

Controles hidroquímicos na deposição de tufas em drenagens na Serra do André Lopes (SP, Brasil)

Hydrochemical controls on tufa deposition in drainages in Serra do André Lopes (SP, Brazil)

Luis Henrique Sapiensa Almeida¹, William Sallun Filho², Ivo Karmann³

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Geociências, Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza, Av. Athos da Silveira Ramos, 274, CEP 21941-916, Rio de Janeiro, RJ, BR. (lhsapiensa@gmail.com)

² Secretaria de Meio Ambiente, Infraestrutura e Logística do Estado de São Paulo, Instituto de Pesquisas Ambientais, São Paulo, SP, BR. (wsallun@gmail.com)

³ Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, São Paulo, SP, BR. (ikarmann@usp.br)

Recebido em 5 de maio de 2023; aceito em 15 de março de 2024.

RESUMO

A Serra do André Lopes localiza-se em um planalto cárstico composto por dolomitos (Mármore da Tapagem) no estado de São Paulo, Brasil. Na superfície, a água que escoia sobre as rochas carbonáticas é rica em carbonato de cálcio, o que possibilita a deposição de tufas. Para que ocorra essa deposição, a água deve ser cristalina, sem sedimentos em suspensão, que possa inibir a precipitação dos carbonatos e ter alta concentração de carbonato de cálcio dissolvido. Foram coletadas amostras de águas fluviais em 14 locais da Serra do André Lopes e região, para a análise de parâmetros hidroquímicos e isotópicos. A análise hidroquímica mostrou que essas águas têm alto teor de carbonato de cálcio (média de 179 mg/L), alta razão Mg/Ca (média de 0,88) e altos valores de pH (entre 8,18 e 8,71) e índice de saturação em relação à calcita (entre 0,1 e 1,04). A maioria das amostras das águas foram classificadas como cálcio magnesianas carbonatadas. Com base nos resultados foi possível concluir que as águas das drenagens onde ocorrem os depósitos de tufa são provenientes de recarga autóctone, com pouca ou nenhuma influência de águas alogênicas (provenientes de áreas não carbonáticas), sendo o fator preponderante para a deposição de tufas na região. Os resultados das análises isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ da água e do carbonato de cálcio das tufas mostraram que a influência da evaporação é praticamente nula na precipitação de calcita. A observação da deposição de tufa em equilíbrio isotópico, mostra que potenciais registros paleoclimáticos obtidos a partir dos depósitos antigos são relevantes.

Palavras-chave: Carbonatos continentais; Tufa; Carste; Hidroquímica; Isótopos; Serra do André Lopes.

ABSTRACT

The André Lopes Mountain Range is located in a karst plateau composed of dolomites (Tapagem Marble) in the state of São Paulo, Brazil. On the surface, the water that flows over the carbonate rocks is rich in calcium carbonate, which enables the deposition of tufa. For tufa deposition to occur, the water must be crystal clear, without suspended sediments that could inhibit the precipitation of carbonates, and have a high concentration of dissolved calcium carbonate. River water samples were collected in 14 locations in Serra do André Lopes and the region, for the analysis of various hydrochemical and isotopic parameters. Hydrochemical analysis showed that the waters have a high content of calcium carbonate (average of 179 mg/l), a high Mg/Ca ratio (average of 0.88) and high pH values (between 8.18 and 8.71) and saturation index values with respect to calcite (between 0.1 and 1.04). Most of the waters were classified as calcic-magnesian carbonated. Based on the results, it was possible to conclude that the waters from the drainages where tufa deposits occur are derived from autogenic recharge, with little or no influence from allogenic waters (from non-carbonate areas), being the predominant factor for tufa deposition in the region. The results of isotopic analysis of water $\delta^{18}\text{O}$ and calcium carbonate from tufa showed that the influence of evaporation is practically null in calcite precipitation. The observation of isotopically equilibrated tufa deposition shows that potential paleoclimatic records obtained from ancient deposits are relevant.

Keywords: Continental carbonates; Tufa; Karst; Hydrochemistry; Isotopes; André Lopes Mountain Range.

INTRODUÇÃO

Tufas são depósitos sedimentares de carbonatos continentais frequentes em ambientes cársticos, produto da precipitação de carbonatos em águas não termais em ambiente continental (Ford e Pedley, 1996). Porém, mesmo em um ambiente cárstico a deposição de tufas nem sempre ocorre. Os depósitos de tufas modernos e antigos da região, ocorreram devido à associação entre alto teor de carbonato de cálcio dissolvido na água (ampla predominância de recarga autogênica), a alta limpidez da água (ausência ou pouca quantidade de sedimentos siliciclásticos em suspensão), atividade biológica e clima favorável (subtropical superúmido). Segundo Arenas-Abad et al. (2010), as condições mais importantes que favorecem a deposição das tufas no ambiente fluvial são: o estado de supersaturação em carbonato de cálcio das águas, presença de vegetação em clima favorável e as condições hidrológicas (recarga do sistema fluvial e alta velocidade de água corrente). Chen et al. (2004) e Arp et al. (2001) ressaltam que o predomínio de tufas em alto gradiente deve-se ao escape de CO₂ por turbulência da água, mas a precipitação bioinduzida de carbonato de cálcio, como resultado do metabolismo de bactérias, cianobactérias e/ou algas, também ocorrem e aceleram a deposição (Viles e Pentecost, 2007).

No Brasil a deposição ativa de tufas é pouco comum, sendo os exemplos mais notáveis os da Serra da Bodoquena (MS) (Boggiani et al., 2002; Sallun Filho et al., 2009). Na Serra do André Lopes estudos prévios detalharam a presença comum de tufas, associadas ao carste desenvolvido sobre rochas carbonáticas proterozoicas (Sallun Filho et al., 2012) e estudos geomorfológicos no carste delimitaram as zonas de infiltração (Cordeiro, 2013). As tufas são relativamente comuns na Serra do André Lopes, porém não ocorrem em todas as drenagens, e em algumas se encontram erodidas. Considerando que de forma geral a maior parte das drenagens da serra tem semelhantes gradientes hidráulicos e estão sob o mesmo regime climático, a hipótese inicial para o fator preponderante para o controle deposicional são as variações hidroquímicas de águas de diferentes fontes e recargas. Ao interpretar os resultados dos estudos de sistemas cársticos, é importante saber de onde vem a água, sendo considerado um sistema autogênico (ou autóctone) aquele composto de águas que precipitam e escoam inteiramente sobre rochas cársticas e o alogênico (ou alóctone) aquele onde as águas que precipitam e escoam inteiramente em áreas de influência (vizinhas) não cárstica (Ford e Williams, 2007). Na prática a maioria dos sistemas cársticos têm uma mistura de componentes autogênicos e alogênicos (Ford e Williams, 2007). Desta forma, este trabalho buscou a caracterização da hidroquímica e geoquímica isotópica das águas fluviiais na Serra do André Lopes visando o estudo das condições que possibilitam a deposição de tufas na área.

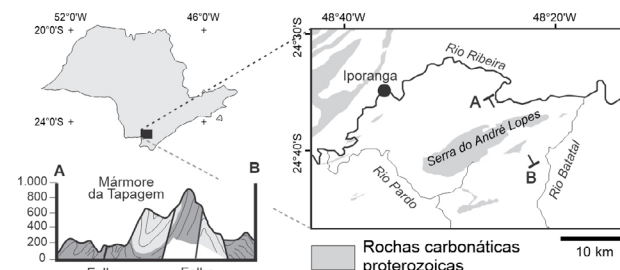
CONTEXTO REGIONAL

A Serra do André Lopes situa-se no Vale do Ribeira, sudeste do Estado de São Paulo, abrangendo os municípios de Eldorado e Barra do Turvo. A Serra do André Lopes é constituída essencialmente pelo Mármore da Tapagem, um planalto carbonático com altitudes entre 500 e 1000 m, com relevo positivo em relação às rochas metapelíticas inferiores, diferentemente das outras rochas carbonáticas da região. As poucas cristas não-carbonáticas compõem estreitas áreas de recarga alogênica no carste. Assim parte da água da chuva que precipita no planalto infiltra no carste poligonal e a outra parte esco superficialmente, mas ainda sobre rochas carbonáticas, originando a rede de drenagem para os rios Ribeira e Pardo, as principais bacias da região (Figura 1).

Situada na porção leste da faixa metassedimentar do Supergrupo Açungui, que engloba diversas unidades alinhadas na direção NE-SW na parte central da Faixa de Dobramentos Ribeira. A Serra do André Lopes está inserida no Bloco Andorinhas, o qual é delimitado por lineamentos transcorrentes pré-cambrianos (Figura 1) (Campanha, 1992). Este bloco tectônico é representado pela unidade geológica Sequência Serra das Andorinhas, uma estrutura sinformal composta pelo Mármore da Tapagem (faixa carbonática André Lopes), de forma elíptica em mapa, que se sobrepõe a Formação Setuva (ou Unidade Metapelítica), ambas de idade Mesoproterozoica (Campanha, 1992; Faleiros et al., 2012, 2013).

O Mármore da Tapagem é um mármore dolomítico, fino, branco a acinzentado, isótopo e homogêneo (Faleiros et al., 2013), sendo classificado como dolomito ou dolomito calcário com pouca ou nenhuma impureza (terrigenos) (Sallun Filho et al., 2015). As rochas da região possuem entre -13,13 e -9,53‰ de δ¹⁸O (PDB) (Frasca, 1993).

A região da Serra do André Lopes apresenta um clima subtropical úmido sem estação seca com verões quentes nas áreas mais baixas e temperados nas áreas elevadas (Alvares et al., 2013). A precipitação média anual é 1567 mm, com máximo registrado de 2371 e mínimo de 903 mm, com base em dados de 1962 a 1999 na estação F5-020 do DAEE em Eldorado.



Fonte: Adaptado de, mapa: Campanha, 2002 e Faleiros et al., 2012, 2013; perfil: Silva et al., 1981

Figura 1. Localização da Serra do André Lopes, rochas carbonáticas e perfil da área de estudo.

As tufas foram descritas em trabalhos de mapeamento geológico da década de 1980 (Silva et al., 1981; Campanha et al., 1985) e estudadas com maior detalhe onde se determinou que a deposição ocorre desde o Quaternário até hoje (Sallun Filho et al., 2012; Ribeiro et al., 2015).

MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo hidroquímico envolveu procedimentos de campo e de laboratório. Inicialmente foram percorridos trechos ao longo de diversas drenagens para averiguar a presença de tufas (Sallun Filho et al., 2012). Os pontos de coleta de águas fluviais foram selecionados para obter um panorama das características hidroquímicas e isotópicas entre diferentes bacias e ao longo de um mesmo rio, em locais de relativo fácil acesso, com ou sem vestígios de deposição de tufas (Figura 2 e Tabela 1). Na área estudada não são conhecidas fontes poluentes significativas que pudessem interferir nos resultados.

Foram selecionados 14 pontos de amostragem de águas fluviais (Figura 2 e Tabela 1), onde se executou a medição *in situ* de pH, temperatura e condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$), utilizando o Multiparâmetro Hanna Modelo HI 98129.

As amostras coletadas foram filtradas com filtro de celulose com porosidade de $0,45 \mu\text{m}$ e armazenadas sob refrigeração em frascos de polietileno de 30 ml para isotopia e 100 ml para análise química. Foi adicionado ácido nítrico (HNO_3)

concentrado no frasco para análise química, no ato da coleta, a fim de evitar precipitação de carbonato de cálcio e perda de elementos durante o transporte.

No mesmo dia da coleta foi realizado o teste de Alcalinidade, ou Titulação, seguindo os procedimentos de Hypolito et al. (2008) utilizando indicador misto, fenolftaleína, e ácido sulfúrico padronizado (0,1 N). Para o cálculo do teor de HCO_3^- e CO_3^{2-} utilizou-se a Equação 1 e para amostras com pH maior que 8,2 a Equação 2, para calcular o teor de CO_3^{2-} .

$$\text{AT (mg/L)} = \frac{\text{V Ácido (ml)} \times \text{N Ácido} \times 61000}{\text{V Amostra (mL)}} \quad (1)$$

$$\text{AP (mg/L)} = \frac{\text{V Ácido (mL)} \times \text{N Ácido} \times 30004}{\text{V Amostra (mL)}} \quad (2)$$

Onde:

AT: Alcalinidade Total

V: Volume

N: Normalidade

AP: Alcalinidade Parcial

A análise de cátions e ânions foi realizada no Laboratório de Hidrogeologia e Hidrogeoquímica (IGCE-UNESP). Os cátions foram analisados por Espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Plasma de Argônio Indutivo (ICP-AES) e os ânions por Cromatografia iônica (IC). Os resultados das análises de cátions e ânions das águas fluviais foram tratados utilizando o programa com-

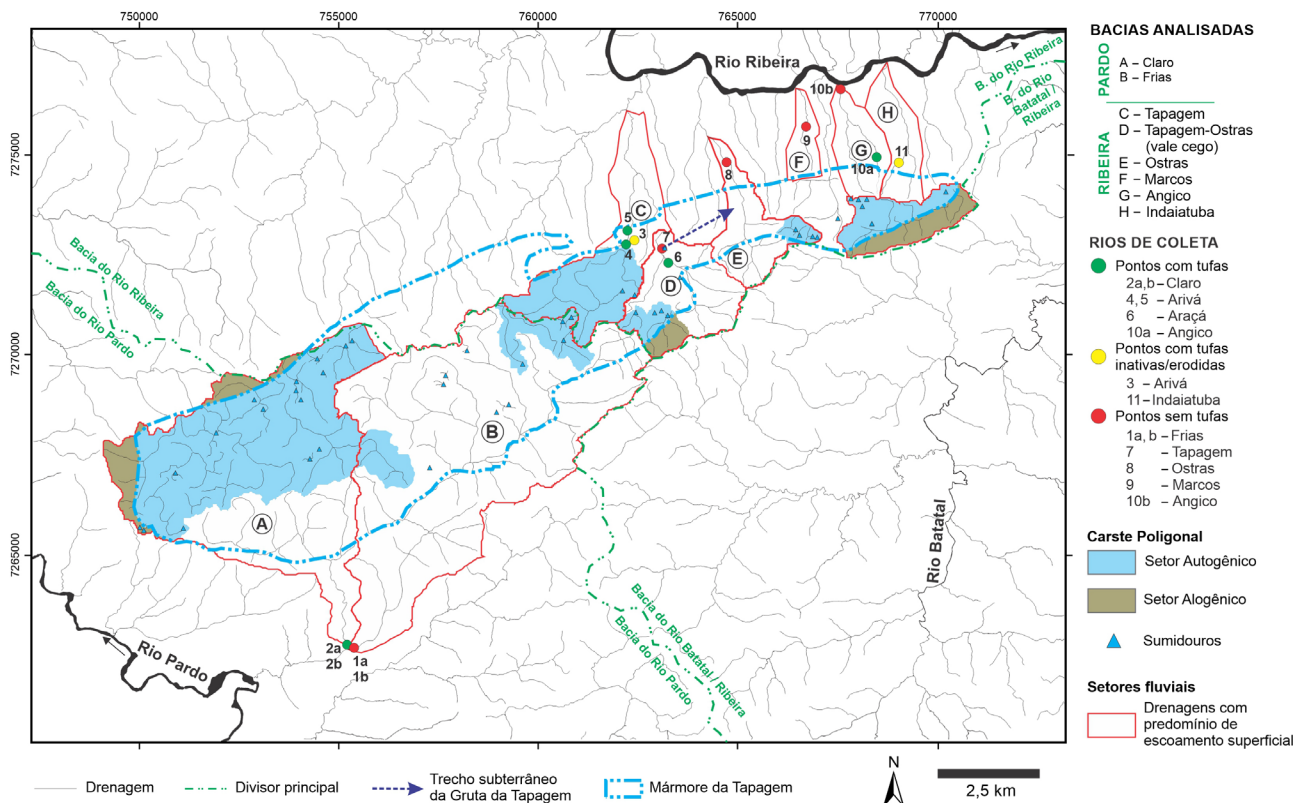


Figura 2. Mapa de distribuição das drenagens e bacias analisadas neste trabalho e pontos de coleta de água.

Tabela 1: Característica das drenagens e bacias nos locais de coleta de água.

Bacia	Sub-bacia	Rio	Pontos de coleta (Figura 1)	Descrição	Coordenadas dos pontos de coleta		Cota (m)	Tufas	Área Autogênica*	Área Alogênica*	Recarga predominante
					O	S					
PARDO	A Frias	Frias	1a	Rio volumoso (antes da confluência com o Rio Claro)	48°28'35"	24°43'45"	173	Ausente	23,30 km ² 66%	11,81 km ² 34%	autogênica
			1b	Rio volumoso (após da confluência com o Rio Claro)	48°28'35"	24°43'45"	163	Ausente			
	B Claro	Claro	2a	Rio volumoso com represas e cachoeiras de tufas ativas	48°28'36"	24°43'45"	189	Ativa	21,03 km ² 82%	4,67 km ² 18%	autogênica
			2b	Pequena "mina" de água brotando de dentro do depósito antigo de tufas	48°28'36"	24°43'45"	211	Ativa			
RIBEIRA	C Tapagem	Arivá	3	Rio com represas de tufas localmente erodidas	48°24'28"	24°38'10"	558	Inativa	4,56 km ² 96%	0,18 km ² 4%	autogênica
			4	Rio com represas e cachoeiras de tufas ativas	48°24'40"	24°38'12"	561	Ativa			
			5	Rio com represas e cachoeiras de tufas ativas	48°24'08"	24°38'00"	538	Ativa			
	D-E Tapagem-Ostras	Araçá	6	Cachoeira do Araçá: rio com barragens e cachoeiras de tufas ativas, localmente erodidas	48°23'57"	24°38'23"	465	Ativa	1,74 km ² 73%	0,64 km ² 27%	autogênica
		Tapagem	7	Sumidouro da Gruta da Tapagem (vale cego do Rio Tapagem)	48°24'03"	24°38'14"	460	Ausente	3,22 km ² 54%	2,80 km ² 46%	autogênica
	F Marcos	Marcos	8	Cachoeira do Meu Deus: rio volumoso com ausência de tufas, em parte alimentado pela água da Gruta da Tapagem	48°23'42"	24°37'08"	196	Ausente	2,17 km ² 62%	1,35 km ² 38%	autogênica
			9	Córrego de baixa energia e alto teor de terrígenos	48°21'58"	24°36'35"	90	Ausente	0,05 km ² 5%	0,88 km ² 95%	alogênica
	G Angico	Angico	10a	Rio com represas e cachoeiras de tufas ativas e depósito antigo	48°20'54"	24°36'57"	278	Ativa	1,44 km ² 74%	0,51 km ² 26%	autogênica
			10b	Rio de alta vazão e energia e ausência de tufas	48°21'29"	24°36'00"	75	Ausente	2,01 km ² 45%	2,44 km ² 55%	alogênica
	H Indaiatuba	Indaiatuba	11	Rio com blocos soltos e erodidos de brechas cimentadas por tufas	48°20'35"	24°37'00"	324	Inativa	1,94 km ² 60%	1,29 km ² 40%	autogênica

* Modificado de Cordeiro, 2013

putacional *AquaChem 5.1*, realizado no Laboratório de Modelos Físicos (LAMO) e no Laboratório de Informática Geológica (LIG) do Instituto de Geociências (IGC-USP). Este programa auxilia no cálculo de parâmetros derivados, como índice de saturação, balanço iônico, dureza total em CaCO₃, a partir dos parâmetros medidos (teores de cátions e ânions, pH, temperatura, condutividade elétrica). Os diagramas de *Piper* e *Stiff*, para classificação dessas águas, foram confeccionados no *software* GW_Chart 1.26 (Winston, 2000).

O cálculo do índice de saturação (IS) foi baseado em Langmuir (1971) (Equação 3). O cálculo de IS depende muito do valor do pH, por isso que o erro embutido na medida do pH em campo deve ser levado em conta para avaliar o erro nos valores de IS. Com o equipamento utilizado, adotou-se o erro de medida do pH como 0,05, o que acarretou em 0,05 como erro no cálculo de IS.

$$IS = \log (PAI / K) \quad (3)$$

Onde:

PAI = Produto de atividade iônica da solução (amostra) e;

K = Produto de solubilidade do composto.

A razão molar Mg/Ca foi obtida pelo quociente entre as concentrações molares (mol/L) de Mg e Ca de uma amostra. A Dureza Total (DT) é definida como sendo a somatória das concentrações de Ca²⁺ e Mg²⁺ nela dissolvidos, sendo expressa na forma de mg/L equivalente a CaCO₃ (White, 1988).

A análise de isótopos estáveis (oxigênio e deutério) foi realizada no Laboratório de Isótopos Estáveis (CEPEGEO-IGC-USP).

Para o cálculo da temperatura foi utilizada a equação de Hays e Grossman (1991) (Equação 4) utilizando as razões isotópicas na água e na calcita. Esta equação é uma reformulação dos dados experimentais de O'Neil et al. (1969) e foi validada para a maioria dos depósitos de tufas (Andrews, 2006; Fairchild e Baker, 2012). Ela relaciona a temperatura da água com as razões isotópicas da água e do cristal precipitado, no caso deste trabalho, são as tufas. Dessa forma, utilizou-se material de tufa recém-precipitado em drenagem, juntamente com a água, cujos valores de d¹⁸O plotados nesta equação, indicam a temperatura de precipitação, se ocorrer em equilíbrio isotópico. Para confirmar o fato, compara-se a temperatura calculada com a temperatura medida.

$$T = 15,7 - 4,36 (d^{18}O_{\text{calcita}} - d^{18}O_{\text{água}}) + 0,12 (d^{18}O_{\text{calcita}} - d^{18}O_{\text{água}})^2 \quad (4)$$

Além das águas fluviais foram coletadas, em junho de 2011, duas amostras de água de gotejamento na Gruta da Tapagem, para fins de comparação com as águas fluviais e uma amostra de água de chuva em 02 de março de 2011 para comparação dos isótopos.

RESULTADOS

Descrição dos locais de coleta

As drenagens da Serra do André Lopes escoam para o Rio Ribeira (nível de base regional), no setor nordeste e para o Rio Pardo (afluente do Rio Ribeira) no setor sudoeste (Figura 2). Foram coletadas águas em 14 locais, sendo 6 com tufas ativas, 6 sem tufas e 2 com tufas inativas ou erodidas (Figura 2 e Tabela 1). As áreas autogênicas e alogênicas foram utilizadas para comparação com os parâmetros hidroquímicos (Tabela 1), sendo a área aflorante do mármore ocupada por 46% de áreas cársticas típicas com recarga predominantemente autogênica (82%), variando individualmente em cada bacia entre 5 e 96%, sendo o restante (18%) dominado por processos fluviais típicos (Cordeiro, 2013).

A Bacia do Rio Pardo é constituída por duas sub-bacias que escoam do planalto (mármore), as dos rios Frias e Claro, pontos 1 e 2 respectivamente, ambos sobre rochas não carbonáticas. A Bacia do Rio Frias é a mais ampla sobre o mármore, com significativa área de captação autogênica (66%), amplo escoamento superficial, poucos setores carste poligonal (Cordeiro, 2013) e sem a presença de depósitos de tufas. No primeiro ponto de coleta (ponto 1a) o Rio Frias possui significativa influência alogênica e não possui depósitos de tufas. No ponto 2 o Rio Claro (afluente do Rio Frias) é a localidade com deposição de tufas mais expressiva na área, com recarga autogênica de 82% (Cordeiro, 2013). No Rio Claro as coletas foram realizadas no canal principal (ponto 2a) e em canal secundário (ponto 2b) sobre depósito espesso de tufas, de idade pleistocênica (Depósito do Frias, Sallun Filho et al., 2012; Ribeiro et al., 2015). Após a confluência do Rio Claro no Rio Frias, foi coletado em um segundo ponto no Rio Frias (ponto 1b), para comparação da influência de um rio com maior aporte autogênico.

Já a Bacia do Rio Ribeira teve cinco sub-bacias analisadas: Arivá, Tapagem-Ostras, Marcos, Angico e Indaiatuba, equivalente aos pontos 3 a 11. O Rio Arivá é uma drenagem situada sobre carbonatos que deságua no Rio Tapagem a jusante do sumidouro da Gruta da Tapagem. Apresenta recarga hidrológica principalmente autogênica (96%) (Cordeiro, 2013). No ramo norte exhibe deposição de tufa ativa (pontos 4 e 5) e no ramo sul apenas tufas erodidas de idade holocênica (ponto 3) (Sallun Filho et al., 2012).

Nos rios Tapagem e Ostras não se observaram depósitos de tufas. Estes foram observados apenas no Rio Araçá (ponto 6), um afluente do Rio Tapagem, com tufas ativas e erodidas (Sallun Filho et al., 2012). A sub-bacia dos rios

Tapagem-Ostras compõe um sistema peculiar. O Rio das Ostras é o nível de base local, com recarga alogênica de 38%, considerado alto para região (Cordeiro, 2013). A bacia do Rio Tapagem é composta por 56% de captações autogênicas, que confluem a um sumidouro da Gruta da Tapagem (ponto 7), onde percorre trecho subterrâneo e deságua no Rio das Ostras. A Gruta da Tapagem (Caverna do Diabo) tem sua origem atribuída essencialmente a presença de alta recarga alogênica no sumidouro (grande capacidade de dissolução das águas) e ao desenvolvimento do Vale Rio Ostras, na descarga do sistema (Sallun Filho et al., 2015). No local de coleta do Rio Araçá (ponto 6) as águas provêm de depressões poligonais, incluindo as águas provenientes das cavernas Frias e Rolado, com alta contribuição autogênica (73%) (Cordeiro, 2013). Já no ponto de coleta do Rio das Ostras (ponto 8) as águas são provenientes da Gruta da Tapagem (fonte autogênica importante), e de diversos outros rios alogênicos (ponto 8).

O Córrego Marcos (ponto 9), é uma pequena drenagem que escoam na encosta do planalto diretamente para o Rio Ribeira. Sua bacia é constituída quase que totalmente por recarga alogênica, e não possui depósitos de tufas. Essa drenagem foi selecionada para comparar a hidroquímica de águas tipicamente alogênicas.

Ainda na bacia do Rio Ribeira, os córregos Angico e Indaiatuba são originados a partir da grande depressão poligonal do Sapatú, com 65% de recarga autogênica (Cordeiro, 2013), sendo possível apenas estimar a área de recarga de cada drenagem nos pontos 10 e 11. O Córrego Angico tem nascente cárstica identificada, e no primeiro ponto de coleta (ponto 10a) tufas ativas e importantes depósitos holocênicos (Depósito do Sapatú, Sallun Filho et al., 2012), sobre rochas não carbonáticas. No segundo ponto de coleta (ponto 10b), mais a jusante do ponto 10a e mais próximo ao Rio Ribeira, a contribuição alogênica é maior e não ocorre a deposição de tufas. Já no Córrego Indaiatuba, paralelo ao Córrego Angico, ocorrem brechas cimentadas por tufas, erodidas, sem evidências de deposição ativa, sendo que no ponto de coleta desta drenagem (ponto 11) a recarga é cerca de 60% autogênica.

Hidroquímica

A análise hidroquímica baseou-se em 28 amostras de águas fluviais coletadas em 14 locais, em duas fases de amostragem (02 e 03 de março; 15 e 16 de junho de 2011). Historicamente, março encontra-se no final do período chuvoso e junho entre os meses mais secos (Figura 3A). No ano de 2011, as coletas foram realizadas em período típico de chuva (março) e em período mais seco que a média histórica (junho) (Figura 3B). Nos dias das coletas, as temperaturas do ar também mostram o contraste entre verão e inverno, entre 18,4 e 20,9°C em março e entre 7,9 e 13,4°C em junho (segundo dados do INMET).

A temperatura média das águas analisadas é de 20,1°C no verão e 16,8°C no inverno, variando menos entre os dois

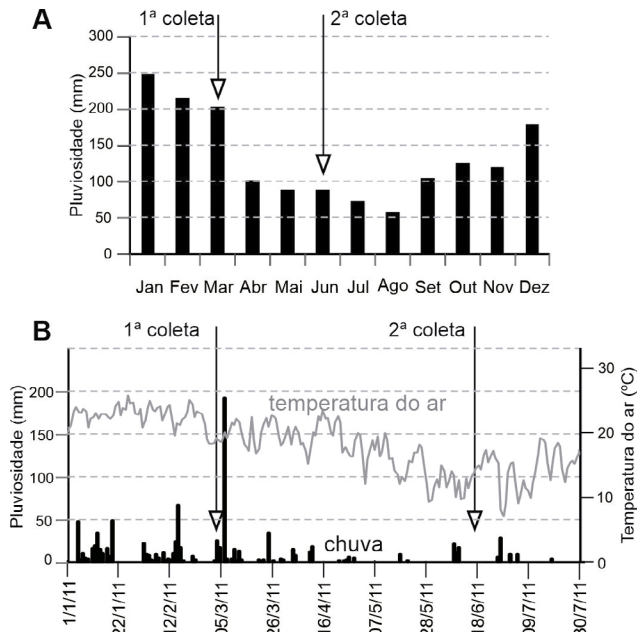


Figura 3. (A) Pluviosidade média mensal histórica na região no período de 1962 e 1999 (dados do DAEE); (B) Precipitação e temperatura média do ar diários entre 01/01 e 31/07/2011 na estação A746 de Barra do Turvo (SP) (dados do INMET).

períodos que a temperatura atmosférica (Tabela 2, Figuras 3B e 4). A temperatura apresenta relação com a altitude (Figura 4), com correlação (r) negativa, ou seja, a temperatura diminui quando a altitude aumenta, tendo correlação forte no verão com $r = -0.89$ e coeficiente $R^2 = 0,80$, e moderada no inverno com $r = -0.55$ e R^2 de 0,31. No verão T varia 0,51 a 0,69°C por 100 m, no inverno 0,57 a 1,3°C por 100 m, com uma média de 0,53°C por 100 m. Isto mostra uma maior influência da chuva no verão do que no inverno (maior influência do aquífero).

A condutividade elétrica, nas águas coletadas, é alta, em média 260 $\mu\text{S}/\text{cm}$, variando entre 340 e 70, sendo maior no inverno, com exceção dos rios Frias e Claro (Tabela 2, Figura 4). O único ponto com condutividade menor de 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ é o Rio Marcos.

No geral, as águas analisadas apresentam altos teores de hidrogenocarbonato (HCO_3^-), cálcio e magnésio e, em menores quantidades sódio, cloro, potássio, sulfato e nitrato (Tabela 2, Figura 4). Esses teores tendem a ser mais altos no inverno que no verão. Os teores de Ca^{2+} , Mg^{2+} e HCO_3^- não apresentam mudanças significativas entre inverno e verão (Tabela 2, Figura 4). Nas águas com maior contribuição alógena como Tapagem-Ostras, Indaiatuba e Marcos, os

Tabela 2. Parâmetros medidos e derivados para as águas fluviais.

Bacia	Sub-bacia	Ponto de coleta	Data	pH	Temp. °C	Cond. $\mu\text{S}/\text{cm}$	Ca^{2+} mg/L	Mg^{++} mg/L	Mg/Ca	HCO_3^- mg/L	ISc	NO_3^- mg/L	SO_4^{2-} mg/L	Na^+ mg/L	K^+ mg/L	Cl^- mg/L	DT (mg/l) em CaCO_3
PARDO	Frias	1a	Mar/2011	8,6	20,7	340	30,7	15,8	0,84	170	0,79	3,71	0,91	1,97	0,45	3,06	141,73
		Jun/2011	8,42	16,5	259	31,5	16,7	0,86	175	0,62	2,27	1,03	1,8	0,16	2,63	147,43	
	Claro	1b	Mar/2011	8,61	20,9	312	32,4	17	0,85	170	0,9	3,22	1,03	1,57	0,25	2,49	150,92
		Jun/2011	8,41	16,7	266	32,8	18	0,89	190	0,63	5,78	1,11	1,59	0,02	3,66	156,03	
	2a	Mar/2011	8,67	20,7	324	34,9	18,3	0,85	188	0,97	4,64	0,85	1,44	0,02	2,74	162,51	
		Jun/2011	8,41	17	308	34,4	19,4	0,92	187	0,7	3,28	0,92	1,31	0,02	3,1	165,80	
2a	Mar/2011	8,49	20,6	340	35,2	18,4	0,85	195	0,8	6,1	0,89	1,43	0,17	3,32	163,68		
	Jun/2011	8,46	16,4	280	34,3	19,7	0,93	191	0,73	3,66	0,85	1,23	0,02	2,61	166,78		
RIBEIRA	Anivá	3	Mar/2011	8,59	18,8	274	36,3	19,1	0,86	204	0,89	3,37	1	1,41	0,2	3,95	169,31
		Jun/2011	8,32	15,4	347	42,3	23,3	0,90	242	0,74	3,81	0,84	1,46	0,02	2,82	201,59	
	4	Mar/2011	8,64	18,8	273	35,3	18,6	0,86	199	0,92	3,71	0,87	1,4	0,11	3,68	164,75	
		Jun/2011	8,49	15,9	340	42,2	23,3	0,90	238	0,89	29,9	1,21	1,52	0,02	4,75	201,34	
	5	Mar/2011	8,71	19,7	286	36,7	19,3	0,86	192	1,04	3,52	0,96	1,57	0,25	3,06	171,13	
Jun/2011		8,26	16	305	36,8	20,9	0,92	215	0,58	2,43	1,07	1,83	0,02	3,22	177,97		
Araçá	6	Mar/2011	8,64	19,1	228	29,4	15,2	0,84	161	0,77	4,07	1,54	1,62	0,15	3,38	136,01	
	Jun/2011	8,4	15,3	324	38,9	22,2	0,93	221	0,75	5,14	1,15	1,69	0,02	4,51	188,56		
	7	Mar/2011	8,37	19,3	145	17,5	9,49	0,88	94,5	0,11	2,73	1,24	1,64	0,24	3,42	82,78	
Tapagem-Ostras	8	Jun/2011	8,31	16,9	227	27	14,5	0,87	153	0,38	3,42	1,18	1,68	0,02	3,26	127,14	
	8	Mar/2011	8,63	20,2	207	26,2	13,6	0,84	139	0,67	4,17	1,82	2,09	0,25	5,06	121,43	
Ostras	Jun/2011	8,53	18,1	276	31,3	16,5	0,86	168	0,73	3,05	2,16	2,2	0,02	3,9	146,11		
	9	Mar/2011	7,93	22	70	4,9	3,05	1,01	35,2	-1,2	1,57	2,16	4,1	1,43	4,91	24,79	
Marcos	Jun/2011	7,9	17,2	92	6,78	4,1	1,04	42	-1,09	1,34	2,17	4,69	1,27	5,02	33,81		
	10a	Mar/2011	8,41	20,1	274	34,7	17,6	0,83	185,2	0,69	5,02	1,81	2,39	0,02	4,6	159,13	
Jun/2011		8,29	19,1	280	33,7	18,2	0,88	190	0,56	4,83	1,9	2,35	0,23	4,65	159,11		
Angico	10b	Mar/2011	8,49	20,6	226	28,1	14,1	0,82	151	0,61	8,03	1,93	2,74	0,63	5,68	128,24	
	Jun/2011	8,21	17,3	240	27,8	15,1	0,88	157	0,31	3,27	2,05	3,13	0,55	4,91	131,61		
Indaiatuba	11	Mar/2011	8,47	20,5	218	24,8	12,7	0,83	135	0,5	5,42	1,78	3,02	0,52	4,47	114,23	
		Jun/2011	8,15	17,5	225	26,4	14,2	0,87	149	0,22	4,39	1,88	2,89	0,27	5,74	124,4	

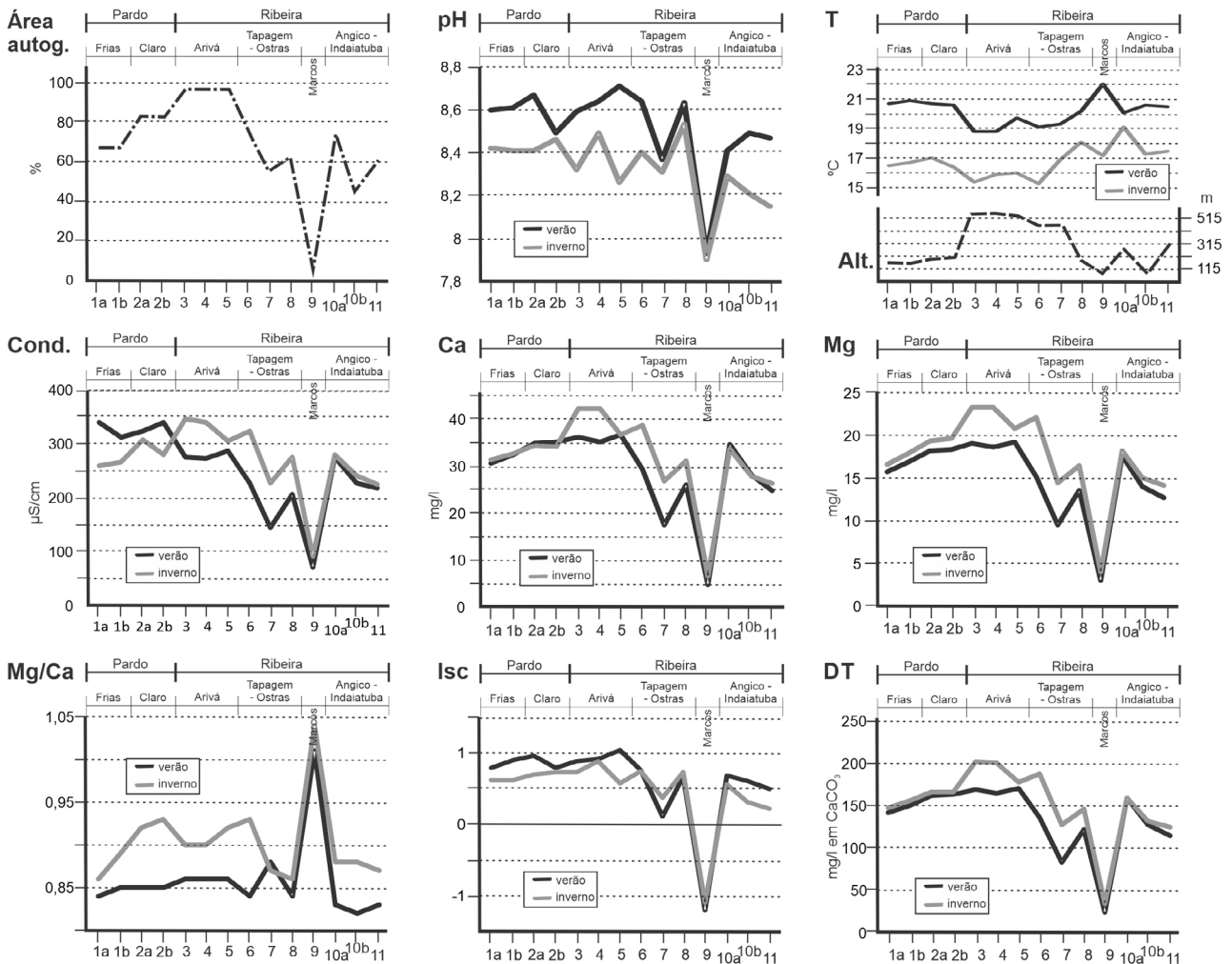


Figura 4. Gráficos mostrando diversos parâmetros nas diferentes sub-bacias e pontos analisadas. Locais de coleta: Frias - 1a, 1b; Claro - 2a, 2b; Arivá - 3, 4, 5; Araçá - 6; Tapagem - 7; Ostras - 8; Marcos - 9; Angico - 10a, 10b; Indaiatuba - 11.

teores de Ca^{2+} e Mg^{2+} são menores. Os ânions NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- e os cátions Na^+ e K^+ apresentam teores baixos, com exceções locais. O nitrato (NO_3^-) apresentou alterações no período seco no Ponto 4 (Rio Arivá), o que pode ter sido causado por agentes antrópicos locais. Por outro lado, os maiores valores de K^+ no Rio Marcos é oriundo da erosão das rochas não carbonáticas.

A razão Mg/Ca é alta (Tabela 2, Figura 4), de 0,88 em média, com pouca variação. A razão molar Mg/Ca é um dos principais parâmetros utilizados para comparação de águas em estudos hidroquímicos, principalmente porque a razão Mg/Ca é um dos principais fatores que condicionam a precipitação de calcita ou aragonita.

A Dureza Total (DT) em mg/L equivalente a CaCO_3 é alta, em média 143 mg/L no verão e 161 mg/L no inverno, caracterizando águas ricas em carbonato de cálcio para as bacias cársticas (Tabela 2, Figura 4). O valor de DT é baixo apenas no Rio Marcos.

O pH é de forma geral alto (>8) em todos os pontos (Tabela 2, Figura 4). O pH é ligeiramente maior no verão, um reflexo da maior quantidade de carbonato dissolvido

dada a maior capacidade de corrosão dos carbonatos gerada pelo aporte de água das chuvas que percola os solos e se enriquece de CO_2 .

Os valores de índice de saturação em relação à calcita (ISc) refletem o quanto uma solução desvia do seu estado de equilíbrio, e consequentemente a capacidade de dissolução desta solução em relação a um mineral. Para valores de $\text{IS} > 0$ a solução está supersaturada, para $\text{IS} < 0$ subsaturada e $\text{IS} = 0$ indica que a solução está em equilíbrio. O IS obtido é predominantemente entre 1 e 0,5, e é em geral alto e positivo, em média 0,74 no verão e 0,60 no inverno. Um valor de IS acima de 1 foi observado apenas no Ponto 5 no verão. Valores mais baixos, entre 0,4 e 0 foram observados nos pontos 7, 10b e 11 (inverno). Valores de ISc abaixo de 0 foi observado apenas no Rio Marcos.

Utilizando o diagrama de Piper, classificou-se as águas analisadas como cálcio magnesianas carbonatadas (Figura 5), o que indica percolação destas águas em rochas carbonáticas dolomíticas. As amostras se agruparam entre o cálcio e magnésio nos cátions, e nos hidrogenocarbonatos nos ânions, e apenas a amostra do ponto 9 (Rio Marcos) ocorre

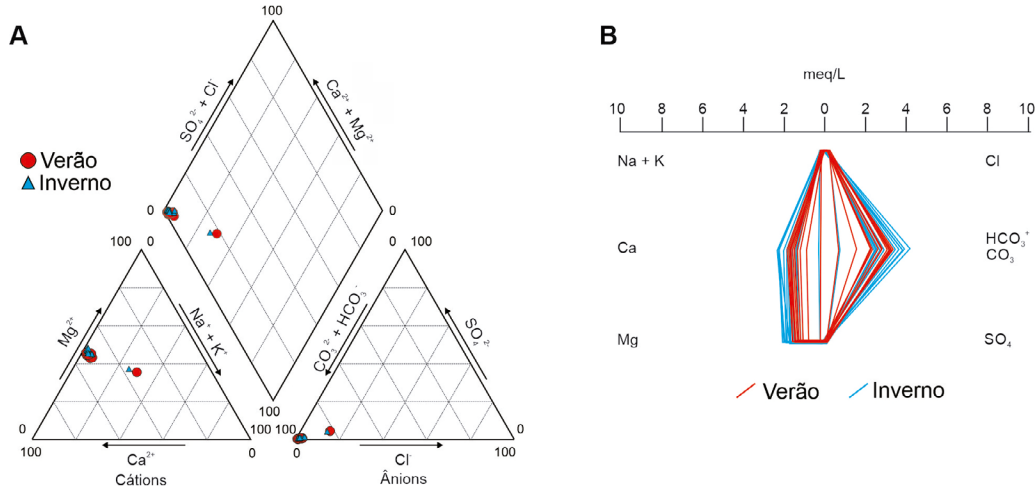


Figura 5. Diagrama de Piper (A) e de Stiff (B) para os dois períodos de coleta.

fora do agrupamento, dada a sua elevada contribuição alógena. Para ilustrar mudanças na composição de íons maiores de águas também se utilizou o diagrama de Stiff que apresentou forma de losango com laterais alargadas e variáveis de acordo com as variações de cálcio e hidrogenocarbonatos, e levemente deformado na base por causa da alta concentração de magnésio. Tonjes et al. (1995) ressalta que o padrão morfológico do diagrama de Stiff em uma área de estudo pode se manter constante se ocorrer diluição, e que as mudanças são resultados de adsorção e dispersão dos íons plotados, e de reações, como dissolução e precipitação de minerais.

O gráfico da Figura 6 mostra a relação da DT com a condutividade, e nota-se uma boa correlação entre os parâmetros ($R^2 = 0,74$), considerando todos os pontos (inverno e verão) com exceção do Córrego Marcos (ponto 9), significando que grande parte da condutividade é função do CaCO_3 . O ponto 9, Córrego Marcos, foi excluído por não ser uma água cárstica e seus dados estão bastante fora da tendência geral com DT e condutividade muito baixas. Considerando os dados separadamente, inverno e verão, e excluindo-se o ponto 9, nota-se que no inverno tem melhor correlação ($R^2 = 0,9555$) que no verão ($R^2 = 0,6533$), ou seja, há mais influência da chuva e águas alógenicas no verão. As águas fluviais das bacias Tapagem/Ostras possuem comportamento intermediário, com características que em algumas épocas do ano mostram capacidade de dissolução e não de precipitação de carbonato. O ponto 7, do sumidouro do Rio Tapagem possui comportamento anômalo no verão, o que denota grande influência da chuva e águas alógenicas. Os rios Frias e Claro estão fora da tendência geral no verão, com

aumento da condutividade, o que também pode ser interpretado pelo maior aumento de chuvas e maior aporte de águas alógenicas nesta bacia, em especial no local de coleta já fora da área cárstica. Se não considerar os pontos de Frias e Claro no verão, a correlação da DT versus condutividade seria muito maior ($R^2 = 0,9652$). O agrupamento das bacias do Arivá e Araçá, mostram os maiores valores de DT e condutividade em águas tipicamente autógenicas.

Os gotejamentos amostrados na Gruta da Tapagem (Tabela 3), possui valores de condutividade e DT muito mais elevados, não representados no gráfico da Figura 6, e a fácies hidroquímica de percolação vadosa em fissuras, e considerada aqui, como uma amostra da água subterrânea.

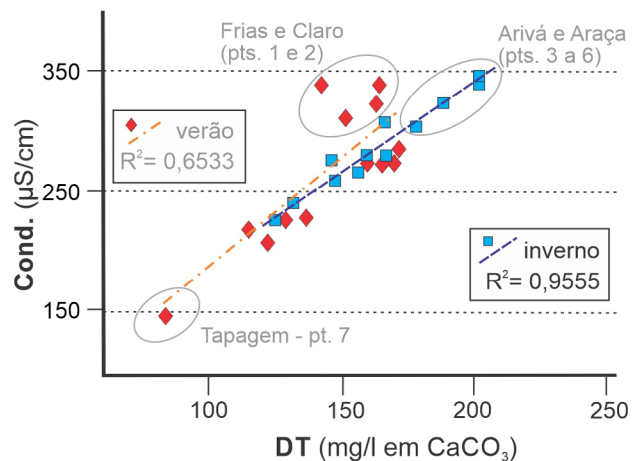


Figura 6. Relação entre condutividade elétrica e dureza total, de todos os pontos analisados, com exceção do ponto 9.

Tabela 3. Parâmetros medidos e derivados para as águas de gotejamentos na Gruta da Tapagem (Caverna do Diabo).

Ponto de coleta	Data	pH	Temp. °C	Cond. µS/cm	Ca ²⁺ mg/L	Mg ⁺⁺ mg/L	Mg/Ca	HCO ₃ ⁻ mg/L	ISc	NO ₃ ⁻ mg/L	SO ₄ ²⁻ mg/L	Na ⁺ mg/L	K ⁺ mg/L	Cl mg/L	DT (mg/l) em CaCO ₃
CD 01	Jun/2011	8,14	19,4	539	44,9	21,2	0,77	240	0,63	4,38	2,42	3,44	0,33	5,64	199,43
CD 02	Jun/2011	8,34	19,3	372	46,5	23,6	0,83	253	0,85	12,2	2,61	2,35	0,02	3,19	213,31

Tabela 4. Isótopos de O e H (deutério) em amostras de águas fluviais.

Bacia	Sub-bacia	Ponto de coleta	d ¹⁸ O (V-SMOW) ‰		diferença chuva/seca	d ¹⁸ O (V-PDB) ‰	d D (V-SMOW) ‰		
			Período Úmido (março/2011)	Período Seco (junho/2011)			Período Úmido (março/2011)	Período Seco (junho/2011)	
PARDO	Frias	1a	-5,11	-5,25	-0,14	Ausente	-27,00	-25,20	
		1b	-5,28	-5,05	+0,23		-26,60	-26,20	
	Claro	2a	-5,53	-5,27	+0,26	-5,77 Não analisado	-27,50	-27,30	
		2b	-5,44	-5,28	+0,16		-26,20	-26,90	
	RIBEIRA	Arivá	3	-5,18	-5,16	+0,02	Não analisado	-23,80	-26,50
			4	-5,05	-5,20	-0,20	-5,08	-23,20	-27,30
5			-5,19	-5,41	-0,22	Não analisado	-24,90	-23,30	
Tapagem-Ostras		6	-5,03	-5,10	-0,07	Não analisado	-22,00	-27,80	
		7	-4,81	-5,21	-0,40	Ausente	-24,30	-24,90	
CHUVA	Marcos	8	-5,09	-5,31	-0,22	Ausente	-26,40	-25,40	
		9	-4,76	-5,21	-0,45	Ausente	-23,70	-24,60	
	Angico	10a	-5,46	-4,96	+0,50	Não analisado	-24,90	-27,50	
		10b	-4,86	-4,81	+0,05		-25,60	-25,30	
	Indaiatuba	11	-5,13	-5,25	-0,12	Não analisado	-24,50	-26,70	
CHUVA			-1,36	Não analisado	-----	-----	12,60	-----	

nea do maciço carbonático que alimenta o sistema fluvial, ocorrendo diluição gradativa da DT na água a partir dos pontos de gotejamento.

Isótopos de Oxigênio (d¹⁸O) e Deutério (dD)

A análise de isótopos estáveis de d¹⁸O e dD (Deutério) nas amostras de águas e de tufas foi realizada nos mesmos pontos de coleta da análise hidroquímica. Os resultados estão expressos na Tabela 4.

A Tabela 5 mostra a comparação entre a temperatura medida e a temperatura calculada para dois pontos com deposição ativa de tufas.

A composição isotópica de d¹⁸O das águas e as tufas ativas associadas foi analisada visando investigar se a precipitação da tufa (carbonato de cálcio) ocorreu em equilíbrio isotópico com a água circulante, utilizando para isso a Equação 4. O princípio básico do fracionamento isotópico é que o isótopo mais pesado se concentra preferencialmente

na fase mais densa, ou seja, durante evaporação, o isótopo leve tende a se concentrar no vapor, e durante condensação o isótopo pesado se concentra no líquido (Ford e Williams, 2007). Desta forma, se há evaporação, há fracionamento isotópico. Quando ocorre precipitação de CaCO₃ em uma solução sem influência de evaporação, interpreta-se que essa cristalização de carbonato de cálcio ocorreu em equilíbrio isotópico com a água.

A maior parte dos pontos apresentam pouca variação de d¹⁸O entre as estações secas e úmidas, sendo na maioria mais negativos no inverno. Os pontos 1, 2 e 10a têm valores mais negativos no verão e mais positivos no inverno, mas ainda assim, apontam valores negativos no inverno, (rios perenes, influência direta de nascentes e aquífero mais influente).

A temperatura calculada apresentou valores próximos à temperatura medida. A menor diferença entre temperatura medida e calculada foi de 0,8°C, observada no período de inverno, sugerindo deposição sem influência de evaporação de água, ou seja, as tufas foram depositadas principalmente pela degaseificação de CO₂. A maior diferença, de 4°C, pode ser causada pela evaporação, mais intensa durante o verão, ou pela influência de fracionamento cinético, neste caso no período de verão (temperatura atmosférica maior).

Na Tabela 6 é apresentada a temperatura calculada considerando os depósitos antigos do Frias e Sapatú (Sallun Filho et al., 2012). Em Sapatú a média de 95 amostras antigas é -5,24‰ (variando entre -7,07 e -3,37‰) e considerando a média das águas (ponto 10a) a temperatura calculada é 16,2°C. Em Frias a média de 39 amostras antigas é

Tabela 5. Comparação entre temperatura medida em campo e calculada pela equação de Hays e Grossman (1991), em águas associadas a depósitos ativos.

d ¹⁸ O _{calcita} (V-PDB) ‰	Ponto 4		Ponto 2a		Ponto 2b	
	Verão	Inverno	Verão	Inverno	Verão	Inverno
	-5,08		-5,77		-5,77 (pt. 2a)	
d ¹⁸ O _{água} (V-SMOW) ‰	-5,05	-5,20	-5,53	-5,27	-5,44	-5,28
Temperatura medida	18,8	15,9	20,7	17,0	20,6	16,4
Temperatura calculada (Hays e Grossman, 1991)	15,8	15,1	16,7	17,9	17,1	17,8

Tabela 6. Comparação entre temperatura medida em campo e calculada pela equação de Hays e Grossman (1991), em águas associadas a depósitos antigos.

	Ponto 10a		Ponto 2a		Ponto 2b	
$\delta^{18}\text{O}_{\text{calcita}}$ (V-PDB) ‰	-5,24 (média de 95 amostras)		-5,57 (média de 39 amostras)		-5,57 (média de 39 amostras)	
	Verão	Inverno	Verão	Inverno	Verão	Inverno
$\delta^{18}\text{O}_{\text{água}}$ (V-SMOW) ‰	-5,46	-4,96	-5,53	-5,27	-5,44	-5,28
Temperatura medida	20,1	19,1	20,7	17	20,6	16,4
Temperatura calculada (Hays e Grossman, 1991)	14,7	16,9	15,8	17	16,2	16,9
$\delta^{18}\text{O}_{\text{calcita}}$ (V-PDB) ‰	-3,37 (valor máximo de 95 amostras)		-3,82 (valor máximo de 39 amostras)		-3,82 (valor máximo de 39 amostras)	
	Verão	Inverno	Verão	Inverno	Verão	Inverno
$\delta^{18}\text{O}_{\text{água}}$ (V-SMOW) ‰	-5,46	-4,96	-5,53	-5,27	-5,44	-5,28
Temperatura calculada (Hays e Grossman, 1991)	6,5	8,7	8,2	9,3	8,6	9,3
$\delta^{18}\text{O}_{\text{calcita}}$ (V-PDB) ‰	-7,07 (valor mínimo de 95 amostras)		-7,23 (valor mínimo de 39 amostras)		-7,23 (valor mínimo de 39 amostras)	
	Verão	Inverno	Verão	Inverno	Verão	Inverno
$\delta^{18}\text{O}_{\text{água}}$ (V-SMOW) ‰	-5,46	-4,96	-5,53	-5,27	-5,44	-5,28
Temperatura calculada (Hays e Grossman, 1991)	22,7	24,8	23,1	24,5	23,5	24,2

-5,57‰ (variando entre -7,23 e -3,82‰) e considerando a média das águas, a temperatura calculada é 16,4°C para o ponto 2a e 16,6°C para o ponto 2b.

Se considerarmos os valores máximo e mínimo de $\delta^{18}\text{O}$ temos temperaturas calculadas mais frias e mais quentes, considerando depósitos com registros de cerca de 12 mil anos (cal yrs BP) no caso de Sapatú (Sallun Filho et al., 2012) e de mais de 150 mil anos no caso de Frias (Ribeiro et al., 2015). Esses valores estão dentro da mesma faixa geral de temperaturas atuais.

Obtendo um gráfico com os valores médios de $\delta^{18}\text{O}$ e δD das águas, vemos que recai sobre a Curva das Águas Meteorológicas Globais (Global Meteoric Water Line – GMWL) (Figura 7). Olhando em detalhe os pontos das águas são mais positivos, indicando possivelmente contribuição de águas subterrâneas. Na curva de Rozanski (1993) o $\delta^{18}\text{O}$ da chuva é compatível com a latitude da área estudada. Nestes gráficos se vê que existem dois grupos, um que se aproxima mais da curva GMWL, e um segundo que é mais positivo em δD e com tendência distinta, indicando possível maior influência de águas subterrâneas. Também se evidencia por este gráfico que não há grande influência de evaporação.

DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

A relação entre os dados hidroquímicos e a distribuição das ocorrências de tufas mostra que águas provenientes de recarga autogênica, sem influência de águas alogênicas (provenientes de áreas não carbonáticas) são as mais favoráveis para deposição de tufas na Serra do André Lopes. Rios com maiores áreas de recarga alogênica não possuem deposição ativa de tufas e os dados hidroquímicos corroboram com esta observação. As águas foram classificadas como

cálcio magnesianas carbonatadas, se agrupando entre o cálcio e magnésio nos cátions, e nos hidrogenocarbonatos nos ânions. As classificações obtidas foram típicas de águas de áreas cársticas.

No alto vale do Ribeira e Paranapanema o carste da Serra do André Lopes é um dos poucos locais que possuem as condições favoráveis para deposição de tufas, com ampla predominância de recarga autogênica. É o mais importante sítio conhecido para a deposição de tufas em São Paulo. A análise hidrogeoquímica efetuada neste trabalho mostra águas com alto teor de carbonato de cálcio dissolvido, alto valores de condutividade e DT e o IS calculado com valores positivos.

A recarga autóctone no carste da Serra do André Lopes é o fator mais importante que controla a deposição de tufas. Isso é corroborado pela presença de depósitos de tufas em drenagens com baixa contribuição alogênica, como na cachoeira Araçá (ponto 6), e ausência de depósitos a jusante (pontos 7 e 8), onde as águas passam a ter influência de drenagens alogênicas. No ponto 8, por exemplo, mesmo com características hidrogeoquímicas propícias para a deposição, a ausência de depósitos provavelmente está relacionada a influência de águas alogênicas, que possivelmente trouxeram Carbono Orgânico Dissolvido (COD) e maior aporte terrígeno, que inibiram e tornaram a água mais turva, impedindo a atividade de cianobactérias e consequentemente a precipitação de calcita. Os córregos Angico e o Indaiatuba têm a mesma área de recarga a parente, a Depressão do Sapatú. Porém o Córrego Angico possui tufas e o Indaiatuba não. O Córrego Angico apresenta condições mais favoráveis a deposição que o Indaiatuba, demonstrado pelos parâmetros analisados. Isto leva a crer que a água que é

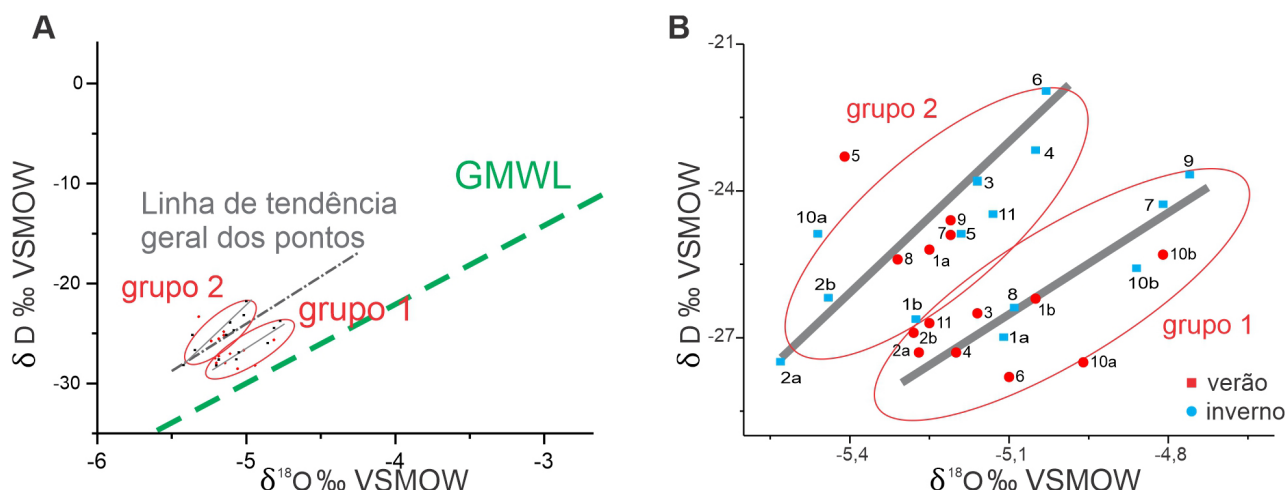


Figura 7: Gráficos de D vs. $\delta^{18}\text{O}$ das águas. (A) Ponto sobre a Curva das Águas Meteoricas Globais (Global Meteoric Water Line – GMWL, Craig, 1961); (B) Detalhe dos pontos amostrados, com dois grupos de comportamentos e tendências distintas por local ou estação.

absorvida pela Depressão do Sapatú ressurgem no Córrego Angico e a do Córrego Indaiatuba tem como maior fonte o escoamento superficial.

A recarga autogênica também influencia na deposição se considerarmos que estas drenagens possuem menor aporte de terrígenos, que podem interferir na deposição. As tufas antigas de Sapatú (ponto 10a), por exemplo, são calcários mais puros que as tufas antigas do Rio Claro (ponto 2), que possuem contribuição alogênica maior. Um processo similar deve ocorrer em outros locais, como no córrego Angico, onde a deposição de tufa ocorre em área de recarga autogênica (ponto 10a) e está ausente a jusante, quando o córrego é misturado com outra drenagem, de recarga alogênica (ponto 10b). Também na bacia do Rio Pardo, onde há abundantes depósitos, ativos e nativos, na sub-bacia do Rio Claro, com predominância de recarga autogênica, e depósitos ausentes na sub-bacia do Rio Frias, que predomina a recarga alogênica.

A descontinuidade dos depósitos de tufa nos rios ou a ausência destes em algumas drenagens deve-se principalmente à mistura com águas circulantes provenientes de rochas não carbonáticas. No Córrego Angico (ponto 10a) os depósitos de tufas ocorrem desde a nascente até o ponto de mistura com outra drenagem de recarga alogênica. No caso do Rio Araçá e Rio das Ostras (pontos 6 e 8) isso também ocorre. A nascente cárstica do Rio Araçá (ponto 6) propicia deposição neste rio, havendo inibição de depósitos a partir do ponto em que há mistura com águas alogênicas. As drenagens que descem a escarpa norte da Serra não apresentam tufas, com exceção do ponto 10a, no Córrego Angico. Os pontos 9, 10b e 11 apresentam baixos teores de carbonato dissolvido. O Córrego do Marcos (ponto 9) não possui nascente cárstica, ou seja, a água nasce em rochas não-carbonáticas. Seu teor de Ca^{2+} , Mg^{2+} e HCO_3^- são muito baixos, sendo o único ponto analisado com índice de saturação negativo, caracterizando fácies hidroquímica de escoamento superficial de recarga alogênica típica. Já os pontos 10b e 11 apresentam águas mais carbonatadas,

devido às nascentes cársticas em que esses rios surgem, porém não possuem tufas devido à mistura com águas não carbonatadas. O ponto 11 apresenta apenas blocos e seixos de tufas, o que sugere deposição à montante, próximo à nascente, com posterior erosão.

Valores menores que 1 e valores de Mg^{++} entre 12,7 a 23,3 mg/L, que são valores significativos, mas não altos suficientes para deposição do mineral aragonita. A alta razão Mg/Ca reflete a dissolução dos dolomitos do Mármore da Tapagem. A aragonita é rara em águas frias, com exceção de ambientes de alta evaporação, e comum em cavernas (Pentecost, 1994). A aragonita se forma quando a razão Mg/Ca é maior que 1:1, independente da temperatura (Folk, 2007) ou se a concentração de Mg é maior que 10 mmol/L (243,3 mg/L) à temperatura ambiente (Pentecost, 2005). A aragonita também pode se formar quando a temperatura da água for acima da faixa de 40–45°C, independentemente da composição, e a calcita em águas ricas em Ca e com temperatura menor que 40°C (Folk, 2007). De fato, as tufas formadas não apresentam aragonita como mineralogia (Sallun Filho et al., 2012). Já os espeleotemas associados a gotejamentos na Gruta da Tapagem em caverna são formados por aragonita e calcita, mesmo com razão Mg/Ca semelhante à das águas fluviais.

Karmann et al. (2007) cita que a razão molar Mg/Ca aumentou no período menos chuvoso. Nas cavernas e espeleotemas analisados, os autores concluíram que o mecanismo de precipitação de calcita foi mais efetivo nesse período. No carste da Serra do André Lopes o mesmo aumento foi observado, sugerindo maior taxa de deposição de tufas. Para as ressurgências das cavernas Pérolas e Santana a média da razão Mg/Ca é de 0,2 (0,0 a 0,6), enquanto nas águas do carste da Serra do André Lopes a média é de 0,54 (0,50 a 0,62). A razão Mg/Ca é tão importante que Ihlenfeld et al. (2003) buscaram a variação temporal de Mg/Ca em paleo-águas formadoras de tufas. O dado foi obtido calculando a variação de Sr e Ba nas amostras de tufas, que tem relação com a razão molar Mg/Ca.

As águas de rios com contribuição alogênica na Serra do André Lopes podem estar sendo “contaminadas” por COD, devido a maior intensidade na lavagem do solo nos terrenos embasados por rochas pelíticas. Segundo Barešić et al. (2011), depósitos de tufas são inibidos em algumas drenagens de Plitvice Lakes, na Croácia, mesmo com índice de saturação maior que 4, porque as águas apresentam altos valores de COD. No presente estudo, este parâmetro não foi analisado, e considerando a densa vegetação da Serra do André Lopes, este seria um fator importante para se compreender os processos de deposição de tufas na região. Cruz Jr. et al. (2005) mostrou que há um pico de COD nas águas, de 2 a 3 meses após o período de maior concentração de chuvas. Isso é explicado pela maior produção de matéria orgânica por microorganismos, a qual é lavada durante o abastecimento das drenagens.

As águas associadas aos depósitos de tufas na Serra do André Lopes apresentam grande semelhança com águas associadas a outras ocorrências de tufas no mundo. Em Plitvice Lakes, Croácia, o pH da água varia de 7,3 a 8,3, e o índice de saturação em calcita apresenta valores positivos ao redor de 1, com algumas ocorrências de IS ao redor de 4, e o HCO_3^- aparece como o ânion principal. Apenas a temperatura é muito mais baixa, na ordem de 3 a 7°C (Barešić et al., 2011). Na Espanha, o Rio Piedra apresenta valores de pH variando de 8 a 9, teores de Ca^{2+} e Mg^{2+} ao redor de 100 mg/L e 27 mg/L, respectivamente, IS positivo maior que 1 e temperaturas em torno de 15 °C (Vázquez-Urbez et al., 2010). Nota-se maior concentração de carbonato de cálcio dissolvidos nessas águas associados a depósitos ativos da Espanha. Neste estudo, os autores observaram a taxa de deposição de tufa de até 14,56 mm/ano nas cachoeiras. Na área de Huanglong Ravine, China, o pH das águas varia de 6 a 8, com anomalias de pH de até 12 em algumas amostras. O IS é similar ao da Serra do André Lopes, sendo positivo em sua maioria, com valores em torno de 1 (Yoshimura, 2004).

Karmann (1994) demonstrou que as águas fluviais do carste desenvolvido sob o Subgrupo Lajeado, na região do Alto Vale do Ribeira, a noroeste da Serra do André Lopes, possuem águas insaturadas e não ocorrem depósitos de tufas. As condições climáticas e de vegetação são semelhantes, apenas estando esses terrenos em posição topográfica rebaixada. Para as ressurgências das cavernas Grilo, Pérolas e Santana a média do pH é de 7,96 (Karmann, 1994; Karmann et al., 2007), enquanto nas águas do carste da Serra do André Lopes a média é de 8,46, demonstrando que o pH não é um fator isolado preponderante. Mesmo assim, o pH é um fator importante, ao se considerar que o índice de saturação em calcita (ISc) é altamente dependente do pH medido em campo. Um pH mais alto sugere maior valor de ISc. Este, por sua vez, é correlacionado à deposição ou não de tufas, explicando a presença de depósitos na Serra do André Lopes e ausência no vale do Betari. O ISc calculado para águas fluviais sobre áreas cárstica nesta região é em geral muito mais baixo que o calculado na Serra do André Lopes (Karmann,

1994; Karmann et al., 2007). Para as ressurgências das cavernas Pérolas e Santana a média do ISc é de -0,26 (-2,7 a 0,5), enquanto nas águas do carste da Serra do André Lopes é de 0,67 (0,11 a 1,04). Na Serra do André Lopes, apesar dos valores de ISc serem relativamente baixos, são valores positivos, indicando que possivelmente são as únicas águas de percolação superficial do Vale do Ribeira que são supersaturadas em carbonato de cálcio. Segundo Karmann (1994), a fácies hidroquímica de escoamento superficial de recarga autogênica em sistemas cársticos do vale do Ribeira apresenta índice de saturação em calcita com valores positivos, o que está de acordo com o tipo de carste que ocorre na Serra do André Lopes, indicando que as nascentes estudadas são alimentadas principalmente pelo aquífero cárstico. A precipitação em potencial pode iniciar com IS >0,30 ou menos (Ford e Williams, 2007).

Quanto ao processo de deposição, a tufa é formada pelo escape de CO_2 em águas turbulentas, principalmente em locais de maior gradiente da drenagem. A evaporação não afeta a precipitação, o que é corroborado pela semelhança entre as temperaturas medidas das águas formadoras do depósito e as temperaturas calculadas a partir de tufas recém precipitadas, em depósitos ativos. Este fato indica que a deposição atualmente ocorre em equilíbrio isotópico com a água, e que se extrapolarmos essa condição para os depósitos antigos, as tufas da Serra do André Lopes são propícias para estudos paleoambientais, como efetuado por Sallun Filho et al. (2012).

Os depósitos de tufas da Serra do André Lopes são caracterizados por barragens e represas de tufas, depositados em rios de vertentes, associados às nascentes cársticas, que apresentam teores elevados de carbonato de cálcio dissolvido. Os depósitos observados são mais significativos em cachoeiras, sugerindo controle físico-químico predominante para a deposição de tufa nestes locais, com escape de CO_2 com a turbulência da água. Chen et al. (2004) interpretam que a predominância de depósitos de tufas em altos declives deve-se à intensa degaseificação por turbulência. Andrews (2006) complementa afirmando que em sistemas de alta energia, os efeitos da evaporação ou atividade biológica são desprezíveis.

A alta energia fluvial, em determinados períodos, pode causar grandes turbulências e degaseificação, mas o aumento do fluxo fluvial como um todo tende a causar a erosão. Em drenagens com valores positivos de IS, e altos teores de carbonato de cálcio dissolvidos, ocorrem tufas que apresentam feições erosivas (pontos 7 e 8) e não de corrosão.

Os resultados de análises isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ da água e do carbonato de cálcio das tufas mostraram que a influência da evaporação é praticamente nula na precipitação de calcita. Apesar da maior variação no verão que no inverno (maior evaporação), consideramos que as temperaturas calculadas são uma boa aproximação. Nos três casos a temperatura calculada se aproxima da média das temperaturas medidas de todos os rios de coleta (16,8°C). Os valores de

$\delta^{18}\text{O}$ da água no ponto 10a é muito próximo da média dos valores das tufas no depósito antigo do Sapatú, e da mesma forma no ponto 2 em relação a tufas do depósito antigo do Frias e aos seus depósitos ativos. Sapatú e Claro tem $\delta^{18}\text{O}$ mais negativos no verão, o que pode indicar maior aporte de águas do aquífero cárstico. As outras bacias são, no geral, mais positivas no verão, sugerindo influência do escoamento superficial e do solo.

Cruz Jr. et al. (2005) e Viana Jr. (2002) obtiveram valores de $\delta^{18}\text{O}$ mais positivos no solo e gotejamentos de cavernas da região nos períodos mais chuvosos. A variação isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ reflete a variação de temperatura da água. As tufas podem preservar essa variação ao longo de sua deposição, fornecendo registros paleoclimáticos (Andrews, 2006). A deposição sem influência da evaporação é evidente no ambiente úmido da Serra do André Lopes. Esse resultado de deposição de tufa em equilíbrio isotópico mostra o potencial registro paleoclimático que pode ser obtido a partir dos depósitos antigos de tufas. Carthew et al. (2003) ressalta que a evaporação é um fator importante no controle deposicional das tufas tropicais do norte australiano. Neste trabalho, o equilíbrio isotópico sugere que não houve evaporação, no clima tropical úmido da região. Brasier et al. (2010) realizaram um estudo isotópico detalhado de tufas laminadas e descobriram que as camadas do período de verão-outono apresentam valores de $\delta^{18}\text{O}$ mais negativos. Quanto a relação da água com o cristal depositado e a temperatura em que ocorreu a precipitação os autores interpretam que a semelhança entre as temperaturas medidas e calculadas se deve ao fato de precipitação ocorrer em equilíbrio isotópico. O mesmo é interpretado para as tufas da Serra do André Lopes. Matsuoka et al. (2001) estudaram depósitos no Japão e também mostram que em lâminas densas, formadas durante o verão, são mais negativas que aquelas porosas formadas no inverno.

Este estudo hidroquímico demonstrou a importância da recarga autóctone como condicionante para deposição de tufas na Serra do André Lopes, juntamente com a degaseificação em setores de maior declive das drenagens. As proximidades de valores de temperatura medida e calculada das águas formadoras de tufas evidenciam o potencial registro paleoclimáticos que pode ser obtido em tufas, principalmente em depósitos antigos datados.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, pelo apoio através de Auxílio à Pesquisa (proc. nº 08/08583-7), e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pelas bolsas de Iniciação Científica e Produtividade em Pesquisa. À Oduvaldo Viana Junior e Ricardo Hirata pelo empréstimo de equipamentos de campo. Ao apoio dos laboratórios do Instituto de Geociências da USP, em especial ao Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas – CEPAS, Laboratório de Química e ao Laboratório de Isótopos Estáveis do Centro de Pesquisas em Geocronologia

e Geoquímica Isotópica – CPEGEO. Os autores agradecem também, a autorização para às pesquisas e apoio do Parque Estadual Caverna do Diabo e APA Quilombos do Médio Ribeira. O apoio de Josenei Cara, Josias Moreira, Adalberto Barbosa, Valentim O. Santos Filho, Daniel R. de França e Bruna M. Cordeiro, e o pessoal da Fazenda do Rio Fria, em Barra do Turvo. Ao INMET pela cessão dos dados chuvas e temperatura da estação Barra do Turvo.

REFERÊNCIAS

- Alvares, C. A., Stape, J. L., Sentelhas, P. C., Gonçalves, J. L. M., Sparovek, G. (2013). Köppen's climate classification map for Brazil. *Meteorologische Zeitschrift*, 22 (6), 711-728. <https://doi.org/10.1127/0941-2948/2013/0507>
- Arenas-Abad, C., Vázquez-Urbez, M., Pardo-Tirapu, G., Sancho-Marcén, C. (2010). Fluvial and Associated Carbonate deposits. In: Alonso-Zarza, A.M., Tanner, L.H. (Eds.) *Carbonates in Continental Settings: Facies, Environments and Processes. Developments in Sedimentology*, 61, 133-175. Amsterdam: Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0070-4571\(09\)06103-2](https://doi.org/10.1016/S0070-4571(09)06103-2)
- Arp, G., Reimer, A., Reitner, J. (2001). Photosynthesis-induced biofilm calcification and calcium concentrations in Phanerozoic oceans. *Science*, 292, 1701-1704. <https://doi.org/10.1126/science.1057204>
- Andrews, J. E. (2006). Paleoclimatic records from stable isotopes in riverine tufas: Synthesis and review. *Earth-Science Reviews*, 75, 85-104. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2005.08.002>
- Barešić, J., Horvatinčić, N., Roller-Lutz, Z. (2011). Spatial and seasonal variations in the stable C isotope composition of dissolved inorganic carbon and in physico-chemical water parameters in the Plitvice Lakes system. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 47(3), 316-329. <https://doi.org/10.1080/10256016.2011.596625>
- Boggiani, P. C., Coimbra, A. M., Gesicki, A.L.D., Sial, A. N., Ferreira, V. P., Ribeiro, F. B., Flexor, J. M. (2002). Tufas Calcárias da Serra da Bodoquena, MS: cachoeiras petrificadas ao longo dos rios. In: Schobbenhaus, C., Campos, D. A., Queiroz, E. T., Winge, M., Berbert-Born, M. (Eds.) *Sítios Geológicos e Paleontológicos do Brasil*, 1, 249-259. Brasília: DNPM. Disponível em: <https://rigeo.sgb.gov.br/handle/doc/19846>. Acesso em: 23 jan. 2024.
- Brasier, A. T., Andrews, J. E., Marca-Bell, A. D., Dennis, P. F. (2010). Depositional continuity of seasonally laminated tufas: Implications for $\delta^{18}\text{O}$ based palaeotemperatures. *Global and Planetary Change*, 71, 160-167. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2009.03.022>
- Campanha, G. A. C. (1992). *Tectônica Proterozóica no Alto e Médio Vale do Ribeira, Estados de São Paulo e Paraná*. Tese (Doutorado). São Paulo: Instituto de Geociências - USP. <https://doi.org/10.11606/T.44.1992.tde-13032013-115922>

- Campanha, G. A. C. (2002). *O papel do sistema de zonas de cisalhamento transcorrentes na configuração da porção meridional da Faixa Ribeira*. Tese (Livre-Docência). São Paulo: Instituto de Geociências - USP. <https://doi.org/10.11606/T.44.2009.tde-16122009-094247>
- Campanha, G. A. C., Gimenez Filho, A., Caetano, S. L. V., Pires, F. A., Dantas, A. S. L., Teixeira, A. L., Dehira, L. K. (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: PROMINÉRIO / IPT, 1985. Relatório 22.352
- Carthew, K. D., Taylor, M. P., Drysdale, R. N. (2003). Are current models of tufa sedimentary environments applicable to tropical systems? A case study from the Gregory River. *Sedimentary Geology*, 162(3-4), 199-218. [https://doi.org/10.1016/S0037-0738\(03\)00151-9](https://doi.org/10.1016/S0037-0738(03)00151-9)
- Chen, J., Zhang, D. D., Wang, S., Xiao, T., Huang, R. (2004). Factors controlling tufa deposition in natural Waters at waterfall sites. *Sedimentary Geology*, 166, 353-366. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2004.02.003>
- Cordeiro, B. M. (2013). *Planalto carbonático do André Lopes (SP): geomorfologia cárstica e geoespeleologia da Gruta da Tapagem (Caverna do Diabo)*. Dissertação (Mestrado). São Paulo: Instituto de Geociências - USP. <https://doi.org/10.11606/D.44.2013.tde-15122014-153934>
- Craig, H. (1961). Isotopic Variations in Meteoric Waters. *Science*, 133(3465), 1702-1703. <https://doi.org/10.1126/science.133.3465.1702>
- Cruz Jr., F. W., Karmann, I., Magdaleno, G. B., Coichev, N., Viana Jr., O. (2005). Influence of hydrological and climatic parameters on spatial-temporal variability of fluorescence intensity and DOC of karst percolation waters in the Santana Cave System, Southeastern Brazil. *Journal of Hydrology*, 302, 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2004.06.012>
- Faleiros, F. M., Morais, S. M., Costa, V. S. (2012). Unidades litoestratigráficas. In: Faleiros, F. M. e Costa, V. S. (Orgs.). *Geologia e recursos minerais da folha Apiaí, SG.22-X-B-V*, estados de São Paulo e Paraná, Escala 1:100.000. SGB-CPRM, São Paulo, 107 p. Disponível em: <https://rigeo.sgb.gov.br/handle/doc/11366>. Acessado em: 23 jan. 2024.
- Faleiros, F. M., Morais, S. M., Costa, V. S. (2013). Unidades litoestratigráficas. In: Faleiros, F. M., Costa, V. S. (Orgs.). *Geologia e recursos minerais da folha Eldorado, SG.22-X-B-VI*, estados de São Paulo e Paraná, Escala 1:100.000. SGB-CPRM, São Paulo, 128 p. Disponível em: https://www.sgb.gov.br/publico/media/geologia_basica/pgb/rel_eldorado_paulista.pdf. Acessado em: 23 jan. 2024.
- Fairchild, I. J., Baker, A. (2012). *Speleothem Science: From Process to Past Environments*. Birmingham: Wiley-Blackwell. <https://doi.org/10.1002/9781444361094>
- Folk, R. L. (2007). Interaction Between Bacteria, Nannobacteria, and Mineral Precipitation in Hot Springs of Central Italy. *Géographie Physique et Quaternaire*, 48(3), 233-246. <https://doi.org/10.7202/033005ar>
- Ford D. C., Williams P. W. (2007). *Karst Hydrogeology and Geomorphology*. Chichester: Wiley. <https://doi.org/10.1002/9781118684986>
- Ford, T. D., Pedley, H. M. (1996) A review of tufa and travertine deposits of the world. *Earth Science Reviews*, 41, 117-175. [https://doi.org/10.1016/S0012-8252\(96\)00030-X](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(96)00030-X)
- Frasca, M. H. B. O. (1993). *Petrografia e geoquímica de rochas carbonáticas pré-cambrianas do estado de São Paulo*. Dissertação (Mestrado). São Paulo: Instituto de Geociências - USP. <https://doi.org/10.11606/D.44.1993.tde-20082013-090303>
- Hays, P., Grossman, E. (1991). Oxygen isotopes in meteoric calcite cements as indicators of continental paleoclimate. *Geology*, 19(5), 441-444. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1991\)019<0441:OIIMCC>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1991)019<0441:OIIMCC>2.3.CO;2)
- Hypolito, R., Andrade, S., Silva, L. H., Nascimento, S. C. (2008). Alcalinidade – metodologia para determinação em campo. *Analytica*, 35, 52-61. Disponível em: <https://repositorio.usp.br/directbitstream/23357ece-74fc-45d5-9a6f-a44a3001c670/3162099.pdf>. Acesso em: 24 abr. 2024.
- IGC - Instituto Geográfico e Cartográfico (1989). *Projeto Vale do Ribeira II: mapas topográficos*. Escala 1:10.000. São Paulo: Secretaria de Gestão e Governo Digital.
- Ihlenfeld, C., Norman, M. D., Gagan, M. K., Drysdale, R. N., Maas, R., Webb, J. (2003). Climatic significance of seasonal trace element and stable isotope variations in a modern freshwater tufa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(13), 2341-2357. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)01344-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01344-3)
- Karmann, I. (1994). *Evolução e dinâmica atual do Sistema Cárstico do Alto Vale do Ribeira de Iguape, sudeste do Estado de São Paulo*. Tese (Doutorado). São Paulo: Instituto de Geociências - USP. <https://doi.org/10.11606/T.44.1994.tde-22042013-163755>
- Karmann, I., Cruz Jr., F. W., Viana Jr., O., Burns, S. J. (2007). Climate influence on geochemistry parameters of waters from Santana-Pérolas cave system, Brazil. *Chemical geology*, 244, 232-247. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.06.029>
- Langmuir, D. (1971). The Geochemistry of some Carbonate Groundwaters in Central Pennsylvania. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 35 (10), 1023-1045. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(71\)90019-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(71)90019-6)

- Matsuoka, J., Kano, A., Oba, T., Watanabe, T., Sakai, S., Seto, K. (2001). Seasonal variation of stable isotopic compositions recorded in a laminated tufa, SW Japan. *Earth and Planetary Science Letters*, 192, 31-44. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(01\)00435-6](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(01)00435-6)
- O'Neil, J. R., Clayton, R. N., Mayeda, T. K. (1969). Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *Journal of Chemical Physics*, 51, 5547-5558. <https://doi.org/10.1063/1.1671982>
- Pentecost, A. (2005) *Travertine*. Berlin: Springer-Verlag. <https://doi.org/10.1007/1-4020-3606-X>
- Pentecost, A., Viles, H. (1994). A review and reassessment of travertine classification. *Geographie Physique et Quaternaire*, 48(3), 305-314. <https://doi.org/10.7202/033011ar>
- Ribeiro, L. M. A. L., Sawakuchi, A. O., Wang, H., Sallun Filho, W., Nogueira, L. (2015). OSL dating of Brazilian fluvial carbonates (tufas) using detrital quartz grains. *Quaternary International*, 362, 146-156. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2014.11.029>
- Rozanski, K., Araguás-Araguás, L., Gonfiantini, R. (1993). Isotopic patterns in modern global precipitation. In: Swart, P. K., Lohmann, K. C., Mckenzie, J., Savin, S. (Eds.) *Climate change in continental isotopic records, Geophysical Monograph Series*, (Vol. 78). Washington, DC: American Geophysical Union. <https://doi.org/10.1029/GM078p0001>
- Sallun Filho, W., Karmann, I., Boggiani, P. C., Petri, S., Cristalli, P. S., Utida, G. (2009). A deposição de tufas quaternárias no estado de Mato Grosso do Sul: proposta de definição da formação Serra da Bodoquena. *Geologia USP. Série Científica*, 9, 47-60. <https://doi.org/10.5327/Z1519-874X2009000300003>
- Sallun Filho, W., Almeida, L. H. S., Boggiani, P. C., Karmann, I. (2012). Characterization of quaternary tufas in the Serra do André Lopes karst, southeastern Brazil. *Carbonates and evaporites*, 27(3-4), 357-373. <https://doi.org/10.1007/s13146-012-0118-1>
- Sallun Filho, W., Cordeiro, B. M., Karmann, I. (2015). Structural and hydrological controls on the development of a river cave in marble (Tapagem Cave, SE Brazil). *International Journal of Speleology*, 44, 75-90. <https://doi.org/10.5038/1827-806X.44.1.7>
- Silva, A. T. S. F., Francisconi, O., Godoy, A. M., Batolla Jr., F. (1981). *Projeto integração e detalhe geológico no Vale do Ribeira: Relatório Final - Integração geológica*. Vol. 1, São Paulo, SP, Brasil, CPRM, 15v.
- Tonjes, D. J., Heil, J. H., Black, J. A. (1995). A Sophisticated Ground Water Analytical Tool. *Ground Water Monitoring and Remediation*, 15(2), 134-139. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6592.1995.tb00524.x>
- Vázquez-Urbez, M., Arenas, C., Sancho, C., Osácar, C., Auqué, L., Pardo, G. (2010). Factors controlling present-day tufa dynamics in the Monasterio de Piedra Natural Park (Iberian Range, Spain): Depositional environmental settings, sedimentation rates and hydrochemistry. *International Journal of Earth Science*, 99, 1027-1049. <https://doi.org/10.1007/s00531-009-0444-2>
- Viana Júnior, O. (2002). *Hidroquímica, hidrologia e geoquímica isotópica (O e H) de fácies de percolação vadosa autogênica, Caverna Santana, Município de Iporanga, Estado de São Paulo*. Dissertação (Mestrado). São Paulo: Instituto de Geociências - USP. <https://doi.org/10.11606/D.44.2002.tde-14102015-142037>
- Viles, H. A., Pentecost, A. (2007). Tufa and travertine. In: Nash, D., McLaren, S. (Eds), *Geochemical Sediments and Landscapes*, 173-199. Oxford: Blackwell Publishing. <https://doi.org/10.1002/9780470712917.ch6>
- Yoshimura, K., Liu, Z., Cao, J., Yuan, D., Inokura, Y., Noto, M. (2004). Deep source CO₂ in natural waters and its role in extensive tufa deposition in the Huanglong Ravines, Sichuan, China. *Chemical Geology*, 205, 141-153. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.01.004>
- White, W. B. (1988). *Geomorphology and Hydrology of Karst terrains*. Oxford: Oxford University Press.
- Winston, R. B. (2000). *Graphical User Interface for MODFLOW, Version 4*. U.S. Geological Survey Open-File Report 00-315, 27 p.