<0.01	1,9	<0.001	0.03	0,410	0.010	0.160	3.16	nd	nd	1.10	1.80	153.2	12
	26/12/2000	278	7.72	•	•	•	18.2	<0.01	0.024	47.1	<0.002	<3.001	<0.002	0.5	3.7	<0.01	1.9	<0.001	0.06	0.429	<0.010	0.18	2.85	rd	nd	1.12	1.91	175.4	
65	22/01/2001	311	7.84	541	8.35	255	18.9	<0.01	0.025	47.6	<0.002	<0.001	<0.002	<0.5	3.7	<0.01	1.9	<0.001	0.03	0.428	0.022	0.15	2.79	nd	nd	1.05	1 86	175.4	42
94	15/02/2001	335	7.80	458	6.39	258	18.8	<0.01	0.023	49.3	<0.002	<9.001	<0.002	<0.5	3.5	<0.01	1.7	<0.001	0.02	0.405	<0.010	0.13	2.71	nci	nd	1.05	5 77	153.2	+2
	20/03/2001	368	7.78	416	7.51	260	18.7	<0.01	0.025	47.5	<0.002	<0.001	<0 002	<0.5	3.6	<0.01	1.8	<0.001	0.02	0.415	0.013	0.13	2.75	 81	nd	0.89	1 65	100.2 	3.9
. 125	06/05/2001	415	7.80	456	6.20	282	18,9	<0.01	0.025	48.7	<0.002	<0.001	⊲0.002	<0.5	3.6	<0.01	1.6	<0.001	0.02	0.422	0.011	0.21	2.66			1.43	4.77	100,4	3.3
141	27/06/2001	467	7.90	383		290	18.5	<0.01	0.025	45.1	<0.002	<0.001	<0.002	0,7	3.5	<0.01	1,6	<0.001	0.2	0.427	0.011	0.16	2.84	 		1.40		150.0	4.5
Travertino	Salão Ester																									1,10	1.70	155.0	0.5
	19/03/2000	2	7.90	230	7.76	215	19.0	0.13	0.167	33.6	<0.002	<0.001	0.063	0.6	3.6	<0.01	2.0	<0.001	<0.02	0.428	<0.010	0.18	254						
15	06/05/2000	50	7.90	365	-	240	20.0	0.03	0.045	36,7	<0.002	<0.001	0.021	0.6	3.6	<0.01	17	<0.001	<0.02	0.419	0.017	0.10	2.04	ng	nd:	1.29	1.94	114.7	2.1
21	10/06/2000	85	8.00	-		210	18.3	0.01	0.024	36.0	<0.002	<0.001	0.010	0.5	36	<0.01	17	<0.001	<0.02	0.410	0.014	0.10	2.93		0.020	1,46	2.03	122.7	1.9
34	16/07/2000	121	8.15	-	-	200	18.2	<0.01	0.025	32.9	<0.002	<0.001	<0.002	0.5	3.7	<0.01	17	<0.001	<0.02	0.420	0.014	0.15	3.26	nd	0.020	1.52	2.02	112.0	5.1
42	02/09/2000	169	8.10	398	•	210	18.5	0.03	0.029	32.0	<0.002	0.001	0.170	06	35	<0.01	16	-0.001		0.433	0.010	0.18	3,01	rx:	0.030	1.41	2.06	112.0	1.7
54	28/09/2000	195	8.13	324	-	175	18.7	<0.01	0.022	33.4	<0.002	<0.001	<0.002	<0.5	36	c0.01	12	-0.001	0.03	0.411	610.0	0.17	3 39	nd	0.010	1.19	1.94	114.3	0.9
56	03/11/2000	231	8.05	-	-	-	13,2	<0.91	0.023	34,8	<0.002	<0.001	<0.892	0.5	37	<0.01		-0.001	0.02	0.423	<0.010	0.15	2.81	nd	0.017	1.04	1.80	105.3	5.1
88	20/12/2000	278	8.00	-			18.0	<0.01	0.025	34.7	<0.002	<0.001	0.006	0.5	37	-0.01	1.0	K0.003	0,17	0.419	<0.010	0.17	3,06	rc	nd	0.73	1.81	106.1	6.8
81	22/01/2001	311	7.96	529	8.89	197	18.5	<0.01	0.024	34.6	<0.012	<0.001	c0.002		2.1		1.3	<9.001	0.04	0.428	<0.010	0.20	2.83	nd	nd	1.41	1.98	126.3	1.4
97	15/02/2001	335	7.98	467	6.65	203	18.7	<0.01	0.024	35.9	<0.002	c0.001	-0.002	-0.6			1.9	<0.001	0.20	0.428	<0.010	0.15	2.60	nd	0.09	1.03	1.79	\$26.3	1.6
105	20/03/2001	368	8.00	443	7.09	202	18.7	<0.01	0.026	34.2	-0.002	-0.001	-0.002	~0.5	5.7	<0.01	1.6	<0.001	0.02	0.428	<0.010	0.12	2.51	nd	nd	1.08	1.76	115.6	4.5
122	06/05/2001	415	8.02	484	6.03	200	18.6	<0.01	0.026	38.2	-0.002	-0.001	<u.uuz< td=""><td>0.5</td><td>3.6</td><td>&lt;0.01</td><td>1.8</td><td>&lt;0.001</td><td>0.04</td><td>0.422</td><td>0.016</td><td>0.14</td><td>2.73</td><td>nd</td><td>лd</td><td>0.94</td><td>1.64</td><td>112.9</td><td>3.3</td></u.uuz<>	0.5	3.6	<0.01	1.8	<0.001	0.04	0.422	0.016	0.14	2.73	nd	лd	0.94	1.64	112.9	3.3
140	27/06/2001	467	8,19	407		188	18.5	<0.01	0.025		×0.002	40.001	<0.002	1.4	3.6	<0.01	1.8	<0.001	0.02	0.265	0 03	0.18	2.66	nd	nd	1.17	1.78	126.0	15,3
•							10.0	V.VI	0.020	33.2	<0.902	<0.001	<0.002	0.5	3.5	<0.01	1.6	<0.001	0.04	0.425	0.019	<b>9</b> ,15	2.69	nd	0.012	1.11	1.78	133.7	6,5

Número da	Data de	Cies	pН	Êh	OD	Cond	Terro	41	D.	<u></u>	~	<u>^</u>																	
Amostra	Coleta	Corridos	EpH	тV	mal	115/000	o <sup>~</sup>	mal	Ud med		ur	Си	Fa	к	Mg	Mn	Na	Ni	P043-	Sr	Zn	F	CI	NO2-	8r	NO3-	\$042-	нсоз-	Balança tònico
Estalactite Est	er Lenta		· · · · ·					nigit.	ugr.		mg/L	mg/L	mçî.	mg/L	mg/L	mg/L	лç4.	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	ന്നുവ്,	mgʻi	тg/L	mg/L	mg/_	നള്ള	mgA_	(%)
	15/03/2000	. 2	7.80	275	·	2+7		0.45							··········														
17	06/05/2000	50	7 90		 -	247	10.5	0.15	0.247	49.5	<0.002	<0.001	0.068	<0.5	4.1	<0.01	2.0	<0.001	0.02	0.487	<0.010	0.350	2.48	හර	nd	1.05	1.48	160.0	3.
20	18/05/2000	85	8 11			2/0	40 0	0.04	0.000	50.0	<0.002	<0.001	0.007	0.5	3.8	<0.01	2.7	≪0.001	0.04	0,467	0.029	0.330	3.23	nd	0.023	1.26	1.75	181.3	2.5
28	16/07/2000	121	8.14			200	0.0	0.02	0.063	51.5	<0.002	<0.001	0.019	<0.5	3.9	<0.01	1.9	<0.001	0.06	0.455	0.025	0.390	4.39	rd	0.006	1.21	1.65	170.7	0.:
43	02/09/2000	169	8.06	414		250	10.4	0.02	0.083	49.4	<0.002	<0.601	0,015	<0.5	4.1	<0.01	1.7	<0.001	<0.02	0.498	0.014	0,460	4.40	nd	0.012	1.41	1.54	165.3	0.3
46	28/09/2000	195	7.98	377		260	40.0		9,109	49.6	<0.002	<0.001	0.087	<0.5	4.0	⊲0.01	1.5	<0.001	0.02	0.492	0.012	0.410	4.53	nd	0.040	0.98	1.60	171.4	1.5
57	03/11/2000	231	7 95			200	+1 2		0.103	53.4	<0.002	<0.001	<0.002	<0.5	4.1	<0.01	1.8	<0.001	0.07	0.492	<0.010	0.340	2.91	nd	0.012	0.96	1.45	175.4	1.5
70	20/12/2000	278	7.93				10.2	~0.01	0.089	52.3	<0.902	<0.001	0.002	<0.5	4.1	⊲0.01	1.7	<0.001	0.04	0,483	0.010	0.380	3.56	nd	nd	0.78	1.59	175,4	0.2
75	22/01/2001	311	7.89	514	8.00	311	10.0		0.:00	52.9	<0.002	<0.001	<0.002	<0.5	4.2	<0.01	1.8	<0.001	0.05	0.497	<0.010	0.25	2.91	rđ	nd	0.70	1.39	182.4	D.£
92	15/02/2801	335	7.84	482	650	205		<0.01	0.003	¥.1	<0.002	<0.001	<0.002	⊲0.5	4.0	<0.01	1.8	<0.001	0.04	0.472	<0.010	0.31	2.83	nd	nd	0.92	1.49	192,1	3.1
107	20/03/2001	368	7.80	380	8.80	268	18 7	-0.01	0.000	54,0	<0.002	<0.001	0.092	<0.5	4,1	<0.01	1.8	<0.001	0.03	9.484	<0.010	0.31	2.84	nd	nd	0.88	1.41	163.2	5.7
127	06/05/2001	415	8.15	475	6.15	200	10.7	-0.01	0.066	52.0	<0.002	<0.001	<0.002	<0.5	4.0	⊲0.01	1.8	<0.001	0.03	0.482	0.031	0.35	2.99	nd	лd	ð.09	1,49	167,1	2.5
145	27/06/2001	467	8.05	382		291		<0.01	0.000	52.1 	<0.002	<0.001	<0.002	0.5	4.0	<0.01	1.6	0.013	0.04	0,49	0.04	0.41	2.91	nd	0.02	1.13	1.48	170.0	1.9
Fluxo Rápido									0.086	03.4	<0.002	<0.001	<0.002	<0.5	4,1	<0.01	1.5	<0.001	0.03	0.495	0.011	0.40	3.09	nd	0.02	0.93	1.48	165.0	4.5
22	10/06/2000	85	8.02		-	280	18.1	0.02	2.004	~7.4																			
33	16/07/2000	121	7.97	-	-	280		<0.02	0.024		-0.002	<0.901	0.022	1.8	31.4	<0.01	1.8	<0.001	0.16	0.261	0.016	0,17	4,73	nd	0.030	1.35	1.74	165.3	0.6
45	02/09/2000	169	7.90	410		275	18.1	<0.07	0.024	26.1	40.002	<0.003	<0.002	1.5	11.5	<0.01	1.8	<0.001	<0.02	0.268	0.010	0.16	2.09	nd	0.020	1,47	1.69	154,7	3.4
48	28/09/2000	195	7.88	317		235	19.0	<u>دا در .</u>	0.022	35.6	-0.002		<0.002	1.5	11.5	<0.02	2.3	<0.001	<0.02	0.268	0.010	0.13	2.19	กว่	0.004	1.35	1.51	173.3	1,4
59	03/11/2000	231	7.85	•			18.2	<0.01	0.022	27.8	-0.002	-0.001	<0.002	1.4	11.6	<0.01	2.1	<0.001	0.04	0.266	<0.010	0,14	2.11	nd	8.005	1.28	1.55	140.3	9.9
71	20/12/2000	278	7.90	-	-	-	18.1	<0.01	0.022	36.7	<0.002	<0.001	<0.002	1.5	11.5	<0.01	2.1	<0.001	0.04	0.262	0.010	0.16	3.27	nd	nd	0.95	1.58	150.4	6.9
78	22/01/2001	311	7.71	531	8.65	264	18.5	<0.01	0.020	37.6	-0.002	-0.001	<0.002	1.4	11.3	<0.01	2.0	<0.001	0.04	0.264	0.012	0.11	1.91	nd	bđ	1.17	1.62	t68.4	0.6
55	15/02/2001	335	7.75	463	6.75	265	18.5	0.01	0.024	37.6	<0.002	(0.001	<u 002<="" td=""><td>1.4</td><td>11.3</td><td>&lt;0.01</td><td>2.0</td><td>&lt;0.001</td><td>0.04</td><td>0.266</td><td>&lt;0.010</td><td>0.19</td><td>2.00</td><td>nd</td><td>nd</td><td>1.22</td><td>1.59</td><td>182.4</td><td>2.6</td></u>	1.4	11.3	<0.01	2.0	<0.001	0.04	0.266	<0.010	0.19	2.00	nd	nd	1.22	1.59	182.4	2.6
104	20/03/2001	368	7.88	425	6.42	268	18.5	<0.01	0.026	37.4	45.002	~0.001	-0.010	1,5	11.4	0.02	2.0	<0.001	0.14	0.268	<0.010	0.01	1.95	nd	nd	1.28	1.57	158.7	4.8
123	06/05/2001	415	8.20	444	6.18	278	18.6	<0.01	0.028	35.1	<0.002	<0.001	-0.002	1.4	11.0	<0,01	2.0	<0,001	0.04	0.263	0.024	0.13	1.99	೧ದ	nd	1.22	1.48	156.9	4.3
146	27/06/2001	467	8.12	382	•	288	18.8	<0.01	0.027	34.7	10.002	-0.001	-0.002	0.6	11.6	<0.01	1.6	<0.001	0.03	0.426	0.031	0.15	1.79	nd	0.013	1.35	1.53	182.0	18.3
Estalactite Inferi	or Flores										-0.002			1.4	11,4	<0.01	1.8	<0.001	0.04	0.273	0.024	0.13	1.96	nd	nd	1.30	1.53	192.1	17.6
5	18/03/2000	1	7.95	380	7.31	238	19.6	0.15	0 180	42.1	<0.002	<0.001	0.070								·				·				
80	22/01/2001	311	7.90	493	6.11	289	19.6	⊲0.01	0.024	65.9	<0.002	<0.001	49.000	<0.5	4.7	<0.01	t.8	<0.001	0.01	0.285	<0.010	0.25	1.59	nd	nd	0.82	1.13	160.0	2.1
88	15/02/2001	335	7,96	429	5.50	337	19.6	<0.01	0,022	66.8	200.02 <0.002		40.002	<0.5	4.1	<0.01	1.4	<0.001	0.09	0.298	8.019	0.14	1.59	n¢	গ্ব	0,49	1.06	236.6	3.5
99	20/03/2001	368	7.41	454	6.61	315	19.5	<0.01	0 024	615	<0.002	-0.001	<0.002	<u.5< td=""><td>4.1</td><td>&lt;0.01</td><td>1.6</td><td>&lt;0.001</td><td>0.04</td><td>0.304</td><td>&lt;0.010</td><td>0.16</td><td>1,80</td><td>nd</td><td>nd</td><td>0.70</td><td>1.05</td><td>191.4</td><td>7.7</td></u.5<>	4.1	<0.01	1.6	<0.001	0.04	0.304	<0.010	0.16	1,80	nd	nd	0.70	1.05	191.4	7.7
											-0.002	NO.001	40.002	<u.5< td=""><td>4.2</td><td>&lt;0.01</td><td>1.5</td><td>&lt;0.001</td><td>0.05</td><td>0.297</td><td>0.019</td><td>0.15</td><td>1.86</td><td>nd</td><td>0.009</td><td>0.68</td><td>0.99</td><td>191.4</td><td>4.0</td></u.5<>	4.2	<0.01	1.5	<0.001	0.05	0.297	0.019	0.15	1.86	nd	0.009	0.68	0.99	191.4	4.0

.

Número da	Data de	Dias	рH	Eh	OD	Cond.	Temp.	 AJ	Ea	Ca	Cr	<u>Co</u>	÷.																
Amostra	Coleta	Corridos	ЕрН	πV	mg/L	u\$/cm	oC	ma/L	mcA	mol		1	F8	× .	Mg	Ma	Na	Ni	P043-	Sr	Zn	F	a	NO2-	ßr	NO3-	SC42-	HC03-	Salanço Iònico
124	06/05/2001	415	\$.11	455	6.23	239	18.9	<0.01	0.025	42.8			лсу),		mg/L	ng/L	mg/L	mç/L	mg4L	mg/L	mg/L	тçL	mg1.	mg/L	nig/L	mg/L	mg/L	mgA,	(%)
144	27/06/2001	467	8.08	347		213	19.3	<0.01	0.025	25.4	-0.002	40.001	<0.002	<0.5	4.5	<0.01	1.3	<0.001	0.02	0.285	0.043	G.21	1.71	ನ	0,024	0,77	1.12	190.0	10.8
Travertino Infe	rior Fiones									20.4	<0.002	KU.007	<0.002	<0.5	4,6	<0.01	1.4	<0.001	0.02	0.279	0.037	0.19	1.72	лđ	nd	0.83	1,11	180.0	27.9
2	18/03/2000	1	7.85	430	6.97	197	19.5		0 197	24.5																			
11	96/05/2000	50	7.85	406		140	19.5	0.02	0.040	31.3	40.002	0.003	0.072	<0.5	4.6	<0.01	1.9	9.001	0.02	0.288	<0.010	0.21	1.63	nd	nci	1.50	1.17	117.3	1,1
25	10/06/2000	85	8.05		-	200	19.2	0.07	0.040		0.002	<0.003	0.022	<0.5	4.5	<0.01	1.5	<0.00	0.02	0.285	0.015	0.21	1.99	nd	0.030	2.67	1.31	117.3	0,0
32	15/07/2000	120	8.21	-		180	18.7	<0.01	0.013	30.0	-0.000	0.001	0.055	<0.5	4,7	<0.01	1.7	0.002	0.07	0.277	0.013	0.24	2.01	nd	0.020	5.50	1.27	112.0	1.9
35	02/09/2000	169	8.05	405		185	19.2	-0.01	0.016		<0.002	<0.001	<0.002	<0.5	4.6	<0.01	1.5	<0.001	40.02	0.273	0.011	0.24	2.02	'nd	0.005	3.87	1.27	106.7	0.1
52	28/09/2000	195	8 2 1	415		167	19.8	<0.01	0.010	20.0	-0.002	<0.601	<0.002	<0.5	4.4	<0.01	1.4	<0.001	0,06	0.257	⊲0.010	0.22	1.95	nd	0.008	3.01	1.14	111,6	4.1
66	20/12/2000	278	7,88		-		19.2	<0.01	0.021	29.0-	<0.002	<0,001	<0.002	<0.5	4.4	<0.01	1.7	<0.001	0.28	0.25	<0.010	0,21	2.17	nd	nd	3.38	1.27	84.2	13.6
82	22/01/2001	311	7.90	499	6,25	238	19.4	+0.01	6.021	E.CC	<0.002	<0.001	<0.002	<0,5	4.8	<0.01	1,7	<0.001	0.09	0.289	<0.010	0.23	1.71	nd	nd	1.10	1,29	140.3	2.5
96	15/02/2001	335	7.97	444	6.30	237	19.4	<0.01	0.023	41.0	40.002	<0.001	<0.002	<0,5	4.4	<0.01	1.5	<0.001	0.04	0.303	0.011	0.14	1.55	nd	nd	0.90	1.04	157.9	2.7
100	20/03/2001	368	7.95	443	6.37	229	19.1	<0.01	0.024	43.2	<0.002	<0.001	<0.002	<0.5	4.5	<0.01	1.5	<0.001	0.05	0,319	0.011	0.13	1.62	nd	nd	1.16	0.99	133.7	7.0
121	06/05/2001	415	7.94	470	5.90	207	19.6		0.024	31.3	<0.002	<0.001	<0.002	<0.5	4.1	<0.01	1.5	<0.001	0.02	0.293	0.025	0,14	1.65	nd	nd	0.97	0.95	135.6	0.2
148	26/06/2001	456	8.00	357	_	197	19.4	<0.01	0.024	30.4	<0.002	<0.001	<0.002	<0.5	4.6	<0.01	5.4	0.002	0.03	0.285	0.034	0.20	1.76	n¢	nd	5.43	1.05	140.0	2.3
Estalactite Supe	eriar Flores								0.025	34,0	<0.002	<0.001	0.005	<0.5	42	<0.01	1.4	<0.001	0.3	0.283	0.027	0,18	1.74	nd	nd	1.37	1.00	142.0	3.0
4	18/03/2000	1	7.20	409	7.25	401	28.2	A 15	0.492																				
13	06/05/2000	50	7.30	408		380	19.5	0.03	0.120	79.0	<0.002	0.002	0.060	<0.5	5.5	<0.01	2.1	<0.001	0.02	0.321	<0.010	0.23	1,83	nd	ಗಿರ	88.0	1.40	266.6	5,1
23	10/06/2000	85			-			<0.00	0.002	70.0	<0.002	<0.001	0.321	<0.5	5.2	<0.01	1.7	<b>⊴0.001</b>	8.02	0.312	0.015	0.17	2.21	nd	8.017	1.07	1.42	256.0	1.7
26	15/07/2000	120	7.54	-		440	19.8	0.02	0.023	70.1	<0.002	<0.001	<0.002	<0.5	52	<0.01	16	<0.001	<0.02	0.300	≪0.010							254.0	
38	02/05/2000	169	7.31	425		420	19.2	0.02	0.023	78.3	0.002	<0.001	0.020	<0.5	5.4	<0.01	1.8	0.001	<0.02	0.314	0.015	0.19	3.50	nd	nd	1.65	1.39	309.3	8.1
47	28/09/2000	195	7,29	428	-	401	19.9	<0.02	0.000	70.0	<0.002	<0.001	0.009	4.5	5.1	<0.01	1.7	40.001	0.10	0.302	0.032	0.16	3.38	nd	0.016	0.97	1.43	279.3	3.1
60	03/11/2000	231	7,31				19.5	<0.01	0.020	69.0 69.0	40.002	<9.001	<0 002	<0.5	5.5	<0.01	1,7	<0.001	0.06	0.315	<0.010	0.15	2.16	nd	0.020	0.94	1.37	273.7	1,5
67	20/12/2000	278	7.43				19.6	<1.01	0.013		<0.002	<0.003	<0.002	<0,5	5.4	<0.01	1.7	<0.001	0.05	0.302	0.013	0,17	2.81	nd	лd	0.76	1.53	298.2	3.8
76	22/01/2001	311	7.43	488	6.54	428	19.4	-0.01	0.021		<0.002	0.001	<0.002	<0.5	5.5	<0.01	1.7	<0.001	0.05	0.311	0.012	0.18	1.84	nd	ne	0.59	1.38	273.7	1.5
86	15/02/2001	335	7.33	454	6.12	498	20.1	<0.01	0.020	64.0	<0.002	<0.081	<0.002	<0.5	5.2	<0.01	1.5	<0.001	0.06	0.299	0.015	0,15	1.71	nd .	nd	0,73	1.41	310.1	4.9
108	20/03/2001	368	7.17	464	5.04	450	19.8	<0.01	A 800	0.00	<0.002	<0.001	<0.002	<0.5	5.4	<0.01	1.7	<0.001	0.09	0.323	0.016	0.14	2.01	nd	nd	0.92	1.38	285.6	0.1
101	06/05/2001	415	7,30	471	5.90	438	19.7	<0.01	0.02.0	64.9	<0.002	<0.001	<0.602	<0.5	5.2	<0.01	1,7	<0.001	0.02	0.312	0.024	D.14	2.04	nd	nd	0.79	1.23	277.4	1.1
150	26/06/2001	466	7.63	483		440	19.7	<0.01	0.024	65.0	<0.002	<0.001	<0.002	<0.5	5.4	<0.01	1.3	0.002	0.04	0 311	0.02	0.18	2.29	nd	nd	6.98	1.25	300.0	23
Travertino Superi	ior Flores								0.020	6 <del>9</del> .0	<0.002	<0.001	0.007	<0.5	5.4	<0.01	1.3	<0.001	0.02	0.315	0.028	0.19	2.19	od	0.02	0.87	1.25	317.4	6.0
з	18/03/2000	1	7.55	392	7.51	311	19.4	0.10	0.004																	•••			
			·				10.4	0.10	0.094	51,/	<0.002	0.001	0.041	1.7	5.4	<0.01	1.9	8,001	0.02	0.312	<0.010	0.27	2.89	nci	nd	0.95	1.42	202.7	12

· · ·

Número da	Data de	Dias	nH	Sh	00					·																		ļ	
à moveles	Colum	<b>A</b>		ц.,	05	Cond.	l enç.	AI	Ba	Ca	Cr	Cu	Fe	к	Mg	Man .	Na	Ni	P043-	Sr	70	Ę	<u></u>	100	-				
	CORS	Corridos	EpH	mV —	mg/L	uS/cm	0c	ns/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	παL	mo/L	meri	mail	mal			-		•	0	16.24	51	NO3-	SO42-	HCO3-	Salanço Iónica
12	06/05/2000	50	7.60	360	-	280	19,5	0.14	0.165	55.3	<1 002	0.001	1077				ingr.	ing/L	mgr_	mgA.	mg/L	mg/1,	mg/L	mg/L	ngil.	mg/L	mg/L	mg/L	(%)
24	10/06/2000	85	7,77			280	19 1	<u>60.0</u>	0.020	45.7		0.001	0.075	<0.5	5.2	<0.01	1.9	<0.001	49.62	0.301	0.014	0.18	2.22	nd	0.025	1.15	1.53	202.7	2:
31	15/07/2000	120	8.05			050		0.00	0,020		0.002	<0.001	0.038	<0,5	5.2	<0.01	1.8	0.001	0.02	0.283	0.017	0.25	2.51	nd	nd	1 52	1.45	160.0	
	0200000p	410					19.6	<0.01	0.017	45.5	<0.002	<0.001	<0.002	<0.5	5.2	<0.01	1,7	<0.001	<0.02	0.277	<0.010	0.22	225						
	00002000		7.95	430	•	290	17.6	<0.01	0.019	49.8	<0.002	<0.001	<0.002	<0.5	5.3	<0.01	15	<0.001	0.63	0.004				-14	0.010	2.51	1.51	149.3	4,4
53	28/09/2000	195	7.99	305		260	19.5	<0.01	0.014	45.7	<0.002	<0.001	<0.002	-0.5	£ 1			-0.001	0.03	0.301	<0.010	0.18	2.37	nd	0.005	3.01	1.31	167.4	2.7
62	03/11/2000	231	7.90	•	-	-	18.9	<0.01	0.020	52.6	<0.002			-4.3	5.1	0.011	1.8	<0.001	0.03	0.265	<0.010	0.21	2.29	nd	nd	1,31	1,33	167.1	1.0
65	20/12/2000	278	7.96	-			10.0	-2.04		02.0	ND.002		5.0/8	<0.5	5.4	<0.01	1.7	<0.001	0.64	0.297	<0.010	0.16	2.25	nd	nd	2.39	1.26	200.5	
79	22/01/2001	311	774	Č (A			13.2	<0.03	0.020	48.9	<0.002	0.035	0.061	<0.5	5.5	0.01	2.1	0,001	0.05	0.300	0.059	0,19	2 42	peri	0.012	1.00			
			7.14	540	6.71	294	19.5	<0,01	0.021	53,4	<0.002	<0.001	<0.002	<0.5	5,1	<0.01	15	<0.001	0.04	0.200					0.012	:-20	2.44	189.5	3.7
	15/02/2001	335	7.59	496	6.15	318	19.5	<0.01	0.019	63.9	<0.002	<0.001	r0.002	-05				-0.001		0.300	0.014	0.14	1.55	nd	nd	0.78	1.31	207.3	4.9
102	20/03/2001	368	7.70	461	6.28	241	19.5	<101	0.021	40.7			~0.00Z		2.4	<0.01	1.7	<0.001	0.03	0.301	<0.010	0.12	1.81	nd	nd	0.96	1.35	193.6	67
125	05/05/2001	414	7 92	476	6.40				0.021	42./	<0.002	<0.001	<0.002	<0,5	5.2	<0.01	1.6	<0.001	0.03	0.298	0.023	0.15	1.99	nd		1 25	4 + 9		
			1.52	470	5.40	462	18.9	<0.01	0.022	45.3	<0.002	<0.001	<0.002	<0.5	5.3	<0.01	15	<0.001	0.02	0.000						1.50	1.10	1/9.5	
14/	26/06/2001	466	8.05	454	6.75	290	19.3	<0.01	0.021	52.8	<0.002	<0.001	0.002	-115	 E 2				0.03	v.290	\$19.9	U.16	1.79	ಗಡ	nd	1.17	1.28	190.0	6.1
														~	5.3	<0.01	7.5	<0.001	0.04	0.306	0.010	0,16	2 03	nd	nd	1.04	1,29	200.5	35
																													V.4

Anexo 2. Resultados obtidos com o modelamento hidroquímico

.

1. 18 March

Número da	Data de	Dias	Balanço Iónico	DT	Razão Molar	i,	ndice de Saturação	······································		
Amostra	Coleta	Corridos	(%)	(mg/L)	 Ca/Mo	Áranonita	Coleito	<u> </u>	002	TIC
Escoamento Sub-S	Superficial	······································						Doiomita	-LOG(pCO2)	(mg/L)
10	18/03/2000	1	22.7	17	8.14	-25				
40	02/09/2000	169	0.9	32	8.15	-2.0	-2.2	-5.1	2.97	0.0003
87	21/01/2001	310	11.3	65	8.00	-2.0 4 7	-1.0	-4.2	2.58	0.0007
89	14/02/2001	334	1.5	46	13.67	-1.2	-1.0	-2.6	2.51	0.0012
93	14/02/2001	334	0.3			-2.0	-1./	-4.3	1.80	0.0016
105	20/03/2001	368	2.3	61	7.60	-2.1	-1.9	-4.5	1.64	0.0019
Águas Epicársticas	······································				7.05	-1.0	-1.3	-3.2	2.11	0.0015
9	18/03/2000	1	13.5	110	9.60	(0)				·····
41	02/09/2000	169	3.6		9.03	-1.0	-0.7	-2.2	1.85	0.0028
44	28/09/2000	195	4.4	01	10.00	-1.9	-1.6	-4.0	1.48	0.0033
55	03/11/2000	231		77	0.93	-1.6	-1.4	-3.6	1.64	0.0027
72	20/12/2000	278			9.32	-1.7	-1,4	-3.6	1.72	0.0022
77	21/01/2001	310	11		9.89	-1.6	-1.3	-3.4	1.61	0.0029
90	14/02/2001	334		/6	9.25	-1.6	-1.4	-3.4	1.62	0.0028
98	20/03/2001	368			8.63	-2.2	-2.0	-4.6	1.17	0.0041
120	05/05/2001	414	1.3	/6	9.25	-2.0	-1.7	-4.1	1.26	0.0038
142	27/06/2001	457	9.7	57	9.50	-2.2	-1.9	-4.7	1.20	0.0047
stalactite Ester (Rå	pidal	407	8.5		8.89	-1.8	-1.5	-3.8	1.46	0.0034
6	19/03/2000	3								
	06/05/2000	Z	4.4	129	12.03	-0.2	0.1	-0.7	2.62	0.0024
19	10/06/2000		0.5	128	12.58	-0.1	0.2	-0.6	2.65	0.0026
29	16/08/2000		1.2	130	12.83	-0.1	0.2	-0.5	2.69	0.0027
37	02/06/2000	121	1.6	129	12.35	0.0	0.2	-0.4	2.72	0.0027
	02/09/2000	169	2.7	128	13.00	0.0	0.2	-0.4	2.73	0.0027
	20/05/2000	195	1.3	134	12.55	0.0	0.2	-0.4	2.72	0.0026
	03/11/2000	231	1.2	130	12.86	-0.1	0.1	-0.6	2.66	0.0026
05	20/12/2000	278	4.4	133	12.73	-0.2	0.1	-0.6	2.52	0.0030
00	22/01/2001	311	4.2	134	12.86	0.0	0.3	-0.4	2.64	0.0030
	15/02/2001	335	3.9	137	14.09	-0.1	0.2	-0.6	2.56	0.0026
103	20/03/2001	368	3.3	133	13.19	-0.1	0.1	-0.6	2.65	0.0025
120	06/05/2001	415	4.5	136	13.53	-0.1	0.2	-0.5	2.67	0.0025
						the second s				0.0023

.

	Data de	Lias	Balanço Iônico	DT	Razão Molar	İr	idice de Saturação		CO2	TIC
Amostra	Coleta	Corridos	(%)	(mg/L)	Ca/Mg	Aragonita	Calcita	Dolomita	-LOG(pCO2)	(mg/L.)
141	27/06/2001	467	0.5	130	12.81	0.0	0.3	-0.4	2.75	0
Travertino Salão Es	ter									
1	19/03/2000	2	2.1	98	9.33	-0.3	0.0	-0.7	2.88	0
15	06/05/2000	50	1.9	106	10.19	-0.2	0.1	-0.6	2.84	0
21	10/06/2000	85	5.1	104	10.00	-0.2	0.1	-0.6	2.99	0
34	16/07/2000	121	1.7	97	8.89	0.0	0.2	-0.3	3.16	
42	02/09/2000	169	0.9	94	9.14	-0.1	0.2	-0.4	3.09	0
54	28/09/2000	195	5.1	98	9.28	-0.1	0.2	-0.4	3.15	
56	03/11/2000	231	6.8	102	9.41	-0.2	0.1	-0.5	3.07	0
68	20/12/2000	278	1.4	102	9.38	-0.1	0.1	-0.5	2.94	0
81	22/01/2001	311	1.6	101	9.35	-0.2	0.1	-0.5	2.90	
97	15/02/2001	335	4.5	105	9.70	-0.2	0.1	-0.5	2.96	0
106	20/03/2001	368	3.3	100	9.50	-0.2	0.1	-0.6	2.99	0
122	06/05/2001	415	15.3	142	10.64	-0.1	0.2	0.1	2.97	0
140	27/06/2001	467	6.5	97	9.49	0.1	0.3	-0.1	3.11	
Estalactite Ester Len	nta									
8	19/03/2000	2	3.4	140	12.07	-0.1	0.2	-0.5	2.64	
17	06/05/2000	50	2.2	142	13.32	0.1	0.4	-0.2	2.68	0
20	10/06/2000	85	0.3	144	13.21	0.3	0.5	0.2	2.93	0
28	16/07/2000	121	0.2	140	12.05	0.3	0.5	0.2	2.97	
43	02/09/2000	169	1.5	140	12.45	0.2	0.5	0.1	2.88	0
46	28/09/2000	195	1.5	150	13.02	0.2	0.4	0.0	2.78	0
57	03/11/2000	231	0.2	147	12.76	0.1	0.4	-0.1	275	
70	20/12/2000	278	0.6	149	12.60	0.1	0.4	-0.1	2.70	
75	22/01/2001	311	3.1	149	13.28	0.1	0.4	-n 1	265	
92	15/02/2001	335	5.7	151	13,17	0.0	0.3		2.03	
107	20/03/2001	368	2.5	146	13.00	0.0	0.2	-0.0 	2.07	
127	06/05/2001	415	1.9	146	13.03	0.3	0.6		2.02	
145	27/06/2001	467	4.5	150	13.02	0.2	0.0 0.5	0.3	2.97	
iluxo Rápido							v.u	U. i	2.88	0.
	·····		······							

*							the state of the second	ere a construction of the		
Número da	Data de	Dias	Balanço Iónico	DT	Razão Molor					
Amostra	Coleta	Corridos	(%)	(moll)	-	Ir	ndice de Saturação		CO2	TIC
33	16/07/2000	121		(mg/L)	Ca/Mg	Aragonita	Calcita	Dolomita	-LOG(pCO2)	(mg/L)
45	02/09/2000			135	3.05	-0.1	0.2	0.1	2.83	
48	28/09/2000		1.4	135	3.05	-0.1	0.2	0.1		·
	02/11/2000	195	9.9	139	3.16	-0.2	0.1	-01	179	·
71	03/11/2000	231	6.9	142	3.29	-0.2	0.1		2.76	0.
	20/12/2000	278	0.6	138	3.25	-0.1		-0.1	2.72	0.
	22/01/2001	311	2.6	140	3.33	 		0.1	2.72	0.
95	15/02/2001	335	4.8	141	2 22		0.0	-0.2	2.49	0.
104	20/03/2001	368	4.3	120		-0.3	0.0	-0.3	2.59	0.0
123	06/05/2001	415	18 3	100	3.40	-0.1	0.1	0.0	2.73	0.0
146	27/06/2001	467		102	3.03	0.2	0.5	0.2	2.99	0.0
Estalactite Inferior Fl	ores		17.6	108	3.04	0.0	0.3	0.5	2.88	0.0
5	18/03/2000			······						
80	22/04/2004	1	2.1	124	8.96	0.0	0.3	-0.1	3 70	
	22/01/2001	311	3.5	181	16.07	0.3	0.6	0.2	2.79	0.0
	15/02/2001	335	7.7	183	16.29	0.3			2.57	0.00
99	20/03/2001	368	4.0	170	14.64		v.o	0.1	2.72	0.00
124	06/05/2001	415	10.8	125	9.51		0.0	-0.9	2.20	0.00
144	27/06/2004	······································			0.01	0.2	0.5	03	2.00	

A SHOLE AND

e

------

.

0.0026 0.0029 0.0024 \_\_\_\_ 0.0025 0.0028 \_\_\_\_ 0.0031 ------0.0027 \_\_\_\_\_ 0.0026

\_\_\_\_\_ 0.0030 \_\_\_\_

0.0032

\_\_\_\_\_ \_\_\_\_\_ 0.0027 \_\_\_\_

0.0040 -----0.0032 0.0034

144	27/06/2001	467	07.0		······································		0.5	0.3	2.88	0.0031
Travertino Inferio	or Flores			82	5.52	0.0	0.3	0.0	2.86	0.0030
2	18/03/2000								·	
11	06/05/2000		1.1	97	6.80	-0.3	-0.1	-0.7	2.82	0.0000
25	10/06/2000		0.0	96	6.93	-0.3	-0.1	-0.7	2.01	0.0020
32	15/07/2000	85	1.9	96	6.55	-0.2	0.1	-0.4	2.02	0.0020
	02/00/2000	120	0.1	38	6.04	-0.1	0.2		3.04	0.0019
53	02/09/2000	169	4.1	85	6.09	-0.2		-0.2	3.22	0.0018
JZ	28/09/2000	195	13.6	92	6.77	_0 1		-0.4	3.04	0.0019
06	20/12/2000	278	2.5	109	7.48	0.2	U.2	-0.3	3.32	0.0014
	22/01/2001	311	2.7	122	9.45	-0.2	0.1	-0.4	2.77	0.0024
96	15/02/2001	335	7.0	126	9.60	0.0	0.2	-0.3	2.74	0.0026
100	20/03/2001	368	0.2	110	3.00	0.0	0.2	-0.3	2.88	0.0022
121	06/05/2001	415	2.3	110	9.10	-0.1	0.2	-0.4	2.86	0.0023
148	26/06/2001	466	30	110	7.91	-0.1	0.2	-0.3	2.83	0.0023
			V.V	E1 ) V						

8.24

-0.1

0.2

-0.3

2.89

0.0024

3.0

103

Número da	Número da Data de		Balanço Iônico	DT	Razão Molar	Ín	idice de Saturação	CO2	TIC		
Amostra	Coleta	Corridos	(%)	(mg/L)	Ca/Mg	Aragonita	Calcita	Dolomita	-1.06(6002)	(mo/l.)	
Estalactite Superio	or Flores									(ng/t.)	
4	18/03/2000	1	5.1	196	12.64	-0.3	0.0	-0.9	1.81	0.0050	
13	06/05/2000	50	1.7	218	15.15	-0.2	0.1	-0.8	1.07	0.0050	
23	10/06/2000	85		196	13.48		······································		1.0 <del>4</del>	0.0047	
26	15/07/2000	120	8.1	217	14.50	0.1	0.4		2.00	0.0054	
38	02/09/2000	169	3.1	217	15.45	-0.2	0.1	-0.7	1.03	0.0054	
47	28/09/2000	195	1.5	232	15.27	-0.1			1.91	0.0051	
60	03/11/2000	231	3.8	228	15.30	-0.1	0.2	-06	1.90	0.0050	
67	20/12/2000	278	1.5	231	15.24	0.0	03	.0.0	2.04	0.0054	
76	22/01/2001	311	4.9	231	16.15	0.0	0.3	-0.4		0.0048	
86	15/02/2001	335	0.1	234	15.74	-0.1	0.2	-0.4	1.99	0.0055	
108	20/03/2001	368	1.1	233	16.33	-0.3	0.0	-0.8	1.92	0.0051	
101	06/05/2001	415	2.3	235	15.85	-0.1	0.0	-0.9	1.//	0.0052	
150	26/06/2001	466	6.0	231	15.56	0.3	0.5	-0.8	1.87	0.0054	
Travertino Superior	Flores		·····				0.0	0.1	2.18	0.0054	
3	18/03/2000	1	4.3	151	9.57	-0.2	£ 1				
12	06/05/2000	50	2.2	159	10.63	-0.1	0.1	-0.0	2.28	0.0035	
24	, 10/06/2000	85	1.2	135	8.79	-0.1	0.1	-0.5	2.33	0.0035	
31	15/07/2000	120	4.4	135	8.75	0.1	 	-0.4	2.61	0.0027	
39	02/09/2000	169	2.7	146	9.40	0.1	0.4	0.1	2.92	0.0025	
53	28/09/2000	195	1.0	135	8.96	0.1		-0.1	2.78	0.0028	
62	03/11/2000	231	3.7	153	9.74	0.1	0.4		2.81	0.0028	
65	20/12/2000	278	3.7	144	8.89	02	0.4		2.64	0.0034	
79	22/01/2001	311	4.9	154	10.47	0.0	0.2	0.1	2.73	0.0032	
91	15/02/2001	335	6.7	181	11.83	-0.1	0.3	-0.2	2.46	0.0035	
102	20/03/2001	368	6.8	128	8.21	-0.1	0.2	-0.5	2.35	0.0033	
125	05/05/2001	414	6.1	137	8.74	0.1	U.1	-0.5	2.48	0.0031	
147	26/06/2001	466	3.5	153	9.96	0.1 	0.4	0.0	2.69	0.0032	
			······		0.00	0.0	0.6	0.4	2.79	0.0033	

.



Amostra	Data	Dia	Resultados Analíticos		Amostra	Data	Dia	Resultados Analíticos		Amostra	Data	Dia	Resultados Analíticos	
	de Coleta		<sup>18</sup> O	<sup>2</sup> H		de Coleta	Corrido	<sup>18</sup> O	<sup>2</sup> H		de Coleta	Corrido	<sup>18</sup> O	<sup>2</sup> H
Água de Chuv	2		****		92	15/02/2001	335	-5.35	-30.25	Travertino Inf	erior Flores			
7	18/03/2000	4	-6.02	-37.40	107	20/03/2001	368	-4.42	-	2	18/03/2000	1	-5.33	-31.40
18	16/06/2000	91	-4.26	-18.93	Estalactite Inf	erior Flores				11	06/05/2000	50	-5.34	-32.18
27	15/07/2000	120	-1.27	3.91	5	18/03/2000	1	-5.32	-31.80	25	10/06/2000	85	-5.39	-31,63
30	20/08/2000	156	-1.78	-0.70	80	22/01/2001	311	-4.57	-29,48	32	15/07/2000	120	-5.34	-30.82
36	02/09/2000	169	-5.53	-32.60	88	15/02/2001	335	-4.70	-32.11	35	02/09/2000	169	-5.05	-
51	15/10/2000	212	-1.94	-10.70	99	20/03/2001	368	-5.01	-29.42	52	28/09/2000	195	-5.24	-34,40
50	02/11/2000	230	-0.71	-10.00	Estalactite Su	perior Flores				66	20/12/2000	278	-4.75	-
64	03/11/2000	231	-1.00	-0.10	4	18/03/2000	1	-5.34	-32.30	82	22/01/2001	311	-4.72	-27.56
58	20/11/2000	248	-3.97	-16.89	13	06/05/2000	50	-5.50	-32.42	96	15/02/2001	335	-4.62	-
63	24/12/2000	282	-2.73	-14.83	23	10/06/2000	85	-5.56	-32.36	100	20/03/2001	368	-5.55	-33.84
74	09/01/2001	298	-1.04	-5.10	26	15/07/2000	120	-5,49	-31.84	Travertino Sa	lão Ester			
73	13/02/2001	333	-4.23	-26.34	38	02/09/2000	169	-5.41	-	1	19/03/2000	2	-5.38	-31.00
83	10/03/2001	358	-7.28	-47.07	47	28/09/2000	195	-5.37	-36.00	15	06/05/2000	50	-5.46	-32.18
Bica					60	03/11/2000	231	-5.68	-	21	10/06/2000	85	-5.43	-31.60
40	02/09/2000	169	-4.30	-21.90	67	20/12/2000	278	-5.02	-32.22	34	16/07/2000	121	-5.56	-30.77
Estalactite Ester 1				76	22/01/2001	311	-4.36	-	42	02/09/2000	169	-5.34	-	
6	19/03/2000	2	-5.47	-30.70	86	15/02/2001	335	-5.04	-33.05	54	28/09/2000	195	-5.27	-33.90
16	06/05/2000	50	-5.42	-31.27	108	20/03/2001	368	-4.61	-	56	03/11/2000	231	-5.57	-
19	10/06/2000	85	-5.80	-31.02	Fluxo Rápido					68	20/12/2000	278	-4.83	-30.63
29	16/07/2000	121	-5.38	-30.65	22	10/06/2000	85	-5.57	-30.34	81	22/01/2001	311	-5.77	-
37	02/09/2000	169	-5.32	-	33	16/07/2000	121	-5.37	-29.78	97	15/02/2001	335	-4.93	-30.71
49	28/09/2000	195	-5.42	-34.10	45	02/09/2000	169	-5.18	-28.80	106	20/03/2001	368	-5.56	-
61	03/11/2000	231	-5.65	-	48	28/09/2000	195	-5.17	-33.70	Travertino Su	perior Flores			
69	20/12/2000	278	-4.54	-30.34	59	03/11/2000	231	-5,48	-	3	18/03/2000	1	-5.26	-33.00
85	22/01/2001	311	-5.20	-	71	20/12/2000	278	-4.83	-31.13	24	10/06/2000	85	-5.40	-33.92
103	20/03/2001	368	-4.78	-	78	22/01/2001	311	-4.64	-28.52	31	15/07/2000	120	-5.40	-31.46
Estalactite Es	ter 2 (Pingos)				104	20/03/2001	368	-4.65	-31.39	39	02/09/2000	169	-5.36	-
8	19/03/2000	2	-5.30	-31.10	Piezômetro					62	03/11/2000	231	-5.59	-
17	06/05/2000	50	-5.31	-31.72	ê	18/03/2000	1	-5.41	-31.00	65	20/12/2000	278	-5.27	-30.51
20	10/06/2000	85	-5.61	-30.39	41	02/09/2000	169	-4.98	-27.20	79	22/01/2001	311	-4.44	-
28	16/07/2000	121	-5.45	-30.52	44	28/09/2000	195	-4.99	-32.20	91	15/02/2001	335	-4,53	-31.76
43	02/09/2000	169	-5.33	-	55	03/11/2000	231	-5.25	-	102	20/03/2001	368	-5,18	-
46	28/09/2000	195	-5.29	-34.80	72	20/12/2000	278	-4.75	-28.96					
57	03/11/2000	231	-5.57	-	77	21/01/2001	310	-4.47	-					
70	20/12/2000	278	-4.55	-29.15	90	14/02/2001	334	-4.94	-29.37					
75	22/01/2001	311	-4.67	-	98	20/03/2001	368	-4,38	-					