UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DEPÓSITOS MINERAIS SECUNDÁRIOS DAS CAVERNAS
SANTANA, PÉROLAS E LAGE BRANCA, MUNICÍPIO DE
IPORANGA - SÃO PAULO.

Alex José Barbieri

Orientador: Prof. Dr. Raphael Hypolito

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Mineralogia e Petrologia

SÃO PAULO
1993

Aos meus pais,
ao Fábio
e à Vera

SUMARIO

ABSTRACT.....	viii
RESUMO.....	x
I. INTRODUÇÃO.....	1
II. LOCALIZAÇÃO E ACESSOS.....	2
III. GEOLOGIA REGIONAL	
a. Grupo Açungui.....	4
b. Subgrupo Lajeado.....	5
c. Formação Bairro da Serra.....	7
Características Geomorfológicas da Região.....	7
IV. METODOLOGIA.....	9
V. CARBONATOS.....	12
V.1 Estrutura.....	12
V.2 Parâmetros que influem na precipitação calcita / aragonita.....	13
.Temperatura.....	15
.Influência do magnésio na composição e forma dos cristais de CaCO_3	17
.Influência da rápida evaporação, íons estranhos em solução e de outros parâmetros na precipitação do CaCO_3	21
VI. ROCHAS DAS CAVERNAS SANTANA, LAGE BRANCA E PEROLAS.....	23
VII. ESPELEOTEMAS DAS CAVERNAS SANTANA, LAGE BRANCA E PEROLAS...26	
VII.1. ESPELEOTEMAS CALCITICOS.....	26
VII.1.1 Estalactites e Estalagmites.....	26
Estalactites.....	27
Estalagmites.....	29
Mecanismo de formação de estalactites e estalagmites.....	29

VII.1.2 Helictites.....	33
Helictites na caverna Santana.....	33
Análises, Ensaios e Sínteses.....	34
Mecanismo de formação.....	38
VII.1.3 Pérolas.....	42
Nódulos carbonáticos da caverna Pérolas.....	43
Mecanismo de crescimento de nódulos carbonáticos em cavernas.....	46
Síntese.....	52
VII.1.4 Leite de Lua.....	53
Leite de Lua na Caverna Santana.....	56
VII.1.5 Depósitos Subaquosos.....	57
Dentes de Cão.....	57
Travertinos.....	58
Jangadas.....	62
VII.2 ESPELEOTEMAS DE ARAGONITA.....	63
VII.3 SULFATOS.....	71
Estabilidade dos sulfatos.....	73
Origem dos sulfatos em cavernas.....	73
Sulfatos nas cavernas Santana, Lage Branca e Pérolas..	74
Deposição de sulfatos nas cavernas Santana, Lage Branca e Pérolas.....	75
VII.4 FOSFATOS.....	78
VIII.AGUAS.....	81
IX.CONCLUSOES.....	87
X.AGRADECIMENTOS.....	90
XI.REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	91

ANEXOS:

Mapa 1. Mapa Geológico/Morfológico do Sistema Cárstico Pérolas-Santana (Simplificado).

Mapas das cavernas: Santana, Pérolas e Lage Branca

INDICE DAS TABELAS

Tabela

I. Análise química e mineralógica de rochas das cavernas Santana, Lage Branca e Pérolas.....	25
II. Análise química de estalactites da caverna Santana (SE) e estalagmite da caverna Pérolas(PE).....	30
III. Análises químicas de helictites calcíticas da caverna Santana.....	35
IV. Dados químicos e mineralógicos de nódulos carbonáticos (pérolas) da caverna Pérolas.....	45
V. Análise química do espeleotema Leite de Lua (caverna Pérolas).....	57
VI. Análise química e mineralógica de travertinos (caverna Pérolas).....	60
VII. Análise química e mineralógica de jangadas (caverna Santana).....	63
VIII. Análise química e mineralógica de espeleotemas aragoníticos.....	66
IX. Minerais sulfáticos de cavernas (Hill & Forti, 1986).....	72
X. Análise química de óxidos secundários das caverna Pérolas.....	78
XI. Análises químicas de espeleotemas fosfáticos, rocha e calcita secundária associada (caverna Santana).....	82
XII. Análises químicas das águas do rio subterrâneo Roncador.....	84
XIII. Análises químicas das águas de estalactites calcíticas (caverna Santana) e aragoníticas (caverna Lage Branca).....	85
XIV. Análises químicas das águas de travertinos da caverna Pérolas.....	85

INDICE DAS ILUSTRAÇÕES

FIGURAS

1. Localização da área estudada e acessos.....	3
2. Coluna estratigráfica do Subgrupo Lajeado (Campanha et al, 1985).....	6
3. Desenho esquemático da estrutura da aragonita (Klein & Hurlburt, 1985).....	14
4. Hábitos de cristalização mais comuns da aragonita (Klein & Hurlburt, 1985).....	14
5. Diagrama de fases calcita / aragonita (Lippmann, 1973).....	16
6. Esquema indicando desenvolvimento de calcitas magnesianas como formas fibrosas e romboedros alongados (Folk, 1974).....	20
7. Classificação química das rochas carbonáticas das cavernas Santana, Lage Branca e Pérolas.....	24
8. Variações do eixo cristalográfico c da calcita na formação de helictites (Cabrol, 1978).....	40
9. Esquema do modelo para síntese de pérolas de cavernas.....	54
10. Projeção dos valores de somatória de massa em função do inverso da raiz quadrada do tempo em síntese de nódulos calcíticos.....	55
11. Precipitação calcita / calcita magnesiana / aragonita, com aumento da evaporação e perda de CO ₂ (Hill & Forti, 1986).....	68
12. Minerais fosfáticos gerados a partir de guanos, ossos, etc, como produtos da interação de soluções fosfáticas com rochas, argilominerais e sulfetos (Ford & Willians, 1989).....	80
13. Variações do índice de saturação da calcita (SIc) em função do tempo (Junho/90 a Julho/91), de diversas águas das cavernas Santana e Pérolas.....	86

INDICE DAS FOTOGRAFIAS

FOTOS

1. Estalactites tubiformes do salão Takeopa (caverna Santana) Autor: I. Karmann.....	28
2. Helictites da caverna Santana (salão Takeopa) . Autor: C. Zaith.....	35
3. Espeleotema imerso em solução orgânica colorida.....	37
4. Material sintético obtido a partir de soluções saturadas de oxalato de amônio.....	38
5. Estalactites da caverna Santana desenvolvendo-se a partir de helictites devido ao aumento de fluxo das soluções . Autor: C. Zaith.....	42
6. Visão geral da ocorrência de pérolas na caverna Pérolas. Autor: I. Karmann.....	44
7. Pérola exibindo camadas concêntricas com núcleo carbonático.....	47
8. Pérola seccionada exibindo nucleo quartzoso.....	48
9. Pérolas esbranquiçadas com desenvolvimento parcialmente submerso, e pérolas concrecionadas no substrato (caverna Pérolas). Autor: I. Karmann.....	49
10. Dentes de Cão em reservatório isento de soluções - caverna Santana. Autor: C. Zaith.....	59
11. Microtravertinos desenvolvendo-se na superfície de espeleotema anteriormente depositado (caverna Santana). Autor: C. Zaith.....	60
12. Travertinos ativos da caverna Pérolas. Autor: I. Karmann.....	61
13. Estalactites de aragonita (caverna Lage Branca). Autor: I. Karmann.....	65
14. Flor de aragonita (caverna Santana). Autor: I. Karmann.....	65
15. Espeleotemas aragoníticos de tonalidade azulada da caverna Pérolas. Autor: I. Karmann.....	67

16. Hidromagnesita na extremidade de agulhas aragoníticas (caverna Santana). Autor: I.Karmann.....	70
17. Flores de aragonita associada a estalactites calcíticas (caverna Santana). Autor: C.Zaith.....	71
18. Flores de gipsita em sedimentos fluviais (caverna Pérolas). Autor: I.Karmann.....	76
19. Crostas de gipsita em galeria seca da caverna Pérolas. Autor: I.Karmann.....	76

ABSTRACT

The study of the main secondary mineral deposits (speleothems), which occur along the Santana, Lage Branca and Pérolas caves, is the purpose of this dissertation. The caves are located at the municipality of Iporanga, Southeast of São Paulo State.

These caves are developed mainly in dolomitic and magnesian metalimestones of the Bairro da Serra Formation, which exhibits a rhythmic interbedding of carbonatic metasiltstones and phyllites of centimetric to metric thickness.

The seepage water along this carbonate rock gets enriched in Ca, Mg, SO_4 and HCO_3 ions, enabling it to precipitate cave minerals, such as calcite, aragonite, hydromagnesite, gypsum, oxides and phosphates. These minerals are precipitated by dripping water, film flows, stagnant waters, capillary flows and exudant water. These different discharge processes and flow velocities are responsible for the variety of speleothems with several crystal habits, forms and dimensions.

In order to understand the depositional mechanisms of these speleothems, laboratory synthesis using saturated solutions of calcium carbonate and ammonium oxalate have been undertaken, together with the analysis of chemical and mineralogical data from water samples, speleothems and rocks collected in the caves. The genesis of stalactites, stalagmites, helictites, cave pearls, moon milk, aragonite flowers (clusters), dog tooth calcite spars, calcite rafts, rimstone dams and crusts have been studied.

The precipitation of aragonite and hydromagnesite along the studied caves is mainly due to the presence of Mg in the seepage water. At the Lage Branca cave, the source of magnesium are the carbonatic and dolomitic phyllite intercalations between the limestone. The directed air flows is the conditioning factor for the origin of small aragonite flowers. Gypsum speleothems, together with iron oxide are generated through the oxidation of sulfides, such as pyrite, which is disseminated in some limestone layers. The interaction between bat guano and calcitic

speleothems and rocks causes the formation of phosphates such as hydroxylapatite and leucophosphite.

The chemistry of the different water facies (phreatic, seepage and stagnant waters) reflected different saturation indexes of calcite. Aggressive to calcite waters, such as along the underground rivers, as well as saturated waters, as the dripping waters of stalactites, have been identified.

RESUMO

Neste trabalho são estudados os principais depósitos minerais secundários (espeleotemas) das cavernas Santana, Lage Branca e Pérolas, localizadas no município de Iporanga, região sul do Estado de São Paulo. As cavernas desenvolvem-se em rochas carbonáticas da Formação Bairro da Serra, constituídas principalmente por metacalcários dolomíticos e magnesianos, com frequentes intercalações centimétricas a métricas de filitos carbonáticos.

A percolação de águas nesses maciços rochosos produzem soluções ricas em Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} e HCO_3^- , capazes de precipitar no interior das cavernas, minerais como calcita, aragonita, hidromagnesita, gipsita, óxidos e fosfatos. São depósitos gerados por gotejamentos, fluxo e armazenamento de soluções, transporte por capilaridade, exsudação, que proporcionam a formação de espeleotemas com hábitos cristalinos, formas e dimensões variadas. A compreensão destes mecanismos deposicionais envolveu experimentos de síntese em laboratório utilizando soluções saturadas de carbonato de cálcio e oxalato de amônio, além de dados químicos e mineralógicos obtidos da coleta de águas, rochas e espeleotemas. Estudou-se a gênese de estalactites, estalagmites, helictites, pérolas, leite de lua, flores, cotonetes, travertinos, dentes de cão, jangadas e crostas.

A precipitação da aragonita e hidromagnesita nas cavernas estudadas deve-se principalmente a presença de magnésio nas soluções mineralizantes. Na caverna Lage Branca, este elemento provém de filitos carbonáticos dolomíticos, enquanto no salão Takeopa (caverna Santana), correntes de ar também influenciam a precipitação de pequenas flores de aragonita. A gipsita, por sua vez, juntamente com óxido de ferro, é gerada pela oxidação de sulfetos, principalmente pirita, existente nas rochas carbonáticas. A interação de guano de morcegos com rochas e espeleotemas calcíticos da caverna Santana é responsável pela formação de fosfatos como hidroxilapatita e leucofosfita.

Pelos resultados analíticos das águas existentes nestas

cavernas (freáticas, percolação e estagnadas), nota-se que possuem diferentes índices de saturação da calcita. Apresentam tanto comportamento agressivo (rio subterrâneo), como soluções saturadas (gotejamento das estalactites) que precipitam constantemente material carbonático.

I. INTRODUÇÃO

Cavernas são cavidades naturais em rocha, com dimensões suficientes para permitirem a entrada humana. Em seu desenvolvimento, são frequentes os processos de abatimento subterrâneo, gerados principalmente pela ação intempérica das águas. Em rochas carbonáticas, onde são mais comuns, por meio de descontinuidades como fraturas, juntas, planos de acamamento, etc, estes ambientes são normalmente invadidos por soluções provenientes da superfície. A presença de CO_2 tanto na atmosfera, como gerado por processos biológicos (decomposição da matéria orgânica, respiração, etc), permite que essas águas apresentem teores mais elevados em ácido carbônico dissolvido; conseqüentemente, possuem baixo pH, e desta forma, alta agressividade em relação às rochas carbonáticas, segundo as reações simplificadas abaixo:

ou simplesmente,

Ao percolarem os maciços rochosos carbonáticos, essas soluções, dependendo do seu grau de saturação, podem enriquecerem-se em íons cálcio, magnésio e hidrogenocarbonato (equação 3). No entanto ao atingirem as cavernas, essas soluções poderão perder gás carbônico devido as diferenças de concentração do gás (solução/atmosfera da caverna), e sofrer perda de água por evaporação. Isto permite, que o equilíbrio da equação (3) desloque-se da direita para a esquerda, promovendo a precipitação do CaCO_3 principalmente sob a forma dos polimorfos calcita/aragonita. Os minerais secundários, precipitados no interior destes ambientes, são definidos como espeleotemas.

Este trabalho se constitui, essencialmente, no estudo dos depósitos minerais secundários, precipitados nas cavernas Santana, Lage Branca e Pérolas, no Município de Iporanga - SP.

Devido à facilidade de medidas diretas nas variações físico-químicas tanto do meio, como das soluções ativas, as

cavernas constituem-se em verdadeiros laboratórios naturais. Estes ambientes são, portanto, ideais para o entendimento principalmente da evolução química e mineralógica das fases neoformadas.

Os espeleotemas são, em sua maioria, constituídos por carbonatos, sendo relativamente comum, no entanto, a ocorrência de sulfatos, fosfatos, óxidos e óxidos hidratados, além de nitratos (Broughton 1972, Ford & Cullingford 1976, Hill 1976, Cabrol 1978, Gonzalez & Lohmann 1988). Os carbonatos apresentam ampla variedade de mecanismos deposicionais, produzindo assim, formas e dimensões diversas sendo, neste trabalho, estudados depósitos formados pela ação de gotejamentos, em meio aquoso, por águas de exsudação, e caracterizados química e mineralogicamente. São também, estudados depósitos constituídos por sulfatos e fosfatos, e para melhor compreensão dos processos genéticos, foram ainda sintetizados alguns espeleotemas.

II. LOCALIZAÇÃO E ACESSOS

A área em estudo localiza-se na região sul do Estado de São Paulo, Município de Iporanga. O acesso pela capital se faz pelas Rodovias Castello Branco e SP-127 até a cidade de Apiaí, e em estrada de terra em direção a Iporanga num total de 350km (Figura 01).

As cavernas Santana, Pérolas e Lage Branca localizam-se no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira (PETAR), próximas a estrada Apiaí-Iporanga. Geologicamente, as cavernas ocorrem em lentes carbonáticas do Grupo Açungui (Mapa 1). A seguir, será apresentada de modo sucinto, a Geologia Regional, compreendendo o Grupo Açungui, o Subgrupo Lajeado e a Formação Bairro da Serra.

III. GEOLOGIA REGIONAL

a. Grupo Açungui

A unidade é reconhecida como se estendendo desde o divisor dos rios Ribeira e Iguaçu, a oeste de Curitiba, até o oeste do Rio de Janeiro, ao longo de uma faixa de quase 600km de extensão, com larguras variáveis, da ordem de 100km, no Paraná, e de 40-70km, em São Paulo. Os seus limites com as unidades adjacentes são marcados, na maior parte, pelas falhas Taxaquara-Jundiuvira e Cubatão, sendo ainda mal definidos em relação ao Complexo Setuva no Paraná e sul de São Paulo e ao embasamento arqueano no extremo leste paulista e oeste fluminense (Hasui & Oliveira 1990).

Segundo os mesmos autores (Hasui & Oliveira 1990), o Grupo Açungui consiste em sedimentos clásticos (pelíticos a rudáceos) e carbonáticos, com rochas intrusivas básicas e prováveis vulcânicas máficas e félsicas associadas. O conjunto sofreu metamorfismo regional de fácies xisto verde e anfíbolito alta, consistentes com a série barrovia, bem como migmatização e intrusões ácidas sin-a pós-tectônicas. As deformações foram polifásicas gerando feições de dobramento e disruptivas diversas. Hasui & Oliveira (1990) relacionam o Grupo ao Proterozóico Superior, não existindo porém, dados que o elimine da possibilidade de ter-se iniciado no Proterozóico Médio. As datações radiométricas de metamorfitos e granitóides fornecem valores entre 450 e 650 Ma., condizentes com o Evento Brasileiro.

Petri & Suguio (1969) estudaram essas sequências metassedimentares no sul do Estado de São Paulo, enfocando os ambientes de sedimentação. A caracterização das sequências observadas permitiu aos autores definirem ambientes posicionados próximos a linha de costa, em água pouco profunda de bacia marinha. Caracterizaram, também, ambientes continentais para algumas formações e admitiram aumento progressivo da profundidade dos mares no sentido NW para SE. Para a área específica deste trabalho, Subgrupo Lajeado, consideraram ser ambiente plataformar, de água pouco profunda.

b. Subgrupo Lajeado

Campanha *et al.* (1985, 1986), a partir dos mapeamentos geológicos efetuados nas folhas Gruta do Diabo e Iporanga (SP), subdividem o Grupo Açungui em três unidades litoestratigráficas principais: o Subgrupo Lajeado, a Formação Iporanga e a Formação Perau. O Subgrupo Lajeado, por sua vez, ocupa a porção NW da Folha Iporanga, cujo arcabouço estrutural da área é constituído por grandes dobras abertas, sendo que as sequências de topo e base sempre indicam posição normal das camadas. Esta indicação levou a se considerar o empilhamento litológico observado como empilhamento estratigráfico original. Assim, os autores citados propuseram a divisão do Subgrupo Lajeado em sete formações, alternadamente de naturezas terrígena e carbonática, com as seguintes denominações da base para o topo: Formação Betari, subdividida em Membro Inferior e Superior, Formação Bairro da Serra, Formação Água Suja, Formação Mina de Furnas, Formação Serra da Boa Vista, Formação Passa Vinte e Formação Gorutuba. Intercalado a esta última, encontra-se um corpo de rochas intrusivas básicas (Gabro de Apiaí) (Figura 02). Convém lembrar, que o Subgrupo Lajeado possui feições cársticas extremamente conspicuas, com grandes dolinas, sumidouros, ressurgências, além do grande número de cavernas e abismos. Campanha *et al.* (1987) interpretaram o Subgrupo Lajeado como sedimentos da antiga plataforma continental, separada pela ascensão do arco magmático, que segundo a nomenclatura tectônica clássica, corresponderia às regiões de miogeossinclinais.

Soares (1987) em estudos desenvolvidos no Pré-Cambriano paranaense e áreas adjacentes no Estado de São Paulo, menciona como característica fundamental desta unidade, a intensa deformação que sofreu o complexo por cisalhamento dúctil-rúptil, contínuo e heterogêneo, de baixo ângulo, com intenso transporte ao longo dos planos de foliação subhorizontais, gerando lenticularização das unidades, num sistema deformacional de cavalgamento.

Figura 02. Coluna litoestratigráfica do Subgrupo Lajeado (Campanha *et al.*, 1985).

c. Formação Bairro da Serra

As cavernas Santana, Lage Branca e Pérolas localizam-se nesta unidade, constituída por mármore finos, cinza-escuros, homogêneos e por vezes bandados, com bandamento em geral decimétrico e mais localmente centimétrico, correspondendo ao acamamento reliquiar. Estes mármore são, em geral, calcíticos, e localmente dolomíticos, impuros, margosos, passando a filitos carbonáticos, com intercalações de filitos sericíticos e metassiltitos. Apresentam frequentemente pontuações de sulfetos, tipicamente pirita, sendo em alguns locais em grande quantidade, disseminada na rocha (Campanha *et al.*, 1985).

Segundo Pires (1990), as cavernas em estudo pertencem a Sequência Furnas-Lajeado, compreendendo, predominantemente, rochas carbonáticas representadas por metacalcários calcíticos impuros, bandados e com cores acinzentadas. Subordinadamente, contém intercalações de calciofilitos, metarenitos, metassiltitos e filitos sericíticos.

O mesmo autor (Pires, 1990) afirma que os calcários são predominantemente clásticos esparíticos e exibem estruturas sedimentares relativamente bem preservadas. Apresentam-se, normalmente, recristalizados e alterados pelas sucessivas fases deformacionais que afetaram a área. Mineralogicamente, são compostos por calcita (70 a 100%), quartzo xenomórfico, fragmentos de rocha (quartzo + micas), sericita e, eventualmente, clorita. Esses litotipos representariam depósitos de turbiditos distais com grande contribuição de sedimentação pelágica/hemipelágica, depositados em áreas relativamente distais da bacia. Os processos envolvidos na deposição desses metassedimentos, nesta província paleogeomórfica, são principalmente os gravitacionais (correntes de turbidez, fluxo de detritos, escorregamentos, etc).

CARACTERÍSTICAS GEOMORFOLÓGICAS DA REGIÃO

As respostas aos processos de dissolução química de rochas como calcários, dolomitos, mármore, gipso, etc, podem ser notadas por inúmeras feições morfológicas, com dimensões desde milimétricas, até alguns quilômetros. A seguir, são mencionadas

as formas mais comuns nos terrenos associados a tais litotipos, em geral, observadas na região em estudo.

lapiás - caneluras ou sulcos superficiais nas rochas formados pela ação intempérica de águas meteóricas (Ford & Cullingford, 1976);

dolinas - depressões ou abatimentos do terreno, semelhantes a cones vazios, com diâmetros que podem variar de poucos metros a mais de 100m, e superiores a 10m em profundidade (White, 1988);

poljes - depressões fechadas, alongadas, de fundo plano (podendo atingir alguns quilômetros), circundadas por íngremes encostas de rochas carbonáticas, sendo normalmente recobertas por material residual (colúvios) e sedimentos fluviais terciários a quaternários. São frequentes a presença de drenagens, com pequenos rios, às vezes intermitentes, ressurgências, sumidouros, e morros testemunhos de rochas carbonáticas (Gams, 1978);

shafts - abismos escavados verticalmente no interior dos maciços rochosos pela circulação vertical das águas, estando preenchidos com ar durante grande parte do tempo (Ford & Cullingford, 1976);

cavernas (ou grutas) - cavidades naturais na rocha, com dimensões suficientes para permitir a entrada humana, resultantes da circulação de água subterrânea e processos de abatimento subterrâneo (Bogli, 1978; Ford & Willians, 1989);

protocavernas - condutos de entrada e saída d'água que eventualmente podem conectar-se, mas que não são suficientemente largos para as dimensões correspondentes as cavernas (Ford & Willians, 1989);

torres - maciços rochosos gerados pela ação intempérica das águas, auxiliados por descontinuidades (fraturas, juntas, etc.).

Nessas rochas são também frequentes as ressurgências e sumidouros de rios de superfície, além de complexa rede de drenagens subterrâneas. As regiões constituídas por rochas onde desenvolvem-se tais feições geomorfológicas e hidrológicas, são definidas como CARSTE.

Uma província espeleológica é definida como um agrupamento de sistemas de cavernas pertencentes a mesma unidade litoestratigráfica. No Brasil, os relevos cársticos são observados em vários Estados, ocorrendo principalmente em rochas carbonáticas, como também em alguns quartzitos. Karmann & Sanchez (1979) estabeleceram cinco províncias espeleológicas principais: Grupo Bambuí (BA, MG, GO), Vale do Ribeira (SP, PR), Serra da Bodoquena (MS), Alto Paraguai (MT) e Chapada de Ibiapaba (CE).

IV. METODOLOGIA

O estudo dos depósitos secundários das cavernas pesquisadas, utilizou tanto técnicas de campo, como experimentos em laboratório.

A metodologia empregada no campo envolveu coleta de rochas, águas e espeleotemas. Amostraram-se rochas sãs e alteradas, provenientes do teto, piso e paredes das cavernas, e aflorantes na superfície externa sobreposta as cavidades.

As amostras de rochas são oriundas de várias porções da caverna (onde algumas localizam-se em regiões favoráveis à mineralização secundária), procurando desta maneira, identificar possíveis zoneamentos geoquímicos que possam interferir na precipitação dos minerais neoformados.

As rochas foram analisadas mineralogicamente tanto por difratometria de raios X (Zeiss, mod. APX-61), como por lâminas petrográficas.

Os espeleotemas foram estudados mineralogicamente, por difração de raios X, e, quando necessárias, foram também confeccionadas lâminas petrográficas. Para certos depósitos, utilizou-se Microscópio Eletrônico de Varredura (JEOL, Mod.JSM P.15) pertencente ao Instituto de Química da UNESP (Araraquara/SP), com o objetivo de detectar certas características inerentes aos mecanismos deposicionais.

Medidas pontuais de parâmetros físicos, como temperatura e umidade relativa, foram efetuadas em algumas porções da caverna. Entretanto, convém lembrar que, para estudos detalhados de variações na temperatura e umidade relativa destes ambientes, devem ser executados trabalhos específicos de climatologia. No

presente trabalho, apenas o salão das Flores (caverna Santana), de acesso controlado, teve suas temperaturas máxima e mínima registradas (mensal a trimestralmente), além da umidade relativa, durante um período de aproximadamente 18 meses.

Para maior domínio dos mecanismos de nucleação e crescimento dos espeleotemas, foram realizados experimentos de síntese utilizando tanto soluções saturadas em carbonato de cálcio, como aquelas contendo sais com baixo produto de solubilidade. São apresentados resultados de síntese de nódulos calcíticos, que foram objeto de comunicação preliminar em Congresso (Barbieri *et al.*, 1991), e de formação de helictites, flores.

A coleta de águas no interior das cavernas teve como objetivo principal a determinação do seu índice de saturação. A partir destes valores, é possível definir se estas águas possuem comportamento agressivo, ou se estão supersaturadas, permitindo a precipitação de carbonatos. Os parâmetros necessários para obtenção destes índices, são:

pH, temperatura,

teores de CaO, MgO, Na₂O, K₂O

HCO₃⁻, F⁻, NO₃²⁻, Cl⁻, SO₄²⁻

Medidas de pH (DIGI-SENSE phmeter Mod.5985-80, calibrados com soluções padrões 4,00 e 7,00) e temperatura foram realizadas no campo. As análises de HCO₃⁻ foram obtidas por método volumétrico, sendo realizadas algumas horas após a coleta. Neste caso, utilizou-se H₂SO₄ (0,05N), padronizado antes e após as viagens de campo.

As amostras foram coletadas em frascos de polietileno (100ml), normalmente em número de três a cada ponto. A uma das amostras, para as análises de Ca e Mg, adicionaram-se cerca de 0,20ml de HNO₃ (1,0N), para evitar a fixação destes elementos nas paredes do frasco. Após a coleta, as amostras foram resfriadas em gelo, e posteriormente, conservadas na geladeira.

Os dados analíticos obtidos foram tratados em computador pelo programa WCHEM3, o qual fornece os índices de saturação

destas soluções para a calcita e a dolomita. O programa também define a pressão parcial de CO_2 das soluções, e o balanço iônico, que não deve ultrapassar 5% em erro.

Os locais de coleta foram previamente fixados, onde realizaram-se amostragens mensais durante 12 meses (junho/90 a julho/91), observando-se possíveis variações do índice de saturação das soluções durante épocas úmidas e secas.

As cavernas estudadas posicionam-se na mesma lente carbonática, possuindo sumidouro e ressurgência do rio subterrâneo Roncador, respectivamente nas cavernas Pérolas e Santana, distantes aproximadamente 6Km (Mapa 1). A caverna Lage Branca situa-se entre estas, e é a menor em desenvolvimento. Com o intuito de se estudar as características hidroquímicas deste rio, foram amostradas águas em superfície (antes de atingir o sumidouro), no interior da caverna Pérolas, e posteriormente, na caverna Santana, praticamente em sua entrada (ressurgência). Águas provenientes de estalactites (águas de gotejamento) da caverna Santana foram analisadas quimicamente, e também de travertinos (águas estagnadas) da caverna Pérolas. Algumas amostras de águas de gotejamento de estalactites de aragonita foram também coletadas na caverna Lage Branca.

As determinações analíticas dos elementos maiores e traços foram realizadas quimicamente por métodos clássicos e instrumentais, desde os gravimétricos até os de espectrofotometria de absorção atômica.

Com a finalidade de se diminuir os erros sistemáticos das análises, foram sempre realizadas determinações em paralelo. A influência das impurezas dos reagentes, bem como das contaminações devidas aos recipientes utilizados, foi determinada pelo uso sistemático de "brancos", os quais foram também tomados como padrões de comparação nas determinações espectrofotométricas.

Os métodos gravimétricos foram utilizados para as determinações de SiO_2 , H_2O^+ , H_2O^- e perda ao fogo; e colorimetricamente dosaram-se TiO_2 e P_2O_5 .

FeO e Fe_2O_3 foram determinados volumetricamente por titulação com dicromato de potássio; Na e K foram analisados por

fotometria de chama.

As análises de Ca, Mg e Al foram realizadas por titulação complexométrica com EDTA. As amostras com teores de Al < 1% foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica, assim como os elementos traços Cu, Pb, Zn, Mn e Sr.

Os equipamentos utilizados nas determinações químicas foram:

- a. Espectrofotômetro de absorção atômica (AAS - 3 Carl Zeiss).
- b. Fotômetro de chama - MICRONAL, Mod.B262
- c. Espectrofotômetro Vis - UV MICRONAL, Mod.B295II

Conforme já se mencionou, os espeleotemas são, em sua grande maioria, constituídos por carbonatos com mecanismos de formação nem sempre bem compreendidos. Para melhor entendimento desses processos é apresentado, a seguir, um capítulo dedicado a estrutura e gênese dos carbonatos.

V. CARBONATOS

V.1 ESTRUTURA

Nas estruturas carbonáticas, os ânions CO_3^{2-} constituem-se de três átomos de oxigênio que circundam o pequeno átomo de carbono, onde, na calcita pura, dispõem-se em camadas alternadas com os cátions cálcio, cujos planos são normais ao eixo-c de cristalização. Por sua vez, cada íon cálcio une-se a seis ânions CO_3^{2-} em coordenação octaédrica, desenvolvendo, cristais hexagonais (Evans, 1939). A calcita apresenta uma série de hábitos de cristalização com cerca de 300 formas distintas descritas. Os hábitos mais comuns são o prismático, romboédrico e escalenoedro (Klein & Hurlburt, 1985).

Idealmente, a calcita constitui-se de carbonato de cálcio puro, com 56,0% de CaO e 44,0% de CO_2 . No entanto, cátions bivalentes menores que o Ca^{2+} , como Mn^{2+} , Fe^{2+} e Mg^{2+} , podem substituí-lo, e compor uma série completa de solução sólida. Como exemplo, algumas amostras de calcita chegam possuir 5% em peso de FeO, além da ocorrência de amostras de calcita inorgânicas com

até 2% de MgO (Ford & Willians, 1989). Um outro polimorfo do CaCO_3 , a aragonita, assemelha-se à calcita na disposição dos grupos carbonáticos (paralelos entre si). Neste caso os íons cálcio são mais altamente coordenados, e se unem a nove átomos de oxigênio (Figura 03). Desta maneira, proporcionam a formação de celas unitárias em coordenação cúbica, desenvolvendo cristais de estrutura ortorrômbica. Os hábitos de cristalização mais comuns são: acicular piramidal (Figura 4a), tabulares (Figura 4b) e em geminações pseudo-hexagonais (Figura 4c). Diferente da calcita, este mineral não aceita cátions menores que o Ca, onde o estrôncio é o substituto mais comum, juntamente com o Ba, Zn, Pb e Cu.

A dolomita ideal consiste em camadas alternadas de íons Ca e Mg, entre os planos de CO_3^{2-} . Na realidade, alguns átomos de Ca substituem o Mg, e traços de Zn, Fe, Mn, Na e Sr podem estar presentes nos planos de Ca e Mg. Muitas amostras de dolomita são ligeiramente enriquecidas em Ca, cuja fórmula seria mais propriamente escrita como: $\text{Ca}_{(1+x)}\text{Mg}_{(1-x)}(\text{CO}_3)_2$, onde $1 > x > 0$. Em adição, devido ao tamanho intermediário, o Fe^{2+} acessa rapidamente as camadas de Ca e Mg, levando a dolomita ser normalmente mais rica em ferro do que a calcita. As relações de Ca e Mg num mesmo cristal carbonático, podem variar entre a calcita e a dolomita ideal, cuja classificação (Ford & Williams, 1989) envolve a seguinte escala de variação.

Calcita pura: 0% em peso de MgCO_3

Calcita com baixo teor de magnésio: $>0 < 4\%$ de MgCO_3

Calcita com alto teor de magnésio: $>4 < 25\%$ de MgCO_3

V.2 PARAMETROS QUE INFLUEM NA PRECIPITAÇÃO DE CALCITA E ARAGONITA.

Uma das grandes questões na geoquímica dos carbonatos refere-se a precipitação dos polimorfos calcita e aragonita. A partir do diagrama de fase desses minerais (Figura 05), a calcita é termodinamicamente estável a temperaturas e pressões normais da superfície terrestre. A deposição da aragonita, a 25°C , ocorre somente a pressões hidrostáticas acima de 2900 atm, condições estas, observadas durante a formação de certos tipos de rochas

Figura 03. Desenho esquemático da estrutura da aragonita (Klein & Hurlburt, 1985).

(a)

(b)

(c)

Figura 04 - Hábitos de cristalização mais comuns da aragonita. (a) - acicular piramidal, (b) - tabular e (c) - geminações pseudo-hexagonais (Klein & Hurlburt, 1985).

metamórficas (fácies glaucofana xisto) (Lippmann, 1973). No entanto, este mineral possui origem orgânica e inorgânica em ambientes marinhos, lagunares e no interior das cavernas. |

Inúmeros são os trabalhos que procuram estabelecer os principais mecanismos que levam à cristalização da aragonita em ambientes supérgenos, envolvendo tanto dados experimentais, como dos ambientes naturais em que se depositam. A seguir são revistos vários parâmetros que têm sido reportados como interferentes na precipitação do carbonato de cálcio, promovendo a cristalização da aragonita, ou inibindo a formação da calcita.

Temperatura

| Segundo Moore (1956), a temperatura das cavernas em equilíbrio com as soluções mineralizantes, interferem diretamente no polimorfismo do carbonato de cálcio. Desta forma, a precipitação da aragonita ocorreria a temperaturas elevadas, enquanto, a baixas temperaturas, a calcita seria o mineral dominante. Assim, os depósitos secundários de aragonita e calcita ocorrentes nas cavernas poderiam ser utilizados no estudo da evolução climática de ambientes supérgenos.

Lowenstam (1954), ao estudar a precipitação de carbonatos orgânicos, sugeriu que a razão calcita/aragonita em conchas de organismos marinhos, é controlado principalmente pela temperatura. Evidências parecem indicar claramente que as águas frias favorecem a formação da calcita, enquanto as águas quentes tendem à deposição da aragonita. |

Poucas hipóteses explicam porque alguns invertebrados possuem conchas ou esqueletos compostos totalmente por aragonita, outros inteiramente de calcita, ou mesmo constituído por ambos polimorfos. Lowenstam (1954), menciona que quando estes minerais compõem a mesma concha, a razão aragonita/calcita depende das espécies envolvidas, e de quais estavam presentes para responder a mudanças na temperatura.

A deposição do carbonato de cálcio também foi testada em grande número de experimentos. A partir de precipitados formados por soluções de hidrogenocarbonato de cálcio, a temperaturas que variaram de 2° a 100° C, demonstrou-se que esta

Figura 05-Diagrama de fases calcita/aragonita (Lippmann, 1973).

deve ter pouca ou nenhuma influência no polimorfismo do carbonato de cálcio produzido. Baseados nesses dados, Siegel & Reams (1966) concluem que toda água superficial rica em Ca^{2+} e HCO_3^{2-} , que origina os depósitos secundários de carbonato de cálcio nas cavernas, deve precipitar essencialmente calcita, caso a temperatura seja o único fator de controle.

Outros estudos experimentais, como os de Togari & Togari (1955), indicam que o carbonato de cálcio é precipitado totalmente sob a forma de calcita a 30° C, enquanto a ocorrência da aragonita aumenta em frequência em temperaturas superiores a 70° C. Lippmann (1973), em estudos semelhantes, observou que o início da formação da aragonita ocorre a partir de soluções com temperaturas a aproximadamente 100°C. Assim, apesar da temperatura influir na precipitação do CaCO_3 , outros fatores naturais (físicos, químicos e/ou biológicos), devem atuar sobre o efeito da temperatura. Esta hipótese é confirmada pela precipitação da aragonita que tem sido documentada a baixas temperaturas (2° a 4°C), como na caverna Catleguard, Canadá (Harmon et al., 1983).

Influência do magnésio na composição e forma dos cristais de CaCO_3 .

Poucos estudos sobre a formação e diagênese de carbonatos em ambientes não marinhos têm sido realizados, podendo-se destacar trabalhos desenvolvidos por Muller *et al.* (1972), que determinaram, a partir de 25 lagos, com diferentes características hidroquímicas e de salinidade, as principais fases carbonáticas depositadas. Estes autores concluíram que a composição mineralógica dos carbonatos primários (calcita, calcita magnesiana, aragonita e carbonatos magnesianos hidratados) e secundários (dolomita, huntita e magnesita), são dependentes da razão Mg/Ca existentes nos lagos e nas águas intersticiais dos sedimentos, respectivamente. Em função da razão Mg/Ca das soluções, é proposto o seguinte modelo para a precipitação dos carbonatos:

1. Mg/Ca menor que 2 - forma-se calcita com baixo teor em Mg.
2. Mg/Ca entre 2 e 12 - calcita com alto teor em Mg.
3. Mg/Ca maior que 12 - a aragonita precipita e permanece estável nos sedimentos, desde que se mantenham elevadas estas razões.
4. Mg/Ca muito altas e elevadas concentrações de Mg podem formar carbonatos magnesianos hidratados (hidromagnesita, nesquehonita). Em experimentos com água de um lago, obteve-se a precipitação da hidromagnesita (a partir de sucessiva evaporação), somente com razões Mg/Ca maior que 500, e concentrações de Mg maiores do que 34g/l.

Segundo Muller *et al.* (1972), devido às altas razões Mg/Ca normalmente existentes nas águas dos mares (aproximadamente 5), não haveria precipitação de calcita com baixos teores de Mg. Foi, no entanto, constatada sua formação em ambientes marinhos normais, como nas Bahamas (Schlager & James, 1978), e no litoral da Tasmania (Rao, 1981).

Os mesmos autores (Muller *et al.*, 1972), mencionam que a precipitação da aragonita ocorre a partir de soluções com razão $\text{Mg}/\text{Ca} > 12$. Entretanto, o mineral é relativamente comum em

cavernas, cujas águas percolantes não atingem, necessariamente, esses valores. Pelo fato de minerais carbonáticos de composições semelhantes serem depositados nos mais diversos ambientes físico-químicos (obviamente que calcita magnesiana não precipitará a partir de soluções empobrecidas em Mg), Given & Wilkinson (1985) concluem que a mineralogia e a composição das fases carbonáticas, não são simplesmente controladas pela razão Mg/Ca. Este fato pode ser constatado pelos autores, a partir do estudo de oóides bi-minerálicos (calcita com alto teor de Mg e aragonita) que ocorrem na Baía Baffin, Texas. Nódulos de diâmetros idênticos são predominantemente aragoníticos em áreas de ondas de alta energia, enquanto espécies calcíticas com alto teor em Mg posicionam-se preferencialmente em locais onde essa energia é menor. Devido às pequenas dimensões da área, as concentrações de Mg e Ca das soluções precipitantes são consideradas praticamente constantes. Assim, nos ambientes de maior energia, haverá aumento na perda de CO_2 , proporcionando, conseqüentemente, maiores concentrações de CO_3^{2-} , e então, a precipitação preferencial da aragonita.

Given & Wilkinson (1985) mencionam que a mineralogia dos oóides marinhos atuais é constituída de aragonita. Apesar deste mineral ser um cimento comum, calcita magnesiana compõe a grande maioria dos cimentos carbonáticos recentes, em ambientes rasos dos mares tropicais. Logo, os autores sugerem que esta variação reflete a disponibilidade de ions carbonato durante a precipitação. Os oóides encontram-se normalmente em ambientes rasos, de alta energia, onde o constante despreendimento de CO_2 fornece elevada concentração de carbonato. Conjuntamente, fluidos abrasivos proporcionam frequente contato destes ions com a superfície dos cristais, favorecendo assim, a precipitação da aragonita. Por outro lado, cimentos marinhos são precipitados em vazios inter e intragranulares, locais onde as soluções sofrem menor agitação quando comparados à formação dos oóides, logo, a fase carbonática dominante nestes ambientes, é calcita magnesiana.

Segundo Folk (1974), a composição dos cristais de carbonato de cálcio é controlada principalmente pela razão de cristalização, e pela concentração dos ions Mg e Na das soluções

mineralizantes. A formação de calcita com baixo teor de Mg, em sedimentos de ambientes marinhos profundos (águas ricas em íons Mg, cerca de 0,13%), pode ser explicada pela baixa razão de cristalização. Similarmente, Moberly (1968) e Weber (1969) propuseram que as altas concentrações de Mg existentes em esqueletos marinhos calcíticos são causadas por rápida razão de cristalização, e não diretamente pela temperatura. Tanto em calcita orgânica como inorgânica, a lenta cristalização favorece menor incorporação de Mg^{2+} na estrutura cristalina.

Folk (1974) refere-se ao crescimento lateral dos cristais de calcita (perpendicular ao eixo *c*), bloqueado devido distorções na estrutura cristalina deste mineral, causada pela presença de íons Mg. Como já se mencionou, a estrutura da calcita consiste de camadas alternadas de grupos de CO_3^{2-} e íons Ca^{2+} . As camadas de íons cálcio são adicionadas ao cristal, sendo sobrepostas por camadas de carbonato. Se o íon Mg^{2+} , por sua vez, ocupar o interior das camadas de íons Ca^{2+} (Figura 06A), este será facilmente circundado por outros íons Ca^{2+} , e recoberto pela próxima folha de CO_3^{2-} . Desta maneira, o empilhamento normal destes íons não causará mudanças na estrutura, e o cristal se desenvolverá normalmente na direção do eixo *c*. No entanto, caso o íon Mg^{2+} posicione-se nas extremidades das camadas dos íons Ca^{2+} (Figura 06B), estes poderão gerar bloqueamento do crescimento cristalino nesta direção. Isto ocorre, uma vez que o magnésio possui raio iônico menor, acarretando distorções nas camadas de CO_3^{2-} para acomodação deste íon. Consequentemente, com a estrutura contraída, esta não aceitará os próximos íons Ca^{2+} , devido suas maiores dimensões. Estas distorções podem explicar porque calcita magnesiana inorgânica desenvolve normalmente cristais como pequenas fibras, e com alguns micrometros de espessura. Neste caso, a ausência de íons Mg é o fator que permite a formação de grandes cristais de calcita. Nos cristais de $CaCO_3$ controlados pela razão Mg/Ca, o desenvolvimento de formas fibrosas e romboedros alongados ocorre em ambientes cuja concentração de Mg^{2+} é elevada.

Figura 06. Esquema indicando desenvolvimento de calcita magnesianas como formas fibrosas e romboedros alongados (Folk, 1974).

De acordo com Cotton & Wilkinson (1962), os íons Mg^{2+} e Ca^{2+} acham-se fortemente hidratados em soluções aquosas, possuindo seis moléculas de água em sua superfície que corresponde à esfera de hidratação. Na estrutura da calcita, cada íon metálico é ligado em coordenação octaédrica com seis grupos carbonáticos, dispondo-se em camadas perpendiculares ao eixo c. A incorporação dos íons cálcio e magnésio na estrutura da calcita implica na substituição das seis moléculas da esfera de hidratação por seis grupos carbonáticos existentes na estrutura.

Segundo Lahan (1978), a etapa inicial da incorporação do cálcio é efetuada na superfície do cristal (superfície de nucleação) como troca de uma das moléculas de água, por oxigênio da estrutura do carbonato de cálcio. O cátion adsorvido na face do eixo c pode iniciar seu ajustamento na estrutura, ligando-se a três grupos carbonáticos. Assim, as três moléculas de água remanescentes serão substituídas pela sobreposição de radicais

carbonáticos. A diferença em termos de crescimento do cristal, entre as duas faces, é que o crescimento na direção do eixo *c* ocorre pela incorporação de camadas de cátions, e então, de íons carbonato. No entanto, o desenvolvimento nas bordas requer contínua incorporação tanto de cátions como de ânions.

Lahan (1978) concorda com o modelo apresentado por Folk (1974), com relação ao mecanismo de interferência do Mg^{2+} no crescimento da calcita. A adsorção de Mg^{2+} nas bordas das faces permite uma distorção na estrutura, devido ao seu menor raio iônico. Isto possui certa lógica, uma vez que a dimensão no eixo *c* da magnesita ($MgCO_3$), é 12% menor em relação ao da calcita. A dimensão no eixo *a* também é menor (7%), suportando a idéia de Folk (1974) que o efeito do íon permite encurtamento no eixo *c*. Estabeleceu-se que a solubilidade de calcita magnesiana é maior que a da calcita pura, devido à incorporação do Mg^{2+} , o que resulta numa distensão da estrutura, permitindo assim, maior solubilidade para esta fase. Entretanto, segundo Lahan, o mecanismo de inibição do crescimento sugerido por Folk (1974), deveria permitir não só o bloqueamento do crescimento do cristal nas faces do eixo *c*, como também perpendiculares a este, baseando no comportamento químico e cristalográfico da estrutura da calcita. Desta maneira, o mecanismo proposto por Folk (1974) não explica a variação morfológica dos cristais desenvolvidos em ambientes marinhos, embora Lahan (1978) acredite que distorções na estrutura possam ser influenciadas pela presença do magnésio.

Influência da rápida evaporação, de íons estranhos em solução e de outros parâmetros na precipitação do $CaCO_3$.

Pobeguin (1955) propõe que a rápida evaporação, associada a lenta difusão das soluções mineralizantes, favorecem a precipitação da aragonita. Desta maneira, camadas de aragonita e calcita em espeleotemas podem representar evidência de alternância entre climas úmidos e secos, pois, durante estes períodos, a percolação e evaporação das soluções podem variar acentuadamente.

Siegel & Reams (1966) mencionam que a rápida evaporação permite que o produto de solubilidade da aragonita seja mais

facilmente atingido.

Murray (1954) cita que fatores físicos, como razão de fornecimento de solução para a superfície de deposição, a área desta superfície, e a umidade relativa local, influenciam na composição das soluções, e consequentemente, na precipitação calcita/aragonita. Menciona ainda que a formação da aragonita sob as condições das cavernas deve-se a altas temperaturas, baixa concentração de hidrogenocarbonato de cálcio, e a altas concentrações de Mg, Sr e Pb. Parâmetros como pH, e a presença dos íons Ba^{2+} ou SO_4^{2-} nas soluções, parecem exercer pouca ou nenhuma influência efetiva nesta deposição.

Por outro lado, Curl (1962) afirma que a presença de estrôncio nas soluções carbonatadas pode induzir a precipitação preferencial da aragonita. Isto ocorre devido à formação de um núcleo isomórfico ($SrCO_3$), que ao ser adsorvido pelo desenvolvimento cristalino causa distorções na estrutura, favorecendo o crescimento da aragonita. Siegel (1965) e Siegel & Reams (1966) são contrários a esta teoria, pois relatam em seus trabalhos que a presença de concentrações moderadas de Sr^{2+} nestas soluções parece não influir na precipitação da aragonita.

Zeller & Wray (1956) indicam que o parâmetro que influencia na forma do carbonato precipitado é a concentração de impurezas existentes no cristal. Essa concentração será altamente afetada por: pH, temperatura, concentração de impurezas (íons) na solução original, solubilidade dos polimorfos, dimensões do cristal e o tempo em que o precipitado permanece em contato com a solução.

Atividade bacteriana também tem sido mencionada como importante fator na deposição do carbonato de cálcio, influenciando tanto na precipitação, como na sua composição (Oppenheimer, 1961).

Segundo Craig *et al* (1984), limites entre materiais clásticos e superfícies de corrosão são locais mais favoráveis à precipitação da aragonita em relação à calcita. As partículas clásticas atuam como gérmens para a precipitação preferencial da aragonita, assim como as superfícies de corrosão promovem base favorável ao seu desenvolvimento.

VI. ROCHAS DAS CAVERNAS SANTANA, LAGE BRANCA E PEROLAS

As cavernas Santana, Lage Branca e Pérolas desenvolvem-se em rochas carbonáticas pertencentes à Formação Bairro da Serra (Campanha *et al.*, 1985), ou à Sequência Furnas-Lageado (Pires, 1989). São rochas de baixo a médio grau metamórfico, de fácies xisto verde a anfibolito (Hasui & Oliveira, 1990). As cavernas compõem-se essencialmente de metacalcários dolomíticos, magnesianos e calcíticos, segundo a classificação proposta por Carozzi (1960), Martinet & Sougy (1961) (Figura 07) e Chilingar *et al.* (1967). São rochas microcristalinas, de estrutura maciça a levemente foliada, e coloração predominantemente cinza. Mineralogicamente, constituem-se de calcita e/ou dolomita, quartzo, muscovita/sericita, minerais do grupo da clorita, e matéria orgânica (0,1 - 0,2%). Pirita comumente ocorre de forma disseminada, e/ou associada a veios centimétricos de quartzo, com os cristais atingindo até 5mm de comprimento. As análises químicas e mineralógicas, assim como localizações das amostras, acham-se na Tabela I.

Filitos carbonáticos surgem como intercalações centimétricas a métricas nos metacalcários, que se destacam macroscopicamente pela estrutura foliada. Comparados química e mineralogicamente com os metacalcários, os filitos carbonáticos da caverna Lage Branca possuem teores mais elevados em SiO₂ (maior presença de minerais micáceos e quartzo), e em MgO, proveniente principalmente da dolomita que chega a perfazer 100% do volume total dos carbonatos presentes.

Dolomitos calcíticos, que contêm 60% em dolomita (12,95% MgO) e aproximadamente 25% em calcita (Amostra SR03), foram identificados no salão das Flores (caverna Santana).

A análise de elementos traços metálicos indica que rochas do salão Esperança (caverna Pérolas) possuem teores anômalos em cobre (PR02 = 277ppm), cerca de 10 vezes o das demais amostras.

FIGURA 07-CLASSIFICAÇÃO QUÍMICA DAS ROCHAS CARBONÁTICAS DAS CAVERNAS:
SANTANA, LAGE BRANCA E PÉROLAS - MODELO PROPOSTO POR MARTINET & SOUGY (1961)

Tabela I. Análise química e mineralógica de rochas das cavernas Santana, Lage Branca e Perolas.

Amostra:	CaO	MgO	SiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	BaO	P ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SrO	P.F.	H ₂ O-	Cu	Pb	Mn	Zn	Co	Ni	Li	Mineralogia	Rocha	Localização
:	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm			
PR01	47.30	4.39	4.85	--	0.50	0.09	1.52	0.08	0.31	0.12	3.00	0.05	39.38	0.04	12	67	205	26	20	30	245	calc,dolom,qz,musc	calcário dolomítico	salão Esperança
PR02	32.14	0.99	25.88	0.19	2.71	0.22	0.27	0.06	1.67	0.44	8.69	0.01	26.45	0.08	277	167	230	153	40	58	363	calc,musc,qz	calcário magnesiano	salão Esperança
PR03	48.91	1.99	4.00	--	0.50	0.09	1.41	0.30	0.16	0.06	1.78	0.10	39.96	0.69	164	90	211	16	20	44	356	calc,qz,dolom,musc	calcário magnesiano	salão Esperança
PR04	40.36	8.03	7.33	0.76	0.33	0.10	1.43	n.d.	0.52	0.14	4.06	0.05	36.78	0.06	18	129	614	24	20	48	236	calc,dolom,qz,musc	calcário dolomítico	Fenda Vermelha
PR05	36.85	4.19	11.32	--	0.77	0.18	--	0.14	0.36	0.17	2.05	0.19	38.58	0.14	--	--	320	--	--	--	--	calc,dolom,qz,musc	calcário dolomítico	Fenda Vermelha
PR06	39.70	3.42	13.98	--	1.13	0.16	--	0.14	0.60	0.13	2.84	0.19	35.46	0.29	--	--	604	--	--	--	--	calc,dolom,musc,qz,clor	calcário dolomítico	salão Padaria
PR07	51.17	1.26	2.03	--	0.34	0.23	--	0.10	0.02	0.02	0.50	0.33	42.63	0.14	--	--	324	--	--	--	--	calc,qz,dolom	calcário magnesiano	Entrada Brúlio
PR08	42.34	3.05	9.89	--	0.64	0.16	--	0.14	0.84	0.13	3.69	0.15	37.32	0.39	--	--	613	--	--	--	--	calc,dolom,qz,musc	calcário dolomítico	Prox.Fenda Vermelha
Rochas da caverna Perolas																								
SR01	48.56	3.43	2.43	--	0.79	0.20	0.94	0.02	0.34	0.62	2.74	0.21	39.10	0.20	24	172	525	24	40	45	347	calc,dolom,qz,musc,clor	calcário dolomítico	salão das Flores
SR20	45.30	7.44	10.56	--	0.90	0.07	1.46	--	1.07	0.38	3.02	0.04	7.72	2.25	24	36	--	323	30	144	375	qz,musc,calc,clor	filito carbonático	salão das Flores
SR2C	17.10	6.65	39.58	--	3.14	0.05	1.98	--	2.17	1.19	11.34	0.01	7.17	2.78	32	41	--	343	45	86	180	qz,musc,dolom,calc,clor	filito carbonático	salão das Flores
SR03	34.65	12.95	8.16	0.75	0.54	0.10	0.50	0.08	0.34	0.10	3.91	0.06	36.20	1.59	18	79	306	150	20	45	364	dolom,calc,qz,clor,musc	dolomito calcítico	salão das Flores
SR04	52.18	4.24	2.05	--	2.40	n.d.	--	0.02	0.04	0.04	--	0.13	40.23	0.28	--	--	481	--	--	--	--	calc,qz	calcário dolomítico	superf. sob salão Takeopa
SR05	50.53	1.31	2.24	--	0.36	--	0.15	0.06	0.17	0.05	1.06	0.28	41.64	0.20	--	--	163	--	--	--	--	calc,musc,qz	calcário magnesiano	salão dos Vulcões
SR06	48.88	2.79	4.64	--	n.d.	0.05	0.14	n.d.	0.24	0.10	1.62	0.19	40.59	0.19	12	56	125	n.d.	20	40	367	calc,dolom,qz,musc	calcário dolomítico	entrada principal
SR07	52.68	0.94	3.43	--	--	--	--	--	0.44	0.14	--	0.18	42.40	0.05	--	--	--	--	--	--	--	calc,musc,dolom,clor,qz	calcário calcítico	salão Takeopa
SR08	55.54	1.08	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.21	42.85	0.10	--	--	--	--	--	--	--	calc,dolom,musc	calcário magnesiano	salão Takeopa
Rochas da caverna Santana																								
LBR1	23.64	3.69	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	qz,musc,calc,dolom,clor	filito carbonático	base topográfica 110
LBR2	32.62	2.54	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	calc,dolom,qz,musc,clor	calcário dolomítico	base topográfica 110
LBR3	54.41	n.d.	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	calc,qz,musc,clor	calcário calcítico	base topográfica 110
LBR4	53.24	n.d.	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.18	44.50	0.10	--	--	--	--	--	--	--	calc,qz,musc,clor	calcário calcítico	base topográfica 110
LBR5	14.89	10.70	--	--	2.58	--	--	--	2.40	0.24	6.32	0.02	20.52	0.06	--	--	--	--	--	--	--	qz,musc,dolom,clor	filito carbonático dolomítico	base topográfica 110
LBR6	17.92	5.11	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	qz,musc,dolom,clor	filito carbonático dolomítico	base topográfica 110
LBR7	45.12	2.81	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	calc,dolom,qz,musc,clor	calcário dolomítico	base topográfica 110
LBR8	44.66	0.49	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	calc,qz,musc,clor,dolom	calcário calcítico	base topográfica 110
LBR9	43.01	n.d.	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	calc,musc,clor	calcário calcítico	base topográfica 110
LBR10	49.30	0.35	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	calc,musc,clor	calcário calcítico	base topográfica 110
LBR11	24.80	4.27	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	qz,musc,dolom,clor	filito carbonático dolomítico	base topográfica 110
LBR12	31.18	0.54	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	calc,dolom,qz,musc,clor	calcário magnesiano	base topográfica 110

Rochas da caverna Lage Branca

-- : análise não realizada
n.d.: não detectado

Mineralogia: qz - quartzo, calc - calcita, musc - muscovita,
clor - clorita, dolom - dolomita

VII. ESPELEOTEMAS DAS CAVERNAS SANTANA, LAGE BRANCA E PEROLAS.

Será apresentado, a seguir, o estudo dos principais espeleotemas das Cavernas Santana, Lage Branca e Pérolas.

VII.1 ESPELEOTEMAS CALCITICOS

VII.1.1 ESTALACTITES e ESTALAGMITES

Estalactites e estalagmites são depósitos de ampla ocorrência em cavernas. As estalactites desenvolvem-se nos tetos, em paredes inclinadas, precipitadas tanto na superfície das rochas, como na de espeleotemas preexistentes. As estalagmites, por sua vez, são formadas nos pisos a partir de fluxos e gotejamentos de soluções mineralizantes, provenientes das estalactites ou de pequenas ressurgências nos tetos.

Possuem formas cilíndricas, cônicas (com a porção mais espessa normalmente concrecionada a pisos ou tetos), elipsoidais, etc. Suas dimensões variam de milimétricas a decamétricas, tanto em comprimento, como em espessura. Entre as estalactites, são frequentes as formas popularmente conhecidas como "canudos" (estalactites tubiformes), que possuem diâmetros milimétricos uniformes ao longo de todo o edifício, e chegam a atingir alguns metros de comprimento. Possuem condutos internos livres por onde fluem as soluções nutrientes.

Mineralogicamente, estalactites e estalagmites são constituídas de calcita e/ou aragonita, epsomita, encontrando-se eventualmente camadas de opala, ou mesmo de materiais detríticos de granulação silte e argila. Apresentam cores que variam do branco, para tonalidades amarela, vermelha e cinza (Hill, 1987). //

Para o estudo destes materiais secundários, foram coletados espeleotemas das cavernas Santana, Lage Branca e Pérolas (muitos deles depredados pela visitação turística), assim como rochas e soluções associadas. São depósitos relativamente comuns nestas cavernas, onde amostraram-se estalactites de forma cônica (SE13, 14, 15) e tubiforme (SE04c, 10 e 11) da caverna Santana, e estalagmites ativas da caverna Pérolas (PE17). Dentre as estalactites, algumas encontravam-se em fase de crescimento e outras já desenvolvidas, isentas de soluções nutrientes. As

análises químicas e mineralógicas destes materiais encontram-se na Tabela II.

ESTALACTITES

As estalactites tubiformes são calcíticas, desde milimétricas até atingindo aproximadamente 4m em comprimento, com diâmetro externo variando de 8 a 10mm. Apresentam conduto central não obstruído e são circulares, com diâmetro de 2 a 4mm. No seu interior, ocorre lento fluxo de soluções, com as gotas podendo permanecer aderidas na sua extremidade livre. Possuem superfícies externas lisas, translúcidas a foscas, de cor branca a tons acastanhados.

A ocorrência destas estalactites na caverna Santana é observada em salões localizados tanto próximos ao nível do rio, como em níveis superiores, geralmente associada a outros espeleotemas (cortinas, crostas, escorrimentos, etc). No salão Takeopa ocorre grande número de exemplares, onde uma galeria de aproximadamente 50m de comprimento, por 3-4m de largura é quase totalmente ornamentada por estalactites tubiformes, de 2 a 4m de comprimento (Foto 1).

Nas estalactites com formas cônicas observam-se, geralmente, condutos internos milimétricos, irregulares, geralmente obstruídos. Seccionadas transversalmente, possuem formas que variam desde perfeitamente esféricas a elipsoidais, com camadas ligeiramente concêntricas, devido, provavelmente, à variações na composição química e no fluxo das soluções precipitantes. Suas dimensões são milimétricas a decamétricas, tanto em espessura como em comprimento. São foscas, com cores que variam do branco, ao castanho claro. A superfície externa destes depósitos é pouco irregular, sujeito às vezes com pequenas protuberâncias. Na caverna Santana, estalactites cônicas são frequentemente observadas nos salões São Paulo, São Jorge, Takeopa, etc, onde mineralogicamente todos os exemplares estudados são de calcita.

As estalactites coletadas na caverna Lage Branca, no entanto, são constituídas de aragonita, assim como algumas

Foto 1. Estalactites tubiformes do salão Takeopa (caverna Santana). (Foto: I.Karmann)

espécies que ocorrem no salão das Flores (caverna Santana). Estas estalactites possuem comprimentos em torno de 15cm, diâmetros não superiores a 3cm, e são de coloração predominantemente branca. São formadas a partir de gotejamentos extremamente lentos (normalmente não gerando estalagmites associadas), por condutos internos milimétricos, de formas não definidas, semelhantes a pequenas fendas. Diferenciam-se das estalactites de calcita devido ao hábito fibrorradiado dos cristais de aragonita,

facilmente distinguidos no interior dos condutos. Assim, a diferenciação entre espeleotemas de calcita e aragonita baseia-se principalmente nos diferentes hábitos cristalinos destes dois minerais.

ESTALAGMITES

Nas cavernas, são inúmeras as ocorrências de estalagmites. É possível observá-las em processo de formação, como no caso da amostra coletada na Caverna Pérolas (PE17), que se desenvolve a partir de contínuo gotejamento proveniente de estalactite associada. Esta amostra constitui-se de calcita, possui forma grosseiramente cilíndrica, e diâmetro próximo a 50cm. A análise química da estalagmite PE17 acha-se na Tabela II.

Estalagmites são depósitos que podem desenvolver-se sobre o piso, em blocos abatidos, em sedimentos depositados pelos rios subterrâneos, sobre crostas calcíticas secundárias, etc.

No salão S. Paulo (caverna Santana), destacam-se várias ocorrências de estalagmites, com formas que lembram velas. São espeleotemas inativos, com diâmetros praticamente constantes (entre 20 e 30cm), e chegam a atingir até 6m de altura.

MECANISMO DE FORMAÇÃO DE ESTALACTITES E ESTALAGMITES

| A formação de estalactites e estalagmites está associada a percolação de águas no interior das cavernas (por planos de acamamento, fraturas, planos de clivagem, etc), ricas principalmente em íons cálcio, magnésio e hidrogenocarbonato, o que pode ser constatado através das análises químicas de águas provenientes das estalactites (Tabela XIII).

Estas soluções podem apresentar intenso gotejamento ou fluxo relativamente lento que permite as gotas aderirem, por tensão superficial, aos tetos e paredes inclinadas. As bordas da superfície de contato, entre a gota e o substrato, possuem formas circulares, e por se constituírem em locais mais favoráveis à evaporação e perda de CO_2 haverá, conseqüentemente, a precipitação de pequenos anéis carbonáticos na superfície das rochas ou de espeleotemas depositados anteriormente. | O sucessivo fluxo de solução leva a novas precipitações, e conseqüentemente,

Tabela II - Análise química de estalactites da caverna Santana (SE) e estalagmite da caverna Pérolas (PE).

Amostra	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	%CaO	%MgO	%Na ₂ O	K ₂ O
SE04C (canudo)	0,47	n.d.	150ppm	56,67	0,50	0,02	n.d.
SE10 (canudo)	0,26	n.d.	227ppm	56,66	0,41	0,02	40ppm
SE11 (canudo)	0,53	n.d.	189ppm	57,32	0,53	0,03	n.d.
SE13 (cônica)	0,62	n.d.	205ppm	56,12	0,84	0,12	40ppm
SE14 (cônica)	1,10	n.d.	594ppm	56,20	0,68	0,02	0,02%
SE15 (cônica)	0,42	n.d.	152ppm	57,06	0,51	0,02	40ppm
PE17 (estalag.)	0,21	0,45	167ppm	53,49	0,58	0,01	n.d.

Amostra	MnO	%TiO ₂	%P ₂ O ₅	%Sr	%P.F.	%H ₂ O ⁻	Mineral.
SE04C (canudo)	16ppm	n.d.	n.d.	0,09	41,99	0,31	calcita
SE10 (canudo)	25ppm	n.d.	0,02	0,11	42,33	0,39	calcita
SE11 (canudo)	18ppm	<0,03	0,03	0,10	41,99	0,27	calcita
SE13 (cônica)	20ppm	n.d.	0,03	0,15	41,66	0,19	calcita
SE14 (cônica)	99ppm	<0,03	<0,01	0,11	41,41	0,31	calcita
SE15 (cônica)	16ppm	<0,03	0,02	0,11	41,99	0,24	calcita
PE17 (estalag.)	n.d.	n.d.	0,05	0,18	42,98	0,09	calcita

n.d. = não detectado

a formação de espeleotemas com conduto central, gerando as estalactites tubiformes. Nestes depósitos, o eixo cristalográfico *c* da calcita dispõe-se paralelamente ao seu desenvolvimento (vertical), o que é evidenciado pelas faces de clivagem romboédrica que exibem quando rompidos.

Formadas as estalactites tubiformes, as soluções mineralizantes deslocam-se pelo conduto central. No entanto, caso percolem pela porção externa do edifício, graças ao bloqueamento do conduto, por exemplo, a estalactite tubiforme será gradualmente modificada para as formas cônicas, cilíndricas, etc. Segundo White (1988), as soluções que fluem descendentemente pelas porções externas produzem cristais de calcita que são, inicialmente, depositados aleatoriamente sobre esta superfície. Entretanto, cristais com o eixo *c* perpendicular às paredes do edifício desenvolvem-se mais rapidamente, dispondo-se, assim, radialmente às estalactites tubiformes. No caso da deposição de estalactites aragoníticas, os cristais orientam-se em torno de 60° com relação ao eixo de desenvolvimento.

Os condutos que alimentam as estalactites às vezes permitem a passagem de materiais detríticos de granulação silte e argila. Estes podem ser incorporados durante a precipitação, influenciando na coloração do carbonato principalmente, nas tonalidades de marrom. A presença de materiais de granulação silte, argila, etc, pode ser constatada pela deposição que se obtém quando soluções provenientes destes condutos, são mantidas em repouso.

O mecanismo de formação das estalagmites ocorre a partir de gotejamento proveniente dos tetos, estalactites, etc, com a precipitação carbonática ocorrendo nos pisos, graças ao impacto e acúmulo destas soluções. Desenvolvem-se verticalmente em camadas sobrepostas, geralmente arredondadas e mais largas que as estalactites.

Os diâmetros destes espeleotemas são resultantes das condições deposicionais. Consequentemente, diâmetros uniformes indicam constância na deposição por longo período de tempo. Estilo em terraços implica em variações periódicas na razão de crescimento, e consequentemente, no fluxo de soluções, enquanto

as formas cônicas indicam diminuição na razão de crescimento.

Mineralogicamente, as estalagmites não correspondem necessariamente à respectiva estalactite. Cabrol (1978) menciona estalactites calcíticas que alimentam estalagmites de aragonita.

Segundo Beck (1978), rápidos gotejamentos sobre a porção central de estalagmites podem gerar camadas carbonáticas maciças, sob lâminas d'água relativamente espessas, enquanto a deposição nas suas extremidades resulta em precipitação irregular, caracterizada pela porosidade e presença de inclusões fluidas no carbonato formado.

Cabrol (1978) descreve na caverna Fontrabiouse (França), raras ocorrências de estalagmites que apresentam conduto central, atribuindo a sua formação à pressão local da água que atuaria na abertura do conduto.

Outra ocorrência bastante interessante também descrita por Cabrol (1978) refere-se a estalagmites triangulares de calcita. São monocristais perfeitos que podem atingir 2,5m de altura, com a face do triângulo equilátero medindo 9,5cm de comprimento. Ele constatou, experimentalmente, que calcita com alto teor em magnésio pode desenvolver formas semelhantes. A partir das análises químicas, observou que estas formações chegam a atingir até 500ppm de Mg, levantando assim, a hipótese de que a presença deste elemento favoreceria o desenvolvimento desta morfologia.

A diversidade nas formas, dimensões, composição e textura da superfície tanto de estalactites, como de estalagmites, é resultado de parâmetros como: razão de gotejamento, circulação de ar, evaporação, umidade relativa, composição das soluções mineralizantes, pressão hidrostática, pressão parcial de CO₂, impurezas na solução, etc. A lenta razão de gotejamento combinada com alta evaporação, podem produzir rápido crescimento das estalactites, não gerando estalagmites associadas. Isto pode ser observado na formação de estalactites tubiformes na caverna Santana, e de estalactites de aragonita na caverna Lage Branca.

Quando se comparam os dados químicos da estalagmite com os dados das estalactites (calcíticas) da caverna Santana (Tabela II), constata-se resultados muito próximos, indicando as mesmas origens. Os teores relativamente baixos de SiO₂ mostram o alto

grau de pureza das estalactites em geral, e, em especial, as que apresentam formas de tubo. A presença desta sílica se deve provavelmente ao arraste de material silto-argiloso pelas soluções percolantes.

VII.1.2 HELICTITES

O termo helictite possui origem grega, proveniente de hélik = espiral. São depósitos excêntricos, cuja gênese não se encontra ainda totalmente esclarecida.

Estes espeleotemas caracterizam-se por suas formas bizarras, semelhantes a pequenas raízes, vermes, etc. Andrieux (1965) define helictites de calcita como sendo concreções que se desenvolvem em qualquer substrato, ocorrendo nas rochas, sedimentos, na superfície de outros espeleotemas, evoluindo nos tetos, paredes, pisos, em várias direções na atmosfera da caverna, desafiando aparentemente as leis da gravidade. São geralmente monocristalinas, possuindo conduto alimentador visível a olho nu, ou unicamente ao microscópio. Suas dimensões são centimétricas a métricas, de diâmetro milimétrico a centimétrico. Helictites de aragonita, por sua vez, também ocorrem sobre rochas, sedimentos, espeleotemas, desenvolvendo-se nas mais diversas direções. Entretanto são depósitos policristalinos, com canal de alimentação sempre visível a olho nu. Possuem comprimentos centimétricos a decimétricos, e diâmetro milimétrico.

As helictites mineralogicamente são constituídas de calcita ou aragonita, sendo também identificadas formações em epsomita (Hill, 1987) e anidrita (Forti & Buzio, 1985). Geralmente, são esbranquiçadas, translúcidas a foscas, estando aleatoriamente orientadas. Ocorrem normalmente em grupos, e em ambientes com condições físico-químicas características. //

HELICTITES NA CAVERNA SANTANA

Na caverna Santana, são comuns helictites com dimensões desde milimétricas até aproximadamente 1m de comprimento, e com espessuras que variam de milimétricas a centimétricas. Apresentam formas de raízes, vermes, chifres, etc, geralmente possuindo

crescimento ascendente. Observa-se seu desenvolvimento sempre na superfície de espeleotemas (crostas, estalactites, estalagmites, etc), em paredes, pisos e tetos, nunca diretamente ligadas à rocha. Notam-se que as maiores concentrações e dimensões destes depósitos localizam-se em determinadas regiões da caverna (salão Takeopa, Flores, Ester, etc.) (Foto 2).

Com intuito de se obterem parâmetros físicos destes ambientes, o salão das Flores na caverna Santana (onde ocorrem belos e inúmeros exemplares) foi tomado para medições periódicas de temperatura e umidade relativa. O acesso para visitaço ao salão foi interrompido por um período de aproximadamente 2 anos (agosto/1989-1991), para que a presença de pessoas não alterasse suas condições naturais. Constatou-se que a temperatura máxima e mínima, e a umidade relativa, permaneceram praticamente constantes (19,5-21,5°C e 98% respectivamente).

Helictites de grandes dimensões também são observadas em galeria próxima ao salão Takeopa, onde é frequente o desenvolvimento destes espeleotemas na superfície de estalactites tubiformes.

ANALISES, ENSAIOS e SINTESES

Amostras de helictites da caverna Santana foram utilizadas na confecção de lâminas petrográficas, análises químicas e mineralógicas, além de ensaios laboratoriais, para compreensão dos mecanismos que levam à formação destes depósitos.

Quimicamente, são constituídas por CaCO_3 praticamente puro, com predomínio de calcita, o que pôde ser comprovado através de análises mineralógicas, por difração de raios X, e pelas análises químicas (Tabela III).

Foto 2. Helictites da caverna Santana (salão Takeopa) (Foto: C. Zaith).

Tabela III - Análises químicas de helictites calcíticas da caverna Santana.

Amostra	%CaO	%MgO	%Fe ₂ O ₃	%BaO	%P.F.	%H ₂ O-
SE04A	54,78	0,71	0,05	1,74	41,17	0,12
SE04B	53,79	1,04	0,14	1,80	41,39	0,44

Amostra	%Al ₂ O ₃	%Na ₂ O	%K ₂ O	SrO	%TiO ₂	%P ₂ O ₅
SE04A	1,25	0,03	0,01	<53ppm	0,04	0,04
SE04B	1,23	0,04	0,01	<70ppm	n.d.	n.d.

Amostra	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Mn (ppm)	Zn (ppm)	Co (ppm)	Ni (ppm)	Li (ppm)
SE04A	13,33	77	24	16	53	35	244
SE04B	14,10	70	137	70	70	46	201

n.d. = não detectado

Procurou constatar nas helictites a presença de condutos (capilares) de alimentação, utilizando lupa binocular, lâminas petrográficas e microscopia eletrônica de varredura. Pelos exames realizados não se observou a presença de condutos nos exemplares estudados, nem mesmo vestígio deles. Efetuaram-se, então, os experimentos descritos a seguir. Mergulharam-se porções de helictites em kitassato contendo soluções orgânicas coloridas. Durante várias horas o sistema foi, através de trompa de vácuo, mantido a baixa pressão. A seguir, a pressão foi aumentada gradativamente até atingir a pressão ambiente. Em todos os exemplares, notou-se que não houve penetração destas soluções pelo interior das helictites, o que comprova a ausência de conduto. Por outro lado, um bastão de helictite mantido alguns dias semimergulhado na solução colorida apresentou deslocamento da solução em toda a superfície da fração não imersa (Foto 3).

Experiências semelhantes foram realizadas por Andrieux (1965) em cavernas. A partir de corantes colocados nas paredes, aquele autor observou deslocamento pelas porções externas das helictites, carregados por fina película de água que envolve todo o material (rocha + espeleotema). No entanto, estes corantes não atingem a extremidade dos depósitos, uma vez que as soluções provenientes do conduto não permitem a difusão do filme de água colorida pelo seu interior.

No laboratório, foram efetuados experimentos de síntese a partir de sais com baixo produto de solubilidade. Neste caso, utilizou-se solução saturada de oxalato de amônio introduzida num funil, em cuja extremidade inferior adaptou-se rolha de cortiça. A cortiça tem o objetivo de deixar passar solução necessária para promover a formação de cristais, sem provocar gotejamentos. Após aproximadamente dois dias, verificou-se o início da cristalização. Primeiro, por migração iônica (exsudação), pequenos cristais ascenderam pela parte externa do tubo do funil, e a seguir, começaram a crescer perpendicularmente a parede do tubo, e se tornaram maiores e mais ramificados no período de uma semana (Foto 4). Esse crescimento também ocorreu na superfície da rolha, sempre contra o sentido da gravidade. Notou-se também que os cristais apresentaram desenvolvimento maior no sentido

Foto 3. Espeleotema imerso em solução orgânica colorida.

favorável ao da corrente de ar. Por fim, estas formações adquiriram formas delicadas, semelhantes a arbustos com várias ramificações, de coloração branca. O tamanho máximo foi de aproximadamente 2,5cm, e mostrou ser função do tempo e do fornecimento de solução.

0 1,5 cm

Foto 4. Material sintético obtido a partir de soluções saturadas de oxalato de amônio - Autor: I. Karmann.

MECANISMO DE FORMAÇÃO

A partir de levantamentos bibliográficos, das observações de campo, de medidas de parâmetros como temperatura e umidade relativa, análises químicas e mineralógicas de alguns exemplares, experimento de síntese e ensaios laboratoriais, nesta parte do trabalho estabelecem-se os principais mecanismos que levam à formação de helictites.

Várias são as teorias que envolvem a formação destes espeleotemas. A mais aceita consiste basicamente na combinação

entre pressão hidrostática, capilaridade, evaporação, fluxo de ar e presença de impurezas na solução.

Segundo Hill (1976), Hill & Forti (1986), o início de formação ocorre através de pequenas porosidades na rocha ou em outros espeleotemas, onde a pressão hidrostática associada a processos capilares, trariam soluções para a atmosfera da caverna. Após perda de gás carbônico e água, haveria a formação de fina película carbonática ao redor do poro. As sucessivas precipitações levam à formação de pequeno conduto central (0,08 a 0,5mm) por onde fluem soluções mineralizantes, que promovem sucessivas deposições, principalmente nas extremidades das helictites.

Quanto às formas caóticas e exóticas, várias explicações são mencionadas. Segundo Andriex (1965), a sinuosidade das helictites deve-se a pequenas quantidades de calcita que não são depositadas uniformemente ao redor do conduto, graças à presença de impurezas ou a circulação de ar.

Moore (1956) menciona que estes espeleotemas são constituídos por unidades cristalinas, onde as novas deposições possuem orientações ligeiramente diferentes da anterior. O eixo cristalográfico *c* das unidades sucessivas, muda progressivamente de direção ao longo da concreção (Figura 08). Neste caso, o crescimento é mais rápido na direção do eixo *c*, do que perpendicular a este. O autor acredita que estas variações estão relacionadas a oscilações no fluxo das soluções pelo interior do conduto.

Alguns autores crêem que o crescimento sem direção definida ocorre devido as variações climáticas, onde os períodos secos (lento fluxo de solução) promovem precipitação nos condutos, obstruindo-os. Desta forma, as futuras soluções (períodos úmidos) forçariam novas saídas, gerando novas direções de crescimento. Outros autores levam em conta fatores como a circulação de ar no interior das cavernas, como responsáveis pelo hábito das helictites. Em cavernas não ventiladas, as correntes de convecção originam-se a partir de diferenças térmicas entre o ar relativamente quente dos grandes salões, e as rochas mais

Figura 08. Variações do eixo cristalográfico c da calcita na formação das helictites (Cabrol, 1978).

frias da parede e do piso.

Assim, a partir das inúmeras hipóteses levantadas, Cabrol (1978) reúne aquelas que são particularmente comuns:

- rocha porosa com pequenos canálculos, e ausência de largas fraturas;
- a capilaridade do depósito é prolongamento de um capilar da rocha;
- desenvolvimento preferencial em salões fechados onde a circulação de ar é praticamente nula, em microclima de baixa amplitude térmica, higrométrica,
- as helictites são encontradas sobre camada de calcita porosa que recobre as paredes.

O desenvolvimento de helictites na caverna Santana ocorre a partir de núcleos de cristalização existentes na superfície de espeleotemas. A precipitação preferencial nas extremidades das helictites deve-se à presença de películas d'água que recobrem externamente todo o material (helictite + substrato), onde o produto de solubilidade da calcita é mais facilmente atingido. O aporte de nutrientes para estes locais (principalmente Ca^{2+}), não ocorre por condutos internos, como mencionado por diversos autores, mas por migração iônica em filmes aquosos, o que pôde também ser constatado experimentalmente.

Segundo Hill & Forti (1986), a formação de helictites na superfície de estalactites ocorre a partir do bloqueio do conduto central, onde o contínuo acréscimo de soluções promoveria pressões contra as paredes internas do espeleotema, fazendo com que estas águas sejam forçadas para a superfície, iniciando a formação de helictites (semelhantes ao do Salão Takeopa, p.e.).

Associações relativamente comuns são estalactites tubiformes que se desenvolvem a partir de helictites. Sua origem está relacionada com o aumento no fluxo de soluções que recobrem as helictites, proporcionando, assim, a formação de gotejamento, condição necessária ao crescimento de estalactites (Foto 5).

Assim, pode-se afirmar com segurança que as helictites da caverna Santana caracterizam-se:

- pela ausência de conduto alimentador;
- desenvolvem-se na superfície de espeleotemas já formados;
- e que evoluem devido à presença de pequena lâmina d'água que recobre os depósitos, com sucessivas precipitações ocorrendo principalmente nas extremidades, graças à migração de íons por estas soluções.

0 5 cm

Foto 5. Estalactites da caverna Santana desenvolvendo-se a partir de helictites devido ao aumento de fluxo das soluções (Foto: C. Zaith).

VII.1.3 PEROLAS

Pérolas ou nódulos carbonáticos de cavernas são espeleotemas que se desenvolvem imersos em reservatórios ou em pequenas cavidades do piso. São espeleotemas soltos, que ocorrem isoladamente ou em grupos, podendo eventualmente apresentarem-se soldados entre si ou ao piso. Possuem formas esféricas, elipsoidais, poliédricas, etc. Sua superfície pode ser porosa, rugosa, lisa ou extremamente polida e mesmo com ornamentações. Quando seccionadas, exibem camadas concêntricamente bandadas.

As pérolas possuem coloração bastante variada: algumas são totalmente brancas, enquanto outras chegam a ser inteiramente pretas. São encontradas, no entanto, pérolas com tonalidades amarela, castanha, vermelha, etc (Hill & Forti, 1986).

Quanto ao diâmetro, tem-se registro de nódulos menores que 20 micrometros (Forti & Bini, 1981) e superiores a 15cm. Na caverna São Mateus (GO), encontrou-se um exemplar com cerca de 15cm de diâmetro. Mineralogicamente, podem ser constituídas de calcita e/ou aragonita, alternadas em camadas individuais. Podem também apresentar minerais como witlockita, $\text{Ca}_5(\text{Mg,Fe})\text{H}(\text{PO}_4)_7$; smithsonita, ZnCO_3 e hidrozincolita, $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ (Hill & Forti, 1986).

As pérolas são, em geral, espeleotemas recentes, com velocidade de crescimento relativamente alta. Demonstraram-se experimentalmente que as pérolas podem crescer, em diâmetro, cerca de 5mm em menos de 10 anos (Donahue, 1965).

Em cavernas brasileiras, é comum a ocorrência destes espeleotemas, como na caverna Pérolas (SP), onde são encontrados vários exemplares.

O estudo de nódulos carbonáticos de cavernas foi desenvolvido a partir de dados de campo, com coleta de pérolas, águas e rochas associadas, e experimentalmente através de sínteses.

NODULOS CARBONATICOS DA CAVERNA PEROLAS

Utilizaram-se, para estudos, seis exemplares de nódulos (Amostras A1 a A6) da primeira ocorrência da caverna Pérolas, que se localiza a aproximadamente 80m da entrada principal (Foto 6).

As pérolas são de cor branca, com tonalidades castanha, e dimensões que variam de 1 a 4cm em diâmetro. São lisas e com formas predominantemente esféricas. Dentre as amostras, apenas uma (A4) encontrava-se totalmente imersa em reservatório, e as demais, parcialmente submersas.

Medidas de temperatura da solução e do meio ambiente durante os meses de janeiro e outubro/90 e abril/91 indicaram valores praticamente constante em torno de 14°C. A umidade relativa manteve-se a 98%.

As análises químicas das pérolas, assim como os resultados mineralógicos encontram-se na Tabela IV.

Todos os exemplares foram seccionados e apresentam camadas concêntricas com cores que variam do branco ao castanho.

Foto 6. Visão geral da ocorrência de pérolas na caverna Pérolas (Foto: I. Karmann).

As camadas não possuem uniformidade em suas dimensões, refletindo diferentes velocidades de crescimento (Foto 7). Os núcleos variaram de 1 a 10 mm, possuindo formas e constituição variadas.

Para estudos petrográficos, foram selecionados nódulos de maiores dimensões e preparadas quatro lâminas petrográficas. Constatou-se que a precipitação dos carbonatos se faz sobre núcleos tanto de natureza carbonática (Foto 7), como de pequenos fragmentos de quartzo (Foto 8).

Mineralogicamente, as pérolas A1, A2 e A4 são constituídas de calcita pura, A3 essencialmente de calcita e aragonita, e as demais compõem-se praticamente de aragonita com

Tabela IV - Dados químicos e mineralógicos de nódulos carbonáticos (pérolas) da caverna Pérolas.

Amostra	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%CaO	%MgO	%Na ₂ O	%H ₂ O-	%PF
A-1	0,20	0,03	55,98	0,50	0,04	0,36	42,93
A-2	0,16	0,94	55,78	0,40	0,04	n.d.	43,09
A-3	0,60	0,87	54,11	1,03	0,13	n.d.	43,13
A-4	2,23	0,92	55,79	0,53	0,02	0,04	42,73
A-5a(int)	2,60	0,31	51,56	2,92	0,06	0,78	40,92
A-5b(ext)	0,94	0,48	53,55	1,29	0,05	0,59	42,31
A-6	0,60	0,76	53,27	1,30	0,12	0,60	42,57

Amostra	K ₂ O (ppm)	Mn (ppm)	P ₂ O ₅ (%)	Sr (ppm)	Fe (ppm)	Miner. dominante	Miner. associado
A-1	20	26	n.d.	678	945	calcita	--
A-2	79	30	n.d.	600	554	calcita	--
A-3	200	60	0,25	639	733	calcita	aragon.
A-4	40	20	n.d.	519	229	calcita	--
A-5a (int)	100	18	0,14	479	174	aragon.	calcita
A-5b (ext)	80	20	0,35	279	200	aragon.	calcita
A-6	100	24	0,15	<39	n.d.	aragon.	calcita

n.d. não detectado

pequena quantidade de calcita. Na amostra A5, a constância mineralógica foi verificada pela análise de porções mais próxima (amostra A5a) e mais afastada do núcleo (A5b).

As análises químicas mostram que os nódulos carbonáticos são quimicamente uniformes. As variações notáveis referem-se as amostras A4 e A5 que indicam teores mais elevados em SiO₂. Este teor anômalo se deve a núcleos de composição silicática, que pode ser constatado tanto por lâminas petrográficas (Foto 8), assim

como pelas análises químicas das amostras A5a (porção interna) e A5b (porção externa), que indicam diluição de SiO_2 em direção à periferia do nódulo.

Os teores de magnésio das amostras contendo predominantemente aragonita, e calcita associada (A5 e A6), chegam a ser 7 vezes maiores que aqueles das amostras que são constituídas de calcita pura. Isto se deve, provavelmente, à paragénese calcita magnesiana/aragonita, uma vez que a estrutura cristalina da aragonita dificilmente admite ions Mg^{2+} .

MECANISMO DE CRESCIMENTO DE NODULOS CARBONATICOS EM CAVERNAS.

Várias são as teorias que envolvem a gênese de pérolas de cavernas. Em alguns aspectos, a maioria dos estudiosos acham-se em acordo; no entanto têm-se grandes controvérsias, principalmente quando se tenta explicar a quase perfeita esfericidade desses espeleotemas, ou quando se deparam com pérolas de dimensões gigantescas, ou ainda quando se têm "ninhos" com centenas desses nódulos. As principais explicações serão abordadas nesta parte do trabalho, e complementadas com dados agora obtidos no campo e em laboratório.

No teto das cavernas, ocorrem pontos de gotejamento com soluções insaturadas ou próximas da saturação. Com a queda, essas gotas atuam na abertura de pequenas cavidades no piso graças à dissolução e remoção dos materiais constituintes, armazenando pequenas quantidades de solução. Por sua vez, depressões já existentes acumulam razoáveis quantidades de água, constituindo-se em verdadeiros reservatórios.

Na caverna Pérolas, pequenos reservatórios de formas irregulares, com dimensões maiores não superiores a 30cm, desenvolvem no seu interior pérolas esbranquiçadas, de baixa esfericidade e formas irregulares, com diâmetros médios de 2cm. O nível d'água, com altura em torno de 5cm, permanece praticamente constante, graças ao contínuo gotejamento proveniente de alturas superiores a 15m e a evaporação da água. O fundo destas piscinas, compõem-se predominantemente por fragmentos de calcita, com presença de material de granulação silte-argila.

Foto- 7. Pérola exibindo camadas concêntricas com núcleo carbonático (2,5X).

Foto 8. Pérola seccionada possuindo núcleo quartzoso (2,5X).

Pérolas parcialmente submersas também são frequentes, onde desenvolvem-se em substrato calcítico secundário. São perfeitamente esféricas, chegando a atingir dimensões de até 6-7cm em diâmetro. Nesses locais, de contínuo gotejamento, observa-se a presença de cavidades côncavas, de superfícies lisas, onde os nódulos encaixam-se perfeitamente (Foto 9). Essas pérolas normalmente estão imersas numa pequena lâmina d'água, que muitas vezes não ultrapassa a metade do seu diâmetro.

A presença de pequenas partículas soltas nos substratos, de formas e naturezas diversas, como fragmentos de quartzo, calcita, gipsita, ossos de morcego, etc (Hill & Forti, 1986), atuam como gérmens na formação de nódulos carbonáticos, quer estejam imersos nos reservatórios, ou parcialmente submersos nas pequenas cavidades. Expostas à atmosfera da caverna, as soluções perdem água e gás carbônico dissolvido, tornando-se assim, saturadas, precipitando material carbonático tanto na superfície do substrato, como sobre os germens de cristalização. O gotejamento sobre estes núcleos, ou na superfície da lâmina d'água, fornecerá não só o constante aporte de íons hidrogenocarbonato e cálcio, como também imprimirá certo grau de agitação ao meio. Esta agitação promoverá pequenos deslocamentos nos núcleos e nas formas já depositadas, favorecendo a deposição preferencial do carbonato na sua superfície. Desta maneira, ocorrem deposições constantes e uniformes ao redor do núcleo, facilmente observadas pela disposição em camadas concêntricas destes espeleotemas, que refletem as variações na composição química das soluções mineralizantes. Devido ao crescimento dos nódulos ocorrer em diferentes situações (submersas ou parcialmente submersas), haverá conseqüentemente, variações nas suas formas e dimensões.

Interrompida a movimentação do nódulo, seja pelo aumento de peso ou pelo pequeno fluxo de solução, estas águas entrarão em equilíbrio, onde se saturam e depositam o material carbonático entre o nódulo e o substrato, causando, assim, o seu concrecionamento.

Nas pérolas parcialmente submersas, pode-se considerar que o desenvolvimento da cavidade deve-se ao contínuo atrito

Foto 9. Pérolas esbranquiçadas com desenvolvimento parcialmente submerso, e pérolas concrecionadas no substrato (caverna Pérolas) (Foto: I.Karmann).

entre o nódulo, movido pelo gotejamento, e o substrato. O atrito favoreceria o desgaste e alargamento do substrato, e consequente crescimento do nódulo no vazio criado. Uma das evidências que confirmam a hipótese é a existência praticamente constante de pérolas extremamente polidas quando se tem esta gênese. Constata-se, também, que a evolução destas cavidades possui relação direta com o desenvolvimento do nódulo, pois, quanto maiores suas

dimensões, maiores serão as pérolas associadas.

O grau de agitação adquirido pelo nódulo constitui-se em importante controle de suas formas e dimensões. Desta maneira, pérolas de grandes tamanhos, perfeitamente esféricas, e de superfícies lisas, exigirão conseqüentemente, ambientes de agitação mais intensos. Nesse caso, pérolas parcialmente submersas serão mais facilmente removidas, graças ao impacto direto das soluções de gotejamento sobre os nódulos presentes. No entanto, quando os nódulos desenvolvem-se subaquosamente, o efeito do impacto do gotejamento poderá ser amortizado pela lâmina d'água, favorecendo o desenvolvimento de formas principalmente irregulares e de menor esfericidade. Desta forma, o nível d'água do reservatório, o fluxo e altura de queda do gotejamento são importantes fatores para a definição das formas e dimensões das pérolas. Algumas teorias (Hill & Forti, 1986) sugerem que forças de cristalização podem mover ligeiramente as pérolas, e permitir completo crescimento circular; assim, a agitação por soluções não seria uma necessidade absoluta para sua formação.

O desenvolvimento dos nódulos depende também da ocorrência de núcleos ou gérmenes iniciais com características adequadas, que possam viabilizar a agregação de ions precipitantes. Forti & Garberi (1981), mencionam que o desenvolvimento máximo adquirido por uma pérola, deve-se também, à capacidade de alguns reservatórios admitirem núcleos extremamente grandes. Isto, ao menos em parte, é influenciado pela energia da água presente, pois fluxos mais intensos favorecerão não só o transporte de núcleos maiores, como também proporcionarão agitação necessária para mantê-los livres a grandes dimensões. Forti (1983) conclui que, caso as condições de agitação dos reservatórios sejam favoráveis à permanência de pequenos núcleos, haverá, conseqüentemente, o desenvolvimento preferencial dos nódulos de pequenas dimensões, graças à menor quantidade de material necessário ao seu desenvolvimento. Convém lembrar que o desenvolvimento deste espeleotema depende da concentração de nódulos existentes num mesmo reservatório. Neste caso, o crescimento de um indivíduo pode ser retardado ou mesmo

comprometido pela competição entre nutrientes da solução-mãe.

Forti & Perna (1983), em estudos de nódulos carbonáticos desenvolvidos no interior de galerias de minas subterrâneas (Pb e Zn associados a rochas carbonáticas), observaram a ocorrência de milhares destes espeleotemas. O piso é completamente recoberto por camadas de nódulos aragoníticos (espessuras de até 10cm), imersos em pequena lâmina d'água, cujas dimensões diminuem gradativamente a partir das porções superiores. Forti & Perna (1983) concluem que esses nódulos originam-se pela ascensão de águas profundas, ricas em sais dissolvidos, que emergem no interior das galerias. Estas águas sofrem intenso processo de escape de CO₂, pois apresentam pressões hidrostáticas iniciais de 10atm, passando a aproximadamente 1 atm ao atingirem estes ambientes. Desta maneira, associadas a intensa ventilação nas galerias que favorece o processo de evaporação, estas soluções saturam-se rapidamente, havendo precipitação da aragonita.

Neste mesmo trabalho, devido a não constatação de gérmens iniciais de cristalização, e ao número extremamente elevado das formas de menores dimensões, conclui-se que estas deposições foram extremamente rápidas, onde o processo de nova nucleação seria muito mais intenso que os mecanismos de crescimento. A lâmina d'água, por sua vez, ao percolar sobre as camadas com fluxos relativamente elevados, favorece o desenvolvimento de nódulos com maiores dimensões nas porções superiores, devido ao maior grau de agitação.

Pérolas monocristalinas e cúbicas são variedades mais raras. Espécies monocristalinas foram identificadas por Bini & Forti (1981), na caverna Forgnone (Itália), que relacionam sua gênese ao constante aporte de soluções saturadas. As formas cúbicas desenvolvem-se a partir de pérolas esféricas, como resultado de suprimento restrito de material carbonático, associado a um empacotamento muito regular, num ambiente deposicional extremamente calmo, como pérolas da caverna Castleguard, Canadá (Roberge & Caron, 1983).

Hill & Forti (1986) mencionam que a porosidade das pérolas depende da turbulência da água durante a sua formação, da composição mineralógica (pérolas de aragonita são mais porosas

que as de calcita), ou razões anormais de precipitação, causadas principalmente, pela supersaturação ou altas temperaturas.

A gênese dos nódulos carbonáticos foi também estudada correlacionando os diversos parâmetros mencionados com síntese, conforme é tratado a seguir.

SINTESE

A partir de observações de campo, das análises químicas e mineralógicas, tanto das pérolas, quanto das soluções de gotejamento e dos reservatórios, procurou-se reproduzir, de modo acelerado, os fenômenos naturais que levam à formação de nódulos carbonáticos de cavernas, utilizando o dispositivo da Figura 09.

Partiu-se de solução saturada de CaCO_3 (grau analítico) na qual borbulhou-se, intermitentemente, gás carbônico. Essa solução foi, então, gotejada com fluxo controlado (10 gotas/min). A gota antes de atingir o recipiente contendo o gérmen, percorre 120cm, dentro de uma coluna de vidro (diâmetro de 3,3cm), perdendo CO_2 dissolvido e água por evaporação.

O recipiente com o gérmen consiste de uma cápsula de vidro com 3,2 ml de capacidade e representa, nos experimentos, as cavidades ou piscinas da caverna. Com o gotejamento, o gérmen sofre contínua deposição e movimentação, originando forma esférica e crescimento uniforme. A precipitação do CaCO_3 ocorre de forma lenta e, para acelerar esse processo, injetou-se tanto no interior da coluna, como no recipiente, fluxo de nitrogênio para permitir maior evaporação da água.

Passados dois meses, o gérmen já se encontrava envolvido por camada de cor branca. O nódulo quando seco apresenta superfície coberta por pequenos cristais e as paredes do recipiente também ficam recobertas por fina capa branca cristalina.

O gérmen inicial constituiu-se de um fragmento de calcita, com 0,0448g de massa. O crescimento da pérola sintética foi controlado a partir de pesagens periódicas, sendo possível obter, então, a taxa de crescimento teórica nesse período, pela relação da densidade com o volume da esfera:

$$V = 4/3.\pi.r^3$$

$V(\text{volume da esfera}) = m/d$, onde m = massa do material depositado (calcita), d = densidade da calcita; e r = raio do nódulo formado.

Assim, passados 6 meses, a massa do nódulo foi de 0,1257g, possuindo, conseqüentemente, diâmetro teórico de 3,84mm, estimando-se e uma velocidade média de crescimento de 0,53 mm/mês.

Projetando-se os valores da somatória de massa em função do inverso da raiz quadrada do tempo, observa-se que, para o tempo tendendo a infinito ($1/\sqrt{t} = 0$) (Figura 10), a massa final depositada seria de 0,1183g, correspondendo a um diâmetro máximo teórico de 4,38mm.

O experimento foi realizado a temperatura ambiente (20° a 25° C), com umidade relativa em torno de 98%. Objetivando reproduzir com maior fidelidade o processo natural de formação, foram introduzidos, em tempos variados, soluções contendo ora ferro (II), ora ferro (III).

Vários núcleos iniciais de cristalização foram testados, até que as dimensões ideais fossem obtidas para o início do processo de cristalização. Desta maneira, núcleos de dimensões inferiores foram facilmente lançados para fora do recipiente, devido ao forte impacto do gotejamento. Conclui-se então, existir estreita relação entre a capacidade do reservatório e a permanência dos gérmens iniciais, associado ao grau de agitação promovido pelo gotejamento.

VII.1.4. LEITE DE LUA

Os espeleotemas denominados "leite de lua" são compostos por agregados microcristalinos, ocorrendo como massas pastosas, plásticas, quando úmidas, ou de aspecto pulverulento quando isentas de umidade. Possuem coloração predominantemente esbranquiçada, e ocorrem capeando tanto a superfície de rochas, de espeleotemas, e mesmo de alguns sedimentos. Dispõem-se em camadas irregulares que variam, em área, de poucos centímetros a alguns metros, e espessuras que podem atingir, excepcionalmente, algumas dezenas de centímetros (White, 1988 e Ford & Willians, 1989).

Figura 9 - Esquema do modelo para síntese de pérolas de cavernas (Barbieri et al., 1991)..

Figura 10 - Projeção dos valores de somatória de massa em função do inverso da raiz quadrada do tempo em síntese de nódulos calcíticos.

Normalmente o "leite de lua" é constituído por minerais carbonáticos, onde nove espécies distintas podem ser identificadas (Hill, 1987): calcita, aragonita, hidromagnesita, huntita, nesquehonita, magnesita, dolomita, monohidrocalcita, e hidrozincita. A calcita é o mineral mais frequente nas cavernas de rochas calcárias, e a hidromagnesita em cavernas dolomíticas. Na literatura mencionam-se alguns sulfatos e fosfatos que podem também compor o "leite de lua". Além de ocorrer capeando substrato, pode gerar estalactites, estalagmites, colunas, e

também ocorrer como formas globulosas nas extremidades de agulhas de aragonita. Normalmente possui elevado teor em água (40 a 70%), promovendo alto grau de plasticidade ao espeleotema.

"LEITE DE LUA" NA CAVERNA SANTANA

Algumas ocorrências destes depósitos foram identificados na caverna Santana, em camadas centimétricas (3cm), irregulares, e de aspecto pastoso quando úmidas. Desenvolvem-se na superfície de espeleotemas calcíticos, por uma área de aproximadamente 1,5m², possuindo coloração predominantemente esbranquiçada. Mineralogicamente constituem-se essencialmente de calcita. Os resultados da análise química da amostra SE03 (Tabela V) mostra que este depósito caracteriza-se pelo elevado teor em água intersticial (64,70%), responsável pelo seu aspecto pastoso. A hidromagnesita (carbonato hidratado magnesiano), outro mineral constituinte do "leite de lua", também foi identificado na caverna Santana (salão das Flores), onde ocorre como pequenas formas globulosas nas extremidades das agulhas de aragonita. Este espeleotema é descrito com detalhes no capítulo referente a paragênese calcita-aragonita-hidromagnesita.

Várias são as teorias que tentam explicar o mecanismo de formação destes depósitos. A hipótese mais aceita refere-se a sua deposição a partir das águas de percolação ricas em Mg, que precipitam carbonatos magnesianos (hidromagnesita, magnesita, dolomita, etc), a partir da evaporação e perda de CO₂ das soluções mineralizantes. Na natureza, estes minerais precipitam-se frequentemente sob formas finamente cristalinas ou criptocristalinas (Thrailkill, 1968). Esta teoria, entretanto, dificilmente explicaria a formação destes espeleotemas compondo-se de minerais como calcita ou aragonita, uma vez que se depositam, de modo geral, sob formas microcristalinas. Outros autores (White, 1976 e Hill & Forti, 1986) associam a formação do "leite de lua" a atividades de microorganismos (algas, bactérias, fungos, p.e.), que de alguma forma interfeririam na estrutura cristalina da calcita/aragonita.

Tabela V. Análises químicas dos espeleotemas "leite de lua" (caverna Santana).

Amostra	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%CaO	%MgO	%Fe ₂ O ₃	%P.F.	H ₂ O-%BaO	
SE03	0,54	0,17	18,32	0,16	0,02	15,61	64,70	0,27
%TiO ₂	%P ₂ O ₅	%K ₂ O	%Na ₂ O	Cu(ppm)	Pb(ppm)Mn(ppm)			
n.d.	0,10	n.d.	0,01	3,86	12		4	
Ni(ppm)Zn(ppm)		Co(ppm)		Li(ppm)		Sr(ppm)		
6 29		n.d.		97		<39		

n.d. = não detectado

VII.1.5 DEPÓSITOS SUBAQUOSOS

As águas existentes nas cavernas podem, eventualmente, serem armazenadas e gerar reservatórios responsáveis pelo desenvolvimento de algumas formas de espeleotemas. A saturação em carbonato de cálcio ocorre graças ao lento escape de CO₂ e H₂O das soluções, permitindo a deposição da calcita principalmente nas paredes internas e pisos destas piscinas, assim como na superfície da lâmina d'água.

As pérolas de cavernas, discutidas anteriormente, também classificam-se como depósitos subaquosos.

DENTES DE CAO

Normalmente, os cristais formados no interior de reservatórios ou piscinas exibem morfologia externa bem desenvolvida. Neste locais, o hábito de cristalização mais frequente da calcita é o escalenoedro, conhecido como "dentes de cão". Em geral, estes cristais possuem eixo cristalográfico "c" perpendicular às bordas e aos pisos dos reservatórios. A

cristalização, neste caso, tende a ser mais rápida próximo ao nível da água, pois são locais onde o escape de gás carbônico e vapor de água são mais intensos.

Segundo Hill (1987) os cristais "dentes de cão" podem ser gerados na zona freática (zona de saturação), onde normalmente exibem as formas mais bem desenvolvidas, com cristais de até 35 cm de comprimento; em piscinas, na zona vadosa; e/ou formados aereamente, a partir da percolação de soluções que emergem pela superfície das rochas.

Os espeleotemas "dentes de cão" são relativamente frequentes nas cavernas estudadas, encontrando-se, no entanto, na caverna Santana as maiores ocorrências, assim como as formas mais bem desenvolvidas, com cristais que chegam a 5 cm. Eles evoluem em piscinas existentes na zona vadosa, com as maiores dimensões geradas normalmente nas porções inferiores dos reservatórios, devido a lenta cristalização (Foto 10).

TRAVERTINOS

Travertinos ("Rimstone dams em inglês) são barreiras de calcita, aragonita, ou de outros materiais, que obstruem o fluxo das soluções em cavernas, semelhantes a pequenos diques que represam, em patamares escalonados, as águas que fluem pelos pisos, ou mesmo na superfície de outros espeleotemas (microtravertinos). Em geral lembram uma escada alagada, cujas paredes são sinuosas, com a concavidade voltada para a corrente d'água. São espeleotemas porosos, possuem formas externas irregulares, com o eixo c dos cristais orientados perpendicularmente ao fluxo. Suas dimensões estão relacionadas com a declividade do substrato, onde os maiores decaimentos geram reservatórios de maiores dimensões, enquanto o baixo gradiente (lento fluxo de solução) desenvolve travertinos menores e paredes mais sinuosas (Hill & Forti, 1986).

Nas Cavernas Santana, Pérolas e Lage Branca, são amplas as ocorrências de travertinos e microtravertinos (Foto 11), sendo encontradas tanto formas ativas, como inativas. Os travertinos ativos da caverna Pérolas (Foto 12), localizados próximos a Fenda Vermelha, possuem dimensões métricas, são porosos, de cor

Foto 10. "Dentes de cão" em reservatório isento de soluções - caverna Santana (Foto: C. Zaith).

acastanhada, e possuem cristais de até 4 mm. Foram coletadas amostras destes depósitos, assim como das soluções mineralizantes, cujas análises químicas e mineralógicas acham-se nas Tabelas VI e XIV, respectivamente. Estes espeleotemas, quando comparados quimicamente com outros depósitos calcíticos brancos, nota-se que possuem teores de Fe^{3+} superiores, responsáveis pela coloração acastanhada.

Tabela VI - Análise química de travertinos (caverna Pérolas).

Amostra	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%CaO	%MgO	%Fe ₂ O ₃	%P.F.	%H ₂ O-
PE19	0,30	0,69	50,14	0,63	0,28	42,82	0,28

%Na ₂ O	%K ₂ O	%SrO	%TiO ₂	%P ₂ O ₅	Mn(ppm)	Mineralogia
0,10	0,04	0,14	0,10	0,10	77	calcita

0 2 cm

Foto 11. Microtravertinos desenvolvendo-se na superfície de espeleotema anteriormente depositado (Foto: C. Zaith).

Foto 12. Travertinos ativos da caverna Pérolas. (Foto: I. Karmann)

Geralmente, a formação de travertinos exige declividade do substrato, associada a fluxos semi-contínuos de soluções, e irregularidades no piso. A turbulência gerada pelo fluxo d'água permite maior dissipação do gás carbônico e, conseqüentemente, a precipitação do carbonato principalmente nas bordas superiores e nas paredes externas do reservatório. Desta maneira, estas piscinas possuem normalmente crescimento vertical, e sempre nivelado com as soluções presentes. O grau de supersaturação das

águas e variações no regime de fluxo (laminares a turbulentos), interferem diretamente no desenvolvimento dos travertinos. //

JANGADAS

São espeleotemas constituídos por placas cristalinas, delgadas, compostas por calcita, aragonita (Black, 1951) ou siderita, que flutuam na superfície das águas contidas nos reservatórios. Sua formação ocorre em piscinas calmas, cujo abastecimento se faz muito lentamente ou de modo intermitente, podendo ser função da sazonalidade. Na superfície da solução, exposta ao meio ambiente, pela evaporação da água e perda de CO_2 , forma-se grande quantidade de núcleos cristalinos que flutuam nessa superfície graças a tensão superficial. Estes núcleos, por sua vez, podem agregar-se chegando a desenvolver placas com comprimentos centimétricos e espessura milimétrica. A nucleação ocorre até que afundem devido ao seu próprio peso, ou por gotejamentos que causem perturbações na lâmina d'água. Segundo Hill (1987), o empilhamento localizado das jangadas no fundo destas piscinas gera cones cujos ápices alinham-se com os pontos de gotejamento. Caso as soluções gotejantes estejam insaturadas em CaCO_3 , e incidam sobre cones parcialmente submersos, podem ser formados, por processos de dissolução, vazios no topo, produzindo formas conhecidas como vulcões. Na caverna Carlsbad, Novo México, estes cones chegam atingir dimensões de até 3 m de altura.

A presença de jangadas na Caverna Santana foi constatada em pequenos reservatórios isentos de soluções mineralizantes, próximo ao salão São Jorge. Consequentemente, estas placas soltas repousam no substrato das piscinas. Uma das amostras coletadas (SE06) possui cerca de 15 cm de comprimento, 5 mm em espessura, e cristais com até 3 mm. Mineralogicamente, constitui-se essencialmente de calcita, cuja análise química é mostrada na Tabela VII.

Tabela VII - Análise química e mineralógica de jangadas (caverna Santana).

Amostra	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%CaO	MgO	%Fe ₂ O ₃	%BaO	SrO
SE06	1,23	1,13	52,98	0,78	0,05	1,42	76ppm
%TiO ₂	%P ₂ O ₅	%K ₂ O	%Na ₂ O	%P.F.	%H ₂ O-	Cu(ppm)	
n.d.	0,07	0,03	0,20	41,97	0,10	9,50	
Pb (ppm)	Mn (ppm)	Zn (ppm)	Co (ppm)	Ni (ppm)	Li (ppm)	Mineralogia	
57	17	9	19	45	199	calcita	

VII.2 ESPELEOTEMAS DE ARAGONITA

Os espeleotemas aragoníticos são relativamente comuns em algumas regiões das cavernas Santana (salão das Flores, Takeopa, etc) e Lage Branca (salão das Aragonitas). Na caverna Pérolas este mineral ocorre como estalactites e crostas, com algumas formas possuindo coloração levemente azulada, e também compondo alguns nódulos carbonáticos.

Estalactites de aragonita são frequentes nos salões das Flores e das Aragonitas. Possuem coloração esbranquiçada, dimensões que atingem até 30cm de comprimento, e diâmetros na ordem de 3 a 4cm (Foto 13). Estes depósitos são formados por lento gotejamento das soluções mineralizantes, que fluem por pequenos condutos internos. As estalagmites de aragonita, por sua vez, são variedades mais raras, onde uma espécie centimétrica, de cor branca, pode ser observada no salão das Aragonitas (caverna Lage Branca).

As flores de aragonita (comuns no salão das Flores, Takeopa, etc) são depósitos formados por cristais de hábito pirâmido-acicular, gerando várias agulhas que se irradiam, a partir de um centro comum, nas mais diversas direções (Foto 14). As agulhas são incolores, transparentes, podendo atingir até 25cm de comprimento e cerca de 3mm em diâmetro. As flores ocorrem geralmente em grupos, localizando-se em fraturas, planos de acamamento, ou mesmo na superfície das rochas. Sua formação ocorre a partir da lenta difusão das soluções precipitantes pelas porções externas do edifício cristalino (migração iônica), uma vez que não foi constatada a presença de condutos internos alimentadores. Formações semelhantes a pequenas flores foram obtidas através de experimentos de síntese, utilizando soluções saturadas de oxalato de amônio (Foto 4). Estas formas desenvolvem-se graças ao lento fluxo das soluções pelas porções externas dos depósitos, que estavam recobertos por fina película de água. Seu crescimento ocorreu principalmente nos locais onde a evaporação foi mais intensa, controlado então, pelas correntes de ar.

As crostas aragoníticas apresentam hábito maciço, granular, com cristais milimétricos, brancos, recobrendo tanto a superfície de metacalcários dolomíticos, como dos metapelitos carbonáticos.

Na caverna Pérolas os depósitos aragoníticos de coloração levemente azulada evoluem principalmente sob a forma de pequenas estalactites e crostas. Quando comparados quimicamente com outros espeleotemas brancos aragoníticos (Tabela VIII), constata-se pelas análises que o espeleotema azul possui teores bastante elevados tanto em cobre (217ppm), como em zinco (0,35%), sendo o cobre responsável pela tonalidade azulada (Foto 15). Análises químicas de rochas coletadas neste local, salão Esperança (Amostras PR02 e PR03), indicam concentrações anômalas de cobre em até 10 vezes superiores àqueles observados nas demais rochas (Tabela I), constituindo-se na principal fonte deste elemento para a formação destes depósitos aragoníticos.

Foto 13. Estalactites de aragonita - caverna Lage Branca (Foto: I. Karmann).

Foto 14. Flor de aragonita - caverna Santana (Foto: I. Karmann).

Tabela VIII. Análise química de espeleotemas aragoníticos.

Amostra	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%Fe ₂ O ₃	%CaO	%MgO	%K ₂ O
Agulha	- -	1,08	0,05	52,83	0,35	0,07
Crosta	0,80	0,92	0,11	51,98	2,35	0,03
Esp.azul	- -	0,91	0,04	54,40	0,50	n.d.
Estalact.	- -	- -	- -	55,39	0,06	- -
Estalact.	- -	- -	- -	55,68	0,06	- -

Amostra	%Na ₂ O	%P ₂ O ₅	%TiO ₂	%BaO	%SrO	Mn ppm	Zn ppm
Agulha	0,03	n.d.	0,04	1,23	1,03	15	33
Crosta	0,27	0,25	0,06	2,23	1,82	148	68
Esp.azul	0,05	0,15	0,15	2,14	0,15	21	0,35%
Estalact.	- -	- -	- -	- -	1,32	- -	- -
Estalact.	- -	- -	- -	- -	0,83	- -	- -

Amostra	Pb ppm	Cu ppm	Co ppm	Ni ppm	Li ppm	P.F. (%)	H ₂ O- (%)
Agulha	85	12	30	21	851	43,05	0,19
Crosta	108	17	57	23	538	38,72	0,48
Esp.azul	131	217	30	24	334	40,70	0,40
Estalact.	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -
Estalact.	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -

- - : não realizado

n.d.: não detectado

Foto 15. Espeleotemas aragoníticos de tonalidade azulada da caverna Pérolas (Foto: I. Karmann).

Fatores como presença de íons magnésio nas soluções mineralizantes e correntes de ar influem na precipitação de aragonita nas cavernas Santana e Lage Branca. Assim, estes elementos atuam como agentes inibidores na deposição da calcita, permitindo a cristalização da aragonita. A percolação das águas por rochas carbonáticas magnesianas, principalmente dolomitos, geram soluções ricas em magnésio e cálcio. A sucessiva evaporação e perda de gás carbônico, associada ao contínuo aumento de magnésio nas soluções, favorece a precipitação de calcita magnesiana e aragonita, conforme gráfico da Figura 11. A precipitação da aragonita, que não admite íons Mg^{2+} em sua estrutura cristalina, faz com que as soluções tornem-se progressivamente enriquecidas neste elemento, até que o produto de solubilidade de huntita ($CaMg_3(CO_3)_4$) e/ou da hidromagnesita ($Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$) sejam atingidos.

Figura 11. Precipitação calcita / calcita magnesiana / aragonita, com aumento da evaporação e perda de CO_2 (Hill & Forti, 1986).

No salão das Flores (caverna Santana), é observada a paragénesese aragonita-hidromagnesita, onde o espeleotema magnesiano ocorre como material fino, pastoso, de cor branca, semelhante a pequenos chumaços de algodão, desenvolvendo-se principalmente nas extremidades das agulhas de aragonita. Este espeleotema é popularmente conhecido como cotonetes, sendo um dos principais constituintes dos depósitos "leite de lua" (Foto 16). A formação da hidromagnesita, neste caso, deve-se à contínua cristalização da aragonita. O aporte de Mg^{2+} e Ca^{2+} para as extremidades das agulhas se faz pelas soluções que recobrem estes depósitos (migração iônica), até que a concentração de Mg^{2+} seja suficiente

para precipitar o mineral magnesiano. Neste mesmo salão são encontrados dolomitos calcíticos (Amostra SR03), rochas que contêm aproximadamente 13% em MgO, e que poderiam gerar soluções magsnesianas necessárias à precipitação da aragonita e hidromagnesita.

Na caverna Lage Branca, foram constatadas soluções magsnesianas em águas provenientes de lentos gotejamentos de estalactites aragoníticas. Os resultados analíticos dessas águas demonstram elevados teores em MgO, que chegam a ser 6 vezes superiores aos encontrados nas águas de estalactites calcíticas (Tabela XIII). As rochas provenientes do teto onde ocorrem as estalactites constituem-se em intercalações centimétricas a métricas de filitos carbonáticos e metacalcários calcíticos. Pelas análises químicas e mineralógicas (Amostras LBR1 a LBR12, Tabela I) nota-se que os filitos carbonáticos são rochas mais magsnesianas, com dolomita chegando a perfazer 100% do volume total dos carbonatos. Em resumo, a precipitação da aragonita na caverna Lage Branca e Santana, deve-se ao lento fluxo e à presença de Mg^{2+} nas soluções mineralizantes. Na caverna Lage Branca, essas soluções são enriquecidas em magnésio nos filitos carbonáticos, rochas que exercem importante controle na formação destes depósitos secundários.

Outro dado importante da influência do magnésio provém das análises químicas e mineralógicas dos nódulos carbonáticos da caverna Pérolas (Tabela IV). Os teores de MgO das amostras A5 e A6 que contêm aragonita, predominantemente, e calcita, em menor proporção, chegam a ser 7 vezes superiores aos das pérolas constituídas de calcita pura, devido, principalmente, à paragénese calcita magsnesiana/aragonita.

0 1,5 cm

Foto 16. Hidromagnesita na extremidade de agulhas aragoníticas
- caverna Santana (Foto: I. Karmann).

As correntes de ar constituem-se em outro parâmetro que pode levar à precipitação de aragonita em cavernas (Cabrol 1978). No salão Takeopa (caverna Santana), pequenas estalactites calcíticas, com aproximadamente 10cm de comprimento, apresentam pequenas flores de aragonita em apenas um dos lados da sua superfície externa (Foto 17). Esta orientação deve-se à presença de correntes de ar numa direção, que promove rápida evaporação das soluções mineralizantes, permitindo que o produto de solubilidade da aragonita seja rapidamente atingido.

0 2 cm

Foto 17. Flores de aragonita associada a estalactite calcítica - caverna Santana (Foto: C. Zaith).

VII.3 SULFATOS

A precipitação de sulfatos é relativamente comum em cavernas. Na Tabela IX, tem-se a relação dos minerais identificados nestes ambientes, que se depositam sob a forma de estalactites, estalagmites, crostas, helictites, flores, etc, (Hill, 1987). São geralmente incolores ou brancos, mas podem apresentar tonalidades amarela, castanha, azul, rosa, cinza ou preta. A gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), mineral mais comum, possui hábitos tabular, curvilíneo, fibroso, acicular ou prismático (Hill & Forti, 1986).

Tabela IX - Minerais sulfáticos de cavernas (Hill & Forti, 1986).

Nome	Fórmula	Sistema cristalino
Anidrita	CaSO_4	Ortorrômbico
Bassanita	$2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Trigonal
Blödit	$\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Monoclínico
Celestita	SrSO_4	Ortorrômbico
Epsomita	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Ortorrômbico
Gipsita	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Monoclínico
Hexaidrita	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Monoclínico
Kieserita	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Monoclínico
Mirabilita	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Monoclínico
Thenardita	Na_2SO_4	Ortorrômbico

ESTABILIDADE DOS SULFATOS

A gipsita a aproximadamente 98°C perde parte de sua água de cristalização, originando bassanita ($2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). A rehidratação deste mineral ocorre rapidamente, cristalizando gipsita. A anidrita (forma anidra deste sulfato) dificilmente origina-se por desidratação, e a reação inversa (anidrita-gipsita) se faz muito lentamente (White, 1976). Forti & Buzio (1985) descrevem helictites anidriticas em Monte Sedom, Israel, e atribuem sua formação a soluções contendo alto teor em halita (NaCl).

A epsomita ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), observada em cavernas italianas, permanece estável a temperaturas na ordem de 10°C e elevada umidade relativa. Em condições extremamente secas, uma molécula de água de hidratação pode ser perdida por este mineral, ocorrendo a formação de hexaidrita, $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. As formas menos hidratadas deste composto exigem pressões de água muito baixas ou altas temperaturas, não sendo estáveis nos ambientes de caverna (White, 1976).

Mirabilita ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) é estável nas cavernas em ambientes extremamente secos, sendo muito instável nas condições atmosféricas normais, onde rapidamente decompõem-se para thenardita, Na_2SO_4 . A mirabilita possui ampla ocorrência no sistema Flint-Mammoth Cave, Kentucky (Hill, 1987).

ORIGEM DE SULFATOS EM CAVERNAS

A deposição de minerais evaporíticos em cavernas, principalmente sulfatos, ocorre aparentemente por simples percolação de soluções ricas em SO_4^{2-} que, associando-se a cálcio, magnésio, sódio, etc, precipitam sulfatos secundários por evaporação e perda de CO_2 em ambientes relativamente secos.

As possíveis fontes de sulfato podem ser resumidas como segue (White, 1976):

1. Dissolução e transporte do sulfato pela percolação de águas em evaporitos, associados à rocha encaixante.
2. Hidratação de anidrita presente em rochas carbonáticas.
3. Oxidação local de sulfetos em carbonatos.
4. Oxidação de sulfetos em outras porções na sequência

estratigráfica, e transporte para o interior da caverna pela percolação de águas.

5. Guano de morcegos - a gipsita pode ser proveniente da lixiviação de guanos (excrementos) de morcegos. Hill & Forti (1986) relatam que cerca de 1000 m² de gipsita recobrem guanos altamente decompostos na caverna West Driefontein (África do Sul).

Com o objetivo de identificar a possível origem destes sulfatos, a correlação dos isótopos estáveis de enxofre ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S} = \delta^{34}\text{S}$) vem sendo empregada a partir de análises tanto de espeleotemas, como de prováveis fontes deste elemento. Como exemplo, podem-se citar estudos realizados por Hill (1987) na caverna Carlsbad (Novo México), amplamente mineralizada em sulfatos. Desenvolvendo-se em rochas carbonáticas, essa caverna frequentemente é sobreposta por camadas evaporíticas. Assim, foram efetuadas análises de $\delta^{34}\text{S}$ tanto de depósitos secundários (crostas, flores, estalagmites), como das rochas ricas em sulfato (possível área fonte). Pelos resultados, nota-se que alguns dos espeleotemas do salão New México possuem valores de $\delta^{34}\text{S}$ bastante distintos em relação aos apresentados pelas possíveis rochas fontes ($\delta^{34}\text{S}(\text{espeleot.}) = +5,0$ a $9,2$; $\delta^{34}\text{S}(\text{rocha}) = -13,9$ a $-25,6$). Consequentemente, pelas diferenças isotópicas apresentadas, o sulfato destes espeleotemas provavelmente não possui correlação genética com as rochas evaporíticas adjacentes, sugerindo a presença de outras fontes de enxofre. Deste modo, a deposição de sulfatos em cavernas merece estudo detalhado quanto às prováveis fontes, geralmente relacionadas com as características geológicas da região.

SULFATOS NAS CAVERNAS SANTANA, LAGE BRANCA E PEROLAS

Apesar do grande número de minerais sulfáticos identificados em ambientes cavernícolas, nas cavernas estudadas apenas gipsita foi constatada, ocorrendo principalmente sob a forma de flores e crostas.

Na caverna Santana a gipsita é relativamente comum no Salão das Flores, desenvolvendo-se principalmente sob forma de pequenas pétalas ("flores" de gipsita), que possuem até 3cm de

comprimento. Exibem cristais de hábito curvilíneo, fibrosos, incolores a esbranquiçados, que evoluem na superfície de rochas sãs a levemente alteradas. Eventualmente pequenas crostas de gipsita também recobrem estas rochas, com espessuras máximas de 5 mm, constituídas por cristais prismáticos, milimétricos, possuindo coloração que varia do branco a tonalidades acastanhadas. Essas pequenas crostas também ocorrem na caverna Lage Branca, principalmente no piso, próximas aos depósitos secundários de aragonita (salão das Aragonitas). As maiores mineralizações em gipsita, no entanto, ocorrem na caverna Pérolas, tanto sob a forma de flores como de crostas. A presença deste mineral é marcante em galeria seca que dá acesso ao Salão da Padaria, onde se observa grande quantidade de sedimentos fluviais, principalmente conglomerados, cimentados por crostas e flores de gipsita (foto 18). Próximo aos conglomerados, a gipsita também ocorre, nas paredes, sob a forma de flores, e como extensa crosta que praticamente tapeta todo o piso desta galeria (convém lembrar que estas crostas são distintas das descritas anteriormente no salão das Flores e na caverna Lage Branca). Possuem extensão de aproximadamente 40 m, larguras que variam de 1 a 3 m, e espessuras podendo atingir até 10 cm (Foto 19). Esta crosta possui hábito granular, é maciça, medianamente coerente, com coloração que varia de branca a cinza. Abaixo desta crosta, ocorre material incoerente, de granulação fina, com espessuras de até 20 cm, e cores que variam do branco ao castanho avermelhado. Mineralogicamente, constatou-se que compõem-se de argilominerais, calcita, quartzo, dolomita, minerais micáceos, e em menor quantidade gipsita. Todo este material está assentado sobre rochas carbonáticas do piso.

DEPOSIÇÃO DE SULFATOS NAS CAVERNAS SANTANA, LAGE BRANCA E PEROLAS

A presença de sulfatos nas soluções que precipitam gipsita nestas cavernas, é proveniente de oxidação de sulfetos, principalmente pirita, segundo a reação:

0 3 cm

Foto 18. Flores de gipsita em sedimentos fluviais - Caverna Pérolas (Foto: I. Karmann).

Foto 19. Crostas de gipsita em galeria seca da caverna Pérolas (Foto: I. Karmann).

Desta maneira, a interação destas soluções, ricas em sulfato, com o cálcio presente nas rochas e sedimentos carbonáticos, permite a formação de gipsita:

Na caverna Pérolas, a gênese destes espeleotemas inicia-se pela abertura do conduto freático, havendo então, a deposição de sedimentos pelo rio subterrâneo, inclusive de conglomerados. Com o rebaixamento do nível freático, tanto as paredes como os sedimentos presentes expõem-se à atmosfera da caverna, constituindo-se em locais favoráveis a precipitação do sulfato. Posteriormente, águas meteóricas, alogênicas e/ou autigênicas, atuam na oxidação dos veios sulfetados, produzindo soluções com alto teor em SO_4^{2-} e Fe^{2+} . Nestas condições, o Fe^{2+} oxida-se a Fe^{3+} gerando depósitos minerais secundários principalmente sob a forma de óxidos de ferro insolúveis. Estes materiais de coloração avermelhada são comuns no acesso conhecido como Fenda Vermelha, a cerca de 20m das espessas crostas sulfáticas. São incoerentes, de espessura milimétrica a centimétrica, e capeam fraturas da rocha encaixante. Pelas análises químicas (Tabela X) notam-se nestes depósitos elevados teores em ferro e cobre.

As soluções, essencialmente sulfatadas, enriquecem-se continuamente em cálcio ao percolarem por fraturas e porosidades da rocha, capilares em sedimentos, etc, até atingirem ambientes que permitam a deposição de gipsita, que ocorre principalmente pela evaporação da água. Estas soluções podem, entretanto, permanecer assentadas sobre o piso, onde sua interação com a rocha carbonática (inclusive por capilaridade), produzirá a formação das espessas crostas sulfáticas. O material fino, de espessura centimétrica, situado entre esta e o substrato, refere-se a produtos residuais da lixiviação e alteração das rochas, pois possuem composição mineralógica bastante semelhante aos metacalcários encaixantes. Os espeleotemas sob a forma de flores

Tabela X - Análise química de óxidos secundários da caverna Pérolas.

Amostra	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%Fe ₂ O ₃	%FeO	%CaO	%MgO		
PE07	5,00	4,10	72,47	0,38	3,19	3,18		

Amostra	%TiO ₂	%BaO	%P ₂ O ₅	%K ₂ O	%Na ₂ O	%H ₂ O	+%H ₂ O-	
PE07	0,17	0,09	0,09	0,22	0,20	6,60	3,24	

Amostra	Cu (%)	Pb (ppm)	Mn (ppm)	Zn (ppm)	Co (ppm)	Ni (ppm)	Li (ppm)	Sr (ppm)
PE07	1,04	215	181	18	40	50	229	80

(pétalas) possuem outros mecanismos deposicionais. Huff (1940), a partir de processos de síntese em laboratório, concluiu que o desenvolvimento destas formações ocorre a partir de incrementos ou adições na base, onde as porções sólidas, inicialmente formadas, são continuamente empurradas para a superfície externa. Seu hábito curvilíneo é explicado por crescimento pouco mais rápido de um lado em relação ao outro, o que resulta numa curvatura proporcional.

VII.4. FOSFATOS

Minerais fosfáticos podem, apesar de menos comuns que carbonatos e sulfatos, eventualmente ocorrer em ambientes cavernícolas. Em geral são extremamente insolúveis; sua solubilidade envolve não somente a presença de dióxido de carbono, como também de substâncias orgânicas, que podem convertê-los em formas mais solúveis, como complexos. Neuberg e Grauer (1957) estabeleceram o seguinte processo de solubilização na presença de CO₂:

Verifica-se, pelas reações químicas acima, que o fosfato de cálcio pode ser solubilizado em águas com concentrações relativamente altas em gás carbônico. Entretanto, se houver excesso de cálcio nas soluções, haverá reprecipitação.

São conhecidas atualmente dezenas de minerais fosfáticos em cavernas, muito dos quais encontrados somente nestes ambientes. A fonte de fósforo geralmente é atribuída a origem orgânica, como por exemplo, fragmentos de ossos, excrementos de morcegos (guanos), pássaros, etc. Os guanos são compostos orgânicos ricos tanto em nitrogênio como em fósforo. A percolação de águas nestes materiais promove a lixiviação do nitrogênio por ser muito solúvel, e também a produção de soluções fosfáticas, cuja interação com as rochas carbonáticas da caverna, promove precipitação principalmente de fosfatos de cálcio e magnésio (hidroxilapatita, carbonato-hidroxilapatita, newberyita, p.e.) (Goldberg & Nathan, 1975 e White, 1976). Da mesma maneira, estas soluções podem, eventualmente, interagir com argilominerais, presentes em sedimentos, formando complexa suíte de minerais fosfáticos, ricos principalmente em cálcio, potássio e alumínio (Balenzano et al, 1976).

A Figura 12 relaciona alguns minerais fosfáticos derivados a partir de guanos, ossos, etc, como produtos da interação das soluções fosfáticas com rochas, argilominerais e também na presença de sulfetos.

FOSFATOS NA CAVERNA SANTANA

A ocorrência de espeleotemas fosfáticos foi constatada na caverna Santana. Associam-se principalmente a guanos de morcegos, ocorrendo normalmente como crostas incoerentes, capeando tanto a superfície de rochas como de espeleotemas. São friáveis, de coloração levemente esverdeada a tons acastanhados, de espessura

Figura 12 - Minerais fosfáticos gerados a partir de guanos, ossos, etc, como produtos da interação de soluções fosfáticas com rochas, argilominerais e sulfetos (Ford & Willians, 1989).

milimétrica, até aproximadamente 3 cm. Com amostras do salão dos Vulcões, efetuaram-se análises químicas e mineralógicas destes depósitos (SE05 e SE05A), assim como de rocha (SR05) e da calcita secundária (SE05C) a que se associam. Os resultados são apresentados na Tabela XI. Nessas crostas, com espessuras de até 3cm, observam-se duas frações distintas: uma porção superior (amostra SE05), pouco mais resistente, de cor esverdeada, com aproximadamente 0,5 cm de espessura, constituída predominantemente por leucofosfita ($\text{KFe}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); a inferior (SE05A), com granulação fina, bastante friável, de cor castanho claro, é constituída essencialmente por hidroxilapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$). Pelas análises químicas observa-se que, devido ao baixo teor em P_2O_5 , a origem do fosfato dificilmente provém da rocha ou da calcita secundária. Este fato vem confirmar a origem orgânica do fósforo a partir dos guanos de morcegos que são comuns nesses locais (destacam-se por sua coloração negra e pastosa). A formação de fosfato rico em ferro (leucofosfita) deve-se provavelmente à presença de Fe^{3+} , proveniente da oxidação de Fe^{2+} dos sulfetos disseminados na rocha sob a forma de pirita.

VIII. AGUAS

As diversas águas coletadas nas cavernas em estudo tem como objetivo comparar o índice de saturação da calcita, e a relação Ca/Mg dessas soluções. Uma das amostragens envolveu águas do rio subterrâneo Roncador (principal responsável pelo desenvolvimento das cavernas Santana e Pérolas), em 4 pontos específicos:

ponto A: Planície do sumidouro do rio, próximo a caverna Pérolas.

B: Interior da caverna Pérolas.

C: Na caverna Santana, a 30m da entrada principal.

D: Ressurgência do rio subterrâneo (entrada da caverna Santana).

A localização e distâncias entre os pontos de coleta pode ser observada no MAPA 1. Os dados analíticos obtidos, além do

Tabela XI - Análises químicas de espeleotemas fosfáticos, rocha e calcita secundária associada (caverna Santana).

Amostra	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%Fe ₂ O ₃	%FeO	%CaO	%MgO	%K ₂ O
SE05 (espeleot)	n.d.	1,57	24,07	0,96	22,93	1,60	1,60
SE05A (espeleot)	0,20	1,11	n.d.	n.d.	26,06	19,20	0,10
SR05 (rocha)	2,24	1,06	0,36	n.d.	50,53	1,31	0,17
SE05C (espeleot)	0,17	n.d.	257ppm	n.d.	52,89	0,45	0,01

%Na ₂ O	%P ₂ O ₅	%TiO ₂	Mn	Sr	%PF	%H ₂ O-	Mineralogia
0,09	31,73	0,07	103ppm	<59ppm	13,01	0,98	leucofosfita
0,16	45,15	0,03	12ppm	117ppm	3,61	1,00	hidroxilapat.
0,05	0,06	0,15	163ppm	0,24%	41,64	0,20	rocha
0,01	0,11	0,12	26ppm	0,13%	42,83	0,10	calcita

n.d = não detectado

índice de saturação dessas soluções, encontram-se na Tabela XII.

Águas provenientes do interior de condutos que alimentam estalactites calcíticas da caverna Santana, e de travertinos existentes na caverna Pérolas, também foram analisados, e os resultados acham-se nas Tabelas XIII e XIV respectivamente. Na Tabela XIII são também apresentados os teores de cálcio e magnésio de águas provenientes de estalactites aragoníticas da caverna Lage Branca.

As variações do índice de saturação das diversas águas coletadas, no período de Junho/90 a Julho/91, estão representadas pela Figura 13. Pelos resultados obtidos, pode-se notar que, em geral, as águas do rio subterrâneo Roncador possuem comportamento

agressivo (índice de saturação negativo). Essas águas, antes de atingirem o sumidouro na caverna Pérolas (ponto A), são as soluções mais agressivas, tornando-se posteriormente, nos pontos C e D, levemente saturadas. Nos travertinos as soluções ora encontram-se saturadas, ora agressivas, enquanto as estalactites são constantemente percoladas por soluções saturadas, havendo, então, sucessiva precipitação carbonática.

Vários parâmetros, além do pH, interferem no índice de saturação das soluções carbonáticas. A temperatura influi na solubilidade da calcita em água, onde, a pressões atmosféricas normais e a 25°C, é de 55mg/l; este valor aumenta para 75mg/l a 0°C. Outro agente que também atua na saturação é a presença de CO₂ nos solos. Em regiões tropicais, onde a concentração é maior, a pressão de CO₂ varia de 0,2 a 11%; em áreas temperadas, oscila de 0,1 a 3,5% e em tundras articas de 0,2 a 1,0% (Ford & Willians, 1989).

A mistura de águas em regiões cársticas também influencia o comportamento químico das soluções. Águas saturadas em calcita provenientes de fontes distintas, que não possuem capacidade de dissolução quando isoladas, podem ao se misturarem, apresentar certa agressividade quando uma ou mais dessas águas contiver menos do que 250 mg/l de CaCO₃ (Bogli 1980). Neste mesmo caso, a introdução de íons estranhos como Na⁺, K⁺, Cl⁻, diminui a atividade do Ca²⁺, HCO₃⁻, etc, nas águas carbonatadas, aumentando, assim, a solubilidade da calcita e dolomita (Ford & Willians, 1989).

São inúmeros os fatores que afetam o índice de saturação das soluções, e para definir quais são mais atuantes, exigem trabalhos específicos, principalmente de hidroquímica e hidrogeologia em áreas cársticas. Obviamente, as variações no volume de água, entre os períodos secos e úmidos, refletem diretamente no índice de saturação.

Entre os dados obtidos, ressalta-se o elevado teor de Mg encontrado nas águas de espeleotemas aragoníticos, chegando a ser 6 vezes superiores aos depósitos calcíticos.

TABELA XII. Análises químicas das águas do rio Roncador

Sic: Índice de saturação da calcita

PCO2: Pressão de CO2

Sid: Índice de saturação da dolomita

IBE: Índice de balanço iônico

Amos- tra	Data	Local da coleta	pH	Temp (°C)	Cond 1/Ohms	Ca2+ (ppm)	Mg2+ (ppm)	Ca/Mg (ppm)	HCO3- (ppm)	NO3- (ppm)	SO42- (ppm)	Na+ (ppm)	K+ (ppm)	Cl- (ppm)	Sic	Sid	PCO2 (atm)	IBE
07	30/06/90	ponto A	7.47	13.4	52	5.5	3.2	1.7	43	0.4	0.3	1.6	0.9	0.7	-1.69	-3.37	2.90	-7.83
04	" "	B	7.76	17.4	182	42.0	4.7	8.9	139	0.5	0.5	1.3	1.2	0.6	-0.03	-0.71	2.66	5.29
01	29/06/90	C	8.06	18.2	164	31.5	5.7	5.5	114	1.4	1.3	1.5	0.5	1.7	0.07	-0.28	3.05	3.79
03	" "	D	8.07	18.5	165	33.5	5.8	5.8	123	1.3	1.3	1.4	0.5	1.6	0.14	-0.16	3.02	2.66
-	-	ponto A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22	11/08/90	B	7.85	17.0	193	20.0	4.0	5.05	75	0.7	0.6	1.6	0.6	1.6	-0.50	-1.40	3.02	4.23
-	-	C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19	13/08/90	D	8.05	18.0	160	30.9	5.9	5.1	117	1.3	1.3	1.4	0.5	1.4	0.05	-0.29	3.02	1.28
31	09/09/90	ponto A	7.72	15.0	92	12.4	4.6	2.7	73	1.0	0.9	1.6	0.6	1.0	-0.86	-1.89	2.91	-7.71
28	" "	B	7.85	18.0	119	18.5	4.9	3.8	89	1.1	0.8	1.5	0.6	0.9	-0.45	-1.17	2.94	-3.84
25	08/09/90	C	7.98	18.0	161	29.8	6.0	4.8	118	1.2	1.1	1.5	0.6	0.7	-0.03	-0.43	2.95	0.64
26	" "	D	7.98	18.0	161	29.0	6.0	4.8	118	1.2	1.1	1.5	0.6	0.7	-0.03	-0.43	2.95	0.64
38	06/10/90	ponto A	7.70	18.0	100	12.5	4.9	2.6	54	0.8	0.9	1.7	0.6	1.7	-0.97	-2.04	3.00	7.32
35	" "	B	7.77	17.5	120	14.0	4.8	2.9	74	0.8	0.9	1.7	0.5	1.6	-0.73	-1.63	2.94	4.11
32	" "	C	7.90	20.0	100	28.0	6.2	4.5	105	1.5	1.9	1.5	0.5	1.6	-0.15	-0.60	2.89	4.54
33	" "	D	7.90	18.0	184	28.5	6.2	4.6	105	1.5	1.8	1.5	0.9	1.5	-0.16	-0.67	2.92	5.14
45	03/11/90	ponto A	7.42	19.0	108	13.0	3.5	3.7	55	0.6	0.6	1.7	0.7	2.3	-1.21	-2.67	2.70	2.05
42	" "	B	7.90	18.8	92	19.0	4.0	4.8	90	1.0	0.8	1.5	0.5	2.0	-0.38	-1.11	2.97	-7.21
39	04/11/90	C	7.68	20.0	270	34.0	5.9	5.8	120	1.3	1.2	1.6	0.6	1.8	-0.23	-0.87	2.62	4.74
40	" "	D	7.88	18.5	230	30.0	4.7	6.4	110	1.1	1.1	1.5	0.5	1.6	-0.13	-0.75	2.87	1.90
52	02/12/90	ponto A	7.50	19.0	99	12.5	4.0	3.1	60	0.7	0.6	1.8	0.5	2.0	-1.11	-2.39	2.74	-0.93
49	" "	B	7.51	18.4	124	15.9	4.1	3.7	63	2.6	3.4	1.9	0.6	7.1	-1.02	-2.29	2.74	-6.10
46	03/12/90	C	7.48	20.0	142	28.0	4.2	6.7	103	2.6	1.4	1.5	0.9	1.9	-0.56	-1.61	2.49	0.51
47	" "	D	7.56	19.0	148	28.0	5.0	5.6	100	2.6	1.4	1.5	1.0	1.8	-0.51	-1.44	2.59	3.81
57	05/01/91	ponto A	7.39	18.0	90	13.0	3.6	3.6	60	0.2	1.0	0.5	1.7	0.5	-1.22	-2.68	2.64	-0.80
59	" "	B	7.60	18.0	110	36.1	3.8	9.5	131	0.5	1.0	0.3	1.3	0.5	-0.26	-1.20	2.52	-0.44
54	04/01/91	C	7.55	18.5	160	29.0	5.0	5.8	113	0.5	1.0	0.5	1.6	0.5	-0.46	-1.36	2.53	0.69
55	" "	D	7.54	18.5	158	27.0	4.6	5.9	107	0.5	1.0	0.5	1.5	0.5	-0.52	-1.49	2.54	-0.30
70	04/02/91	ponto A	7.10	19.0	100	18.0	4.0	4.5	73	0.5	1.0	1.7	0.6	0.5	-1.28	-2.88	2.26	2.71
67	" "	B	8.10	19.0	99	38.0	3.9	9.7	134	0.5	0.5	1.6	0.4	1.5	0.27	-0.13	3.01	1.07
61	03/02/91	C	7.70	17.9	162	30.9	4.9	6.3	122	1.4	1.0	1.6	0.6	1.5	-0.26	-1.02	2.65	-1.52
62	" "	D	7.60	19.0	165	31.0	4.9	6.3	122	-	1.0	1.5	0.5	1.4	-0.34	-1.16	2.54	0.19
78	07/03/91	ponto A	7.28	19.0	81	12.9	3.0	4.3	51	1.0	1.0	1.5	0.5	1.0	-1.38	-3.07	2.59	3.44
75	" "	B	7.83	18.0	160	34.5	3.2	9.8	115	0.7	0.6	1.3	0.3	1.5	-0.11	-0.94	2.81	2.43
72	" "	C	7.52	19.0	165	26.5	3.5	7.6	96	1.3	1.2	1.5	0.5	1.2	-0.58	-1.73	2.56	1.06
71	" "	D	7.50	19.0	150	26.4	3.5	7.5	96	1.2	1.0	1.6	0.6	1.2	-0.61	-1.77	2.54	1.29
89	18/05/91	ponto A	7.64	17.1	130	24.0	4.6	5.2	90	0.5	1.0	1.6	0.5	0.6	-0.56	-1.52	2.73	4.02
86	" "	B	7.29	18.1	183	39.0	3.9	10.0	123	0.5	0.8	1.3	0.3	1.2	-0.55	-1.31	2.21	2.62
79	19/05/91	C	7.80	18.7	169	32.0	5.0	6.4	120	1.2	1.5	1.6	0.5	1.0	-0.15	-0.78	2.75	1.10
80	" "	D	7.80	18.7	170	32.0	5.0	6.4	115	0.5	1.5	1.6	0.5	1.0	-0.16	-0.81	2.77	3.45
96	17/06/91	ponto A	7.59	14.3	29	6.2	2.1	3.0	30	0.4	0.3	1.5	0.8	0.7	-1.75	-3.70	3.08	4.02
93	" "	B	7.85	17.3	178	43.0	4.0	10.8	135	0.5	1.0	1.7	0.5	1.6	0.06	-0.62	2.77	5.72
101	18/06/91	C	8.10	18.8	162	35.5	5.2	6.8	120	1.5	1.5	1.5	0.5	1.7	0.19	-0.14	3.06	4.84
103	" "	D	8.09	18.9	170	35.3	5.2	6.8	120	1.5	1.5	1.5	0.5	1.7	0.18	-0.15	3.05	4.61
-	-	ponto A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
106	19/07/91	B	7.90	17.5	189	39.0	4.0	9.8	125	0.5	1.0	2.0	0.5	1.6	0.04	-0.61	2.85	5.66
108	20/07/91	C	8.10	18.4	170	31.0	5.0	6.2	110	1.5	1.8	1.5	0.5	1.7	0.09	-0.29	3.10	3.18
109	" "	D	8.05	18.4	170	31.0	5.0	6.2	106	1.5	1.5	1.5	0.5	1.8	0.03	-0.42	3.06	5.03

Dados: I. Karmann, 1991 - inédito

Análises químicas das águas de estalactites calcínicas da caverna Santana

Sic: Índice de saturação da calcita

Sid: Índice de saturação da dolomita

PCO2: Pressão de CO2

IBE: Índice de balanço iônico

Amo- stra	Data	pH	Temp (C)	Cond 1/Ohms	Ca2+ (ppm)	Mg2+ (ppm)	Ca/Mg (ppm)	HCO3- (ppm)	NO3- (ppm)	SO42- (ppm)	Na+ (ppm)	K+ (ppm)	Cl- (ppm)	Sic	Sid	pPCO2 (atm)	IBE
21	09/08/90	7.45	18.1	315	72.0	6.1	11.8	250	4.4	1.8	1.6	0.2	2.6	0.12	-0.52	2.10	4.23
27	08/09/90	7.39	18.2	308	68.0	5.3	12.8	261	1.1	1.4	1.6	0.1	1.5	0.06	-0.68	2.02	-5.60
34	06/10/90	7.40	23.0	340	75.0	6.3	11.9	201	0.9	2.5	2.3	0.1	3.4	0.06	-0.58	2.11	11.69
41	04/11/90	7.42	19.0	420	84.0	4.8	17.5	247	0.7	1.7	2.3	0.1	3.0	0.16	-0.60	2.07	5.79
48	03/12/90	7.38	18.8	348	73.0	4.5	16.2	242	1.0	1.8	2.5	0.2	3.4	0.06	-0.78	2.04	0.14
56	04/01/91	7.41	19.0	330	71.4	4.6	15.5	238	0.5	1.0	0.1	2.4	0.5	0.08	-0.73	2.07	0.77
64	03/02/91	7.80	21.0	330	71.8	5.2	13.8	247	0.5	1.0	1.7	0.2	1.0	0.49	0.21	2.44	0.38
82	19/05/91	7.60	19.8	343	80.0	5.3	15.1	240	0.5	1.5	1.9	0.9	1.0	0.32	-0.21	2.26	6.31
102	18/06/91	7.46	19.0	330	79.3	4.8	16.5	235	1.0	2.0	1.6	0.1	2.0	0.16	-0.58	2.13	5.51
110	20/07/91	7.42	18.9	348	72.0	5.0	14.4	230	1.0	2.0	1.6	0.1	1.5	0.07	-0.70	2.10	2.62
113	28/10/91	7.45	19.2	321	84.0	5.0	16.8	255	-	-	-	-	-	0.21	-0.49	2.08	4.85
149	18/01/92	7.50	19.0	349	77.0	4.4	17.5	232	0.5	1.0	0.5	1.0	0.5	0.18	-0.56	2.17	5.05

Dados: I. Karmann, 1991 - inédito

Análise química das águas de gotejamento de estalactites aragoníticas

Amostra	Data	Ca2+(ppm)	Mg2+(ppm)
170	19/07/91	80,0	30,0
171	06/09/92	81,5	35,5
172	06/09/92	37,5	35,5

TABELA XIV. Análises químicas das águas de travertinos da caverna Perolas

Sic: Índice de saturação da calcita

Sid: Índice de saturação da dolomita

PCO2: Pressão de CO2

IBE: Índice de balanço iônico

Amo- stra	Data	pH	Temp (C)	Cond 1/Ohms	Ca2+ (ppm)	Mg2+ (ppm)	Ca/Mg (ppm)	HCO3- (ppm)	NO3- (ppm)	SO42- (ppm)	Na+ (ppm)	K+ (ppm)	Cl- (ppm)	Sic	Sid	pPCO2 (atm)	IBE
07	30/06/90	8.23	13.8	142	30.5	6.1	5.1	114	0.7	1.5	1.3	0.1	1.2	0.17	-0.10	3.25	3.49
30	09/09/90	8.21	13.5	160	27.6	6.6	4.2	124	0.7	1.2	1.6	0.1	1.2	0.14	-0.09	3.20	-2.73
37	06/10/90	8.14	15.0	160	32.0	7.0	4.6	126	0.5	1.4	1.4	0.1	1.9	0.16	-0.07	3.11	1.86
14	03/11/90	7.88	22.0	180	33.0	5.5	6.02	120	0.4	1.1	1.4	0.2	2.1	-0.02	-0.45	2.81	2.63
51	02/12/90	8.05	15.8	168	37.0	5.8	6.4	132	0.2	0.4	1.5	0.1	2.5	0.16	-0.20	2.99	3.21
58	05/01/91	7.04	18.5	170	32.5	6.3	5.2	143	0.5	1.0	0.1	1.4	0.5	-0.82	-2.04	1.92	-4.53
59	04/02/91	7.60	16.0	160	32.1	5.7	5.6	122	0.5	1.0	1.3	0.1	0.6	-0.37	-1.20	2.57	2.01
77	07/03/91	7.54	17.0	220	47.2	5.6	8.4	172	0.5	0.5	1.6	0.1	2.0	-0.12	-0.86	2.35	-0.27
38	18/05/91	8.26	15.9	181	38.0	6.0	6.3	135	0.5	0.6	1.4	0.1	1.5	0.39	0.25	3.20	3.84

Dados: I. Karmann, 1991 - inédito

- ÁGUAS DE ESTALACTITES - CAVERNA SANTANA
- ▲ ÁGUAS DE TRAVERTINOS - CAVERNA PÉROLAS
- Ponto A: PLANÍCIE DO SUMIDOURO DO RIO RONCADOR, PRÓXIMO A CAVERNA PÉROLAS
- + Ponto B: INTERIOR DA CAVERNA PÉROLAS
- x Ponto C: CAVERNA SANTANA (30m DA ENTRADA PRINCIPAL)
- Ponto D: RESSURGÊNCIA DO RIO SUBTERRÂNEO (ENTRADA DA CAVERNA SANTANA)

FIGURA 13 - VARIAÇÕES DO ÍNDICE DE SATURAÇÃO DA CALCITA (SIc) x TEMPO (JUN/90 A JUL/91), EM DIVERSAS ÁGUAS DAS CAVERNAS SANTANA E PÉROLAS. (DADOS: I. KARMANN, 1.991- INÉDITO)

IX. CONCLUSOES

As cavernas Santana, Lage Branca e Pérolas desenvolvem-se em rochas carbonáticas da Formação Bairro da Serra, constituídas principalmente por metacalcários dolomíticos e magnesianos, com frequentes intercalações centimétricas a métricas de filitos carbonáticos.

A percolação de águas meteóricas e/ou autigênicas/alogênicas nesses maciços rochosos geram soluções ricas em Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} e HCO_3^- , capazes de precipitar, no interior das cavernas, minerais secundários como calcita, aragonita, hidromagnesita, gipsita e fosfatos.

A calcita, com baixo teor de Mg, mineral mais comum, possui diversos mecanismos deposicionais. Gotejamentos, fluxo e armazenamento de soluções, processos capilares, exsudação, etc, levam a inúmeras formas e dimensões de espeleotemas, cujo mecanismo de formação nem sempre é bem compreendido. A gênese das helictites, por exemplo, é ainda atualmente discutida por diversos autores. Neste trabalho, conclui-se que os exemplares calcíticos estudados da caverna Santana não possuem condutos internos alimentadores, sendo formados somente na superfície de outros espeleotemas pela migração dos íons nas soluções. As pérolas, por sua vez, na caverna Pérolas, originam-se pela ação de gotejamentos que incidem em reservatórios, ou sobre nódulos pre-existentes, promovendo certa agitação no sistema. Estes pequenos deslocamentos permitem sucessiva precipitação carbonática, de forma concêntrica, ao redor dos núcleos. O contínuo atrito entre o nódulo e o substrato calcítico (espeleotema) gera pequenas cavidades, podendo, as pérolas, ajustarem-se perfeitamente nessas depressões. Cessados os movimentos, os nódulos frequentemente concrecionam-se ao piso.

Apesar de ser termodinamicamente instável, a aragonita é relativamente comum em algumas regiões das cavernas estudadas, ocorrendo como flores, crostas, estalactites e compondo também algumas pérolas. Contatou-se que a precipitação de aragonita e hidromagnesita nestas cavernas deve-se principalmente ao magnésio presente nas soluções mineralizantes. A hidromagnesita que ocorre

nas extremidades das agulhas aragoníticas (flores) são depósitos gerados pela migração iônica em filmes aquosos. No salão das Aragonitas (caverna Lage Branca), o magnésio provém de filitos carbonáticos dolomíticos, constatado nas águas de gotejamentos das estalactites aragoníticas associadas a tais litotipos. O lento fluxo das soluções também exerce importante controle nesta deposição. Na caverna Santana, correntes de ar promovem a formação de pequenas flores de aragonita na superfície de estalactites calcíticas.

A presença de íons sulfato nas soluções percolantes, juntamente com o cálcio, precipita gipsita no interior das cavernas. Nas cavernas estudadas, o íon SO_4^{2-} origina-se da oxidação de sulfetos, principalmente pirita. Na caverna Pérolas, esta oxidação gera também a formação de óxidos de ferro secundários, representados por materiais incoerentes, de granulação fina e coloração avermelhada. A gipsita, por sua vez, desenvolve-se como flores e extensas crostas assentadas sobre rochas carbonáticas do piso. Conclui-se que a formação destas crostas deve-se à percolação de soluções sulfatadas por entre as rochas, inclusive por capilaridade. O material de granulação fina, incoerente, existente entre as crostas e o piso, refere-se a produtos residuais de alteração das rochas.

Guanos de morcegos são compostos orgânicos ricos em fósforo, cuja interação com rochas e espeleotemas carbonáticos, são responsáveis pela formação de fosfatos secundários hidroxiapatita e leucofosfita, encontrados na caverna Santana.

A coleta de diversas águas existentes nas cavernas Santana, Lage Branca e Pérolas permite identificar soluções com variados índices de saturação para a calcita (-1,69 a +0,49), e diferentes teores de cálcio e magnésio. Águas de gotejamento de estalactites calcíticas promovem sucessiva precipitação carbonática (índice de saturação positivo das soluções), possuindo teores relativamente elevados tanto em cálcio, como hidrogenocarbonato. As águas das estalactites aragoníticas possuem teores mais elevados em magnésio, cerca de 6 vezes aos encontrados nas estalactites calcíticas. Por sua vez, as águas no sumidouro do rio subterrâneo Roncador (caverna Pérolas) possuem

frequentemente caráter agressivo (índice de saturação negativo). Possuem teores de cálcio e hidrogenocarbonato relativamente baixos, que chegam a ser de 5 a 7 vezes inferiores aos encontrados nas águas das estalactites. Em direção à ressurgência do rio (caverna Santana), estas águas tornam-se levemente saturadas, devido, ao menos em parte, ao contínuo aumento nos teores de Ca^{2+} .

X. AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho foi possível graças a concessão de recursos por parte do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq - processo nº.400094/89-4 e a Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP - processo nº.90/3436-0.

Inicialmente meus agradecimentos àquele que foi o responsável pelo início de todo este trabalho, ao químico e espeleólogo Nelson da Silva Cesar (*in memoriam*).

Por sua dedicada orientação, sugestões e críticas, agradeço imensamente ao pesquisador e professor Dr. Raphael Hypolito.

Ao Prof. Ivo Karmann pelas constantes sugestões e discussões, pelo auxílio nos trabalhos de campo, além de dados analíticos e fotografias gentilmente fornecidos.

Especiais agradecimentos aos químicos Sandra Andrade e Manoel Balbino, e aos técnicos Ricardo Silva Cardenete e Marinês Lopes da Silva que muito contribuíram tanto na parte analítica como experimental deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Daniel Atencio por seu precioso auxílio na interpretação dos difratogramas de raios X.

A geóloga Mirian C. Shinzato pelo seu importante trabalho nos experimentos de síntese e dados analíticos obtidos.

Os agradecimentos são extensivos àqueles e entidades que de uma maneira ou de outra auxiliaram e incentivaram a elaboração deste trabalho, entre estes, Rinaldo Campanha, Arnaldo Alcover Neto, Maurício de A. Marinho, Martin A. de Souza, ao fotógrafo Carlos Zaith, ao Grupo Pierre Martin de Espeleologia, Grupo Espeleológico da Geologia da USP e a Sociedade Brasileira de Espeleologia.

Ao Instituto de Química da UNESP - Araraquara (SP) pela utilização do Microscópio Eletrônico de Varredura.

Ao Fernando Mello pelo auxílio na impressão final deste trabalho, e aos desenhos gentilmente realizados por Derci Toledo e Roberto Bonilha.

Ao Sr. Dalton Machado da Silva e equipe gráfica, e ao fotógrafo Jaime Souza Marcos pelo serviço prestado.

XI. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- ANDRIEUX, C. (1965) - Morphogenése des hélectites monocristalines. Bull. Soc. Franç. Miner. Crist., v. 88, 163-171.
- BALENZANO, F.; DELL'ANNA, L. & DIPIERRO, M. (1976) - Trancoanellite, $\text{HeK}_3\text{Al}_5(\text{PO}_4)_8 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, a new mineral from the caves of Castellana, Puglia, southern Italy. N. Jahrb. Mineral., p. 49-57.
- BARBIERI, A.J.; HYPOLITO, R. & SHINZATO, M.C. (1991) - Síntese de nódulos carbonáticos de cavernas. Anais do XXI Congresso Brasileiro de Espeleologia - Curitiba - PR (prelo).
- BECK, B. F. (1978) - Color differentiation in "Fried Egg" stalagmites. J. Sed. Petrol., v. 48, nº 3, p. 821-824.
- BINI, A. & FORTI, P. (1981) - Genetical observation on some macrocrystal cave pearls found in two caves of Lombardia (Northen Italy). VIII Int. Cong. Speleol. Proc., Bowling Green, p. 747-750.
- BLACK, D.M. (1951) - Aragonite rafts in Carlsbad Caverns, New México. Science. v. 117, p. 84-85.
- BOGLI, A. (1980) - Karst Hydology and Physical Speleology. Berlin, Springer Verlag. 284p.
- BROUGHTON, P.L. (1972) - Secondary mineralization in the cave environment. Studies in Speleology, 2 (5): 191-207.
- CABROL, P. (1978) - Contribution a l'Etude du concretionnement carbonate de Grottes du sud de la France: morphologie, genese, diagenese. Centre d'Etude et Recherches Geologiques et hydrogeologiques, Memoires 12, 275p. Montpellier.
- CAMPANHA, G.A.C. (1992) - Tectônica proterozóica no alto e médio Vale do Ribeira, estados de São Paulo e Paraná. Tese de Doutorado IG-USP. 296p.
- CAMPANHA, G.A.C; BISTRICHI, C.A. & ALMEIDA, M.A. (1987) - Considerações sobre a organização litoestratigráfica e evolução tectônica da faixa de dobramento Apiaí. Simpósio Sul brasileiro, 3 Curitiba, PR - Atas Curitiba, SBG, v.2: 725-42.

- CAMPANHA, G.A.C.; GIMENEZ FILHO, A; CAETANO, S.L.V.; PIRES, F.A.; DANTA, A.S.L.; TEIXEIRA, A.L. & DEHIRA, L.F. (1985) - Geologia das folhas Iporanga (SG-22-X-B-V-2) e Gruta do Diabo (SG-22-X-B-VI-1) Estado de São Paulo. São Paulo, IPT/Pró-Minério (Relatório IPT 22352).
- CAMPANHA, G.A.C.; GIMENEZ FILHO, A; CAETANO, S.L.V.; PIRES, F.A.; DANTA, A.S.L.; TEIXEIRA, A.L. & DEHIRA, L.F. (1986) - Geologia e Estratigrafia da região das folhas Iporanga e Gruta do Diabo, Vale do Ribeira - São Paulo. Congresso Bras. de Geologia, 34, Goiânia. Anais. Goiânia SBG v.2: 1058-73.
- COTTON, F.A. & WILKINSON, G. (1962) - Advanced Inorganic Chemistry. John Wiley and Sons, New York, 959p.
- CURL, R.L. (1962) - The aragonite-calcite problem. Bull. Nat. Speleol. Soc., 24, 57-73.
- CRAIG, K.D.; HORTON, P.D. & REAMS, M.W. (1984) - Clastic and solutional boundaries as nucleation surfaces for aragonite in speleotems. Natl. Speleol. Soc. Bull., v. 46, p. 15-17.
- DONAHUE, J. (1965) - Laboratory growth of pisolite grains. J. Sed. Petrol., v. 35, p. 251-256.
- EVANS, R.C. (1939) - An introduction to crystal chemistry. Cambridge, University Press. 388p.
- FOLK, R.L. (1974) - The natural history of crystalline calcium carbonate: effect of magnesium content and salinity. Journ. Sed. Petrol., v. 44 (1), 40-53.
- FORD, D.T. & CULLINGFORD, C.H.D. (1976) - The Science of Speleology. London: Academic Press, 593p.
- FORD, D.T. & WILLIAMS, P. (1989) - Karst Geomorfology and Hydrology. London: Unwin Hyman, 601 p.
- FORTI, P. (1983) - L'evoluzione delle pisolit. Grotte d'Italia, ser. 4, v. 11, p. 487-495.
- FORTI, P. & BINI, A. (1981) - Analisi statistica delle pisoliti del <<Bucco del Castello>>. Natura Bresciana. Ann. Mus. Civ. Sc. Nat., 18, p. 3-12.

- FORTI, P. & BUZIO, A. (1985) - Una nuova recoperta nelle Grotte del Monte Sedon (Israele): le eccentriche di anidrite: *Min. Paleontol. Nat.*, n° 46, p. 11-16.
- FORTI, P. & GARBERI, M.L. (1981) - De pisoliti della Buca del Vasaio di Montrone e l'ipotesi del minimo e massimo diametro possibile: *Sotloterra*, v. 20, n° 59, p. 18-23.
- FORTI, P. & PERNA, G. (1983) - Studio morfologico e genetico delle pisoliti di aragonite rinvenute in due gallerie minerale Presso Iglesias. *Le Grotte d'Italia* (4), XI, p. 407-419.
- GAMS, I (1978). The polje: The problem of definition. *Z. Geomorph. N.F.*, 22 (2), p.170-181.
- GIVEN, R.K. & WILKINSON, B.H. (1985) - Kinetic control of morphology, composition, and mineralogy of abiotic sedimentary carbonates. *Jour. Sed. Petrol.*, v. 55 (1), 109-119.
- GOLDBERG, P.S. & NATHAN, Y. (1975) - The phosphate mineralogy of et-Tabun cave, Mount Carmel, Israel. *Min. Magazine*, v. 40, p. 253-258.
- GONZALEZ, L.A. & LOHMANN, K.C. (1988) - Controls on Mineralogy and Composition of Spelean Carbonates: Carlsbad Caverns, New Mexico. In *Paleokarst*, James, N.M. and Choquette, P.W. (edit), p.81-101, Springer Verlag, 416p.
- HARMON, R.S.; ATKINSON, T.C. & ATKINSON, J.J. (1983) - The mineralogy of Castleguard Cave, Columbia Icefields, Alberta, Canada. *Artic & Alpine Res.* 15 (4), 505-16.
- HASUI, Y. & OLIVEIRA, M.A.F. (1984) - Provincia Mantiqueira Setor Central. In *O Pré-Cambriano do Brasil*, Almeida, F.F.M. & Hasui, Y., p. 308-344, São Paulo, Blucher, 378p.
- HILL, L.C. (1976) - Cave Minerals: Huntsville (Alabama). *Natl. Speleol. Soc.*, 137 p.
- HILL, C.A. (1987) - Geology of Carlsbad Caverns and others caves of the Guadalupe Mountains, New México and Texas, NM. *Bureau Mines & Miner. Resources Bull.*, 117, 150 p.
- HILL, C.A. & FORTI, P. (1986) - Cave minerals of the world. *National Speleological Society*, Huntsville, 238p.

- HUFF, L.C. (1940) - Artificial helictites and gypsum flowers. *J. Geol.*, v. 48, nº 6, p. 641-59.
- KARMANN, I. & SANCHEZ, L.H. (1979) - Distribuição das rochas carbonáticas e Província Espeleológica no Brasil. *EspeleoTema - Boletim informativo nº 13* (Sociedade Brasileira de Espeleologia): 105-68.
- KLEIN, C. & HURLBUT Jr, C.S. (1985) - *Manual of mineralogy*. 20 ed. - New York, John Wiley & Sons, 596p.
- LAHAN, R.W. (1978) - A chemical model for calcite crystal growth and morphology control. *J. Sed. Petrol.* v. 48(1): 337-44.
- LIPPMANN, F. (1973) - *Sedimentary carbonate minerals*. New York: Springer Verlag, 228p.
- LOWENSTAM, H.A. (1954) - Environmental relations of modification compositions of certain carbonate secreting marine invertebrates. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, v. 40: 39-40.
- MARTINET, B. & SOUGY, J. (1961) - Utilisation Pratique des Classifications Chimiques des Roches Carbonatées. *Annales de la Faculté des Sciences de l'Université de Dakar*, Tome 6. p.81-92.
- MOBERLY Jr., R. (1968) - Composition of magnesian calcite of algae and pelecypods by Eletron Micrope Analysis. *Sedimentology*, v. 11: 61-82.
- MOORE, G.W. (1956) - Aragonite speleothems as indicators of paleotemperatures. *Am. J. Sci.*, v. 254: 746-753.
- MULLER, G.; IRION, G. & FORSTNER, V. (1972) - Formation and diagenesis of inorganic Ca-Mg carbonates in the lacustrine environment. *Naturwissenschaften*, 4: 158-64.
- MURRAY, J.W. (1954) - The deposition of calcite and aragonite in caves. *J. Geol.*, 62: 481-92.
- NEUBERG, C. & GRAUER, A. (1957) - The problem of solubilization and precipitation and the calcium and phosphorus cycle in cavern formation: *Experienti*, v. 13, nº 10, p. 391-2.
- OPPENHEIMEIR, C.H. (1961) - Note on the formation of spherical bodies in the presence of bacteria from the Bahama Bank. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 23: 295-6.

- PETRI, S. & SUGUIO, K. (1969) - Sobre os metassedimentos do extremo sul do Estado de São Paulo. Convênio USP/DAEE (Publicação especial).
- PIRES, F.A. (1990) - Análise paleoambiental e estratigráfica de sequências metassedimentares (Grupo Açungui), na região de Iporanga e Apiaí - São Paulo. Tese de Mestrado IG-USP. 151p.
- POBEGUIN, Th. (1955) - Sur les concrétions calcaires observées dans la grotte du Moulis (Ariège). Compt. Rend., 241: 1791-93.
- RAO, C.P. (1981) - Criteria for recognition of cold-water carbonate sedimentation: Berriedale Limestone (Lower Peninsula), Tasmania, Austrália. J. Sed. Petrol., v.51: 491-506.
- ROBERGE, J. & CARON, D. (1983) - The occurrence of an unusual type of pisolite: the cubic cave pearls of Castleguard Cave, Columbia Icefields, Alberta, Canadá. Artic and Alpine Res., v. 15, nº 4, p. 517-522.
- SCHLAGER, W. & JAMES, N.P. (1978) - Low-magnesium calcite limestone forming at the deep-sea floor, Tongue of the Ocean, Bahamas. Sedimentology, v. 25: 675-702.
- SIEGEL, F.R. (1965) - Aspects of calcium carbonate in the Great Onyx Cave, Kentuck. Sedimentology, v. 4: 285-89.
- SIEGEL, F.R. & REAMS, M.W. (1966) - Temperature effect on precipitation of calcium carbonate from calcium bicarbonate solutions and its application to cavern environments. Sedimentology, v.7: 241-48.
- SOARES, P.C. (1987) - Sequências tecto-sedimentares e tectônica deformadora do Centro-Oeste do Escudo Paranaense. In: Simpósio Sul brasileiro, 3, Curitiba, Anais. Curitiba SBG. V.2: 743-71.
- THRAIKILL, J.V. (1968) - Dolomite cave deposits from Carlsbad caverns: Journ. Sed. Petrology, v. 38, nº 1, p. 141-5.
- TOGARI, K. & TOGARI, S. (1955) - Conditions controlling the crystal form of calcium carbonate minerals, 1. On the influence of the temperature and pressure of Mg ion. J. Fac. Sci., Hokkaido Univ., Ser. IV, 9: 55-65.

- WEBER, J.N. (1969) - The incorporation of magnesium into the skeletal calcites of echinoderms. *Am. J. Sci.*, v. 287: 557-566.
- WHITE, W.B. (1976) - Cave minerals and speleothems: in Ford, T.D. and Cullingford, C.H.D., *The science of speleology*: London, Academic Press, p. 267-327.
- WHITE, W.B. (1988) - *Geomorfology and hydrology of karst terrains*. New York: Oxford University Press, 464p.
- ZELLER, E.J. & WRAY, J.L. (1956) - Factor influencing the precipitation of calcite carbonate. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologist.*, 40: 140-52.

LEGENDA

HIDROGRAFIA

- RIO PERENE
- SUMIDOURO
- RESSURGÊNCIA

FORMAS CÁRSTICAS

- DOLINA
- DOLINA COM PAREDÃO ROCHOSO
- PAREDÃO MAIOR DE 20 METROS
- ENTRADA DE CAVERNA
- CONDUTOS SUBTERRÂNEOS TOPOGRAFADOS

INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES

- ESTRADA SEM PAVIMENTAÇÃO
- CAMINHOS/TRILHAS
- PONTO B: LOCAL DE AMOSTRAGEM D'ÁGUA

LITOLOGIA

- Qa DEPÓSITOS ALUVIAIS (QUATERNÁRIO)

PROTERÓICO MÉDIO A SUPERIOR

- SUBGRUPO LAJEADO
- PMSfM FORMAÇÃO MINA DE FURNAS: MÁRMORES CALCÍTICOS IMPUROS
- PMSfF FORMAÇÃO MINA DE FURNAS: FILITOS
- PMSfJ FORMAÇÃO AGUA SUJA: FILITOS, METASSILTITOS E METARENITOS FINOS
- PMSsM FORMAÇÃO BAIRRO DA SERRA: MÁRMORES CALCÍTICOS IMPUROS
- PMSbS FORMAÇÃO BETARI: MEMBRO SUPERIOR METASSILTITOS E FILITOS

ELEMENTO ESTRUTURAL

- CONTATO LITOLÓGICO APROXIMADO

UNIDADES LITO-ESTRATIGRÁFICAS:
SIMPLIFICADO DE CAMPANHA (1992)

UNIDADES MORFOLÓGICAS
SIMPLIFICADO DE MARINHO, M.A. - RELATÓRIO
INICIAÇÃO CIENTÍFICA - DEPARTAMENTO DE
GEOGRAFIA - F.F.L.C.H. - USP - 1.990

BASE CARTOGRÁFICA UTILIZADA
MAPAS TOPOGRÁFICOS DAEE/SVR
ESCALA: 1:10.000
FOLHAS: U-12, V-11, V-12, N-11

ESCALA GRÁFICA

MAPA 1 - MAPA GEOLÓGICO/MORFOLÓGICO DO SISTEMA CÁRSTICO PÉROLAS-SANTANA (SIMPLIFICADO)

GRUTA LAGE BRANCA (SP-030)

MUNICÍPIO: IPORANGA, S.P.
 COORDENADAS DA ENTRADA: LATITUDE 24°32'52" S
 LONGITUDE 46°43'15" W
 DESENVOLVIMENTO (COMPRIMENTO EM MAPA): 820m
 DESNÍVEL: 85m
 MAPEAMENTO REALIZADO ATRAVÉS DO CONVÊNIO
 SEMA/USP Nº OITO/87
 1988 - GRUPO DA GEO DE ESPELEOLOGIA
 DESENHO FINAL: N.L.N. BATISTUCCI

LEGENDA

- CONTORNO DA GALERIA
- DESNÍVEL ABRUPTO
- CHÃO DE AREIA
- BLOCO ABATIDO
- ESCORRIMENTO CALCÍFICO
- DRENAGEM
- CORTE OU PERFIL
- CHÃO DE ARGILA
- DECLIVE SUAVE

0 4 8 12 16 20m

GRUTA SANTANA (SP-41)

MUNICÍPIO: IPORANGA, S.P.
 COORDENADAS DA ENTRADA: LATITUDE 24° 31' 50" S
 LONGITUDE 48° 42' 06" W
 ALTITUDE 245 m
 TOPOGRAFIA: P. MARTIN, G. B. BERGAMO FR.,
 E. GARDELLI A., C. CASTRO, V. ANDRADE,
 J. LEPRÍ

— 1.972 —

0 100 m