



ANAIS do 34º Congresso Brasileiro de Espeleologia

Ouro Preto SP, 13-18 de junho de 2017 - ISSN 2178-2113 (online)



O artigo a seguir é parte integrando dos Anais do 34º Congresso Brasileiro de Espeleologia disponível gratuitamente em www.cavernas.org.br/34cbeanais.asp

Sugerimos a seguinte citação para este artigo:

ARAUJO, A. V.; BASTOS-LEAL, L. R.; GOMES, D. F.. Variação sazonal, vertical e longitudinal dos componentes hidroquímicos e físico-químicos em um sistema cárstico de uma região semiárida no norte da Bahia – Brasil. In: RASTEIRO, M.A.; TEIXEIRA-SILVA, C.M.; LACERDA, S.G. (orgs.) CONGRESSO BRASILEIRO DE ESPELEOLOGIA, 34, 2017. Ouro Preto. *Anais...* Campinas: SBE, 2017. p.89-100. Disponível em: <http://www.cavernas.org.br/anais34cbe/34cbe_089-100.pdf>. Acesso em: *data do acesso*.

A publicação dos Anais do 34º CBE contou com o apoio do Instituto Brasileiro de Mineração. Acompanhe a cooperação SBE-IBRAM em www.cavernas.org.br/sbe-ibram

Esta é uma publicação da Sociedade Brasileira de Espeleologia.
Consulte outras obras disponíveis em www.cavernas.org.br



IBRAM 40 anos
INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO
Brazilian Mining Association
Câmara Mineira de Brasil

VARIAÇÃO SAZONAL, VERTICAL E LONGITUDINAL DOS COMPONENTES HIDROQUÍMICOS E FÍSICO-QUÍMICOS EM UM SISTEMA CÁRSTICO DE UMA REGIÃO SEMIÁRIDA NO NORTE DA BAHIA – BRASIL

SEASONAL, VERTICAL AND LONGITUDINAL VARIATION OF HYDROCHEMICAL AND PHYSICO-CHEMICAL COMPONENTS IN A KARST SYSTEM OF A SEMIARID REGION IN NORTH OF BAHIA - BRAZIL

André Vieira de ARAUJO (1,2); Luiz Rogério BASTOS-LEAL (1); Doriedson Ferreira GOMES (1)

(1) Universidade Federal da Bahia (UFBA), Salvador BA.

(2) Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano (IF-Sertão), Petrolina PE.

Contatos: andrevieira@gmail.com; doriedsonfg@yahoo.com.br; lrogerio@ufba.br.

Resumo

Investigamos a variação vertical, longitudinal e sazonal dos parâmetros relacionados à água em um trecho da bacia do rio Salitre, importante bacia da região semiárida do Nordeste. As amostras foram realizadas em águas superficiais, cavernas e poços tubulares nas proximidades da calha principal do rio Pacuí. Para os parâmetros observados o oxigênio dissolvido apresentou destacada variação sazonal diminuindo de forma mais acentuada de acordo com a profundidade, e com a distância da nascente do rio. Dos elementos químicos analisados observamos que o cloreto e o nitrato foram os que mostraram maior variação sazonal tanto vertical quanto longitudinalmente. Aparentemente processos controlados pela história geológica regional e processos derivados de contaminação antropogênica são as duas principais razões que resultam nas diferenças encontradas no comportamento químico da água.

Palavras-Chave: hidroquímica; aquífero cárstico; poluentes.

Abstract

We investigated the vertical, longitudinal and seasonal variation of the parameters related to water in a section of the Salitre river basin, an important basin in the semi - arid region of the Northeast. Samples were taken in surface waters, caves and tubular wells near the main channel of the Pacuí River. For the parameters observed, Dissolved Oxygen presented a marked seasonal variation, decreasing more sharply according to depth and distance from the source of the river. From the analyzed chemical elements we observed that chloride and nitrate showed the highest seasonal variation both vertically and longitudinally. Apparently processes controlled by regional geological history and processes derived from anthropogenic contamination are the two main reasons that result in the differences found in the chemical behavior of water.

Key-words: hydrochemical; karst aquifer; pollutants.

1. INTRODUÇÃO

Sistemas de aquíferos cársticos são geralmente estruturados como uma rede ramificada caracterizada por uma série de condutos bem organizados, mas extremamente heterogênea. Parâmetros físico-químicos da água subterrânea fornecem informações específicas sobre o aquífero cárstico e sua heterogeneidade caracterizando o sistema cárstico em termos de estrutura e comportamento do aquífero. Os dados hidroquímicos ajudam a revelar o fluxo da água subterrânea, o tempo de residência, interação e mudança dos componentes químicos, propriedade

de transporte e vulnerabilidade do aquífero entre outros. (WICKS & ENGELN, 1997; LANG et al. 2006).

A assinatura química da água tem sido utilizada para estudos de regime de fluxo (DOCTOR & ALEXANDER, 2005), mistura da água subterrânea com tributários superficiais (CHRISTOPHERSEN & HOOPER, 1992), caracterização de nascentes e fontes (SCANLON & THRAILKILL 1987), vulnerabilidade de aquífero (JIANG et al. 2014) e principalmente sobre qualidade da água (CAPARO et al. 2011; BOYER & PASQUARELL, 1996; EL-SAYED et al. 2012).

A variabilidade espacial e temporal da química da água em sistemas cársticos revelam a natureza e localização da entrada de íons, o que permite o melhor gerenciamento e proteção dos aquíferos (MAYER, 1999; PERRIN et al. 2003; MUSGROVE & BANNER, 2004). Além do mais, mudanças em fatores ambientais frequentemente iniciam modificações qualitativas na composição de espécies e biodiversidade. Assim, fatores naturais e antropogênicos geram padrões de processos biogeoquímicos em escala espacial e temporal, criando um relacionamento com a comunidade de organismos aquáticos (WU & LOUCKS, 1995).

Levando em conta a ausência de estudos detalhados que levem em consideração os aspectos hidroquímicos em sistemas cársticos da região semiárida, objetivamos com esse estudo entender quais fatores tem maior variação longitudinal e vertical entre a estação seca e a estação de chuva.

2. METODOLOGIA

A área de realização do trabalho está situada em trechos da bacia do rio Salitre (Figura 1), especificamente no baixo Salitre.

A área compreende a bacia do Rio Pacuí, uma Sub-bacia que está inserida na bacia do rio Salitre, afluente do rio São Francisco no estado da Bahia. A bacia do rio Pacuí possui área estimada em 987,73 km² e extensão do leito do rio principal de 74,79 km e pode ser dividida em Alto, médio e baixo Pacuí. O trabalho em questão foi limitado à área do baixo Pacuí, caracterizada por baixa nebulosidade, forte insolação, índices elevados de evaporação e temperaturas médias elevadas, estação chuvosa curta e longos períodos de estiagem, tendo uma variação média pluviométrica anual de 250 a 600 mm por ano, provocando enchentes torrenciais (DA SILVA et al., 2005).

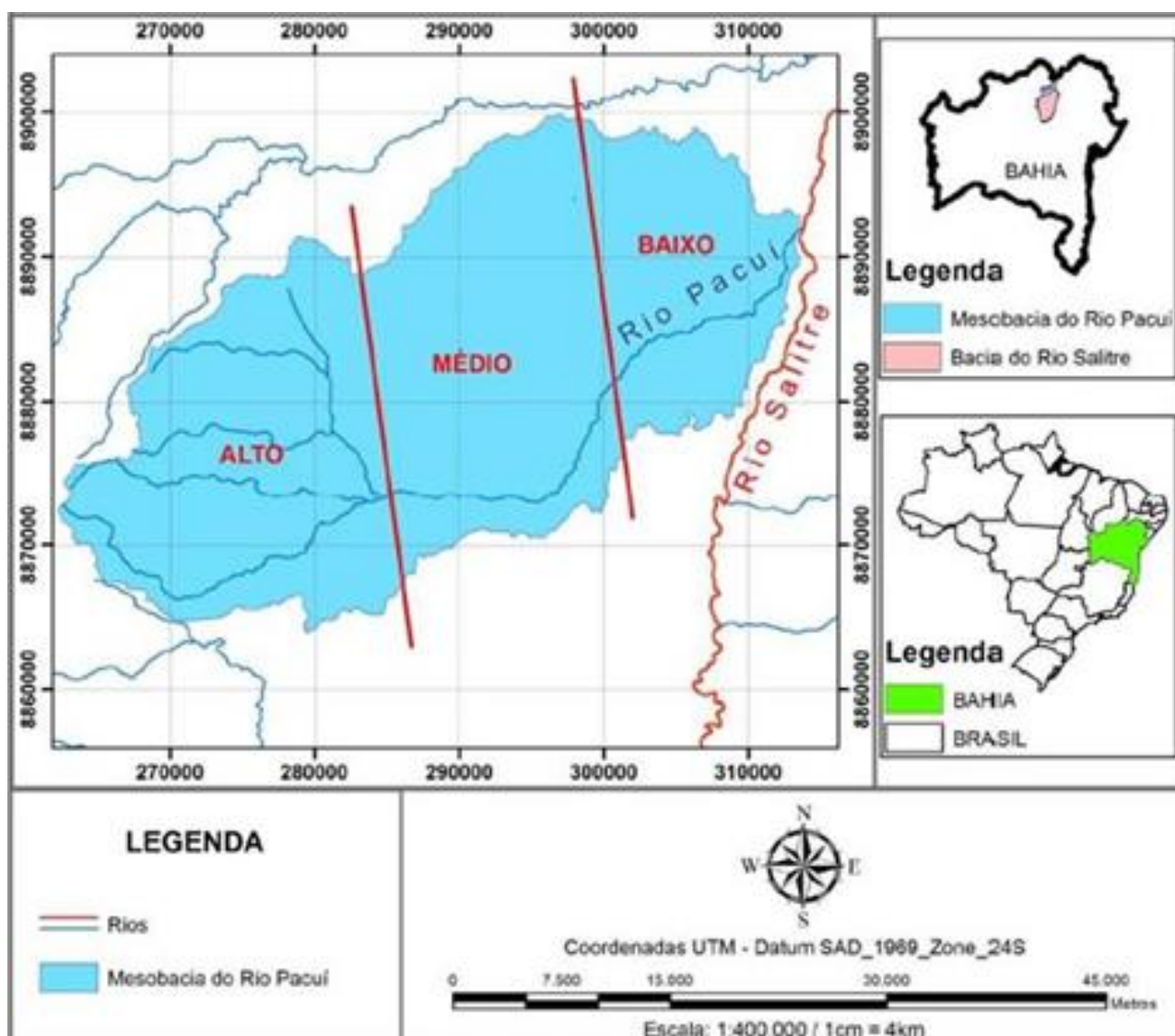


Figura 1: Mesobacia do rio Pacuí.

Quanto ao período do ano com maior e menor quantidade de chuvas, pode-se destacar o primeiro trimestre do ano de janeiro a março, sendo este último com maior precipitação e o terceiro trimestre que vai de julho a setembro, sendo agosto o mês com menor precipitação (SEMARH, 2014).

Sobre os aspectos geomorfológicos, a Sub-bacia do Pacuí está inserida em um domínio de planaltos cársticos da Chapada Diamantina, que constitui uma região de rochas carbonáticas da Formação Salitre do Grupo Una (FERREIRA, 2011).

Sobre os aspectos fitofisionômicos, o ecossistema Caatinga mostra-se arbóreo de médio porte aberta e algumas vezes densa, tendo também o predomínio de vegetação herbácea em estrato de sub-bosque (AULER et al. 2009).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

As amostragens para execução do estudo foram realizadas nos meses de outubro de 2015, período seco, e maio de 2016, período chuvoso, em cavernas, poços e águas superficiais nas sub-regiões do baixo Pacuí (Tabela 1) e (Figura 2). Foram analisadas *in situ* as variáveis: temperatura (°C), condutividade elétrica (mS/cm), pH, oxigênio dissolvido (mg/L), sólidos totais dissolvidos (g/L), ORP potencial de redução (mv). As análises desses parâmetros foram realizadas com o auxílio de uma sonda multiparâmetros da marca Horiba (modelo U-50G).

As análises hidroquímicas foram realizadas pelo laboratório Merieux Nutrisciences de Salvador, Bahia e seguiram as seguintes técnicas: Determinação de Metais por Espectrometria de Emissão Óptica de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES); Determinação de nitrogênio total por método titulométrico; Determinação de Íons por Cromatografia Iônica com detecção por condutividade.

Para as análises estatísticas foram utilizados o *software* Microsoft Excel 2010 utilizando os dados transformados ($\log x+1$). Foram utilizadas técnicas de ordenação do tipo multivariada – análise de componentes principais (PCA) através do programa PAST 3.0, e os diagramas hidroquímicos foram feitos utilizando o *software* Qualigraf (FUCEME, 2015).

A análise da variação vertical entre as estações foi realizada em amostras da água subterrânea retirada do Poço Buraco (40m de

profundidade) Toca do Pitu (35m de desnível) e água do ponto 4 que é uma zona de descarga do aquífero chamada de Nascente (Figura 3).

Tabela 1: Indicação dos pontos de amostragem.

Ponto	Local	UTMx	UTMy
1	Toca do Pitu (TP)	298618 E	8879745 S
2	Poço Buraco (PB)	299536 E	8880575 S
3	Nascente	301051 E	8881675 S
4	Sumidouro	308164 E	8885756 S
5	Toca do Martiliano (TM)	309629 E	8886076 S
6	Toca do Cesário (TC)	313602 E	8892326 S
7	Ponte Abreus	314044 E	8892947 S



Figura 2: Foto de satélite com as posições dos locais de amostragem (Fonte: Google Earth 2016).

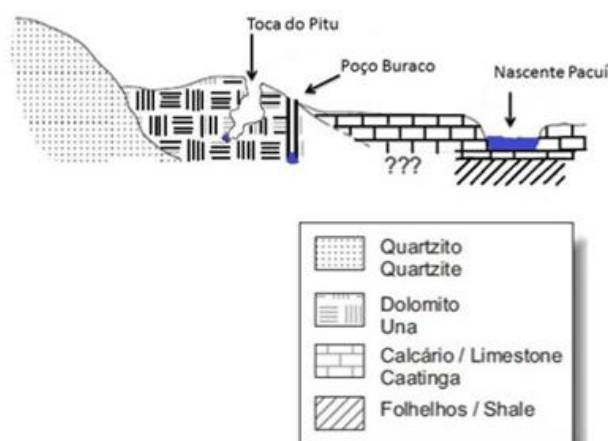


Figura 3: Perfil geológico esquemático da região da mesobacia do rio Pacuí.

4. RESULTADOS

O perfil das características físico-químicas e hidroquímicas apresentados na Tabela 2 apresenta diferenças entre os pontos de amostragens

distribuídos nas sub-regiões do aquífero durante o período de amostragem em outubro de 2015 (estação seca) e maio de 2016 (estação chuvosa).

4.1. Variação vertical

Observa-se através das figuras 4 a 6 que os parâmetros físico-químicos variaram pouco de uma estação para outra. O parâmetro que apresentou maior variação foi o oxigênio dissolvido, que aumentou de uma estação para outra na água da nascente e diminuiu com a profundidade, sendo a maior variação encontrada na água do poço Buraco.

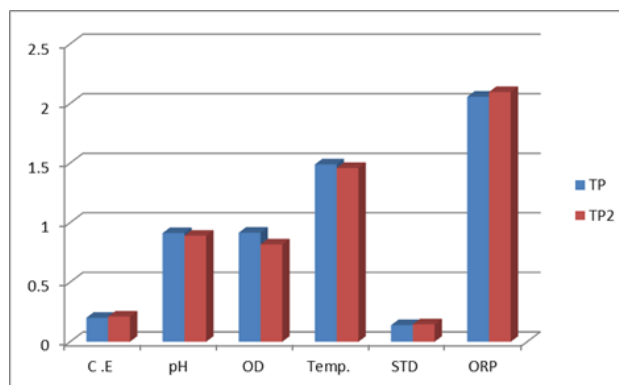


Figura 5: Variação sazonal dos parâmetros físico-químicos na caverna Toca do Pitu. TP estação seca e TP2 estação chuvosa.

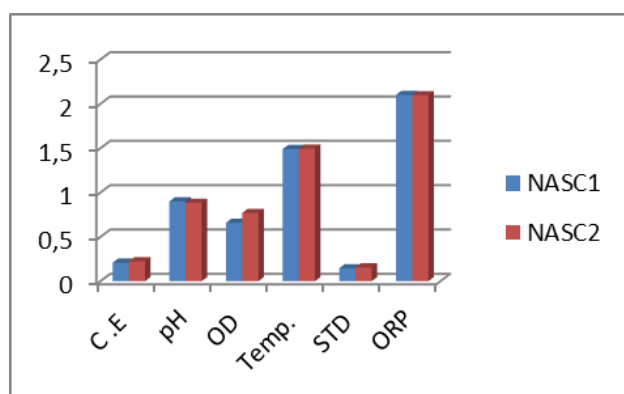


Figura 4: Variação sazonal dos parâmetros físico-químicos na água superficial da Nascente. Nasc 1 estação seca e Nasc 2 estação chuvosa.

Para a análise da variação vertical sazonal dos parâmetros hidroquímicos observa-se a partir do diagrama de Schoeller nas figuras 7 e 8 que ocorreu variação tanto na nascente quanto na água subterrânea da caverna no sentido de aumentar a concentração dos íons principalmente do cloreto. As amostras do Poço buraco apresentaram variação no sentido oposto, com uma tendência a diminuição da concentração dos íons. Destaca-se a variação do nitrato que apresentou leve aumento na água da Nascente, praticamente dobrou sua concentração na água da caverna e teve uma drástica redução na água do Poço.

Tabela 2: Valores encontrados para os parâmetros físico-químicos e hidroquímicos registrados nas águas superficiais, de cavernas e de poços no sistema cárstico do rio Pacuí.

	C.E. mS/cm	pH	OD mg/L	Temp. °C	STD g/L-1	ORP	Cálcio mg/L	Magnésio mg/L	Sódio mg/L	Potássio mg/L	Cloreto mg/L	Sulfato mg/L	Bicarbonato mg/L	Nitrato mg/L		
Estação seca	TC	0.335	7.29	10.55	24.56	0.218	203	69	6.76	2.92	1.06	6.48	5.06	107	15.4	
	TM	0.685	7.22	7.69	24.75	0.438	131	140	15.2	12.3	1.89	42.6	13.6	245	14.1	
Estação chuvosa	TP		0.591	7.17	7.23	29.82	0.378	113	87.3	31	15.4	3.37	35.7	31.6	257	0.54
	PB		0.638	7.01	7.46	31.58	0.408	99	92.1	32.6	17.1	3.51	36.4	31.4	269	7.23
	Nascente		0.619	6.93	3.55	29.9	0.397	125	89.5	29.9	18.8	3.63	45.7	32.5	231	2.97
	Sumidouro		0.844	7.83	11.34	28.29	0.54	99	116	39	30.6	5.67	86	45.5	257	7.17
	Abreus		0.935	7.3	10.09	24.63	0.598	153	96.8	46.9	40.9	5.12	127	58.4	274	0.71
	TC2		0.543	7.72	6.59	25.36	0.347	130	104	14.8	7.92	1.69	23.8	11.6	150	44.1
	TM2		0.669	6.78	5.81	25.14	0.428	162	101	11.1	7.54	1.49	30.5	10.6	241	17.2
	TP2		0.627	6.76	5.57	27.73	0.401	124	93.3	38.3	18.8	4.84	42.3	30	292	1.74
	PB2		0.672	6.92	4.36	29.04	0.43	119	63.5	26.6	14.9	2.88	40.4	29.2	301	1.96
	Nasc.2		0.677	6.66	4.87	30.21	0.433	124	89.1	34.5	22.4	4.61	64.3	36	265	3.33
Sum.2		0.999	7.73	7.49	28.12	0.639	118	89.9	32.8	30	5.12	108	55.7	271	14.5	
Abr. 2		0.973	7.38	8.6	22.07	0.623	109	120	54.1	49.1	6.7	125	61.9	254	13.9	

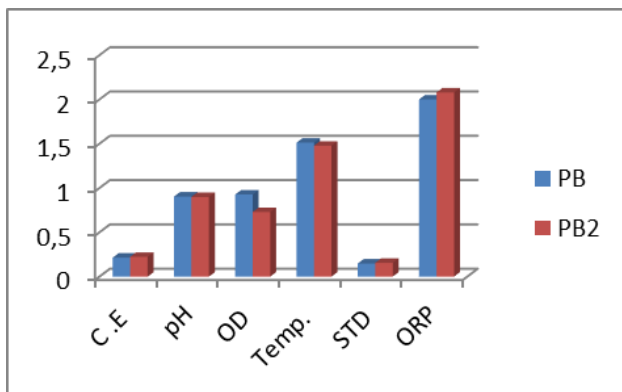


Figura 6: Variação sazonal dos parâmetros físico-químicos no Poço Buraco. PB estação seca e PB 2 estação chuvosa.

4.2 Variação longitudinal

Para avaliação da variação sazonal longitudinal foram observados três trechos do mesmo rio em pontos denominados: Nascente, Sumidouro e Abreus e simultaneamente três pontos de água subterrânea em cavernas próximas aos trechos do rio: Toca do Pitu (TP) próximo a Nascente, Toca do Martiliano (TM) próximo ao ponto do sumidouro e Toca do Cesário (TC) próximo ao ponto Abreus.

No que diz respeito aos parâmetros físico-químicos na água superficial podemos observar, com relação a condutividade elétrica, que na estação seca esse parâmetro apresenta aumento longitudinal gradativo em seus valores da Nascente em direção ao ponto Abreus, onde o rio Pacuí encontra o rio Salitre. A variação sazonal na condutividade foi mínima e ainda pode ser observado o aumento de montante a jusante. O mesmo padrão de pequenas variações pode ser observada em parâmetros como o pH e a temperatura, enquanto que o parâmetro com maior variação foi o oxigênio dissolvido. O potencial de oxi-redução (ORP) apresentou-se constante na nascente, mas com aumento nos pontos Sumidouro e Abreus.

O oxigênio dissolvido apresenta na estação seca um valor mais baixo na nascente, um aumento no ponto Sumidouro e um leve decréscimo no ponto Abreus. Após a estação chuvosa ocorreu um aumento do oxigênio dissolvido no ponto da nascente e diminuição no pontos a jusante (Figura 9).

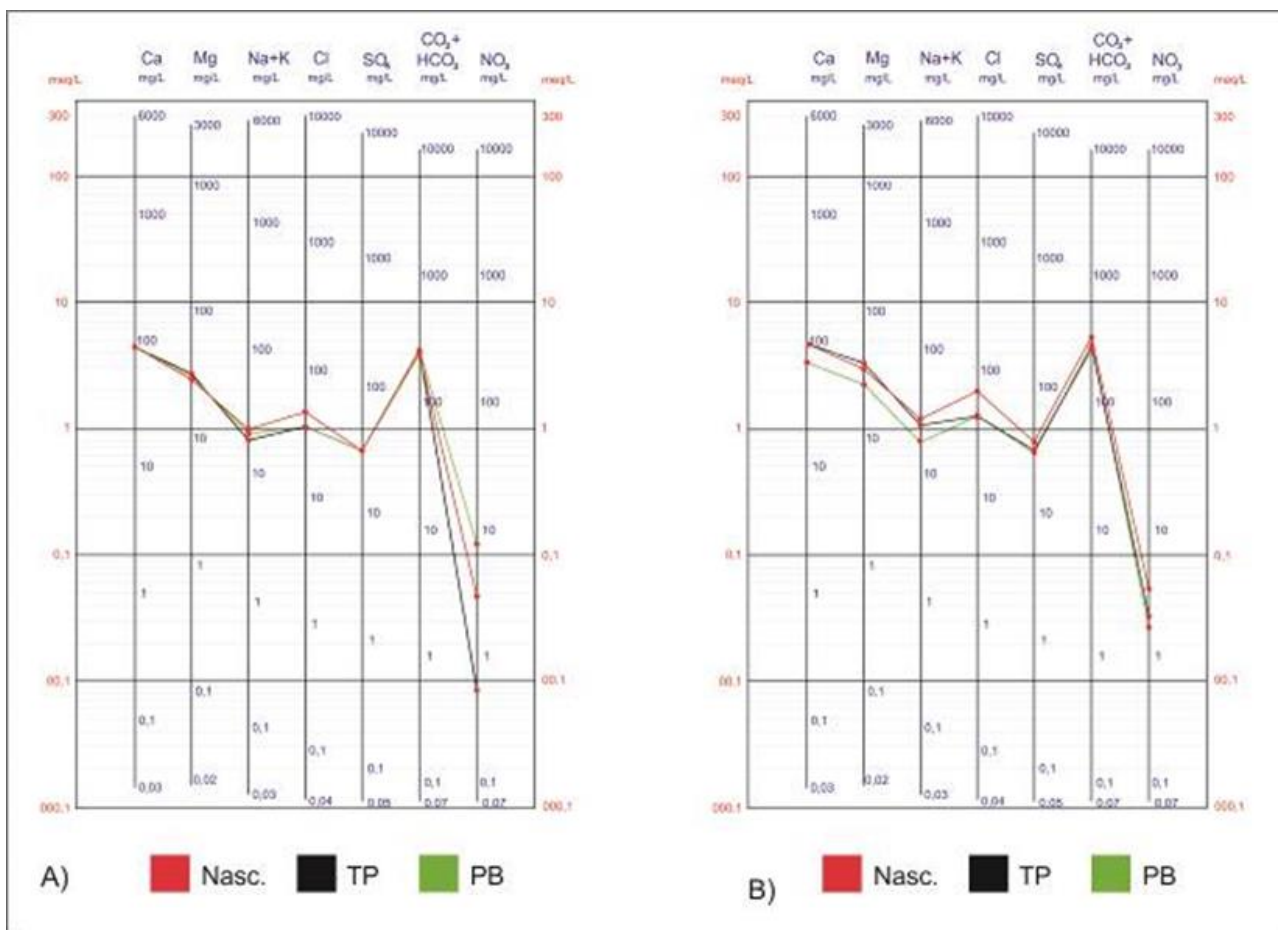


Figura 7: Diagrama de Schoeller-Berkaloff. Representando a variação sazonal dos íons das amostras nos pontos Nascente; Toca do Pitu e Poço Buraco. A) estação seca e B) estação chuvosa.

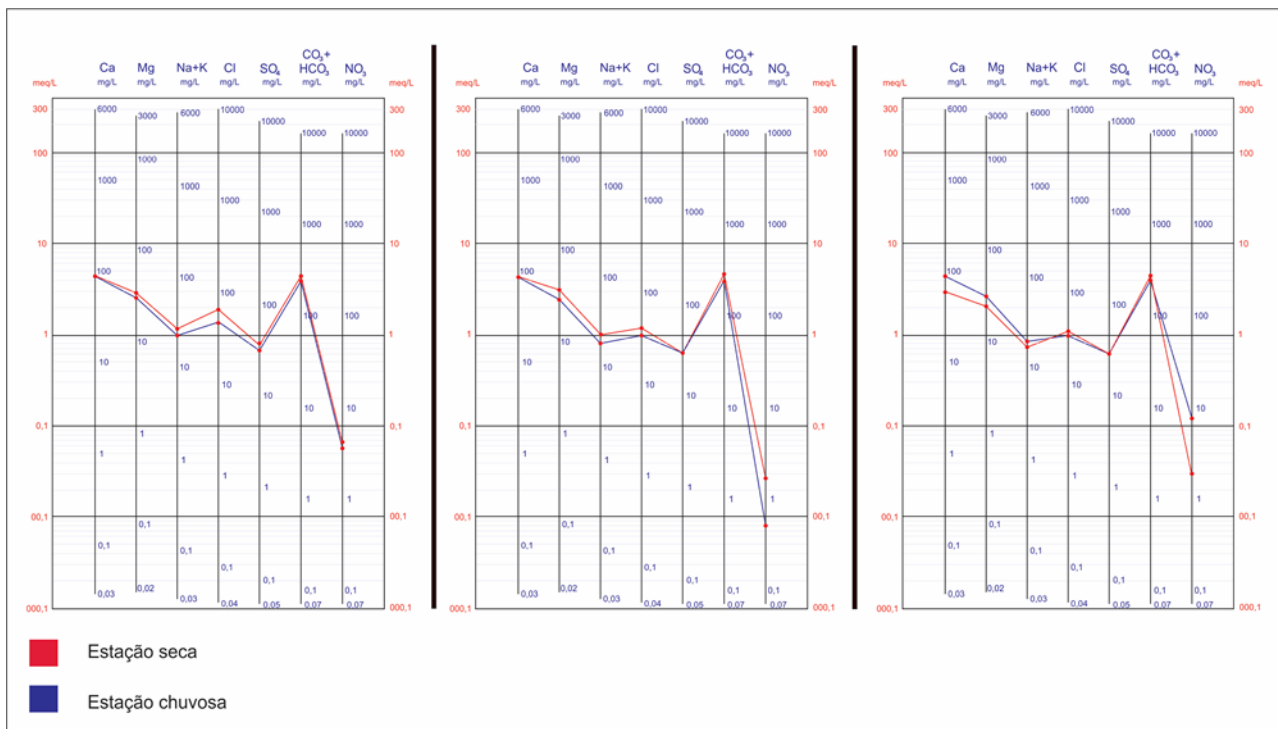


Figura 8: Diagrama de Schoeller – Berkaloff para as amostras verticais na estação seca e chuvosa na água da nascente, Toca do Pitu e Poço Buraco.

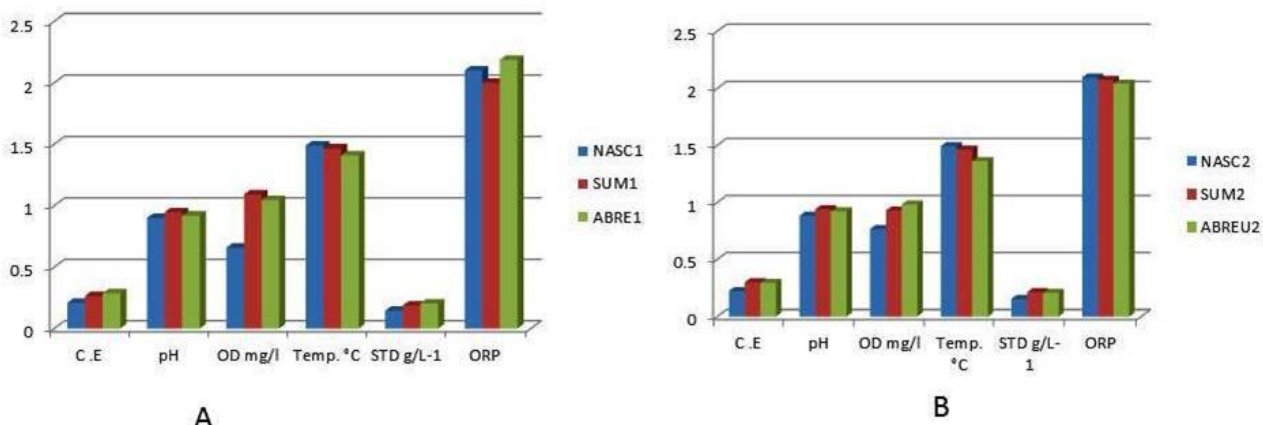


Figura 9: Variação sazonal longitudinal dos parâmetros físico-químicos nas águas superficiais do rio Pacuí. A) estação seca e B) estação chuvosa.

A variação longitudinal dos parâmetros físico-químicos na água subterrânea das cavernas é apresentada na Figura 10.

A condutividade elétrica apresenta um padrão invertido ao que ocorre nas águas superficiais. Observamos que na água subterrânea a condutividade elétrica vai diminuindo de montante para jusante tanto na estação seca quanto na estação chuvosa. A maior variação ocorreu com um aumento da condutividade no Ponto TC. O oxigênio dissolvido tem um aumento longitudinal gradativo e apesar de ocorrer uma diminuição nas concentrações

de uma estação para outra, o mesmo padrão de aumento gradativo se manteve. No ORP também ocorreu aumento na estação chuvosa, exceto para o ponto TC.

A investigação da variação sazonal longitudinal dos aspectos hidroquímicos analisados na Figura 11 mostra claramente as diferenças entre as águas superficiais e a água subterrânea. Em ambas as estações a água subterrânea mostra em geral menor concentração dos íons. Com exceção do nitrato, que é maior nas águas subterrâneas em ambas as estações.

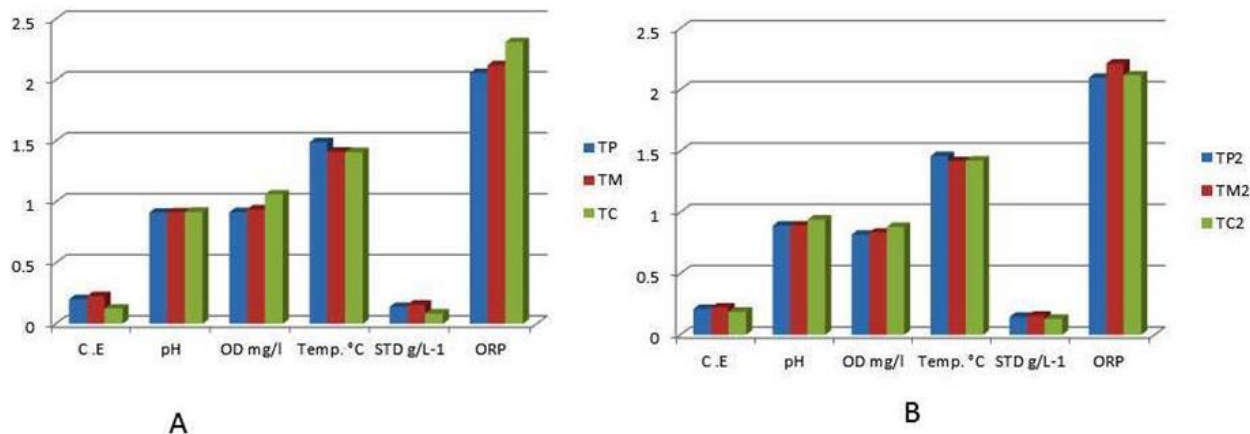


Figura 10: Variação sazonal longitudinal dos parâmetros físico-químicos nas águas subterrâneas da subbacia do rio Pacuí. A) estação seca e B) estação chuvosa.

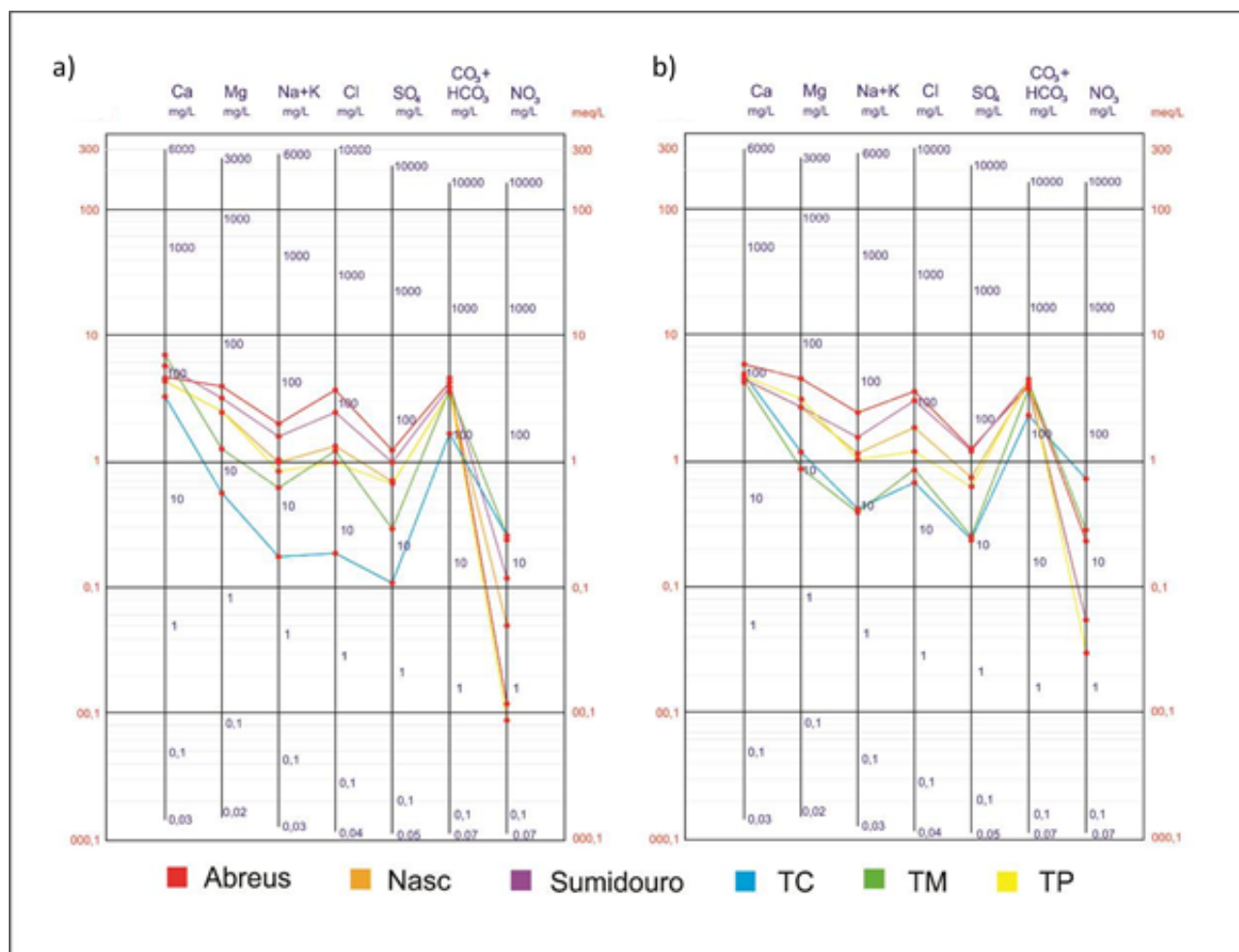


Figura 11: Variação sazonal longitudinal das águas superficiais e subterrâneas no sistema cárstico do rio Pacuí. a) Estação seca e b) Estação chuvosa.

No ponto Sumidouro observamos uma diminuição dos íons cálcio e magnésio e aumento dos demais íons na estação chuvosa. Enquanto que no ponto Abreus ocorreu leve aumento dos principais íons e marcante aumento do íon nitrato na estação chuvosa.

Nas Figuras 12 e 13 podemos perceber detalhadamente as variações de cada componente hidroquímico nas águas superficiais e subterrânea ao longo do rio Pacuí. Nas águas superficiais observamos que na nascente ocorreu aumento nas concentrações dos íons com destaque para o cloreto na estação chuvosa.

Na água subterrânea, encontramos no ponto (TP) um padrão de variação similar ao que ocorreu ao ponto correspondente da água superficial, com leve aumento dos íons na estação chuvosa com destaque para os íons nitrato. Já na Toca do Martiliano (TM) houve diminuição dos principais íons dissolvidos notadamente os cátions (Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, Na⁺ e K⁺) e aumento do nitrato. No ponto mais a

jusante (TC) pode ser observado um destacado aumento em todos os íons dissolvidos.

A análise de componentes principais agrupa os pontos de amostragem das águas superficiais fortemente correlacionados com o cloreto enquanto que Poço Buraco e Toca do Pitu correlacionados com o bicarbonato (Figura 14).

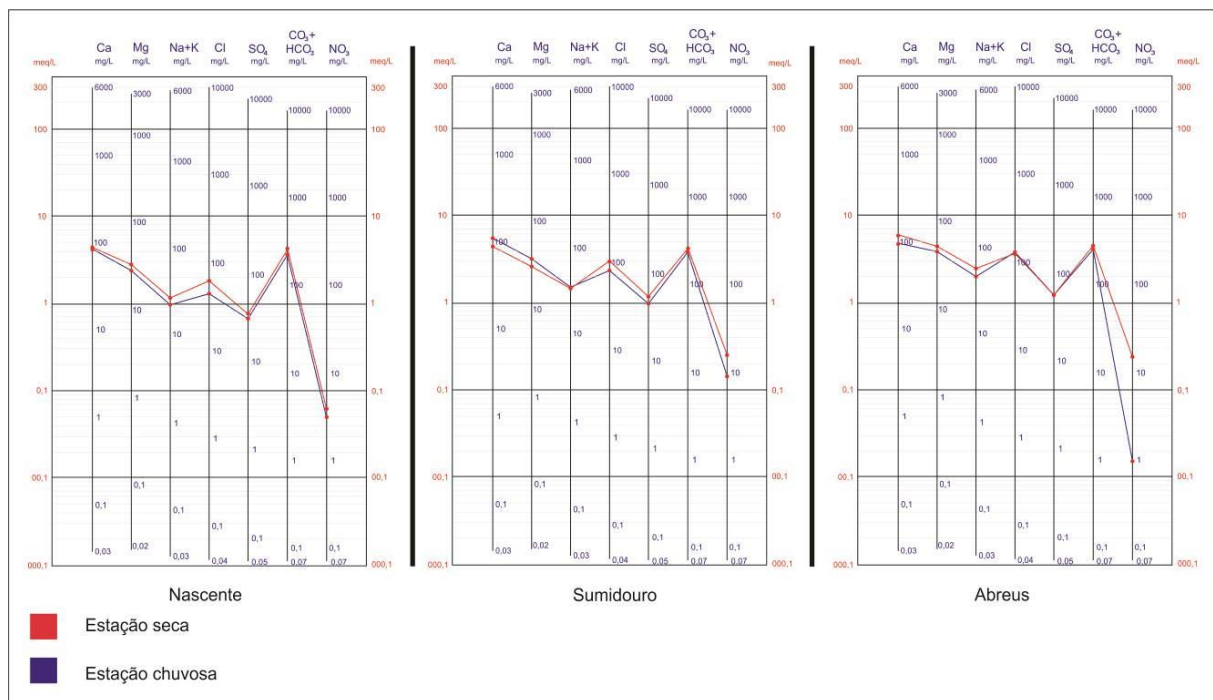


Figura 12: Diagrama de Schoeller – Berkaloff para as amostras longitudinais na estação seca e chuvosa na água do rio Pacuí.

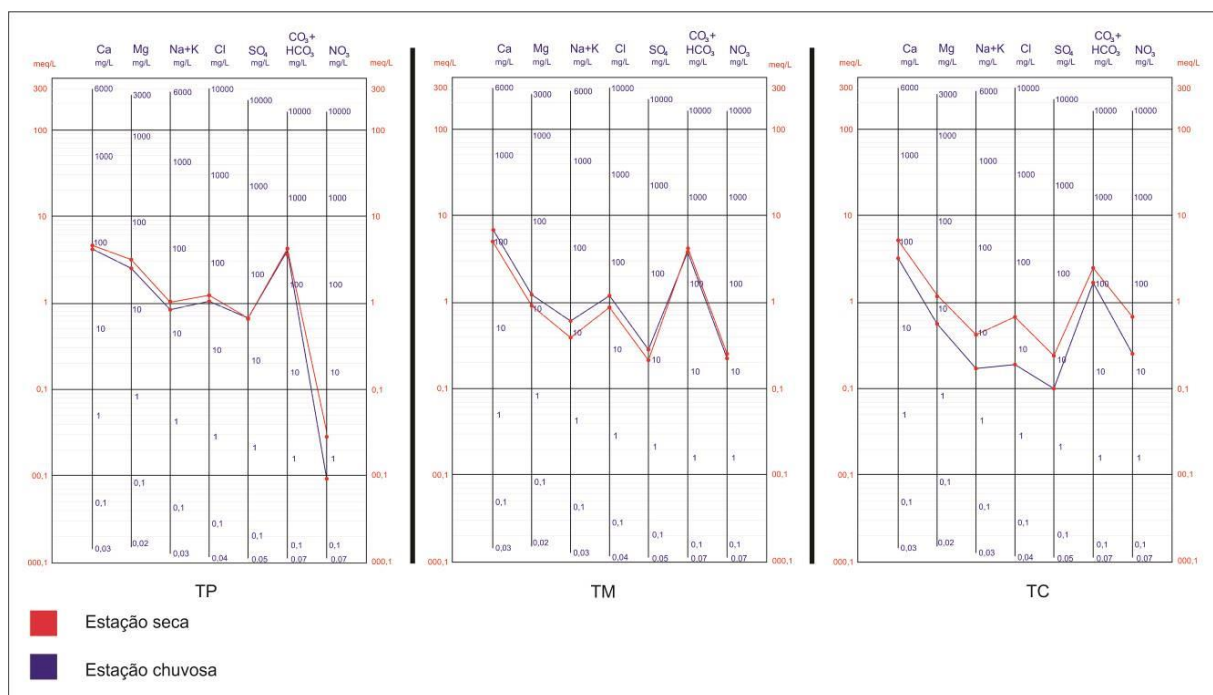


Figura 13: Diagrama de Schoeller – Berkaloff para as amostras longitudinais na estação seca e chuvosa na água subterrânea.

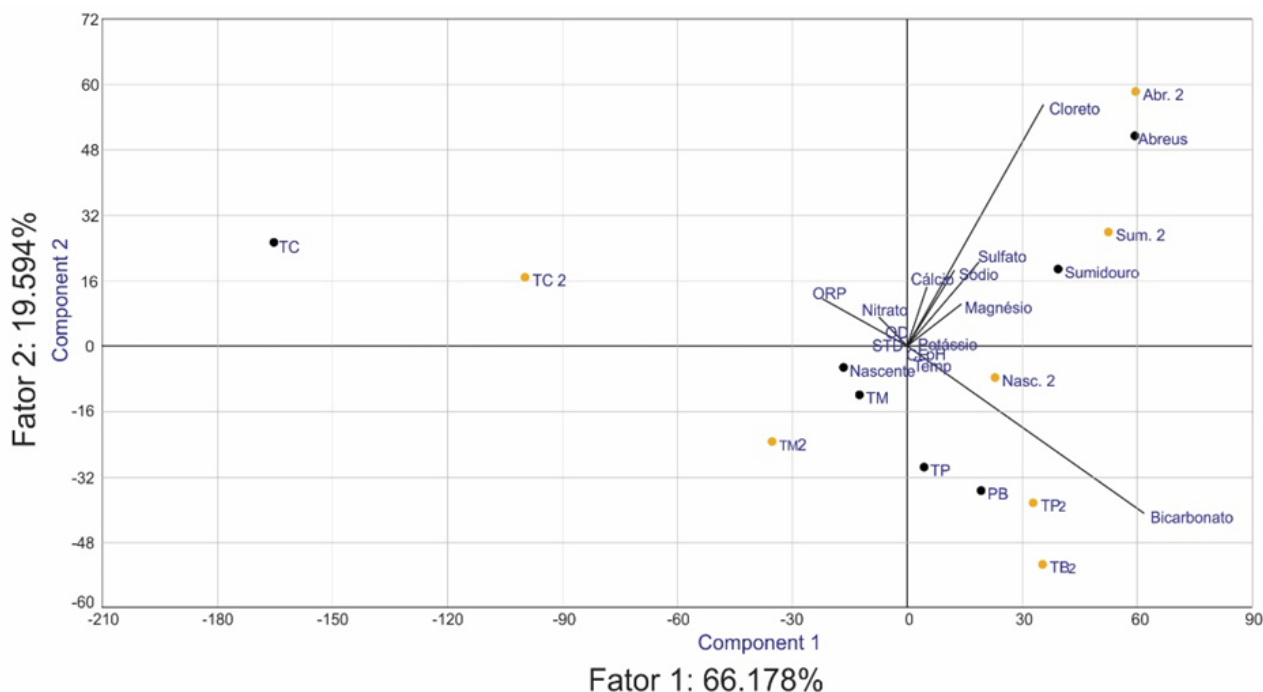


Figura 14: Análises dos componentes principais dos pontos amostrados no sistema cárstico do rio Pacuí. Os pontos pretos representam amostragem no período seco e os triângulos laranja amostragem no período chuvoso.

5. DISCUSSÃO

De acordo com o observado na análise de componentes principais, o componente 1 explica mais de 66% da variação e apresenta uma forte correlação positiva (0,7) com o bicarbonato e significativa correlação com o cloreto (0,4) enquanto que o componente 2 explica 19,5% mostra correlação positiva de (0,7) com o cloreto e está negativamente correlacionado com bicarbonato (-0,5).

Com relação aos parâmetros químicos dividimos as amostras em dois grupos: os que estão relacionados a dissolução das rochas (variação no Ca^{+2} , Mg^{+2} e HCO_3^-) e as amostras que a variação está relacionada ao solo e epicarste, devido principalmente ao uso da terra e agricultura (variação no Na^+ , K^+ , Cl^- e NO_3^-).

5.1 Variação vertical

Comparando a água da Nascente (zona de descarga na superfície), a água da caverna TP (subterrânea rasa) e a água do poço PB (subterrânea profunda) da mesma área observamos que apenas no poço ocorreu diluição dos íons na estação chuvosa. Era esperado que em todas as amostras ocorresse diluição dos principais íons durante a estação chuvosa. Águas pluviais com rápida infiltração são responsáveis pela diluição durante eventos de recarga (BICALHO et al. 2012). Considerando que

a maior intensidade de chuvas ocorreu nos meses de janeiro e fevereiro de 2016 e as amostras foram coletadas apenas no final da estação chuvosa (maio de 2016) esse intervalo de tempo pode ter sido suficiente para anular o efeito da diluição nas águas mais rasas do sistema cárstico. BARBERÁ & ANDREO (2011) em estudos do carste espanhol mostraram que imediatamente após o evento de recarga que mistura água do aquífero com água proveniente do solo e epicarste ocorre à diluição dos íons, no entanto, quando a chuva cessa e a descarga na nascente diminui a mistura da água torna se progressivamente mais homogênea para finalizar com maior mineralização e temperatura.

O nitrato que está relacionado com águas de infiltração rápida (BICALHO, 2011) aparentemente aumentou sua concentração na nascente e na água da caverna enquanto que diminuiu na água do poço. Entretanto, uma análise dos valores brutos apontam que para TP o valor passou de 0.54 mg/L na estação seca para 1.74 mg/L na estação chuvosa, enquanto que a menor concentração encontrada no poço foi de 1.96 mg/L. E mesmo na nascente onde os valores atingem 3,33mg/L, esses são os menores para o teor de nitrato encontrado em todo o sistema cárstico estudado e, portanto, não estamos seguros para afirmar que esse aumento é devido a infiltração por poluentes. De acordo com BARBERÁ & ANDREO (2012), em eventos de infiltração o aumento de teores de nitrato vem acompanhado da diminuição

da condutividade elétrica. O que não foi observado nessas amostras em questão.

5.2 Variação longitudinal

Para as águas superficiais a variação longitudinal aponta um crescimento de montante para jusante do grupo de íons relacionados a dissolução das rochas (cálcio, magnésio e bicarbonato). Fácies bicarbonatadas são características de aquíferos em rochas carbonáticas especialmente calcários dolomíticos que ocorrem na área do presente estudo. A variação de baixas para altas taxas de concentração de Ca/Mg evidencia dissolução de calcita e dolomita presente na rocha matriz do aquífero (APPELO & POSTMA, 1996; DREVERS, 1997; LANGMUIR, 1997;). Nas águas superficiais e de poços essa alta concentração de cálcio e magnésio pode estar relacionada com o tempo de residência longo e com a evolução química do carste (BATIOT et al. 2003).

Com relação à variação sazonal da nascente até o seu ponto mais a jusante observamos que para o grupo de íons (Ca^{+2} e Mg^{2+}) ocorreu diminuição no ponto intermediário (Sumidouro) e aumento da concentração desses íons no ponto Abreus. Os índices de cálcio e magnésio podem ter seus valores aumentados pela presença de gipsita, anidrita e halita (WHITE, 1988). Apesar disso, acreditamos que a variação do cálcio e magnésio com diminuição estatisticamente significativa em diferentes pontos é devido à intensa precipitação da calcita, corroborando com o que foi observado em um sistema cárstico na Croácia (DAUTOVIC et al. 2013).

Os íons relacionados ao uso da terra (cloreto, sulfato e nitrato) a semelhança do que aconteceu nos estratos verticais, no estudo longitudinal também ocorreu aumento nas concentrações na estação chuvosa, principalmente com relação ao cloreto e nitrato.

A literatura apresenta duas principais hipóteses para a mineralização das águas cársticas por cloreto: (i) uma origem superficial do solo (JOSEPH et al., 1988; MARJOLET & SALADO, 1976), ou seja, a concentração de Cl no solo é reforçada durante a evaporação da água da chuva e, em um segundo turno de chuvas, a água que infiltra incorpora o Cl de origem atmosférica para o subterrâneo; (ii) Cl emitido a partir de rochas nas zonas saturadas profundas. A dissolução evaporítica de halita caracteriza águas altamente mineralizadas

com altas taxas de Cl e Br (BICALHO et al. 2012; MAGARITZ et al., 1989; MAYBACK, 1987).

No presente estudo as taxas baixas de Br indicam que o cloreto provavelmente não é de origem evaporítica. Dessa forma, pensamos que o cloreto pode ser devido à evapotranspiração durante a recarga do lençol freático ou uma alternativa seria o fluxo de retorno de áreas cultivadas ao longo do rio, principalmente cultivo de cebola. Essa hipótese do fluxo de retorno tem sido confirmada em estudos de região semiárida (TIZRO & VOUDOURIS, 2007; DAR et al. 2014).

O aumento sazonal da concentração de nitratos em todos os pontos sugere forte ligação com fonte de poluição antropogênica. Em áreas cársticas, a agricultura e o lançamento de esgoto contribui com a entrada de nitrato como um contaminante das águas subterrâneas derivado de processos de lixiviação de nutrientes vegetais, resíduos animais e de nitrato fertilizantes (PERRIN et al., 2003).

A água subterrânea apresentou um padrão similar às águas superficiais. O trecho intermediário TM apresentou o maior efeito da infiltração das águas de recarga da chuva com a diluição dos íons exceto do nitrato. É possível que esse trecho intermediário do sistema cárstico receba outras fontes de recarga que favoreça a um maior fluxo de infiltração rápida das chuvas representando assim águas com baixa mineralização na estação chuvosa. Futuros estudos em detalhe podem esclarecer essa questão.

O ponto mais a jusante TC foi o que apresentou a variação mais notável. Com um destacado aumento nas concentrações de todos os íons durante a estação sazonal. A explicação preliminar que abordamos para o grupo relacionado à dissolução das rochas é a diferença na litologia. A matriz carbonática em que está inserida a Toca do Cesário é o calcário caatinga, mais recente e menos carstificado e sotoposto ao calcário Una que aflora na Toca do Pitu, a montante. O *background* geológico refletindo na água subterrânea é bem conhecido na literatura (SRAZMEK et al. 2007). Com relação ao grupo químico relacionado ao solo e uso da terra, o aumento encontrado no ponto TC é também explicado através de processos de lixiviação de nutrientes relacionados à agricultura e atividades humanas. Os parâmetros agrícolas relacionados com nitratos, sulfatos e potássio são derivados de fertilizantes líquidos, pulverizações e adubos aplicados nas áreas agrícolas (PETERSON et al. 2000; KINGSBURY & SHELTON 2002; DAR et al. 2014).

5.3 Parâmetros físico-químicos

Os parâmetros físico-químicos tiveram pouca variação sazonal tanto no sentido vertical quanto longitudinal. Podemos destacar em ambos os casos a variação no oxigênio dissolvido. Com tendência a diminuir verticalmente e aumentar longitudinalmente. Águas mais profunda possuem tempo de residência maior, o que implica consumo de oxigênio por questões orgânicas (CAO et al. 2014). O tempo de residência da água influencia também nas questões de redox tanto em água subterrânea quanto em águas superficiais (BICALHO et al. 2011), o que pode explicar as variações no parâmetro ORP encontradas nesse trabalho.

6. CONCLUSÕES

Esse trabalho é preliminar e as conclusões são simplificadas, porém importantes para subsidiar futuros trabalhos em detalhe para a região cárstica de importante suprimento de água na região semiárida. O oxigênio dissolvido foi o parâmetro físico que apresentou variação sazonal relacionado principalmente com fatores estratigráficos. Os aspectos hidroquímicos apresentaram maior variação sazonal na distribuição longitudinal. Processos controlados pela hidroquímica regional e processos derivados de contaminação antropogênica são as duas principais razões que resultam nas diferenças encontradas no comportamento químico da água.

REFERÊNCIAS

- APPELO, C. & POSTMA, D. **Geochemistry, groundwater and pollution**. Balkema, Rotterdam, p 536. 1996.
- AULER, A.S.; SMART, P.L.; WANG, X.; PILÓ, L.B.; EDWARDS, R.L.; CHENG, H. **Cyclic sedimentation in Brazilian caves: mechanisms and palaeoenvironmental significance**. *Geomorphology* 106:142–153, 2009.
- BARBERÁ, J. & ANDREO, B. **Functioning of a karst aquifer from S Spain under highly variable climate conditions, deduced from hydrochemical records**. *Environ Earth Sci.* 65:2337–2349, 2012.
- BATIOT, C.; EMBLANCH, C.; BLAVOUX, B. Carbone organique total (COT) et magnésium (Mg²⁺): deux traceurs complémentaires du temps de séjour dans l'aquifère karstique **Total Organic Carbon (TOC) and magnesium (Mg²⁺): two complementary tracers of residence time in karstic systems**. *CR Geosci.* 335 (2), 205–214, 2003.
- BICALHO, C.C.; BATIOT -GUILHE, C.; SEIDEL, J.L.; JOURDE, H. **Geochemical evidence of water source characterization and hydrodynamic responses in Karst aquifer**. *Journal of Hydrology* 450–451, 2012.
- BICALHO, C.C.; BATIOT-GUILHE, C.; SEIDEL, J.L.; VAN EXTER, S.; JOURDE, H. **Hydrodynamical changes and their consequences on groundwater hydrochemistry induced by three decades of intense exploitation in a Mediterranean Karst system**. *Environ. Earth Sci.* 64 (Special Issue), 1–9, 2011.
- BOYER, D.G.; PASQUARELL, G.C. **Agricultural land use effects on nitrate concentrations in a mature karst aquifer**. *J Am Water Resour Assoc* 32:565–573, 1996.
- CAO, Y.; TANG, C.; SONG, X.; LIU, C.; ZHANG, Y. **Identifying the hydrochemical characteristics of rivers and groundwater by multivariate statistical analysis in the Sanjiang Plain, China** *Appl Water Sci.* 6:169–178, 2016.
- CAPARO, F.; BIZZOTO, A.; MASIOLI, M.; PAVONI, B. **Chemical analyses of spring waters and factor analysis to monitor the functioning of a karstic system. The role of precipitations regimen and anthropic pressures**. *J. Environ. Monit.*, 13, 2543–2549, 2011.

- DA SILVA, M. S. L.; CAVALCANTI, A. C.; CUNHA, T. J. F. **Principais Solos do Semi-Árido do Nordeste do Brasil** - “Dia de Campo”. Embrapa, 2005.
- DAR, F. A.; PERRIN, J.; AHMED, S.; NARAYANA, A.C. **Hydrogeochemical characteristics of Karst Aquifer from a semi-arid region of Southern India and impact of rainfall recharge on groundwater chemistry** Arab J Geosci 8:2739–2750, 2014.
- DAUTOVIC´, J.; FÍKET, Z.; BARESÍĆ, J.;´ AHEL , M.; MIKAC, N. **Sources, Distribution and Behavior of Major and Trace Elements in a Complex Karst Lake System** Aquat Geochem (2014) 20:19–38, 2014.
- DOCTOR, D.H.; ALEXANDER Jr. E.C.; PETRIC, M.; KOGOVSEK, J.; URBANC, J.; LOJEN, S.; STICHLER, W. **Quantification of karst aquifer discharge components through endmember mixing analysis using natural chemistry and isotopes as tracers.** Hydrogeol. J. 14, 1171–1191, 2006.
- DREVER, J.I. **The geochemistry of natural waters.** Prentice Hall, New Jersey, p. 436, 1997.
- EL-SAYED, M.H.; EL-FADL, M.; SHAWKY, H.A. **Impact of hydrochemical processes on groundwater quality, Wadi Feiran, South Sinai, Egypt.** Aust J Basic Appl Sci 6(3):638–654, 2012.
- FERREIRA, C. F. **Análise de impactos ambientais em terrenos cársticos e cavernas.** In: III Curso de Espeleologia e Licenciamento Ambiental (Org.). BRASIL/ICMBIO/CECAV. Brasília/DF, p. 123 – 148, 2011.
- JIANG, G.; GUO, F.; POLK, J.S.; KANG, Z.; WU, J. **Delineating vulnerability of karst aquifers using hydrochemical tracers in Southwestern China.** Environ Earth Sci. 74:1015–1027, 2014.
- JOSEPH, C.; RODIER, C.; SOUTE, M.; SINEGRE, F.; BAYLET, R.; DELTOUR, P. **Approche des transferts de pollution bactérienne dans une crue karstique par l’étude des paramètres physico-chimiques.** Rev. Sci. l’eau 1–2, 73–106, 1998.
- KINGSBURY, J.A.; SHELTON, J.M. **Water quality of the Mississippian carbonate aquifer in parts of middle Tennessee and Northern Alabama,** 1999. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 02–4083, 36 pp., Nashville, Tennessee, 2002.
- LANG, Y.C.; LIU, C.Q.; ZHAO, Z.Q.; LI, S.L.; HAN, G.L. **Geochemistry of surface and ground water in Guiyang, China: water/rock interaction and pollution in a karst hydrological system.** Appl Geochem 21(6): 887–903, 2006.
- LANGMUIR, D. **Aqueous environmental geochemistry.** Prentice Hall, New Jersey, p 600, 1997.
- MAGARITZ, M.; ARAVENA, R.; PEAIA, H.; SUZUKI, O.; GRILLI, A. **Water chemistry and isotope study of streams and springs in Northern Chile.** J Hydrol 108:323–341, 1989.
- MARJOLET, G. & SALADO, J. **Contribution à l’étude de l’aquifère karstique de la source du Lez (Hérault). Etude du chimisme des eaux de la source du Lez et de son bassin** Tome IX – FASC II., Université des sciences et Techniques du Languedoc (Montpellier 2), Montpellier 101 pp, 1976.
- MAYBACK, M. **Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads.** Am J Sci 287:401–428, 1987.
- MAYER, J. **Spatial and temporal variation of groundwater chemistry in Petitjohns Cave, Northwest Georgia, USA.** J Cave Karst Stud 61(3):131–138, 1999.