UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**HDROGEOQUÍMICA DO GRUPO UNA (BACIAS DE IRECÊ E
SALITRE): UM EXEMPLO DA AÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO NO
SISTEMA CÁRSTICO**

MURILO ADRADE VALLE

Orientador: Prof. Dr. Ivo Karmann

TESE DE DOUTORAMENTO

COMISSÃO JULGADORA

Nome

Assinatura

Presidente: Prof. Dr. Ivo Karmann

Examinadores: Prof. Dr. Joel Barbujani Sígolo

Prof. Dr. Augusto Sarreiro Auler

Prof. Dr. José Antonio Ferrari

Prof^a. Dr^a. Vivian Helena Pellizari

SÃO PAULO
2004

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**HIDROGEOQUÍMICA DO GRUPO UNA (BACIAS DE IRECÊ E
SALITRE): UM EXEMPLO DA AÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO NO
SISTEMA CÁRSTICO**

Murilo Andrade Valle

Orientador: Prof. Dr. Ivo Karmann

TESE DE DOUTORAMENTO

Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia

DEDALUS - Acervo - IGC

30900015639

SÃO PAULO
2004

À minha família e amigos, pelo apoio constante.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Ivo Karmann pela orientação segura durante a elaboração desta tese e pelo apoio, companheirismo e amizade, condições essenciais para um trabalho em equipe.

Aos colegas William Sallum Filho e Francisco William da Cruz pelos debates, críticas e sugestões sempre valiosas;

Ao amigo Augusto Auler, pelo incentivo e pelas discussões geológicas referentes ao tema da pesquisa.

À profª Drª Vivian Helena Pellizari, ICB/USP, por ter aceito o desafio da pesquisa e ter colocado o laboratório de microbiologia, sob sua coordenação, à disposição; a profª Drª Márcia Xirakawa pelo apoio e incentivo; À Eveline Farias, ICB/USP, pelo apoio em atividades de campo e discussões sobre microbiologia e aos técnicos Marcelo, Rosa e Marcia; À Maira Andrea Costa pelo apoio na discussão de bibliografia relativa à microbiologia.

Ao prof. Dr. José Antonio Ferrari, pelas informações sobre controle hidrológico de sistemas cársticos.

Ao Prof. Dr. Aroldo Misi, pela discussão sobre a origem de sulfetos no Grupo Una.

A Luiz Mancini e Maria Helena, por apoio no Laboratório de Isótopos Estáveis do CEPEGEO/IGc/USP.

A Alexandre Lobo e Rogério Padial pelo suporte prestado em atividades de campo e laboratório; À Ieda R.P.Valle e Rosangela Rodrigues pelo apoio em atividades de laboratório; À Gisele Martins, Fabiana Dias, Letícia Rocha e Aymoré Cunha, Carlos "Guãno" e Zélio Augusto "Hermann" pelo apoio nos trabalhos de campo.

Aos colegas Heron Dominguez e Hamilton Viana pelas discussões químicas;

À Ieda R.P. Valle, Cristina Andrade Valle e Daniel Andrade Valle pelo auxílio em trabalhos de formatação.

A Eduardo Figueiredo, família e guias, pelo apoio nas atividades de coleta na Gruta da Torrinha e permissão de instalação de equipamento em sua propriedade; À Admir Brunelli e Ana Malone, pelo apoio em atividades de coleta em Iraquara; À Simpliciano Lima e família pelo apoio nas atividades na Gruta Lapa Doce e permissão de instalação de equipamento em sua propriedade; À Raimundo Sólton, Silvio Arruda e Junior, pelo apoio nas atividades no Sistema Gruta Azul-Pratinha e pela permissão de instalação de equipamento em suas propriedades.

À Prefeitura Municipal de Barro Alto, pela cessão de espaço para instalação de equipamento; À Prefeitura de Iraquara por apoio logístico no empréstimo de ferramentas.

À CERB (Companhia de Engª Rural da Bahia) pela concessão de informações de poços, e em especial ao geólogo Francisco Inácio Negrão pela cessão de informações precisas e discussões sobre a área de trabalho; À Companhia Baiana de Pesquisa Mineral pela cessão de relatórios técnicos.

Ao Sr. José Brusaka, CECV-CD e equipe, pelo apoio em etapas do trabalho de campo;

A João Regis e família, pelo apoio nas instalações do laboratório de campo e facilidade de hospedagem em Iraquara.

Ao Curso de Pós-Graduação do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo por toda infra-estrutura colocada à disposição. À Ana Paula e Magali, da secretaria de pós-graduação, pelos diversos serviços essenciais prestados e pelo

apoio. Aos técnicos do IGc/USP: Sandra Andrade (ICP), Maria Inês (ICP) José Paulo (LTA), Lucia Helena (CEPAS), Vasco (CEPEGEO), Flávio Machado(DRX), Paulo Mori (FRX) pelo apoio nas atividades de laboratório. Ao "Argilito", do setor de transportes, pela prestatividade durante saídas de campo.

À Rosa Maria Fontes, Carlos Grandi, Januária Dani, Silvia Mendes e Elaine Pilão pelo suporte em atividades laboratoriais na Fundação Santo André.

Ao Prof. Dr. Marcelo Rocha e Eduardo Jacomassi, pelas discussões sobre métodos estatísticos.

Aos professores Drs. Joel Sígolo e José Antonio Ferrari, pelas contribuições na ocasião do exame de qualificação.

Ao Prof. Dr. Mori e técnicos Sandro e Cristina, do IQ/USP, pela permissão de uso de equipamento.

Ao prof. Dr. Marcelo Moreira, CENA-USP, pela oportunidade e presteza na utilização do Laboratório de Isótopos sob sua coordenação.

Ao Grupo Bambuí de Pesquisas Espeleológicas pela cessão de mapas e informações relativas às cavernas da área de estudo.

Aos amigos José Luis e Márcia pelo apoio e incentivo. Aos demais amigos pelo incentivo. Aos meus pais, Francisco e Marly e irmãos, Cristina e Otávio pelo incentivo e apoio constante.

À minha esposa Ieda Regina Paixão Valle e meus filhos, Luiza e André, pelo apoio, incentivo e paciência constante, sem os quais seria impossível concluir esta etapa.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, pelo auxílio financeiro do projeto (Processo nº 01-09615-0) e a Fundação Santo André, por oferecer condições para a realização da pesquisa.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram de alguma maneira para que este trabalho pudesse ser realizado.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 - Apresentação do tema de trabalho	1
1.2 – Seleção e localização da área estudada	2
1.3 – Objetivos da pesquisa	6
 CAPÍTULO 2 – CARACTERÍSTICAS GEOLÓGICAS E GEOMORFOLÓGICAS DA ÁREA DE ESTUDO	 7
2.1 – Características geológicas	7
2.1.1 - Estratigrafia	7
2.1.2 - Mineralizações no Grupo Una.....	14
2.2 - Situação tectônica e geologia estrutural.....	15
2.3 - Elementos Geomorfológicos	16
3.1 – Geoquímica.....	21
3.1.1 – Hidroquímica das águas naturais.....	21
3.1.1.1 - Sistemática de coleta	21
3.1.1.2 – Análises químicas	23
3.1.2 – Análise de isótopos estáveis.....	23
3.2 - Monitoramento hidrológico.....	24
3.2.1 - Medição de vazão.....	24
3.2.2 - Variação do nível da água nas nascentes cársticas.....	24
3.2.3 - Medição pluviométrica	24
3.3 – Identificação mineral	25
3.4 – Microbiologia	25
3.4.1 - Pesquisa de <i>Thiobacillus thioparas</i>	25
3.4.2 - Pesquisa de Bactérias Redutoras do Sulfato (BRS)	26
 CAPÍTULO 4 – HIDROQUÍMICA DAS ÁGUAS NATURAIS – DINÂMICA ATUAL	 28
4.1 – Introdução	28
4.2 – Parâmetros hidroquímicos derivados	34
4.2.1 - Dureza Total.....	34
4.2.2 – Condutividade elétrica e dureza total	36
4.2.3 – Índice de Saturação	36
4.2.4 – Pressão parcial de CO ₂	38
4.2.5 – Erro do Balanço Iônico.....	40
4.2.6 – Fácies hidroquímicas	41
Fácies 1 – escoamento superficial alogênico.....	42
Fácies 2 – Fluxo freático profundo não carbonático.....	42
Fácies 3 – fluxo freático profundo carbonático.....	42
Fácies 4 – percolação autogênica vadosa	43
Fácies 5 – Reservatórios subterrâneos	43
Fácies 6 – Nascentes cársticas	44
Fácies 7 - Água meteórica	44
4.3 – Modelamento hidroquímico do sistema	45
4.3.1 - Introdução	45
4.3.2 – Estequiometria.....	46
4.4 – Evolução geoquímica do sistema estudado.....	51
4.5 - Teste do modelo em um sistema cárstico pobre em sulfato	60

CAPÍTULO 5 – HIDROLOGIA DO SISTEMA CÁRSTICO ESTUDADO	62
5.1 – Introdução	62
5.2 - Clima e Pluviometria	62
5.3 – Hidrologia de superfície da área de estudo	64
5.4 - Hidrologia subterrânea da área de estudo.....	69
5.4.1 – Introdução.....	69
5.4.2 – Hidrologia da nascente Pratinha	71
5.4.3 – Hidrologia da nascente do rio Pacuí.....	77
5.5 – Fluxo de massa do sistema estudado	80
 CAPÍTULO 6 – ESPELEOTEMAS DE GIPSITA ASSOCIADOS AO CARSTE DO GRUPO UNA.....	 82
6.1 – Introdução	82
6.2 – Ocorrências de gipsita no ambiente cárstico estudado.....	83
a) gipsita acicular (agulhas)	84
b) crostas de gipsita.....	84
c) gipsita fibrosa	89
d) estalactites	89
e) Filamentos de gipsita.....	91
f) gipsita maciça e tabular.....	91
g) gipsita e epsomita em pó.....	93
6.3 – Gênese de espeleotemas de gipsita.....	93
 CAPÍTULO 7 – GEOQUÍMICA DOS ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE ENXOFRE E CARBONO	 98
7.1 – Introdução	98
7.2 – Dados isotópicos do carste estudado	99
7.2.2 - Isótopos de enxofre	99
7.2.2 - Isótopos de carbono	102
 CAPÍTULO 8 – ASPECTOS MICROBIOLÓGICOS DO CARSTE ESTUDADO.....	 105
8.1 – Introdução	105
8.2 - Pesquisa de <i>Acithiobacillus ferrooxidans</i>	107
<i>Thiobacillus thioparus</i>	109
8.3 - Pesquisa de Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS).....	109
 CAPÍTULO 9 – CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	 112
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 115

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Mapa geológico simplificado do estado da Bahia.....	4
Figura 1.2 – Grupo Una no estado da Bahia	5
Figura 1.3 – Mapa de localização da área de estudo	5
Figura 2.1 – Coluna litoestratigráfica da Formação Bebedouro.....	9
Figura 2.2 – Ciclos de sedimentação – Formação Salitre	10
Figura 2.3 – Correlações litoestratigráficas entre os Grupos Bambuí e Una.....	11
Figura 2.4 – Mapa geológico do Grupo Una – Bahia.....	12
Figura 2.5– Seção geológica (SW-NE) do Grupo Una na Bacia de Irecê	17
Figura 3.1 – Localização dos pontos de coleta (bacia de Irecê).....	19
Figura 3.2 – Localização dos pontos de coleta (bacia de rio Salitre).....	20
Figura 3.3 – Coleta de água em gotejamento de estalactites.....	22
Figura 4.1 – Esquema dos ambientes de circulação de água	29
Figura 4.2 - Relação entre condutividade elétrica e dureza total da amostragem da água.....	36
Figura 4.3 – Faixas de erro do balanço iônico.....	41
Figura 4.4 – Índice de Saturação em gipsita x Fácies Hidroquímicas	52
Figura 4.5 – Índice de Saturação em dolomita x Fácies Hidroquímicas	52
Figura 4.6 – Índice de Saturação em Calcita x Fácies Hidroquímicas.....	53
Figura 4.7 - Relação $SI_{gipsita} \times SO_4^{2-}$	53
Figura 4.8 – Relações $SI_{calcita} \times PCO_2$	54
Figura 4.9 – Relação $Ca^{2+} + Mg^{2+} / SO_4^{2-}$	55
Figura 4.10 – Relação $Ca^{2+} + Mg^{2+} / HCO_3^-$	56
Figura 4.11 – Fácies x Cl^-	58
Figura 4.12 – Fácies x SO_4^{2-}	58
Figura 4.13 – Fácies x HCO_3^-	59
Figura 4.14 – Fácies x NO_3^-	59
Figura 5.1 – Carta de isoietas Bacia de Irecê – ano base 2003	65
Figura 5.2– Balanço hídrico do município de Iraquara-BA	66
Figura 5.3– Balanço hídrico do município de Brotas do Macaúba-BA.....	66
Figura 5.4 - Mapa de isolinhas de P/EP – Bacia de Irecê	67
Figura 5.5 – Balanço Hídrico do município de Iraquara-BA (2003)	68
Figura 5.6 – Mapa potenciométrico da bacia de Irecê.....	72
Figura 5.7 – Curva Chave para a Nascente da Pratinha	73

Figura 5.8 –Fluviograma da Nascente da Pratinha – Iraquara-BA	75
Figura 5.9 – Comparação direta entre variação dos níveis observados na gruta Lapa Doce, Sistema Gruta Azul-Pratinha e pluviometria	75
Figura 5.10 – Correlação cruzada entre reservatório da gruta Lapa Doce e precipitação em Iraquara-BA.....	76
Figura 5.11– Correlação cruzada entre sistema gruta Azul-Pratinha e precipitação em Iraquara-BA.....	77
Figura 5.12 – Curva Chave nascente do rio Pacuí	78
Figura 5.13– Fluviograma da nascente do Pacuí	78
Figura 5.14 – Relação vazão e parâmetros hidroquímicos na resurgência da Pratinha	81
Figura 6.1 - Esquema da formação de cristais de gipsita acicular por evaporação.....	96
Figura 6.2 – Esquema de formação de minerais de gipsita por capilaridade através do sedimento	96
Figura 7.1 – Composição isotópica do enxofre em diferentes compartimentos no carste estudado. (*1) - Misi & Kyle (1994), Kyle & Misi (1997), Misi & Veizer (1998) ; (*2) este estudo ; (*3) Auler (1999)	101
Figura 7.2 – Composição isotópica do carbono em diferentes compartimentos.....	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Resultados analíticos e parâmetros hidroquímicos derivados das fácies hidroquímicas.....	35
Tabela 4.2 – Índice de saturação nas fácies hidroquímicas	39
Tabela 4.3 – Parâmetros hidroquímicos das águas de chuvas na bacia de Irecê.....	44
Tabela 4.4 – Razões estequiométricas entre as fácies hidroquímicas e a reação de dissolução de rocha carbonática (calcário) por ácido carbônico.....	48
Tabela 4.5 - Razões estequiométricas entre as fácies hidroquímicas e a reação de dissolução de rocha carbonática (dolomito) por ácido carbônico.....	48
Tabela 4.6 - Razões molares entre os valores médios de $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} / \text{HCO}_3^-$ nas fácies hidroquímicas	50
Tabela 4.7 - Razões molares entre os valores médios de $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} / \text{SO}_4^{2-}$ nas fácies	50
Tabela 4.8- Razões molares entre $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} / \text{HCO}_3^-$ em dados secundários	61
Tabela 5.1 – Dados básicos para construção da curva chave – Nascente da Pratinha	73
Tabela 5.2 - Parâmetros hidrológicos da nascente da Pratinha	74
Tabela 5.3 – Dados básicos para construção da curva chave para a nascente do Pacuí	77
Tabela 5.4 - Parâmetros hidrológicos da nascente do Pacuí	79
Tabela 7.1 – Dados isotópicos de sulfatos e sulfetos – Grupo Una	100
ocorrência.....	100
Tabela 7.2 – Dados isotópicos de rocha carbonática e de carbonato precipitado de água subterrânea.....	103
Tabela 8.1 . Resultados finais da Presença (P) ou Ausência (A) das bactérias oxidantes (<i>Thiobacillus thioparus</i> e <i>Acithiobacillus ferrooxidans</i>) em amostras de rochas e sedimentos.....	109
Tabela 8.2 - pH da amostra e do meio de cultura de Postgate modificado para <i>T.thioparus</i>	110

LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1 – Unidades informais de fácies da Formação Salitre.....	13
Quadro 3.1 – Quadro síntese das atividades analíticas	18
Quadro 3.2 - Meios de cultura utilizados para determinação de espécies de <i>Thiobacillus</i>	26
Quadro 4.1 - Razões molares nas reações de dissolução por H_2CO_3	49
Quadro 4.2 - Razões molares nas reações de dissolução por H_2SO_4	49
Quadro 4.3 - Razões molares nas reações de dissolução por H_2SO_4 e H_2CO_3	49
Quadro 5.1 – Déficit hídrico dos municípios da bacia de Irecê.....	63
dados isotópicos.....	100

LISTA DE FOTOS

Foto 4.1 – Nascente alogênica no Povoado de Sonhem – Iraquara-BA	30
Foto 4.2 – Percolação vadosa – gotejamento ativo – Gruta Torrinha.....	31
Foto 4.3 – Reservatório subterrâneo na Toca do Pitú – Campo Formoso/BA.....	32
Foto 4.4 – Nascente da Pratinha – Iraquara/BA	33
Foto 4.5 – Nascente do Pacuí – Campo Formoso/BA.....	33
Foto 4.6 – Nascente do Rio Pacuí – Campo Formoso/BA	34
Foto 6.1 – Agulhas formadas junto às gretas de contração, Gruta Torrinha	85
Foto 6.2 – Agulhas de gipsita sobre sedimentos clásticos, gruta Torrinha	86
Foto 6.4 – Feições de corrosão na rocha (pendants) recobertos por crosta de gipsita	86
Foto 6.3 – Blocos abatidos e espeleotemas carbonáticos recobertos por crosta de gipsita.....	87
Foto 6.5 – Sedimentos clásticos sobrepostos a crosta de gipsita	88
Foto 6.6 – Crosta de gipsita cristalina com cristais milimétricos em manchas irregulares, Gruta Torrinha.....	88
Foto 6.7 – Gipsita fibrosa associada a juntas de estratificação e crostas de gipsita na parede.....	89
Foto 6.8 –Estalactite de gipsita na extremidade de estalactites carbonáticas.....	90
Foto 6.9 – Conjunto de espeleotemas carbonáticos (tipo cortina) com feições de corrosão e deposição de gipsita na forma de estalactites e crostas	90
Foto 6.10 – Filamentos de gipsita formados por exsudação	91
Foto 6.11 - Desplacamento de teto por expansão de crescimento de gipsita na gruta Didi. No piso observam as lascas e blocos oriundos do teto	92
Foto 6.12 – Desplacamento de parede por expansão de crescimento de gipsita em planos de estratificação da rocha na gruta Santa Marta. Nota-se o acúmulo das lascas de rocha carbonática junto à parede alterada.....	92
Foto 6.13 – Espeleotema quebrado pela expansão de crescimento de gipsita.....	93

LISTA DE SIGLAS / ABREVIações

Sigla	significado
BRS	Bactérias Redutoras de Sulfato
CBPM	Companhia Baiana de Pesquisa Mineral
CDT	Cânion do Diabolo Troilite
CERB	Companhia de Engenharia Rural da Bahia
EP	Evapotranspiração Potencial
ICB/USP	Instituto de Ciências Biomédicas da Universidade de São Paulo
IGc/USP	Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo
INPE/CPTEC	Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
NMP	Número mais provável
OMM	Organização Mundial de Meteorologia
P	Precipitação (água meteórica)
PDB-V	Pee Dee Belemnite - Vienna
ppt	Precipitado químico
SI	Índice de Saturação (Saturation Index)
SUDENE	Superintendência do Desenvolvimento do Nordeste
UFBA	Universidade Federal da Bahia

Resumo

O presente estudo investigou a participação do H_2SO_4 , como agente corrosivo no carste do Grupo Una, na bacia de Irecê e na bacia do rio Salitre, tendo como base o monitoramento hidroquímico e a determinação de fácies hidroquímicas. A fácies escoamento superficial alogênico é caracterizada por baixos valores de pH ($\bar{x}=4,79$; CV=3,15%) e dos principais cátions e ânions, com destaque para SO_4^{2-} ($\bar{x}=0,57$ mg/L ; CV10,32%); A fácies fluxo freático profundo carbonático representa a maior concentração de HCO_3^- de todo conjunto amostrado, com média igual a 359,08 mg/L. Na média as águas desta fácies encontram-se saturadas para calcita ($\text{SI}_c = 0,02$) e insaturadas para gipsita ($\text{SI}_g = -1,51$). A concentração de SO_4^{2-} também é alta ($\bar{x}= 204,50$ mg/L ; CV 135,00%), destacando-se um ponto de amostragem que exhibe elevado valor médio para SO_4^{2-} ($\bar{x} = 746,07$; CV = 13,79%); Na fácies percolação vadosa a concentração de SO_4^{2-} é expressiva, com média igual a 305,09mg/L; Nos reservatórios subterrâneos destaca-se a alta concentração de HCO_3^- (média – 305,10 mg/L), Índice de Saturação para calcita muito próximo do equilíbrio ($\text{SI}_c = -0,02$) e concentração média para SO_4^{2-} ($\bar{x}=17,79$ mg/L; CV = 52,03%); Nas nascentes cársticas observou-se alto teor de HCO_3^- ($\bar{x}= 246,96$ mg/L ; CV = 11,0%), $\text{SI}_c = 0,00$ (0,28 a -0,37), em equilíbrio de saturação para o mineral calcita e concentração de SO_4^{2-} ($\bar{x}= 19,30$ mg/L ; CV = 31,47%). As águas meteóricas são caracterizadas por baixas concentrações dos principais cátions e ânions, com médias inferiores a 0,5mg/L.

Cálculos estequiométricos foram aplicados aos dados hidroquímicos e conclui-se que no balanço molar as águas não seguem as razões clássicas para dissolução exclusiva por ácido carbônico, mas sim, adequam-se ao sistema $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{CaMgCO}_3$. Minerais secundários de cavernas foram analisados e detectou-se ocorrências expressivas de gipsita, sob a forma de crostas, estalactites e filamentos, que, vinculadas ao ambiente de formação, indicam a participação de soluções ricas em sulfato em seus processos. O evento principal de deposição de gipsita foi associado ao rebaixamento do NA após fase de ampliação paragenética dos condutos. Análises isotópicas de $\delta^{13}\text{CHCO}_3^-$ em amostras de águas subterrâneas indicam valores enriquecidos (-10,4‰ PDB-V) em relação ao esperado para a reação de dissolução da rocha carbonática por ácido carbônico (-17,1‰), condição relacionada à influência de ^{13}C oriundo da rocha por ação do ácido sulfúrico. O $\delta^{34}\text{S}$ de sulfato em água subterrânea ($\bar{x}=17,7\text{‰}$ CDT) é levemente empobrecido em relação à pirita ($\bar{x}=21,3\text{‰}$), com valores na faixa de amplitude prevista para o processo de oxidação, condição que atesta a participação de ácido sulfúrico na dissolução da rocha carbonática. Análises microbiológicas na água subterrânea do aquífero cárstico indicaram a presença de bactérias do gênero *Acidithiobacillus* e bactérias redutoras de sulfato (BRS), ambas presentes no ciclo do enxofre e responsáveis pela produção de ácido sulfúrico. Neste sentido, as variáveis estudadas possibilitam a confirmação da participação do ácido sulfúrico na dinâmica do sistema cárstico do Grupo Una no Estado da Bahia.

Palavras chave: carste, hidroquímica, ácido sulfúrico, gipsita, *Acidithiobacillus*

Abstract

The main goal of this study is to determine the effectiveness of sulfuric acid as a corrosive agent in the karst system of the Una Group (Irecê geological basin and Salitre river basin), based on hydrochemical monitoring and the respective hydrochemical facies. The allogenic surface runoff is characterized by low ion concentrations and pH ($\text{pH}=4,79$; $\text{CV}=3,15\%$). Sulfate is also low for this facies ($\bar{x}=0,57$ mg/L ; $\text{CV}10,32\%$). With respect to the HCO_3^- content, the deep phreatic flux in the carbonate aquifer has the highest concentration compared to the other facies, with a mean of 359,08 mg/L. This deep phreatic flux is saturated with respect to calcite and undersaturated with respect to gypsum, showing average concentrations of 204,5 mg/L ($\text{CV } 135,00\%$) for SO_4^{2-} , including one sampling site with average concentration of 746,07 mg/L ($\text{CV} = 13,79\%$). Expressive sulfate concentration was also detected in the vadose seepage, with a mean of 305,09 mg/L. Underground reservoirs have high HCO_3^- content ($\bar{x}=305,10$ mg/L) together with calcite saturation index close to equilibrium ($\text{SI}_c = -0,02$) and lower sulfate concentration (mean of 17,79 mg/L; $\text{CV} = 52.03\%$). The karst springs revealed similar chemistry to the underground reservoirs, with high HCO_3^- content ($\bar{x}=246,96$ mg/L ; $\text{CV} = 11,0\%$), saturated with respect to calcite (mean of $\text{SI}_c = 0,00$; varying between 0,28 and -0,37) and mean sulfate concentration of 19,30mg/L ($\text{CV} = 31.47\%$). The meteoric recharge has a very low solute load, with means of all ions lower than 0.5 mg/L. Stoichiometric balance calculations applied to the hydrochemical results showed that the molar balances of the various water facies do not follow the classical ratios of carbonate dissolution only due to carbonic acid, but on the contrary, they follow better the chemical system of $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{CaMgCO}_3$. The study of the expressive secondary gypsum deposits in caves, represented by crusts, stalactites and filaments, showed that their origin is related to the deep phreatic water and that the major deposition event of these deposits occurred during the water table lowering after the high water table period related to the paragenetic conduit enlargement. Isotopic composition of dissolved inorganic carbon in groundwater samples showed values of $\delta^{13}\text{CHCO}_3^-$ around -10,4‰ PDB-V, which are relatively enriched with respect to the predicted $\delta^{13}\text{CHCO}_3^-$ of -17,1‰, if the system would be affected only by carbonic acid. This enrichment is attributed to the ^{13}C originated by the reaction between carbonate rock and sulfuric acid. The $\delta^{34}\text{S}$ of sulfate in water ($\bar{x}=17,7\%$ CDT) is slightly depleted than that of pyrite disseminated in carbonate rock ($\bar{x}=21,3\%$), but still in the range predicted for the fractionation due to pyrite oxidation, indicating that carbonate rock is dissolved by sulfuric acid.

Microbiological analysis of groundwater in the karstic aquifer revealed the presence of bacteria of the genera *Acidithiobacillus* and sulfate reducing bacteria (SRB). Both are typical of the sulfur cycle and produce sulfuric acid. Finally, it can be stated, based on the above described results, that sulfuric acid is an important agent in the dynamics of the studied karst.

key-words: karst, sulfuric acid, gypsum, *Acidithiobacillus*

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Apresentação do tema de trabalho

O carste representa terrenos onde a drenagem é tipicamente subterrânea, e é caracterizado pela presença de feições e paisagens típicas, resultantes de interações de processos de dissolução que as rochas sofrem promovidos por águas subterrâneas e superficiais. As rochas carbonáticas, principais hospedeiras das paisagens cársticas e dos sistemas de cavernas, ocupam cerca de 12% das áreas continentais sem cobertura glacial, e somente cerca de 7 a 10% apresentam relevo cárstico. Segundo Ford e Williams (1989), cerca de 25% da população depende de água extraída do carste.

Terrenos cársticos caracterizam-se também por abrigar aquíferos de condutos, notáveis pelo fluxo rápido da água subterrânea, baixa capacidade de filtração de material em suspensão e/ou impurezas, alta capacidade de armazenamento de água subterrânea e bacias de drenagem de superfície sem correspondência exata com os sistemas de drenagem subterrânea (Palmer, 1991), características hidrológicas estas diretamente vinculadas aos fatores geológicos (Bögli, 1980). No processo de carstificação, as rochas carbonáticas, sobretudo os calcários e dolomitos em função da alta solubilidade, sofrem reações de dissolução, que são promovidas principalmente pelo ácido carbônico, devido à disponibilidade global de CO_2 no solo e atmosfera. No entanto, vale destacar que inúmeros estudos norte americanos e europeus (Hill, 1987; Forti, 1988; Ball & Jones, 1990; Hill, 1990; Whorthington, 1991; Bischoff *et al*, 1994; Worthington & Ford, 1995; Hose *et al*, 2000) demonstram que a ação de ácido sulfúrico na espeleogênese, em alguns casos é a reação mais importante do desenvolvimento de sistemas de cavernas, e, muitas vezes, produzem feições morfológicas típicas.

A origem do ácido sulfúrico na água pode ser explicada a partir de dois mecanismos: (1) oxidação de H_2S (sulfeto de hidrogênio). O H_2S pode ser produzido por reações biogênicas na transformação de matéria orgânica, como também, estar associado a hidrocarbonetos (Davis, 1980; *apud* Hill, 1987); (2) oxidação de sulfetos.

Hill (1987), em estudo realizado em cavernas das montanhas Guadalupe (EUA), propôs que H_2S , componente do gás natural gerado juntamente com petróleo em bacias sedimentares, migra posteriormente para o calcário. Afirma que, através da

oxidação do gás, devido ao contato com a água subterrânea, forma-se H_2SO_4 , e, posteriormente, CaSO_4 e CO_2 após interação com a rocha. Estas reações, segundo a autora, explicam a gênese de grandes depósitos secundários de CaSO_4 na Caverna Carlsbad (EUA). Egemeier (1981) propôs similar reação, na caverna Kane (EUA), associando a deposição de sulfato a ação de águas termais. Amparando-se na composição isotópica de O e S, Van Everdingen *et al* (1987), concluíram que as reações de oxi-redução de espécies sulfúricas, com influência microbiológica, em águas termais que depositam travertinos em cavernas do Canadá, produzem espécies de S com subsequente re-oxidação do ácido sulfúrico com considerável fracionamento de oxigênio e seus isótopos resultantes. Yonge & Krouse (1987), através de análise isotópica de S em minerais da caverna Castleguard – Canadá, concluíram que pirita, disseminada na rocha matriz, é a possível fonte para a grande quantidade de gipsita encontrada. Krothe & Libra (1983), concluíram que a atividade microbiana tem forte implicação no fracionamento dos isótopos de S na fase freática dos aquíferos cársticos em Indiana-EUA. Morehouse (1968), principal precursor da idéia, propôs que as reações de H_2SO_4 na gênese de algumas cavernas, têm como base, as interações entre água e dolomitos que contém galena, ao estudar cavidades desenvolvidas no contato entre calcários e sulfetos de corpos de minérios, na caverna Level Crevice (EUA). Worthington (1991), estudando a hidrogeologia cárstica das montanhas rochosas canadenses, salienta a importância da circulação profunda de águas, associada à remoção de enxofre, procedente de gipso e/ou pirita, indicando que o ácido sulfúrico pode, dependendo das circunstâncias, ser mais efetivo que o ácido carbônico no processo inicial de espeleogênese. O presente estudo destaca a ocorrência de ácido sulfúrico, amparado principalmente em informações hidroquímicas, microbiológicas e de ocorrências minerais em cavernas, como agente corrosivo no carste do Grupo Una.

1.2 – Seleção e localização da área estudada

Poucos trabalhos foram desenvolvidos sobre a hidroquímica do carste brasileiro, destacando-se Karmann (1994), que investigou o carste do Alto Ribeira (SP), atribuindo sua origem essencialmente à ação do ácido carbônico e Guerra (1986) que investigou características hidroquímicas do carste do Grupo Bambuí na Bahia, não tratando da

gênese do aquífero de condutos. Auler (1996; 1999) levanta a hipótese de dois tipos de agentes de dissolução para o carste do Grupo Una, o tradicional ácido carbônico e o ácido sulfúrico, porém, baseado em dados hidroquímicos secundários.

De acordo com a regionalização de terrenos cársticos do Brasil efetuada por Karmann e Sánchez (1979), evidencia-se potencial espeleológico para as coberturas carbonáticas plataformais dos Grupos Bambuí e Una (figura 1.1), no Brasil central (GO, MG, BA), os metacalcários e dolomitos na Serra da Bodoquena (MS) e seqüência carbonática do Grupo Araras (MT) e os metacalcários e metadolomitos do Grupo Açungui, na região sudeste (SP, PR). Dentre estas áreas, e considerando os objetivos da pesquisa, foi escolhido o sistema cárstico associado ao Grupo Una (figura 1.2), tendo em vista que:

- dados de Guerra (1986) e CERB (2002), mostram no aquífero cárstico do Grupo Una uma tendência regional de teores em ânions sulfato, com valores superiores aos normalmente anotados em terrenos cársticos onde predominam íons relacionados ao sistema $H_2O-CO_2-CaCO_3$;
- informações contidas em relatórios técnicos da CBPM (1998) (Cia Baiana de Pesquisa Mineral) e em Misi & Souto (1975) e Misi (1979), indicam altos teores e percentuais de minérios de enxofre em rochas do Grupo Una;
- abrigam importantes sistemas de cavernas, dentre os quais, as duas maiores cavernas do Brasil, Toca da Boa Vista (108km) e Toca da Barriguda (30km) (Rubbioli, *inf.verbal*) e várias outras com extensões superiores a 5 km de projeção horizontal;
- em inúmeras cavernas da área citada observam-se quantidades expressivas de depósitos secundários de minerais de sulfato, com destaque para agulhas de gipsita.

O entendimento dos processos químicos envolvidos na evolução do carste do Grupo Una ultrapassa a explicação da gênese de cavernas, pois a geração de porosidade em níveis freáticos profundos pode trazer uma contribuição importante ao entendimento do aquífero e sua dinâmica, pontos básicos para subsidiar a avaliação de volume, distribuição e qualidade da água subterrânea em terrenos cársticos.

A área de estudo localiza-se no setor central e centro-norte do estado da Bahia (figura 1.3), abrangendo parte dos municípios de Campo Formoso, Iraquara, Canarana, Barro Alto, Mulungú do Morro, Lapão e Irecê.

FIGURA 1.1 – MAPA GEOLÓGICO SIMPLIFICADO DO ESTADO DA BAHIA

Fonte: CBPM (1998) – Projeto Fosfato de Ilhéus (adaptado)

FIGURA 1.2 – GRUPO UNA NO ESTADO DA BAHIA

FIGURA 1.3 – MAPA DE LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

1.3 – Objetivos da pesquisa

O objetivo geral desta pesquisa é caracterizar a hidrogeoquímica e geoquímica isotópica do enxofre, associada ao sistema cárstico do Grupo Una, testando a hipótese da participação do ácido sulfúrico na circulação da água subterrânea, visando contribuir para a elaboração de um modelo de evolução de aquíferos cársticos, do ponto de vista hidroquímico.

Os objetivos específicos são:

- Caracterizar o comportamento hidroquímico e isotópico da água subterrânea através da amostragem em nascentes cársticas e poços tubulares;
- Identificar os agentes corrosivos ativos no sistema cárstico e sua geoquímica;
- Caracterizar a distribuição do enxofre no sistema cárstico, visando identificar as fontes de sulfato para os minerais secundários e nas águas;
- Comparar as características hidroquímicas de águas subterrâneas em sistemas cársticos da região de estudo com exemplos publicados de nascentes que não tenham o componente da influência de ácido sulfúrico;
- Verificar a presença da ação microbiana na produção de H_2S e sua participação nos processos de corrosão do carste.

Para atender estes objetivos, as seguintes perguntas deverão ser respondidas:

- Qual(is) o(s) sistema(s) e mecanismo(s) químico(s) que operam (ou operaram) no carste do Grupo Una ?
- Existe ação de ácido sulfúrico? Onde age: vadoso, freático, freático profundo?
- Existe participação microbiana nos processos corrosivos do carste?

CAPÍTULO 2 – CARACTERÍSTICAS GEOLÓGICAS E GEOMORFOLÓGICAS DA ÁREA DE ESTUDO

2.1 – Características geológicas

2.1.1 - Estratigrafia

O contexto geológico da área de estudo é do Grupo Una, que, segundo Mascarenhas *et al* (1984), compreende uma seqüência essencialmente carbonática do Neoproterozóico, assentadas sobre unidades detríticas do Grupo Chapada Diamantina.

O Grupo Una, nas Bacias de Irecê, de Una-Utinga e de Ituaçu, juntamente com o Grupo Bambuí, que ocorre na região oeste do vale do rio Paramirim, na bacia do São Francisco, representam as coberturas sedimentares do cráton do São Francisco pertencentes ao chamado Supergrupo São Francisco (Misi & Silva, 1996).

Este Supergrupo resulta da sedimentação de uma ampla plataforma carbonática, rasa, que se processou durante o Proterozóico Superior, abrangendo grande parte do território brasileiro.

No que se refere à evolução geológica da Chapada Diamantina Oriental, base para a evolução do contexto do Grupo Una, vale salientar as proposições de Dominguez (1993), que acrescentou novos elementos, do ponto de vista sedimentológico e estratigráfico, para explicar a evolução das bacias sedimentares proterozóicas sobre o cráton do São Francisco. Este autor propõe que durante o Proterozóico Superior, uma extensa invasão marinha nas bordas ocidental e oriental da bacia foi responsável pela sedimentação carbonática do Supergrupo São Francisco. O fim da glaciação, associado a um novo episódio de subsidência, provoca uma subida generalizada do nível do mar, responsável pela sedimentação da plataforma carbonática dos grupos Bambuí e Una. Segundo Misi (1978), existem evidências de que, durante a sedimentação da plataforma carbonática, que se deu em profundidades rasas, ocorreram oscilações do nível do mar, onde pelo menos dois mega-ciclos transgressivos e regressivos estão representados na Bacia de Irecê.

Segundo Costa e Inda (1982) e Dominguez (1993), a Bacia de Irecê preencheu uma depressão limitada por falhas extensionais implantada sobre as rochas do Supergrupo Espinhaço.

No Estado da Bahia, o Grupo Una, na Bacia de Irecê, é a principal região onde os metassedimentos carbonáticos do Proterozóico Superior foram estudados. Nesta bacia, as seqüências assentam em nítida discordância erosiva sobre os quartzitos do Grupo Chapada Diamantina.

O Grupo Una, na Bacia de Irecê, é dividido em duas formações: a Formação Bebedouro e a Formação Salitre.

A Formação Bebedouro é caracterizada pela presença de metassedimentos siltico-argilosos, aos quais se associam lentes relativamente contínuas de metagrauvacas conglomeráticas, com clastos de tamanhos diversos e formas angulares, o que permite classificar estas rochas como diamictitos de natureza essencialmente glacial (Misi,1979; Misi & Silva,1996). A espessura da Formação Bebedouro na região centro-norte do estado da Bahia é bastante variável, com valores desde 1 até cerca de 70 metros (figura 2.1).

As unidades basais da Formação Salitre repousam discordantemente sobre as fácies sedimentares da Formação Bebedouro (Misi,1979). Misi (*op.cit.*) e Misi & Silva (1996), descrevem a ocorrência de cinco unidades para a Formação Salitre (figura 2.2).

A unidade **A1** é formada por calcilitos pretos e calcários oolíticos e pisolíticos, ricos em matéria orgânica, depositados em ambiente marinho raso e agitado. A unidade **A** é caracterizada pela predominância de siltitos, argilitos calcíferos e margas de coloração cinza-escuro quando não alterados ou cinza-claro quando alterados. A presença de cristais agregados de pirita é comumente observada. Esta unidade representa um aprofundamento da lâmina d'água, podendo caracterizar um ambiente de deposição em mar profundo. A unidade **B1** é representada por dolarenitos e dololutitos, com nódulos e lentes individualizadas de sílica. A presença de barita e de pirita, com galena e esfarelita subordinadas podem ser observadas. São freqüentes estruturas sedimentares tipo *teepees*, que caracterizam a exposição subaérea dos sedimentos em clima árido, além de brechas intraformacionais. Também ocorrem corpos lenticulares de calcários pretos, ricos em matéria orgânica. Ainda segundo Misi & Silva (*op.cit.*), nesta unidade são marcantes as associações de sulfetos e fosfato. A unidade **B** é caracterizada por calcários cinza-claros, finamente laminados e interestratificados com lâminas de argila. Esta unidade representa o resultado de uma sedimentação relativamente profunda. A unidade **C** é constituída por dolomitos e

calcários dolomíticos avermelhados e argilosos, com laminações algais e finíssimas intercalações de frações argilosas.

FIGURA 2.1 – COLUNA LITOESTRATIGRÁFICA DA FORMAÇÃO BEBEDOURO

Fonte: Misi&Silva,1996 (adaptado)

FIGURA 2.2 – CICLOS DE SEDIMENTAÇÃO – FORMAÇÃO SALITRE

Fonte: Misi & Kyle, 1994 (adaptado)

As Formações Bebedouro e Salitre (Grupo Una) encontram correlações com unidades do Grupo Bambuí (figura 2.3). Na Bacia de Irecê, as seqüências iniciam-se, da base para o topo, com metassedimentos terrígenos e conglomeráticos (Formação Bebedouro) que correspondem à Formação Macaúbas (Grupo Bambuí). Na região da bacia do Rio São Francisco as seqüências basais do Grupo Bambuí podem estar ausentes, contudo, ocorrências expressivas destas seqüências são observadas próximas a Serra do Espinhaço, prolongando-se no sentido norte em direção à Bahia, onde se pode perceber uma identidade com as unidades líticas descritas na Formação Bebedouro.

FIGURA 2.3 – CORRELAÇÕES LITOESTRATIGRÁFICAS ENTRE OS GRUPOS BAMBUÍ E UNA

Fonte: Misi, 1979

Os níveis de calcários dolomíticos, dolomitos e argilitos roxos que se sobrepõem à Formação Bebedouro, no Grupo Una (unidade C), encontram seus correspondentes na Serra do Ramalho (BA) e em Januária (MG) (Misi, 1979; Mascarenhas *et al.*, 1984). Estas correlações entre as unidades litoestratigráficas do Grupo Una e do Grupo Bambuí da bacia do São Francisco, sugerem um modelo de sedimentação epicontinental para estas seqüências. (Mascarenhas *et al.*, *op.cit.*; Dardenne, 1978).

Souza *et al.* (1993), redefiniram a litoestratigrafia do Grupo Una, na Bacia de Irecê, em unidades informais, associando-as a ciclos de sedimentação marinha regressiva e transgressiva. A repetição das unidades ao longo da coluna estratigráfica significa apenas a recorrência das mesmas condições ambientais ao longo do tempo geológico, onde cada nome designa uma associação específica de litofácies. O quadro 2.1 demonstra as unidades informais descritas por Souza *et al.* (*op.cit.*), também representadas em mapa geológico da figura 2.4.

FIGURA 2.4 MAPA GEOLÓGICO DO GRUPO UNA BAHIA

QUADRO 2.1 – UNIDADES INFORMAIS DE FÁCIES DA FORMAÇÃO SALITRE

<i>ciclo</i>	<i>condição</i>	<i>unidades</i>
IV	transgressivo	Irecê Jussara Superior Jussara Inferior
III	regressivo	Sarandi Nova América Superior Irecê Nova América Inferior
II	transgressivo	Jussara Superior Irecê
I	regressivo	Irecê Nova América Superior Nova América Inferior

Fonte: Souza, *et al*, 1993 (adaptado)

Os ciclos regressivos I e III compreendem a Unidade Nova América Inferior e Superior. A subunidade Nova América Inferior é constituída por calcissiltito com laminação plano-paralela de coloração cinza-clara, rosada e creme e lamitos algais francamente ondulados de tonalidade negra. Já a subunidade Nova América Superior é caracterizada por uma alternância de bancos carbonáticos distintos entre si, sendo, da base para o topo, constituídos de doloarenitos cinza-claro e doloarenitos oolíticos e oncolíticos de cinza claro a escuro. A subunidade Sarandi está compreendida no ciclo III, e é composta por calcissiltitos e calcarenitos cinza-escuros, com estratificação plano-paralela predominante.

Os ciclos transgressivos II e IV compreendem as unidades Jussara Superior e Jussara Superior e Inferior, respectivamente. A subunidade Jussara Inferior é constituída por calcissiltitos e calcarenitos oolíticos, podendo apresentar também calcarenitos quartzosos e arenitos arcóseos. A subunidade Jussara Superior é representada por calcarenitos finos, médios e grossos, oolíticos e oncolíticos de granulação grossa. A litologia da unidade Jussara é bastante semelhante à subunidade Nova América Superior, distinguindo-se pela ausência de dolomitização e associação

com estromatólitos colunares. As unidades Jussara Inferior e Superior e Unidade Irecê, estão associadas a fases de transgressão marinha, sendo as duas primeiras caracterizadas por fácies carbonáticas de mar profundo, depositadas em zonas de submaré, enquanto a unidade Irecê, teria se depositado abaixo do nível das ondas. A Unidade Irecê é representada por uma alternância de níveis carbonáticos e terrígenos, sendo os primeiros caracterizados por calcarenitos finos a calcilutitos de cor cinza-escuro a negra, e os terrígenos, por siltitos, arenitos imaturos e sílex, com coloração variando entre cinza, creme e rosa. (Souza *et al.*, 1993; Mascarenhas *et al.*, 1984; Misi, 1979).

No que se refere à cobertura das rochas carbonáticas do Grupo Una, observa-se a presença de materiais sedimentares e solos. Segundo Ferrari (1990) a profundidade dos topos rochosos encobertos é muito irregular ao longo da área. Partindo de dados dos perfis litoestratigráficos elaborados por ocasião das construções dos poços da CERB, os solos são definidos como vermelho escuro e vermelho claro, com espessuras variando de 1 a 8 metros. As coberturas sedimentares são constituídas por sedimentos areno-argilosos com a presença indiscriminada de seixos, com espessuras entre 25 e 60m. Na porção sul, no contato com os metarenitos do Grupo Chapada Diamantina, a cobertura sedimentar e os solos formam camadas muito delgadas com espessuras inferiores a 5m. Segundo Misi (1979) a espessura da seqüência carbonática do Grupo Una é superior a 400m.

2.1.2 - Mineralizações no Grupo Una

Misi & Souto (1975), no estudo da Chapada de Irecê, Bahia, revelaram seis mineralizações associadas a Chumbo, Zinco, Flúor e Bário, onde destacam-se as ocorrências de cristais de galena disseminados na calcita, além de pirita, calcopirita, esfalerita e covelita. É comum, nesta zona, o calcário apresentar forte odor de enxofre ao ser quebrado. Posteriormente Misi & Kyle (1994), estudaram a complexa evolução diagenética dos sedimentos carbonáticos da Formação Salitre, definindo estágios de evolução, que demonstram os processos das mineralizações associados a uma forte participação de sulfetos.

Segundo Misi & Silva (1996), as coberturas sedimentares do Proterozóico Superior do cráton do São Francisco, apresentam uma gama de depósitos minerais

economicamente explotáveis, destacando-se: sulfetos de chumbo e zinco, geralmente associados a teores elevados de prata. Neste mesmo estudo, Misi & Silva (*op.cit*), descrevem cinco tipos de mineralizações de sulfetos nas seqüências carbonáticas dos Grupos Bambuí e Una na Bahia, dos quais quatro estão presentes na Bacia de Irecê, conforme segue: disseminação de galenas em dolomitos silicosos (tipo 1); estratiformes, com galena, esfalerita e pirita, em níveis dolomito-ankeríticos (tipo 3); lenticulares, com quartzo, calcita e galena, preenchendo vazios em calcários laminados (tipo 4); e bolsões e pequenas fraturas nas fácies dolomíticas encaixantes, com calcita, quartzo e galena, às vezes também com pirita e esfalerita (tipo 5). O Grupo Una depositou-se em uma planície de maré, sob condições climáticas áridas, em uma rampa de declividade moderada, o que pode ser interpretado como ambiente de bacia restrita, intermontana, tectonicamente estável, limitada à leste, sul e oeste por elevações do Grupo Chapada Diamantina. As variações do nível do mar causadas por movimentos epirogenéticos e/ou mudanças climáticas, bem como a geometria do substrato, originaram as variações faciológicas. Os carbonatos representam quatro ciclos de deposição, sendo dois transgressivos (II e IV) e dois regressivos (I e III). É observada na Bacia de Irecê uma relação muito próxima entre a ocorrência de sulfetos, com litologias das subunidades Nova América Inferior e Superior, e com a zona de transição entre elas, o que demonstra que os processos mineralizantes ocorreram nas zonas intermaré e supramaré. Considerando que não houve atividade ígnea na Bacia de Irecê, durante ou após a diagênese dos sedimentos, pode-se inferir que os metais componentes das mineralizações sulfetadas foram lixiviados de rochas continentais e transportados para os locais de deposição (Souza *et al*, 1993).

2.2 - Situação tectônica e geologia estrutural

As rochas que compõem as coberturas meso a neoproterozóicas do Cráton do São Francisco, na região da Chapada Diamantina, foram depositadas conforme Dandeker-Filho (1990) e Misi & Silva (1996), em uma bacia do tipo *rift* intracontinental ou aulacogênica. Segundo síntese elaborada por Misi & Silva (*op.cit*), a história de evolução desta bacia iniciou-se há 1,7Ga, com a ruptura de parte do embasamento por falhamentos extensionais de direção NNW-SSE, concomitantemente com a deposição das rochas da Formação Paraguaçu e Vila dos Remédios. Posteriormente ocorreram

os eventos de alargamento e subsidência da bacia e sedimentação das rochas pertencentes ao Grupo Chapada Diamantina e Grupo Una. O estágio final de evolução, ocorrido no final do Proterozóico Superior, é caracterizado pela inversão do sulco da bacia e elevação das coberturas.

Segundo Dandefér-Filho (1990) a Bacia de Irecê é caracterizada pela ocorrência de um conjunto de megadobras, representadas pela sucessão de suaves anticlinais e sinclinais, de dimensões variáveis entre quilômetros e dezenas de quilômetros, com orientação dos eixos segundo a direção NNW-SSE.

Misi (1979) descreve que a faixa carbonática do Grupo Una consiste em um grande sinclinal, margeado por dois anticlinais, a oeste e a leste na direção de maior prolongamento da faixa. Os mergulhos das camadas do platô carbonático são suaves, variando entre 10 a 15° (figura 2.5).

Segundo Dandefér-Filho (1990), as falhas de empurrão de alto ângulo, com direção NNW-SSE são significativas. Os principais conjuntos de fraturas medidas principalmente em rochas do Grupo Chapada Diamantina, correspondem a juntas longitudinais com espaçamento métrico e direção perpendicular ao eixo das dobras regionais; fraturas diagonais ao eixo das dobras, com direções NE-SW e E-W e também as fraturas preenchidas, com direção WSW-ENE (Cruz Junior, 1998).

2.3 - Elementos Geomorfológicos

O relevo da Chapada Diamantina é caracterizado pela presença de planaltos e serras, situados em altitudes que variam entre 300m a 1700m, sendo que as diferenças altimétricas e morfológicas acompanham geralmente a disposição dos litotipos (Cruz Jr, 1998). Segundo Pedreira-da-Silva (1994), os domínios geomorfológicos da região são divididos em dois, sendo um, representado pelos planaltos e serras em rochas predominantemente siliciclásticas, ocorrendo nos intervalos de 800m a 1100m e o outro representado pelos planaltos cársticos, ocorrendo nos intervalos de 600m a 800m, com litologia associada aos carbonatos do Grupo Una. O planalto cárstico é caracterizado por relevos suaves, com ocorrência de amplas bacias poligonais de drenagem centrípeta, sendo recoberto em expressiva parcela, por solos carbonáticos e depósitos aluvionares e coluvionares.

Segundo Cruz Jr (1998), o planalto cárstico é caracterizado por relevos suavemente ondulados situados no sopé das maiores elevações, o qual possui cotas máximas entre 750 a 800m junto ao contato geológico com as rochas não carbonáticas e também na porção norte da área. Feições importantes desse planalto correspondem a vales bem encaixados com vertentes escarpadas, ultrapassando em alguns casos 40m de profundidade e a ocorrência de uma grande quantidade de depressões cársticas. Os pontos mais baixos do relevo são encontrados ao longo do vale do Rio Santo Antônio, com piso situado a aproximadamente 600m de altitude. Este vale compreende o nível de base do aquífero na área. A maior parte do planalto cárstico na área de estudo encontra-se coberto por solos carbonáticos e também por depósitos coluvionares e aluvionares. No restante do planalto de Irecê, os trechos com rochas aflorantes são mais comuns.

Guerra (1986) descreve que a distribuição de dolinas na Bacia de Irecê ocorre de forma não uniforme, destacando maior concentração na porção sul. Segundo Cruz Jr (1998), na porção norte as dolinas são em menor quantidade e, predominantemente, rasas, esparsas e de pequeno porte; na porção sul são mais freqüentes, com dimensões maiores e morfologia de abatimento onde a ocorrência de grutas é significativa, apresentando sistemas de cavernas com projeções horizontais superiores a 5 km. As dolinas do setor sul da bacia, de um modo geral, são ocasionadas por colapso, cujas feições são atribuídas à presença de grandes salões de abatimento que interceptaram a superfície.

FIGURA 2.5– SEÇÃO GEOLÓGICA (SW-NE) DO GRUPO UNA NA BACIA DE IRECÊ

CAPÍTULO 3 – MÉTODOS E TÉCNICAS

A pesquisa realizada relacionou parâmetros químicos das águas, rochas e minerais, com vistas ao entendimento da dinâmica erosiva do aquífero cárstico no contexto do Grupo Una através de estudos geoquímicos, hidrológicos, mineralógicos, petrológicos e microbiológicos.

Inicialmente dividiu-se a área de estudo em dois setores: norte, caracterizado pela bacia do rio Salitre e sul pela bacia de Irecê. (figura 1.3)

As amostragens de águas para análises químicas, físico-químicas e as medidas hidrológicas foram realizadas entre julho de 2002 e setembro de 2003, com intervalos de cerca de 3 meses que tiveram como objetivo a cobertura das variações sazonais. Foram selecionados 14 pontos de amostragem (figuras 3.1 e 3.2), cobrindo os diferentes ambientes de fluxo do carste e sua recarga.

As atividades analíticas descritas a seguir foram subdivididos em função dos objetivos (quadro 3.1) e em função da sistemática adotada.

QUADRO 3.1 – QUADRO SÍNTESE DAS ATIVIDADES ANALÍTICAS

objetivo	Atividades analíticas
Geoquímica	Hidroquímica das águas naturais Isótopos estáveis de S em rochas e minerais Isótopos estáveis de $\delta^{18}\text{O}$ e δD em água Análises de rochas
Monitoramento hidrológico	Medição de vazão Medição da variação de nível de nascentes e reservatórios Medições pluviométricas
Mineralogia	identificação mineral (difratometria de Raio X)
Microbiologia	Identificação de espécies através de cultura bacteriológica em água e rocha

FIGURA 3.1 - LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE COLETA (BACIA DE IRECÊ)

FIGURA 3.2 - LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE COLETA (BACIA DO RIO SALITRE)

3.1 – Geoquímica

3.1.1 – Hidroquímica das águas naturais

O estudo da dinâmica atual foi fundamentado em coletas e análises periódicas das águas de percolação do maciço carbonático (gotejamentos rápidos e lentos em cavernas), de poços tubulares, de nascentes cársticas, de escoamento alogênico e de chuva, onde foram determinadas as concentrações dos principais cátions e ânions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-}), e os parâmetros físico-químicos (pH, Eh, condutividade elétrica).

Considerando a sensibilidade à alteração do sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{CO}_3$ (Domenico & Schwartz, 1990; Stumm & Morgan, 1995), foi montado um laboratório de campo para realização de análises químicas para a determinação de carbonatos, bicarbonatos e dureza total, poucas horas após a coleta das amostras. As amostras foram transportadas sob refrigeração até a base dos trabalhos de campo, onde se realizaram as análises.

3.1.1.1 - Sistemática de coleta

Foram utilizados frascos de polietileno branco-translúcido de 60mL (Nalgene®). Os frascos foram lavados com detergente neutro, enxaguados por 3 vezes com água destilada, em seguida com HCl 0,5 mol/L e finalmente enxaguados por duas vezes com água deionizada. Os frascos foram separados em conjuntos recebendo individualmente numeração seqüencial, com o prefixo BA, e identificação do destino analítico. Cada conjunto recebeu dois frascos de vidro âmbar (10mL), para análises isotópicas e 3 frascos de polietileno (60mL), para análise de cátions, ânions e titulação.

As amostras de água, antes de serem envasadas, foram filtradas a vácuo, utilizando filtro de campo com membrana de nitrocelulose de 0,45 μm . Amostras para análise de ânions, foram adicionadas 3 gotas de ácido nítrico concentrado (HNO_3) no frasco. Os frascos foram transportados sob refrigeração. As águas de nascentes cársticas, escoamento alogênico e de reservatórios subterrâneos foram coletadas com auxílio de um béquero, imergido diretamente no local. As águas de poços foram coletadas após abertura do poço e escoamento da água por 5 minutos. Para coleta de águas de percolação vadosa, gotejamento de estalactites, foram adotadas duas técnicas. A primeira consistiu na conexão de uma mangueira de silicone diretamente na ponta do espeleotema que está gotejando, levando o líquido diretamente para o frasco

(figura 3.3), e a outra, quando não foi possível a adoção do sistema anterior, consiste no ajuste do frasco de coleta o mais próximo do ponto de gotejamento.

FIGURA 3.3 – COLETA DE ÁGUA EM GOTEJAMENTO DE ESTALACTITES

As amostragens de águas de chuva foram efetuadas apenas com chuva intensa. Uma lona plástica, branca-translúcida, de dimensões 4m x 2m, foi armada em um terreno particular, de forma a ficar esticado, no alto, com vinco e uma leve queda para uma das extremidades. As amostras foram coletadas após, no mínimo 30 minutos de chuva intensa.

Para a medição de pH, Eh, temperatura e condutividade elétrica, utilizou-se um aparelho multiparâmetro, marca Orion, modelo 2230, equipamento este que possui eletrodos específicos para cada parâmetro. Em todas etapas de campo o equipamento foi aferido com os padrões 7,00 e 10,00 para pH e 14,16 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para condutividade elétrica. Este equipamento permite precisão de 0,01 na determinação do pH, e as medidas são automaticamente compensadas para a temperatura padrão de 25°C.

3.1.1.2 – Análises químicas

No laboratório de campo determinaram-se bicarbonatos e carbonatos por titulação acidimétrica com HCl (Vogel, 1992; Eaton *et al*, 1995) e dureza total por titulação com EDTA (Vogel, *op.cit*; Eaton *et al*, *op.cit*).

Os demais parâmetros químicos foram analisados em laboratórios específicos. Os cátions e os ânions Ca^{2+} e Mg^{2+} foram analisados no Laboratório de Química do IGc/USP, em espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido acoplado (ICP-OES) modelo ARL-3410 da *Applied Research Laboratories*. A margem de erro dos resultados é inferior a 1%. Os ânions foram analisados no Laboratório de Hidroquímica do Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas (CEPAS) do IGc/USP, sendo Na^+ e K^+ em fotômetro de chama Micronal e demais em cromatógrafo de íons marca Dionex, modelo 2010i, ambos com margem de erro máxima de 1%.

3.1.2 – Análise de isótopos estáveis

Enxofre - $\delta^{34}\text{S}$

As amostras de gipsita (espeleotema) foram pulverizadas e submetidas a análise. Na água, o enxofre presente sob a forma de sulfato, foi separado por precipitação com BaCl_2 (Vogel, *op.cit*; Eaton *et al*, *op.cit*). As análises de isótopos estáveis – $\delta^{34}\text{S}$, dos sulfetos e sulfatos foram executadas por Espectrometria de massa no *Isotope Science Laboratory* da Universidade de Calgary – Canadá, em equipamento Carlo Erba modelo NA1550 (IRMS) com padrão V-CDT (*Canyon Diablo Troilite* – Vienna). A margem de erro dos resultados analíticos é de 1%.

Carbono – $\delta^{13}\text{C}$

Os isótopos estáveis de carbono em rocha foram analisados a partir de moagem da rocha. Na água, o carbono presente sob a forma de hidrogenocarbonato, foi precipitado com CaCl_2 (Vogel, *op.cit*; Eaton *et al*, *op.cit*). As análises foram efetuadas no Laboratório de Isótopos Estáveis do Centro de Estudos e Pesquisas Geocronológicas do Instituto de Geociências da USP, em equipamento marca Europa modelo Geo20-20, com padrão de referência PDB-V (*Pee Dee Belemnite* – Vienna)

3.2 - Monitoramento hidrológico

3.2.1 - Medição de vazão

A vazão foi medida pelo método velocidade-área, com a utilização de molinete fluviométrico marca *General Oceanics*, modelo 2030, equipado com hélice propulsora (rotor) para fluxos de baixa e alta turbulência, trena de pvc com incremento de 0,5 cm e régua de alumínio graduada e com incremento de 5 cm. As medições da velocidade de fluxo da água foram efetuadas ao longo da seção transversal do rio em pontos eqüidistantes em 0,5m, sendo que para cada ponto, em função da profundidade, foram realizadas medidas verticais eqüidistantes em 30cm. Cada setor onde o molinete é posicionado representa uma área, que é multiplicada pelo valor obtido de velocidade, para obter um valor de vazão para aquele setor. A soma das vazões de todos os setores resulta na vazão total.

3.2.2 - Variação do nível da água nas nascentes cársticas

Na nascente da Pratinha, o monitoramento compreendeu a instalação de medidor de nível digital marca *Global Water*, modelo WL14, equipado com registrador automático (*data logger*) e software de controle monitorado com auxílio de microcomputador portátil. Como referência para o registro da variação de altura da lâmina d'água, instalou-se junto ao equipamento uma régua vertical graduada. Na nascente do Pacuí, tendo em vista as características de segurança do local, não foi possível instalar um medidor de nível. Instalou-se uma régua, com incremento de 5cm, e um morador das proximidades mensalmente efetuou leituras, anotando em caderneta específica.

3.2.3 - Medição pluviométrica

A pluviometria foi realizada utilizando-se pluviômetros da marca Davis, equipados com armazenador de dados marca *Hobo*, modelo *Hobo event*. Este equipamento possui uma estrutura plástica, com boca de 25cm de diâmetro. Internamente é composto por um sistema de copos-pêndulo, cujo software armazena a quantidade de vezes que este conjunto oscila. De posse do volume de cada copo,

multiplica-se pela quantidade de eventos para determinar o volume de chuva. Para transformar em milímetros, multiplica-se o número de eventos por 0,2.

3.3 – Identificação mineral

Os minerais foram identificados por difratometria de raio X no Laboratório de Raio X do IGc/USP. As amostras de minerais foram pulverizadas manualmente em gral de ágata, sendo dispostas em dispositivos específicos do aparelho. O equipamento utilizado foi um difratômetro de Raios-X, marca Siemens, D5000. Os difratogramas foram gerados a partir do software Diffact plus e interpretados com o apoio do técnico responsável do laboratório, sr. Flávio Machado.

3.4 – Microbiologia

Três amostragens, efetuadas em Julho e Outubro de 2002 e Setembro de 2003, foram realizadas nos mesmos pontos de coleta selecionados para as análises hidroquímicas e mineralógicas com o objetivo no isolamento de bactérias oxidantes (*Thiobacillus*) e redutoras de enxofre.

Amostras de água para a análise microbiológica, foram coletadas de acordo com o “Guia de orientação e preservação de amostras de água” (CETESB, 1988) em frascos de polipropileno estéreis e transportadas sob refrigeração. O processamento ocorreu em período inferior a 24 horas à amostragem. Fragmentos de rochas de interesse também foram coletadas e acondicionadas em sacos estéreis.

3.4.1 - Pesquisa de *Thiobacillus thioparus*

Na primeira série de coletas fez-se uma avaliação microbiológica preliminar com realização de ensaio em campo para diferentes espécies de bactérias do gênero *Thiobacillus*. Foram pesquisadas as espécies *T. thioparus*, *A. thiooxidans*, *A. ferrooxidans* e *T. denitrificans* empregando-se a Técnica de Tubos Múltiplos (TM) (Shirakawa, 1994 e Cetesb 1991) e Técnica de Membrana Filtrante (MF) (Eaton *et al*, 1995), com filtração de volumes diferentes das amostras através de membranas de acetato de celulose estéreis (poros de 0.45µm e 47mm de diâmetro - Millipore), com inoculação em meio Postgate seletivo para as diferentes espécies citadas (quadro 3.2). Após a avaliação inicial, sendo a espécie *T. thioparus* a única com resultados positivos

para as amostras de água analisadas, somente esta espécie foi pesquisada empregando-se a Técnica de Tubos Múltiplos em meio *Postgate* segundo Shirakawa, (1994) e Cetesb (1991).

QUADRO 3.2 - MEIOS DE CULTURA UTILIZADOS PARA DETERMINAÇÃO DE ESPÉCIES DE *THIOBACILLUS*

Meio de cultura	Espécies de <i>Thiobacillus</i>	Reação	Indicação de crescimento
Postgate modificado com vermelho de fenol	<i>T.thioparus</i>	$S_2O_3^{2-} - H_2SO_4$	Viragem do indicador vermelho para amarelo
Postgate modificado com verde de bromocresol	<i>A.Thiooxidans</i>	$S_2O_3^{2-} - H_2SO_4$	Oxidação de Fe^{2+} verde para laranja
Meio 9K com $FeSO_4$	<i>A.ferrooxidans</i>	$Fe^{2+} - Fe^{3+}$	Viragem do indicador verde para amarelo
Postgate modificado com KNO_3 e $NaHCO_3$ -	<i>T.denitrificans</i>	$S_2O_3^{2-} - H_2SO_4$	Viragem do indicador vermelho para amarelo

Nesta técnica diluições decimais da amostra nos volumes de 10^0 até 10^{-2} foram inoculados em meio *Postgate* (Postgate, 1979) e incubados até 21 dias, $20^\circ C$. A leitura positiva foi determinada pela viragem do pH do meio de cultura de vermelho (pH 7,4) para amarelo (abaixo de 6.5).

A pesquisa de *Thiobacillus* em amostras de rochas e/ou sedimentos foi realizada através do inóculo de 10g da amostra em 50 mL do meio *Postgate* modificado para *T. thioparus*, contido em frascos *erlenmeyers*. A cultura foi mantida em *shaker* a $20^\circ C$ por dez dias e mais dois repiques sucessivos foram realizados sob as mesmas condições para a confirmação do enriquecimento.

Amostras de sedimentos e piratas presentes em rochas coletadas foram processados e 10g dos mesmos colocados em *erlenmeyers* contendo 50mL do meio de cultura T&K (Tuovinen & Kelly, 1973). As culturas foram mantidas em *shaker* a $20^\circ C$ por dez dias e mais dois repiques sucessivos foram realizados sob as mesmas condições para a confirmação do enriquecimento. Controles positivos e negativos dos meios foram realizados em paralelo.

3.4.2 - Pesquisa de Bactérias Redutoras do Sulfato (BRS)

A pesquisa de BRS foi realizada através das metodologias da Técnica Tubos Múltiplos, segundo Sakamoto (1996). A leitura dos frascos de NMP (número mais provável) foi realizada através da observação de turbidez e presença de H_2S . Para isso, dispensou-se alíquotas dos frascos turvos em papel filtro embebido em uma

solução de acetato de chumbo. A reação escura com o sulfeto, se presente no meio, indicava crescimentos das BRS. A confirmação da presença das redutoras de sulfato realizadas através da técnica de FISH (Hibridação "*in situ*" com sondas fluorescentes segundo Gomes *et al.* (2003)).

Para as hibridações, alíquotas de 1 a 2µL das amostras foram fixadas em tampão de fixação e guardadas em *freezer* (-20°C) até o momento da hibridização. A hibridização das amostras foram realizadas com a sonda SRBD_b, utilizada em conjunto com a sonda SRB385 para detectar bactérias redutoras de sulfato.

Todas as lâminas preparadas tiveram, além das amostras, um controle positivo e um negativo. As linhagens utilizadas como controles foram a *Escherichia coli* (controle positivo para a sonda EUB338 e negativo para as demais), a *Desulfovibrio vulgaris* (controle positivo para as sondas SRBD_b/SRB385 e negativo para ARCH915) e a *Methanobacterium formicicum* (controle positivo para ARCH915 e negativo para as demais). Além disso, para verificar a ocorrência de autofluorescência, foram preparadas lâminas com as amostras sem adição de sonda e sem coloração com DAPI, utilizando como controle uma cultura de *Escherichia coli*.

As lâminas com as amostras hibridadas foram observadas em microscópio Zeiss modelo Axiovert S100, com câmera CCD Hamamatsu. O processamento das imagens feito através do software KS400 Imaging System 3.0.

As análises microbiológicas de água foram realizadas pelo Laboratório de Microbiologia do Instituto de Ciências Biomédicas da USP (ICB/USP), sob a coordenação da prof^a Dr^a Vivian Helena Pellizari..

CAPÍTULO 4 – HIDROQUÍMICA DAS ÁGUAS NATURAIS – DINÂMICA ATUAL

4.1 – Introdução

O estudo da dinâmica atual, sob a ótica da hidroquímica, foi realizado através de determinações periódicas de parâmetros químicos e físico-químicos obtidos através da amostragem de águas de nascentes, poços tubulares, nascentes e reservatórios subterrâneos ao longo da bacia de Irecê e da bacia do Rio Salitre.

Para um melhor entendimento da dinâmica corrosiva do carste do Grupo Una, foram amostrados os diferentes ambientes hidroquímicos, inicialmente designados em função da sua localização no sistema cárstico e seu ambiente de fluxo, conforme representado na figura 4.1.

As amostragens tiveram como alvo os seguintes ambientes:

- nascentes cársticas;
- poços profundos: na área de estudos existem dezenas de poços tubulares profundos administrados pela CERB (Companhia de Engenharia Rural da Bahia), que disponibilizou informações e permissão de coleta;
- escoamento superficial alogênico;
- gotejamentos em cavernas (percolação vadosa);
- águas de chuva; e
- reservatórios subterrâneos.

Onde foram determinadas as concentrações dos principais cátions e ânions e parâmetros físico-químicos.

O escoamento superficial alogênico foi amostrado cerca de 25 km antes da entrada nos terrenos carbonáticos, coletando-se água no início da nascente do córrego Água de Rega, no Povoado de Sonhém, município de Iraquara (foto 4.1). Apesar de existirem outros rios superficiais alogênicos, optou-se por este, em função de ser perene e um dos principais na rede de fluxo do sistema cárstico da região de Iraquara.

O fluxo freático profundo não carbonático foi amostrado em poço tubular com entradas de água e filtros nos metarenitos do Grupo Chapada Diamantina. O objetivo da coleta nestas características é o de diagnosticar a eventual influência de recarga e injeção profunda.

FIGURA 4.1 ESQUEMA DOS AMBIENTES DE CIRCULAÇÃO DE ÁGUA

FOTO 4.1 – NASCENTE ALOGÊNICA NO POVOADO DE SONHEM – IRAQUARA-BA

nota: detalhe da nascente - bolhas

O fluxo freático profundo carbonático foi amostrado em águas coletadas em poços tubulares. A Companhia de Engenharia Rural da Bahia - CERB, perfurou e administra centenas de poços tubulares na área de estudo. Todos estes possuem dados básicos (perfis litológicos e dados físico-químicos), que foram disponibilizados para o desenvolvimento deste projeto. De posse destas informações, foram escolhidos alguns poços que exibiam teor de sulfato elevado, bem como aqueles com localização apropriada para um entendimento regional das questões levantadas. Os poços escolhidos têm entradas de água e filtros posicionados nas rochas carbonáticas da Formação Salitre (Grupo Una).

A percolação vadosa, caracterizada por soluções que circulam no maciço rochoso nos setores acima do nível d'água, através de fraturas alimentadas por água meteórica, foram amostradas em espeleotemas ativos (foto 4.2). A análise deste mecanismo de circulação permite entender as interações químicas da interface água-rocha bem como a recarga autogênea. Destaca-se, nas cavidades da região de estudo, uma carência de espeleotemas com gotejamento ativo, conseqüência da escassez de chuvas na região.

FOTO 4.2 – PERCOLAÇÃO VADOSA – GOTEJAMENTO ATIVO – GRUTA TORRINHA

Após extensiva prospecção de gotejamentos ativos na área de estudo, selecionou-se as grutas Torrinha e Didi para amostragem, pois além de gotejamentos ativos possuem espeleotemas de gipsita em grande quantidade. Na gruta Torrinha (8500m de projeção horizontal) optou-se por um gotejamento de vazão média e outro de vazão alta. O gotejamento médio (2,5mL/min) está associado a uma estalactite a 4 metros do piso, o que impossibilitou uma coleta direta, já no gotejamento rápido (6,25mL/min), foi possível utilizar um sistema de coleta sem que houvesse maiores interferências atmosféricas. Na gruta do Didi (623m de projeção horizontal), selecionou-se um gotejamento com velocidade lenta (1mL/min), porém, viável de ser amostrado diretamente na estalactite associada.

Inicialmente houve a preocupação de evitar locais que pudessem ter influência antrópica na recarga logo acima do gotejamento, porém, como as grutas não dispunham de mapeamento adequado, utilizou-se informações sobre atividades externas na área sobre a caverna para avaliar a possível contaminação antrópica nos gotejamentos. A ocupação da área é tipicamente rural com habitações esparsas e em

certas áreas as atividades de lavoura e pecuária são intensas, aspecto que aumenta as chances de contaminação.

Os reservatórios subterrâneos foram caracterizados neste estudo por águas que afloram no interior de grutas sob a forma de lagos (foto 4.3), que podem atingir dimensões com até 100m de comprimento, 20 de largura e cerca de 20 de profundidade, como por exemplo, o lago da gruta Lapa Doce. É muito comum o bombeamento direto de água de grutas em vilarejos que se situam em suas proximidades. Determinadas fazendas bombeiam por volta de 40mil L/dia de água diretamente deste reservatórios para abastecimento e irrigação.

As águas das nascentes cársticas foram amostradas na “Nascente da Pratinha” (foto 4.4) e “Nascente do Rio Pacui” (fotos 4.5 e 4.6). A Nascente da Pratinha destaca-se pelo volume de água e pela regularidade das vazões ao longo do ano. Para garantir a boa qualidade das amostragens desta nascente uma vez que recebe extensiva visitação turística, optou-se por coletar as águas na extremidade 100 à montante no ponto denominado gruta Azul.

As precipitações pluviométricas na região são escassas e, por este motivo, foram obtidas amostras de 7 eventos de chuva. Devido a este fato, utilizou-se também dados analíticos de chuvas de trabalhos anteriores.

FOTO 4.3 – RESERVATÓRIO SUBTERRÂNEO NA TOCA DO PITÚ – CAMPO FORMOSO/BA

FOTO 4.4 – NASCENTE DA PRATINHA – IRAQUARA/BA

nota: a linha vermelha indica a seção de medição de vazão

FOTO 4.5 – NASCENTE DO PACUÍ – CAMPO FORMOSO/BA

nota: a nascente do rio Pacuí é composta por várias ressurgências, como a exibida nesta foto, que culminam com o curso d'água ilustrado na figura 4.6

FOTO 4.6 – NASCENTE DO RIO PACUÍ – CAMPO FORMOSO/BA

nota: a linha vermelha indica a seção de medição de vazão

4.2 – Parâmetros hidroquímicos derivados

4.2.1 - Dureza Total

A dureza em água é devida à presença de compostos de cálcio, magnésio, bicarbonato, carbonato, cloreto e sulfato (Garrels & Christ, 1965), sendo determinada através de cálculos efetuados com as concentrações de sais alcalino terrosos contidos na água. A dureza total, expressa em mg/L equivalentes a CaCO_3 , é a soma entre a dureza temporária (D_t) (que pode ser eliminada com fervura de água) e dureza permanente (D_p) (de não carbonatos – Cl^- , SO_4^{2-}).

$$DT = D_t + D_p$$

Neste estudo a dureza total foi calculada pelo software AquaChem® (Waterloo Hydrogeologic), que utiliza as premissas de cálculo citadas. Os valores obtidos encontram-se na tabela 4.1.

TABELA 4.1 – RESULTADOS ANALÍTICOS E PARÂMETROS QUÍMICOS DERIVADOS

fácies	ref	parâmetros físico-químicos				parâmetros químicos medidos														Dureza	
		pH	Eh	T	CE	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Ba ²⁺	Fe ²⁺	Sr ²⁺	Zn ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Al ³⁺	Total mg/L CaCO ₃	PCO ₂ (atm)
		(mv)	(°C)	(S)	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L		
1	max	4.98	344.00	24.40	50.00	4.72	1.01	1.37	1.06	0.06	0.22	0.01	0.07	0.02	11.23	2.68	0.63	6.10	0.06	7.84	0.59
	média	4.79	264.75	19.53	45.50	4.28	0.93	0.84	0.93	0.04	0.07	0.01	0.02	0.01	9.58	2.39	0.57	2.90	0.02	5.99	0.56
	min	4.64	119.00	15.00	42.00	3.46	0.88	0.63	0.86	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	8.56	1.72	0.50	0.00	0.01	5.16	0.51
	CV (%)	3.15	37.79	25.43	7.51	13.30	6.19	41.88	9.41	29.61	157.67	53.98	141.55	76.59	13.05	19.03	10.32	89.94	124.02	20.74	6.91
2	max	6.99	226.00	24.10	383.00	16.40	2.90	22.20	11.30	0.47	2.66	0.07	0.17	0.39	48.49	0.50	3.31	91.53	0.08	102.58	0.49
	média	6.83	33.00	22.14	312.20	14.95	2.61	18.61	10.67	0.43	2.48	0.06	0.08	0.09	42.86	0.15	2.37	79.32	0.02	91.00	0.46
	min	6.68	-47.00	19.00	282.00	12.50	2.38	16.80	8.78	0.36	2.21	0.04	0.02	0.00	38.49	0.03	1.42	73.22	0.00	84.83	0.44
	CV (%)	1.92	333.26	11.19	13.27	9.81	9.78	12.00	9.97	10.53	9.26	14.66	93.52	181.62	9.49	127.13	30.01	10.88	161.63	7.51	4.28
3	max	8.06	275.00	32.00	1763.00	129.00	11.70	352.00	167.00	0.29	1.68	3.92	0.61	2.53	387.34	108.30	824.06	518.67	0.07	1575.83	0.62
	média	6.87	175.00	24.85	1000.14	61.80	6.38	175.51	68.85	0.12	0.12	1.48	0.13	0.98	190.52	28.45	204.50	359.08	0.01	725.63	0.54
	min	6.25	0.00	16.80	2.43	17.70	1.72	78.02	13.20	0.02	0.00	0.13	0.01	0.20	66.45	0.87	10.22	195.26	0.00	284.50	0.30
	CV (%)	4.62	46.16	14.39	56.82	54.17	47.06	46.37	68.51	68.52	285.07	93.93	130.47	72.61	53.64	108.72	135.00	19.55	156.92	52.79	9
4	max	8.00	276.00	25.00	12.63	1340.00	12.60	883.16	405.00	0.16	0.02	2.80	0.10	6.69	4460.80	167.70	636.70	152.55	0.06	3804.65	0.37
	média	7.74	160.31	22.67	6.89	554.38	4.20	552.85	211.35	0.09	0.01	1.50	0.03	2.90	2240.31	108.93	305.09	99.56	0.02	2262.74	0.31
	min	7.06	0.00	20.40	2.88	99.52	1.11	297.00	92.92	0.04	0.00	0.35	0.00	0.92	766.30	40.43	84.01	36.61	0.01	1234.17	0.24
	CV (%)	4.00	50.89	6.45	60.29	86.75	76.40	42.33	63.21	50.23	109.20	59.87	98.80	71.38	68.00	44.69	65.96	41.61	87.52	49.72	9
5	max	7.39	282.00	27.60	731.00	13.90	4.97	145.80	32.40	0.64	0.03	0.73	0.08	0.24	40.59	39.41	32.20	411.89	0.05	451.04	0.57
	média	7.09	191.50	22.39	613.14	10.38	3.65	90.36	23.79	0.30	0.01	0.31	0.02	0.12	31.07	8.16	17.79	305.10	0.01	325.02	0.50
	min	6.71	1.00	15.10	530.00	5.67	2.53	64.00	16.70	0.09	0.00	0.09	0.00	0.05	25.42	0.34	5.50	207.47	0.00	262.17	0.44
	CV (%)	2.93	44.59	13.64	11.32	22.77	21.08	29.19	18.58	63.91	125.55	65.72	132.05	44.51	13.97	133.85	52.03	23.77	134.38	18.41	7.97
6	max	7.60	521.00	29.20	598.00	15.40	4.97	76.80	28.00	0.28	0.03	0.37	0.86	0.18	43.36	55.52	27.60	297.47	0.05	302.04	0.52
	média	7.27	171.33	23.87	492.67	12.66	4.33	67.70	24.86	0.22	0.01	0.22	0.11	0.09	32.20	10.42	19.30	246.96	0.01	272.84	0.47
	min	6.88	-240.00	18.80	68.00	10.35	3.61	60.00	22.20	0.15	0.00	0.12	0.00	0.01	26.59	3.98	13.78	219.67	0.00	250.00	0.41
	CV (%)	3.20	115.71	16.04	33.06	16.87	10.56	7.69	8.38	26.46	125.64	48.08	248.97	50.53	17.12	162.41	31.47	11.00	128.99	7.23	8.15

fácies 1 – escoamento alogênico; fácies 2 – fluxo freático profundo não carbonático; fácies 3 – fluxo freático profundo carbonático; fácies 4 – percolação vadoa autogênica; fácies 5 – reservatórios subterrâneos; fácies 6 – nascentes cársticas

Nota: Índice de Saturação na tabela 4.2

4.2.2 – Condutividade elétrica e dureza total

A relação entre condutividade elétrica e dureza total é muito útil para avaliar o teor de sais dissolvidos e o conseqüente grau de saturação das águas. Obteve-se a seguinte função linear ($n=76$) com os resultados analíticos das amostras (figura 4.3):

$$y = 3,22526x - 551,50 \quad R^2 = 0,98069$$

FIGURA 4.2 - RELAÇÃO ENTRE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E DUREZA TOTAL DA AMOSTRAGEM DA ÁGUA

4.2.3 – Índice de Saturação

O índice de saturação expressa quanto uma água natural desvia do estado de equilíbrio (White, 1988), e tem uma relação direta com a concentração de CO₂ dissolvido na água, pois este é que controla o equilíbrio do CaCO₃ em solução. Em um ambiente cárstico, sobretudo na região de estudo, não está presente apenas o carbonato sob a forma de calcita, mas também aragonita e dolomita (CaMg(CO₃)₂).

O valor do Índice de Saturação irá indicar se a água é corrosiva ou incrustante e, desta forma, sua determinação está relacionada aos produtos de solubilidade dos compostos que fazem parte do sistema. Neste estudo foram calculados os índices de saturação para calcita, dolomita e gipsita, que são definidos, respectivamente pelas relações:

calcita	dolomita	gipsita
$SI_c = \log \frac{IAP_c}{K_c}$	$SI_d = \log \frac{(IAP_d)^2}{(K_d)^2}$	$SI_g = \log \frac{IAP_g}{K_g}$

Onde:

- IAP_c é o produto da atividade iônica $[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$ em solução e K_c é o produto da solubilidade da calcita (dado tabelado)
- IAP_d é o produto da atividade iônica $[Ca^{2+}][Mg^{2+}][CO_3^{2-}]$ em solução e K_d é o produto da solubilidade da calcita (dado tabelado)
- IAP_g é o produto da atividade iônica $[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$ em solução e K_g é o produto da solubilidade da calcita (dado tabelado)

Segundo Langmuir (1971), nestas expressões, quando $IAP = K$, o índice de saturação é igual a zero, isto é, a água está em perfeito equilíbrio com o mineral em solução, ou seja, a solução está saturada e não ocorre dissolução ou precipitação. Assim, valores positivos no resultado do cálculo do índice de saturação indicam soluções supersaturadas, propensas à deposição, e valores negativos representam soluções insaturadas em relação aos minerais dissolvidos, sendo, desta forma, predispostas a corrosão.

Para os cálculos do índice da saturação da calcita e dolomita, deve-se ter uma atenção especial na determinação do pH no campo, pois $[CO_3^{2-}]$ é de difícil medição e é obtido através da determinação do pH e do HCO_3^- . Nas águas do presente estudo, a espécie carbonática dominante é o HCO_3^- . Desta forma, para permitir o cálculo do índice de saturação, por titulometria, determina-se, no campo, a concentração de HCO_3^- . O pH torna-se importante, pois uma incerteza de $\pm 0,05$ produz um erro de 0,1 no índice de saturação Langmuir (*op.cit*).

Assim:

para calcita

$$SI_c = \log \frac{IAP_c}{K_c} = \frac{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]}{K_c}, \text{ mas } [CO_3^{2-}] = \frac{[HCO_3^-] \cdot K_2}{[H^+]} \text{ logo}$$

$$SI_c = \log \frac{[Ca^{2+}][HCO_3^-] K_2}{[H^+] K_c}$$

$$SI_c = \log [Ca^{2+}] + \log [HCO_3^-] + pH - pK_2 + pK_c$$

para dolomita

$$SI_d = \log [Ca^{2+}] + \log [Mg^{2+}] + 2\log [HCO_3^-] + 2pH - 2pK_2 + pK_d$$

onde:

$[Ca^{2+}]$ e $[Mg^{2+}]$ analisados por ICP-AES

$[HCO_3^-]$ analisado por titulometria acidimétrica (em laboratório de campo)

pH – medido em campo

pK e pK₂ obtidos em tabela (Ford & Williams, 1989) e embutidos no programa utilizado

No presente estudo utilizou-se o programa AquaChem®, que utiliza as bases conceituais acima citadas para calcular os índices de saturação em calcita, dolomita e gipsita das águas amostradas, conforme se observa na tabela 4.2.

4.2.4 – Pressão parcial de CO₂

A solubilidade de calcita e dolomita por dissociação em água pura ou deionizada é muito lenta (Ford & Williams, 1989) e, neste sentido, sobretudo em um ambiente cárstico, sabe-se que o aumento da concentração de H⁺, oriundo da acidulação da água, é um fator predominante na corrosão das rochas carbonáticas.

A produção de ácido carbônico é um importante fator para o incremento de H⁺ no sistema que, por sua vez, aumenta a corrosão das rochas carbonáticas (Bögli, 1980). Cabe ressaltar, inclusive por se tratar do escopo principal deste estudo, que o fornecimento de H⁺ pode ser dado por outros ácidos, além do carbônico. Assim, o conhecimento da pCO₂ também é importante mesmo quando o H₂CO₃ não é o principal agente corrosivo do carste, pois a interação ácida em rochas carbonáticas gera CO₂.

TABELA 4.2 – ÍNDICE DE SATURAÇÃO NAS FÁCIES HIDROQUÍMICAS

		Índice de Saturação			
fácies		Aragonita	Calcita	Dolomita	Gipsita
1	<i>max</i>	-5.89	-5.74	-11.38	-5.26
	<i>média</i>	-6.22	-6.07	-11.85	-5.43
	<i>min</i>	-6.39	-6.24	-12.15	-5.52
	CV (%)	4.64	4.75	3.48	2.18
2	<i>max</i>	-1.44	-1.29	-2.50	-3.47
	<i>média</i>	-1.58	-1.43	-2.79	-3.65
	<i>min</i>	-1.78	-1.64	-3.19	-3.89
	CV (%)	8.14	9.26	9.06	4.47
3	<i>max</i>	0.41	0.56	1.23	-0.50
	<i>média</i>	-0.12	0.02	-0.08	-1.51
	<i>min</i>	-0.66	-0.52	-1.57	-2.47
	CV (%)	195.27	1144.92	732.10	38.64
4	<i>max</i>	0.92	1.07	2.16	-0.55
	<i>média</i>	0.41	0.56	0.99	-0.95
	<i>min</i>	-0.63	-0.49	-1.31	-1.35
	CV (%)	116.25	86.08	110.94	32.77
5	<i>max</i>	0.15	0.29	0.53	-2.05
	<i>média</i>	-0.17	-0.02	-0.30	-2.36
	<i>min</i>	-0.37	-0.23	-0.87	-2.74
	CV (%)	83.24	571.18	114.14	9.14
6	<i>max</i>	0.14	0.28	0.46	-2.17
	<i>média</i>	-0.14	0.00	-0.10	-2.35
	<i>min</i>	-0.52	-0.37	-0.91	-2.50
	CV (%)	143.87	---	441.68	6.23

fácies 1 – escoamento alogênico; fácies 2 – fluxo freático profundo não carbonático; fácies 3 – fluxo freático profundo carbonático; fácies 4 – percolação vadosa autogênica; fácies 5 – reservatórios subterrâneos; fácies 6 – nascentes cársticas

Neste sentido, a pressão parcial de CO_2 é um parâmetro hidroquímico importante, pois reflete a proveniência e história das águas cársticas (Ford & Williams, 1989) e representa a pressão de uma fase gasosa de CO_2 coexistente e em perfeito equilíbrio com a água analisada (White, 1988).

A pressão parcial de CO_2 é obtida pela expressão:

$$p\text{CO}_2 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{K_1 \cdot K_{\text{CO}_2}} \quad (\text{Ford \& Williams, 1989})$$

onde $[\text{HCO}_3^-]$ é a atividade iônica do ânion HCO_3^- , obtida por titulação acidimétrica da amostra de água, $[\text{H}^+]$ é o valor negativo do pH, K_1 é a constante de dissociação do ácido carbônico e K_{CO_2} é a constante de hidratação do CO_2 (Ford & Williams, 1989) (as constantes descritas são obtidas em tabelas).

Os valores de $p\text{CO}_2$ obtidos neste estudo foram calculados utilizando o software Microsoft Excel, segundo base conceitual descrita em Ford & Williams (*op.cit*) e estão dispostos na tabela 4.1.

4.2.5 – Erro do Balanço Iônico

Seguindo recomendações expressas em Ford & Williams (*op.cit*) foram calculados os erros dos balanços iônicos, que pode indicar problemas analíticos ou a ausência de algum parâmetro essencial nas análises. O Erro do Balanço Iônico (IBE), expresso em porcentagem, é dado pela expressão:

$$\text{IBE} = \frac{\sum m_i \cdot z_i \text{ (cátions)} - \sum m_i z_i \text{ (ânions)}}{\sum m_i \cdot z_i \text{ (cátions)} + \sum m_i z_i \text{ (ânions)}} \times 100$$

onde m_i é a concentração molar dos íons e z_i é a valência dos respectivos íons. Segundo Ford & Williams (*op.cit.*) são admissíveis erros em amostras de até 10%, sendo que para valores acima deste percentual devem ser analisadas as causas do desvio. Necessariamente um percentual alto não indica amostra inválida, pois depende das condições do ambiente que se analisa.

Os valores dos erros do balanço iônico deste trabalho foram calculados pelo software AquaChem. No conjunto de análises realizadas, observa-se que todos

possuem IBE dentro de valores admissíveis. A figura 4.3 ilustra os valores médios e suas variações máximas e mínimas para cada ponto de amostragem

FIGURA 4.3 – FAIXAS DE ERRO DO BALANÇO IÔNICO

4.2.6 – Fácies hidroquímicas

A fácies hidroquímica representa um conjunto de parâmetros hidroquímicos e físico-químicos característicos desta que pode ser relacionado com ambientes de fluxo e origem da água (Back, 1960). A identificação destas fácies permite o entendimento da dinâmica hidroquímica do sistema.

Para o ponto de partida da amostragem da área de estudo, foram consideradas as fácies hidroquímicas típicas do modelo conceitual de sistemas cársticos carbonáticos (Drake & Harmon, 1973). Para testar quantitativamente as diferenças e semelhanças hidroquímicas dos vários ambientes de fluxo, foi utilizado o método estatístico de análise de agrupamento (análise de *cluster*), com o objetivo de identificar semelhanças de parâmetros químicos de fácies inicialmente consideradas distintas devido à sua posição no modelo conceitual de fluxo de água no sistema cárstico. O método estatístico confirma a distinção conceitual dos ambientes de fluxo, mas separa

águas de mesmo ambiente ou até agrupa águas de ambientes diferentes com características químicas semelhantes, que nem sempre permite uma melhor interpretação dos resultados.

Fácies 1 – escoamento superficial alogênico

Esta fácies corresponde à água diretamente captada pela superfície dos metarenitos do Grupo Chapada alimentando parte da recarga alogênica do aquífero cárstico. Na região são escassas drenagens perenes em virtude do baixo índice pluviométrico anual, desta forma, o ponto de coleta escolhido corresponde à nascente do riacho Água de Rega que recarrega o sistema o ano inteiro.

Quimicamente esta água é caracterizada pelo baixo pH ($\bar{x}=4,79$; CV=3,15%) e de baixas concentrações dos principais cátions e ânions, onde destacam-se SO_4^{2-} ($\bar{x}=0,57$ mg/L ; CV=10,32%) e HCO_3^- ($\bar{x}=2,90$ mg/L; CV= 89,94%)(tabela 4.1).

Fácies 2 – Fluxo freático profundo não carbonático

Esta fácies foi amostrada em poço perfurado pela CERB com entradas de água e filtros posicionados nos metarenitos do Grupo Chapada Diamantina. O poço escolhido situa-se no município de Seabra, povoado Cochó do Malheiro e tem 74 metros de profundidade. Uma característica que chama atenção é o forte odor de enxofre no momento de saída da água. Quimicamente, o teor de sulfato é baixo, o que significa que a espécie de enxofre encontrada está sob outra forma, provavelmente como HS^- . Ressalta-se uma concentração alta de HCO_3^- ($\bar{x}=79,32$ mg/L) considerando que estas águas percolam metarenitos (tabela 4.1). Atribui-se este fato a uma influência neste poço de águas provenientes de rochas carbonáticas, pois localiza-se nas proximidades do contato litológico entre os metarenitos sotopostos aos calcários. Esta fácies, juntamente com a água meteórica e o escoamento superficial alogênico, representam a recarga do sistema cárstico estudado.

Fácies 3 – fluxo freático profundo carbonático

Esta fácies é caracterizada pela circulação profunda da água no aquífero cárstico. Do ponto de vista químico, estas águas representam a maior concentração de HCO_3^- de todo conjunto amostrado, com média igual a 359,08 mg/L. Na média as águas encontram-se saturadas para calcita ($\text{SI}_c = 0,02$) e insaturadas para gipsita (SI_g

= -1,51) e dolomita ($SI_d = -0,08$). Também ressalta-se a expressiva concentração para Ca^{2+} ($\bar{x}=175,51$; $CV=46,37\%$) quando comparada com a fácies 6 (ressurgências cársticas; $\bar{x}= 67,70$; $CV=7,69\%$). A concentração de SO_4^{2-} também é alta ($\bar{x}= 204,50$ mg/L ; $CV=135,00\%$), quando comparada com estudos realizadas em outras áreas cársticas. Karmann (1994), em estudo hidroquímico realizado na região cárstica do Vale do Ribeira, mostra valores máximos de 8 mg/L de SO_4^{2-} . No fácies de fluxo freático profundo carbonático, destaca-se um ponto de amostragem, poço do Povoado de Lagoa Preta, que exhibe elevado valor médio para SO_4^{2-} ($\bar{x}= 746,07$ mg/L ; $CV = 13,79\%$) quase o dobro em relação a média da concentração de HCO_3^- ($\bar{x}= 388,09$; $CV = 10,10\%$) desta fácies (tabela 4.1).

Fácies 4 – percolação autogênica vadosa

Esta fácies é representada pela água de gotejamento de espeleotemas, cujos fluxos são alimentados através do sistema de fissuras e fraturas na rocha. A região de estudo, sobretudo na porção sul, tem inúmeras cavernas, porém, o número de espeleotemas ativos é pequeno, fato explicado pela escassez pluviométrica anual. Por outro lado, estas cavidades exibem uma riqueza em espeleotemas que nos permite afirmar que o aporte de água em um passado geológico recente foi grande na região. A espessura de rocha entre a superfície e o teto das cavidades varia entre 30 e 200 metros. Do ponto de vista hidroquímico as águas desta fácies são *sui generis* em relação às outras fácies, em função da distribuição das concentrações dos principais cátions e ânions (tabela 4.1). A concentração de cloreto tem valor máximo em 4460,80 mg/L, com média igual a 2240,31 mg/L. A concentração de SO_4^{2-} também é expressiva, com média igual a 305,09mg/L, superior em 3 vezes a concentração de HCO_3^- ($\bar{x}=99,56$ mg/L).

Fácies 5 – Reservatórios subterrâneos

A fácies 5 corresponde a afloramentos do nível d'água acessíveis em lagos subterrâneos encontrados em cavernas. Quimicamente é caracterizada pela alta concentração de HCO_3^- ($\bar{x}= 305,10$ mg/L ; tabela 4.1), e Índice de Saturação para calcita praticamente no equilíbrio ($SI_c = -0,02$). Destaca-se também a concentração média para SO_4^{2-} ($\bar{x}=17,79$ mg/L; $CV = 52,03\%$), pequena quando comparada a outras fácies do sistema, porém expressiva em relação a este tipo de ambiente.

Fácies 6 – Nascentes cársticas

As nascentes cársticas representam uma mistura das fácies, pois tendem a representar o escoamento de águas coletadas e transmitidas pelo sistema cárstico e sua bacia de captação. Quimicamente, a água desta fácies, tem alto teor de HCO_3^- ($\bar{x}$ =246,96 mg/L ; CV = 11,0%) e $\text{SI}_c = 0,00$ (0,28 a -0,37), em equilíbrio de saturação para o mineral calcita. A concentração de SO_4^{2-} ($\bar{x}$ = 19,30mg/L ; CV = 31,47%), apesar de ser menor em relação às outras fácies, é significativa por se tratar de um exutório do sistema (tabela 4.1).

Fácies 7 - Água meteórica

Esta fácies representa uma das principais recargas hídricas, juntamente com a fácies de percolação freática profunda não carbonática. É analisada para quantificar a entrada externa de íons ao sistema. Quimicamente são caracterizadas por baixas concentrações dos principais cátions e ânions (tabela 4.3), com médias inferiores a 0,5 mg/L.

TABELA 4.3 – PARÂMETROS HIDROQUÍMICOS DAS ÁGUAS DE CHUVAS NA BACIA DE IRECÊ

parâmetro amostra	Ca²⁺ (mg/L)	Mg²⁺ (mg/L)	Na⁺ (mg/L)	K⁺ (mg/L)	Cl⁻ (mg/L)	SO₄²⁻ (mg/L)	HCO₃⁻ (mg/L)	época
BAch32	0.08	nd	0.10	nd	0.04	0.20	0	set/03
BAch33	0.18	0.02	0.10	nd	0.05	0.20	0	out/03
BAch80	1.81	0.17	0.23	<0,5	n.d.	0.40	0	jan/04
BAch01	0.07	<0,1	<0,1	<0,5	n.d.	0,10	0	fev/04
BAch02	0.07	<0,1	<0,1	<0,5	n.d.	0,09	0	fev/04
BAch03	0.07	<0,1	<0,1	<0,5	n.d.	0,09	0	mar/04
BAch04	0.07	<0,1	<0,1	<0,5	n.d.	0,07	0	mar/04

4.3 – Modelamento hidroquímico do sistema

4.3.1 - Introdução

O ácido carbônico, devido à disponibilidade global de CO_2 na atmosfera e solo, é aceito como agente primordial na dissolução de rochas carbonáticas, sendo responsável pela grande maioria dos processos químicos associados à geração dos relevos cársticos (Ford & Williams, 1989). A reação geral pode ser sintetizada como:

No entanto, alguns estudos de caso em determinadas partes do mundo têm demonstrado a importância espeleogenética da dissolução de rochas carbonáticas por ácido sulfúrico. Esta idéia foi introduzida por Morehouse (1968). Dois mecanismos distintos tem sido propostos para explicar a geração de ácido sulfúrico na água subterrânea:

A - Oxidação de H_2S

A reação de hidrocarbonetos (gás natural) em ascensão, com CaSO_4 presente em corpos rochosos, produz sulfeto de hidrogênio, água e dióxido de carbono (r. 4.2). O H_2S e CO_2 continuam em ascensão até se misturarem com o oxigênio da água subterrânea retida ao longo de sistemas de descontinuidades na rocha. A combinação de H_2S com oxigênio proporciona a geração de ácido sulfúrico (r. 4.3), por outro lado, o próprio H_2S pode sofrer dissociação gerando íons H^+ (r. 4.4) (Hill, 1987, 1995).

O ácido sulfúrico assim gerado irá promover a dissolução da rocha carbonática (r. 4.5).

B - Oxidação de sulfetos (pirita – FeS₂)

Os sulfetos metálicos, a exemplo da pirita, galena e esfarelita, podem ser encontrados disseminados nos calcários e desta forma sofrerem oxidação e formar ácido sulfúrico (r. 4.6). (Egemeier, 1981; Garrels & Christ, 1965; Hill, 1965; Ford & Williams, 1990)

Um dos produtos da equação (r. 4.7) é o CO₂, que estará disponível para outras reações, incluindo principalmente a formação de H₂CO₃ que também dissolverá calcita e produzirá hidrogenocarbonato.

No balanço das massas para cada mol de pirita oxidada 2 moles de ácido sulfúrico são adicionados, dobrando o número de moles de CO₂ e assim aumentando o poder de solvência da solução. Desta forma, 1 mol de pirita oxidada pode resultar na dissolução adicional de 6 moles de calcita (Ball & Jones, 1990).

4.3.2 – Estequiometria

Considerando os principais agentes corrosivos e as reações envolvidas, apresenta-se a seguir a análise estequiométrica dos resultados analíticos obtidos para as diferentes fácies hidroquímicas da área de estudo.

A análise estequiométrica fundamenta-se no equilíbrio molar e no balanço de massas entre as espécies envolvidas numa reação química e seus produtos (Stumm & Morgan, 1995). As reações consideradas no presente estudo correspondem às reações clássicas de dissolução de rochas carbonáticas por ácido carbônico, reações de

dissolução de rochas carbonáticas exclusivamente com ácido sulfúrico e também a reação de dissolução de rochas carbonáticas envolvendo ação simultânea destes dois ácidos. Assim, considerando que o processo de dissolução da rocha produz íons presentes em solução aquosa, estes deverão obedecer as razões estequiométricas das reações, caso o sistema seja operado por estas reações.

Partindo dessa premissa, para cada fácies, os resultados analíticos, expressos em mmol/L, foram testados com as reações possíveis de forma a determinar as reações químicas dominantes para cada ambiente. Para validar os resultados, os seguintes critérios foram adotados:

- margem de tolerância de 20%, composta por 10% relativo à margem de erro admitido no cálculo do balanço iônico, 5% em virtude de não serem considerados no cálculo outros íons presentes e 5% de contingência;

- os cálculos das razões foram efetuados considerando os valores médios, máximos e mínimos do conjunto de amostras de cada fácies, dos íons envolvidos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-}) (tabela 4.1), sendo que nas razões molares com mais de um cátion o numerador constitui-se da soma dos cátions envolvidos, tal como a seguir:

	razão média	razão máxima	razão mínima
$\frac{\text{cátion}^+}{\text{ânion}^-}$	$\frac{\text{cátion}^+_{(\text{med})}}{\text{ânion}^-_{(\text{med})}}$	$\frac{\text{cátion}^+_{(\text{max})}}{\text{ânion}^-_{(\text{min})}}$	$\frac{\text{cátion}^+_{(\text{min})}}{\text{ânion}^-_{(\text{max})}}$
$\frac{\text{cátion}^+}{\text{ânion}^-}$	$\frac{\text{cátion}^+1_{(\text{med})} + \text{cátion}^+2_{(\text{med})}}{\text{ânion}^-_{(\text{med})}}$	$\frac{\text{cátion}^+1_{(\text{max})} + \text{cátion}^+2_{(\text{max})}}{\text{ânion}^-_{(\text{min})}}$	$\frac{\text{cátion}^+1_{(\text{min})} + \text{cátion}^+2_{(\text{min})}}{\text{ânion}^-_{(\text{max})}}$

- Condições de aceitação: todos resultados dentro da margem percentual estabelecida – aceito; dois resultados, dentre os máximos, médios e mínimos, dentro da margem percentual estabelecida – parcial; um ou nenhum resultado, dentre os máximos, médios e mínimos, dentro da margem percentual – não aceito.

As tabelas 4.4 e 4.5, a seguir, exibem as razões estequiométricas das reações químicas de dissolução de rochas carbonáticas por ácido carbônico em função das fácies hidroquímicas, bem como um diagnóstico de aceitação dos resultados.

TABELA 4.4 – RAZÕES ESTEQUIOMÉTRICAS ENTRE AS FÁCIES HIDROQUÍMICAS E A REAÇÃO DE DISSOLUÇÃO DE ROCHA CARBONÁTICA (CALCÁRIO) POR ÁCIDO CARBÔNICO

DIOXÍGENO DE ÁCIDO CARBÔNICO (CALCÁRIO) / ÁCIDO CARBÔNICO							
CaCO_3	+	H_2CO_3	=	Ca^{2+}	+	2HCO_3^-	(r. 4.1)
					$\frac{\text{Ca}^{2+}}{2\text{HCO}_3^-}$		faixa de tolerância
	Massa Molar	40.08		122.03	0.33		0,26 a 0,39
fácies	med	max	min	condição			
1	0.44	34.25	0.16	não aceito			
2	0.36	0.46	0.28	parcial			
3	0.73	2.20	0.23	não aceito			
4	8.47	36.79	2.97	não aceito			
5	0.45	1.07	0.24	não aceito			
6	0.42	0.53	0.31	não aceito			

TABELA 4.5 - RAZÕES ESTEQUIOMÉTRICAS ENTRE AS FÁCIES HIDROQUÍMICAS E A REAÇÃO DE DISSOLUÇÃO DE ROCHA CARBONÁTICA (DOLOMITO) POR ÁCIDO CARBÔNICO

<div> <div> $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 4\text{HCO}_3^-$ </div> <div> <div>(r. 4.8)</div> <div> $\frac{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}}{4\text{HCO}_3^-}$ </div> </div> </div> <div>faixa de tolerância</div>						
	Massa Molar	40.08	24.31	244.07	0,26	0,21 a 0,32
fácies	med	max	min	condição		
1	1.26	78.42	0.52	não aceito		
2	0.70	0.85	0.52	não aceito		
3	1.21	3.94	0.29	não aceito		
4	13.87	64.91	4.52	não aceito		
5	0.65	1.47	0.34	não aceito		
6	0.67	0.86	0.50	não aceito		

Tendo em vista os resultados dos cálculos das razões entre as massas das espécies envolvidas nas reações (r.4.1) e (r. 4.8) (tabelas 4.4 e 4.5), desenvolveu-se um outro raciocínio (quadros 4.1, 4.2 e 4.3), que considera a razão molar típica das reações de dissolução em rochas carbonáticas, tal como segue:

QUADRO 4.1 - RAZÕES MOLARES NAS REAÇÕES DE DISSOLUÇÃO POR H_2CO_3

					$\frac{\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}}{\text{HCO}_3^-}$	$\frac{\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}}{\text{SO}_4^{2-}}$
$\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3 = \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$ (r.4.1)					(1+0)/2	---
1	1	1	2		0,5	---
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 4\text{HCO}_3^-$ (r.4.8)					(1+1)/4	---
1	2	1	1	4	0,5	---

QUADRO 4.2 - RAZÕES MOLARES NAS REAÇÕES DE DISSOLUÇÃO POR H_2SO_4

					$\frac{\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}}{\text{HCO}_3^-}$	$\frac{\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}}{\text{SO}_4^{2-}}$
$2\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{HCO}_3^-$ (r.4.7)					(2+0)/2	(2+0)/1
2	1	2	1	2	1	2
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{HCO}_3^-$ (r.4.9)					(1+1)/2	(1+1)/1
1	1	1	1	1	1	2

QUADRO 4.3 - RAZÕES MOLARES NAS REAÇÕES DE DISSOLUÇÃO POR H_2SO_4 E H_2CO_3

					$\frac{\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}}{\text{HCO}_3^-}$	$\frac{\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}}{\text{SO}_4^{2-}}$
$3\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{HCO}_3^-$ (r.4.10)					(3+0)/4	(3+0)/1
		3	1	4	0,66	3
$2\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 6\text{HCO}_3^-$ (r.4.11)					(2+2)/6	(2+2)/1
		2	2	1	0,75	4

Nas reações relacionadas com a dissolução por ácido sulfúrico a relação molar entre $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+} / \text{HCO}_3^-$ é igual a 1,0 (quadro 4.2). Esta mesma relação nas reações relacionadas à dissolução por ácido carbônico é igual a 0,5 (quadro 4.1). Observe-se que nas reações que envolvem a dissolução simultânea dos ácidos carbônico e sulfúrico, as relações molares entre $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+} / \text{HCO}_3^-$, referentes às reações (r. 4.10) (r. 4.11) são respectivamente 0,66 e 0,75. A relação entre os valores padrões para as razões molares, estabelecidos acima, com os dados hidroquímicos do carste estudado, permitem observar as tendências das reações químicas envolvidas (tabelas 4.6 e 4.7). Utilizou-se, para efeito de cálculo, os valores médios, adotando 20% de tolerância para aceitação, conforme estabelecido anteriormente.

TABELA 4.6 - RAZÕES MOLARES ENTRE OS VALORES MÉDIOS DE $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} / \text{HCO}_3^-$ NAS FÁCIES HIDROQUÍMICAS

fácies	Ca^{2+} mmol/L	Mg^{2+} mmol/L	HCO_3^- mmol/L	$\frac{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}}{\text{HCO}_3^-}$	condição
1	0.02	0.04	0.05	1.25	---
2	0.46	0.44	1.30	0.69	(r.4.10)
3	4.38	2.83	5.89	1.22	~(r.4.7)(r.4.9)
4	13.79	8.70	1.63	13.78	---
5	2.25	0.98	5.00	0.65	(r.4.10)
6	1.69	1.02	4.05	0.67	(r.4.10)

TABELA 4.7 - RAZÕES MOLARES ENTRE OS VALORES MÉDIOS DE $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} / \text{SO}_4^{2-}$ NAS FÁCIES

fácies	Ca^{2+} mmol/L	Mg^{2+} mmol/L	SO_4^{2-} mmol/L	$\frac{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}}{\text{SO}_4^{2-}}$	condição
1	0.02	0.04	0.006	10.00	---
2	0.46	0.44	0.025	36.00	---
3	4.38	2.83	2.129	3.38	(r.4.10)(r.4.11)
4	13.79	8.70	3.176	7.08	---
5	2.25	0.98	0.185	17.45	---
6	1.69	1.02	0.201	13.48	---

As condições estabelecidas nas tabelas 4.6 e 4.7 indicam que as fácies do carste estudado não estão controladas exclusivamente pelo sistema $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{CO}_3$. A fácies 1, por se tratar do escoamento alogênico, cujas concentrações dos sais são baixas, não enquadra-se em nenhuma equação de dissolução. A fácies 4, percolação vadosa autogênica, é predisposta à deposição, fato evidenciado pelo alto valor na razão expressa na tabela 4.6. As demais fácies atestam a participação de ácido sulfúrico em conjunto com ácido carbônico, com destaque para a fácies 3, fluxo freático profundo carbonático, cujo valor de razão molar indica que a participação do ácido sulfúrico como agente corrosivo é dominante.

4.4 – Evolução geoquímica do sistema estudado

O sistema cárstico estudado é do tipo misto, ou seja, possui recarga meteórica autogênica, injeção de escoamento superficial alogênico e de fluxo freático alogênico. O impacto desta recarga sobre as rochas carbonáticas é quantificado através da diferença entre o Índice de Saturação (SI) das fácies de recarga e as fácies de circulação no carste (figuras 4.4, 4.5 e 4.6).

As águas das fácies 1 e 2 mostram-se insaturadas para calcita, dolomita e gipsita, com valores muito negativos, pelo fato de tratar-se de águas de escoamento alogênico e fluxo freático profundo não carbonático. Contudo, ressalta-se uma evolução crescente entre essas fácies, relacionada à circulação da água e a conseqüente mistura na fácies 2.

Os gráficos das figuras 4.4, 4.5 e 4.6 seguem as tendências de um aquífero cárstico típico (Ford & Williams, 1989), onde as águas mais saturadas correspondem à percolação vadosa em fissuras e que as águas relacionadas à percolação em condutos profundos carbonáticos (fácies 3) atingem a saturação em relação à calcita e dolomita, mas continuam insaturadas em relação à gipsita, apesar da alta concentração de sulfato nas águas. O gráfico da figura 4.7, analisando apenas sua curva, mostra que existe uma proporção direta entre as concentrações de SO_4^{2-} e Ca^{2+} ($R^2=0,93$) considerando que ocorre dissolução de CaSO_4 . Porém, considerando que as características geológicas dominantes no sistema cárstico estudado não dispõe de uma fonte primária de CaSO_4 (Misi, 1979), a concentração de Ca^{2+} deve ser atribuída à dissolução de CaCO_3 . Desta forma, conclui-se que há uma fonte de SO_4^{2-} , externa ao sistema $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$, relacionada com a dissolução de ácido sulfúrico na rocha carbonática.

FIGURA 4.4 – ÍNDICE DE SATURAÇÃO EM GIPSITA X FÁCIES HIDROQUÍMICAS

fácies 1 – escoamento alógeno; fácies 2 – fluxo freático profundo não carbonático;
fácies 3 - fluxo freático profundo carbonático; fácies 4 – percolação vadosa autogênica;
fácies 5 – reservatórios subterrâneos; fácies 6 – nascentes cársticas

FIGURA 4.5 – ÍNDICE DE SATURAÇÃO EM DOLOMITA X FÁCIES HIDROQUÍMICAS

FIGURA 4.6 – ÍNDICE DE SATURAÇÃO EM CALCITA X FÁCIES HIDROQUÍMICAS

fácies 1 – escoamento alogênico; fácies 2 – fluxo freático profundo não carbonático;
fácies 3 – fluxo freático profundo carbonático; fácies 4 – percolação vadosa autogênica;
fácies 5 – reservatórios subterrâneos; fácies 6 – nascentes cársticas

FIGURA 4.7 - RELAÇÃO $SI_{\text{GIPSITA}} \times SO_4^{2-}$

A figura 4.8 demonstra a variação de $p\text{CO}_2$ em função do $\text{SI}_{\text{calcita}}$ das fácies hidroquímicas. Analisando o gráfico pode-se observar que entre os parâmetros há uma relação inversamente proporcional entre $\text{SI}_{\text{calcita}}$ e $p\text{CO}_2$. A relação entre $\text{SI}_{\text{calcita}}$ e $p\text{CO}_2$ segue o padrão de águas cársticas, mas o que ressalta é o fato de que as águas mais profundas e com tempo de residência maior, alinham-se numa trajetória que parte de águas com $p\text{CO}_2$ maior que as demais fácies hidroquímicas, isto é, no ambiente mais profundo há produção de CO_2 . Este fato difere, por exemplo, do sistema cárstico identificado no vale do Ribeira cuja $p\text{CO}_2$ é mais expressiva na zona epicárstica (Karmann, 1994). Portanto, no carste estudado, deve haver uma fonte de CO_2 para a fácies freática profunda, além do CO_2 atmosférico e do solo, que pode ser atribuída à oxidação de pirita, conforme as reações abaixo:

FIGURA 4.8 – RELAÇÕES $\text{SI}_{\text{CALCITA}} \times \text{PCO}_2$

Observando-se a relação entre $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} / \text{SO}_4^{2-}$ (figura 4.9), nota-se ótima correlação ($R^2 = 0,9323$), em contraposição à relação $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} / \text{HCO}_3^-$ (figura 4.10) com baixa correlação ($R^2 = 0,15$). Se a corrosão das rochas carbonáticas do sistema estudado fosse exclusivamente controlada pelo ácido carbônico, a relação $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} / \text{HCO}_3^-$ deveria ter boa correlação, independente da relação entre $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} / \text{SO}_4^{2-}$. Por outro lado, as correlações observadas, considerando a inexistência de fontes primárias de sulfato na rocha (Misi, 1979) no ambiente de circulação profunda, indicam que a corrosão de rocha carbonática por ácido carbônico não é dominante e que deve ter um processo gerador de sulfato. Portanto, atribui-se a origem do sulfato à reação entre a rocha carbonática e ácido sulfúrico, sendo este proveniente da oxidação de pirita, com catálise microbiana (capítulo 8). As reações (r. 4.6), (r. 4.7), (r. 4.9) e (r. 4.10) indicam esta condição.

FIGURA 4.9 – RELAÇÃO $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} / \text{SO}_4^{2-}$

FIGURA 4.10 – RELAÇÃO $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} / \text{HCO}_3^-$

Na fácies 4, percolação vadosa autogênica, um parâmetro que chama atenção é o cloreto, que apresenta altas concentrações em relação a todo conjunto de amostras do carste estudado (figura 4.11). A densidade demográfica na região de estudo é baixa e exatamente sobre os locais de gotejamento não existem moradias, fato constatado através de caminhar superficial em comparação com dados de mapeamento das grutas envolvidas. Por outro lado, apesar de não existir concentrações pontuais de moradias de forma expressiva, observa-se, sobretudo na região sul, uma distribuição de pequenos vilarejos ao longo da área que podem caracterizar como fatores indutores de influências antrópicas no aquífero cárstico do Grupo Una, tendo em vista que a população vive de pecuária e lavoura. Nas rochas do Grupo Una não existem minerais que pudessem enriquecer a água de percolação vadosa com altos índices de NaCl. A observação das concentrações de cloreto das águas meteóricas, obtidas neste estudo (tabela 4.3) e em outros na região, também não indicam fornecimento de NaCl ao sistema (Tavares, 1983; Guerra, 1986; Negrão, 1987). Assim, de posse desta premissa, foi identificado que uma possível fonte para a alta concentração de Cl^- , é um bebedouro de gado localizado a poucas dezenas de metros na superfície sobre um dos pontos de coleta de água de gotejamento, condição esta propícia para a eliminação de sal via urina dos animais.

A fácies 4 também diferencia-se das demais fácies pela alta concentração de SO_4^{2-} (figura 4.12), sobretudo quando comparada com a concentração de HCO_3^- . A situação mais freqüente encontrada em percolação vadosa de sistemas cársticos é de alta concentração de HCO_3^- em detrimento de outros íons (Ford & Williams, 1989). A alta concentração de SO_4^{2-} é atribuída a depósitos de CaSO_4 , existentes nos sistemas de fraturas e interstícios da rocha, hoje na zona vadosa, precipitados anteriormente em posições superiores através de oscilações do nível d'água.

Nitrato em água subterrânea é um forte indicativo de contaminação por influência humana, tendo em vista que a indução natural é baixa (Appelo & Postma, 1993). Assim, a indução antrópica pode ser dada pela utilização de fertilizantes nitrogenados e por efluentes líquidos de sistemas de esgoto não tratados (fossa negra ou fossa séptica saturada). Na região de estudo, com ênfase para os pontos logo acima dos gotejamentos que exibiram os maiores teores de NO_3^- (figura 4.14), não há plantação sistemática, o que leva a concluir que não é tão provável a influência por fertilizantes, por outro lado, existem residências em um raio de 200m do ponto da superfície imediatamente acima do gotejamento. A boa correlação entre nitrato e cloreto ($R^2 = 0,75$) obtida na fácies 4, indica ação antrópica.

A fácies 5, representada pelos reservatórios subterrâneos, quimicamente é caracterizada pela alta concentração de HCO_3^- ($\bar{x} = 305,10 \text{ mg/L}$, figura 4.13), suplantada apenas pela fácies 3 e um pouco superior à fácies 6. Considerando que o reservatório é alimentado pela fácies de circulação mais profunda, associa-se esta diminuição de concentração a um processo de degaseificação, caracterizada pela perda de CO_2 para a atmosfera. Destaca-se também a concentração média para SO_4^{2-} ($\bar{x} = 17,79 \text{ mg/L}$; $\text{CV} = 52,03\%$, figura 4.12), considerada pequena quando comparada a outras fácies do sistema, mas expressiva para este tipo de ambiente, que reflete uma condição de diluição devido à mistura de águas profundas ricas em sulfato com águas freáticas rasas pobres em sulfato.

Na fácies 6, nascentes cársticas, chama também a atenção a concentração de SO_4^{2-} ($\bar{x} = 19,30 \text{ mg/L}$; $\text{CV} = 31,47\%$, figura 4.12). Nesta fácies, a concentração de sulfato significa um valor médio do sistema, pois representa a mistura da água de todas as fácies, por se tratar do exutório do sistema. Com relação ao HCO_3^- , observa-se um decréscimo no valor médio em relação às fácies 5, relacionado ao contínuo processo de degaseificação da água subterrânea.

FIGURA 4.11 – FÁCIES X Cl^-

fácies 1 – escoamento allogênico; fácies 2 – fluxo freático profundo não carbonático; fácies 3 - fluxo freático profundo carbonático; fácies 4 – percolação vadosa autogênica; fácies 5 – reservatórios subterrâneos; fácies 6 – nascentes cársticas

FIGURA 4.12 – FÁCIES X SO_4^{2-}

FIGURA 4.13 – FÁCIES X HCO_3^-

fácies 1 – escoamento alogênico; fácies 2 – fluxo freático profundo não carbonático; fácies 3 - fluxo freático profundo carbonático; fácies 4 – percolação vadosa autogênica; fácies 5 – reservatórios subterrâneos; fácies 6 – nascentes cársticas

FIGURA 4.14 – FÁCIES X NO_3^-

fácies 1 – escoamento alogênico; fácies 2 – fluxo freático profundo não carbonático; fácies 3 - fluxo freático profundo carbonático; fácies 4 – percolação vadosa autogênica; fácies 5 – reservatórios subterrâneos; fácies 6 – nascentes cársticas

Analisando as tabelas 4.4 e 4.5 constata-se que as águas das fácies do sistema cárstico estudado não são operadas exclusivamente pelos mecanismos relacionados com as reações (r.4.1) e (r.4.8), condição atribuída ao fato de não haver nenhum resultado “aceito”, mas apenas valores que margeiam os limites relacionados à ação do ácido carbônico. A tabela 4.6 indica a tendência corrosiva principal do sistema cárstico estudado, denotando a ocorrência das reações que envolvem a ação simultânea dos ácidos carbônico e sulfúrico nas rochas carbonáticas. A fácies 3, fluxo freático profundo carbonático, é a que mais está sujeita à ação do ácido sulfúrico, tendo em vista que as razões molares são compatíveis nas relações explicitadas nas tabelas 4.6 e 4.7. A fácies 4, percolação vadosa autogênica, não se enquadra em nenhum modelo de reação, pois apresenta um excesso de Ca^{2+} e Mg^{2+} não compatível com o teor de HCO_3^- . Por outro lado, a concentração de Ca^{2+} e Mg^{2+} é coerente com a concentração de SO_4^{2-} , o que é relacionado à dissolução de CaSO_4 secundário.

Neste sentido, sobretudo em função das características geológicas e hidrogeológicas da área de estudo, a participação do ácido carbônico como agente corrosivo, mesmo que em menor proporção, sempre existe, mas destaca-se que a participação do ácido sulfúrico como agente corrosivo das rochas carbonáticas do carste associado ao Grupo Una é efetiva.

4.5 - Teste do modelo em um sistema cárstico pobre em sulfato

Afim de se verificar a eficácia da metodologia utilizada para a constatação da ação do ácido sulfúrico no carste estudado, aplicou-se a mesma nos dados hidroquímicos obtidas por Karmann (1994) e Vianna Jr (2003), referentes ao carste do Alto Vale do Ribeira, Iporanga-SP, reconhecido pelos autores como condicionado à ação corrosiva por ácido carbônico. As águas analisadas por Karmann (1994) compreendem águas de nascentes (Santana), sumidouro autogênico (Pérolas) e fluxo superficial autogênico (Córrego Furnas e Mina de Furnas). As águas analisadas por Viana Jr (2003), correspondem a fluxo em subsuperfície (ESS e AE), percolação vadosa autogênica (FR, EE1, EE2, EIF e ESF) e fluxo autogênico subterrâneo (TSF, TIF e TE).

Os resultados da relação $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} / \text{HCO}_3^-$ do teste aplicado (tabela 4.8) confirmaram que o carste do Alto Vale do Ribeira é operado exclusivamente pela

dinâmica corrosiva associada ao ácido carbônico (r.4.1) e (r.4.8), mostrando, desta forma, que a metodologia utilizada é adequada. O critério de validação dos resultados foi o mesmo aplicado ao carste estudado neste trabalho.

TABELA 4.8- RAZÕES MOLARES ENTRE $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} / \text{HCO}_3^-$ EM DADOS SECUNDÁRIOS

fácies	$\frac{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}}{\text{HCO}_3^-}$		reação
	Médio	n	
Santana* ¹	0.53	42	(r.4.1)(r. 4.8)
Pérolas* ¹	0.51	33	(r.4.1)(r. 4.8)
Corr.Furnas* ¹	0.56	6	(r.4.1)(r. 4.8)
Mina de Furnas* ¹	0.57	2	(r.4.1)(r. 4.8)
ESS* ²	0.53	6	(r.4.1)(r. 4.8)
AE* ²	0.44	10	(r.4.1)(r. 4.8)
EE1* ²	0.51	13	(r.4.1)(r. 4.8)
TE* ²	0.53	13	(r.4.1)(r. 4.8)
EE2* ²	0.52	13	(r.4.1)(r. 4.8)
FR* ²	0.51	11	(r.4.1)(r. 4.8)
EIF* ²	0.46	6	(r.4.1)(r. 4.8)
TIF* ²	0.50	12	(r.4.1)(r. 4.8)
ESF* ²	0.48	13	(r.4.1)(r. 4.8)
TSF* ²	0.48	13	(r.4.1)(r. 4.8)

Fonte: *¹ Karmann (1994); *² Viana Jr (2003)

CAPÍTULO 5 – HIDROLOGIA DO SISTEMA CÁRSTICO ESTUDADO

5.1 – Introdução

A carstificação pode ser interpretada como um processo de erosão química, sendo a água subterrânea o principal agente geomórfico primário. Neste sentido, para estimar o fluxo de massa em solução de um sistema cárstico, é fundamental monitorar durante um ano hidrológico o volume de água (solvente) transmitido pelo sistema, com vistas a avaliar o impacto que este agente exerce na rocha encaixante (carbonática). As informações obtidas no referido monitoramento também possibilitam entender o processo de recarga do sistema.

Neste trabalho monitorou-se a vazão de duas nascentes cársticas: Pratinha, na extremidade sul da Bacia de Irecê e Pacuí, localizada na porção norte do Grupo Una, na bacia hidrográfica do rio Salitre. Ambas foram selecionadas por apresentarem vazão perene e altos teores do íon sulfato.

5.2 - Clima e Pluviometria

Segundo a classificação climática de Thornthwaite, a área de estudo apresenta clima sub-úmido a semi-árido na bacia de Irecê e semi-árido a árido, na região de Laje dos Negros, com temperaturas médias anuais na faixa de 20 a 23°C (INPE/CPTEC, 2003).

Na caracterização da pluviometria da região foram utilizadas informações adquiridas de pluviômetros instalados na região especificamente para este estudo, como também da base de dados INPE/CPTEC (*op.cit*). Na Bacia de Irecê existem 95 estações pluviométricas, porém, de 55 destas os dados estão indisponíveis, sendo que apenas 23 estão em operação (Bastos & Peixoto *et al*, 2004). Observando as informações percebe-se em quase todas as estações, nas séries históricas, lapsos que denotam deficiência na aquisição da informação, contudo, em 4 estações os dados são consistentes e oferecem a possibilidade de boas correlações. Bastos & Peixoto *et al* (*op.cit*), em estudo regional, constataram que a distribuição das estações pluviométricas atende aos critérios de distribuição espacial preconizado pela Organização Mundial de Meteorologia (OMM), entidade vinculada à Organização das

Nações Unidas. Neste sentido, observa-se uma variabilidade média bem definida ao longo dos meses, com estações chuvosas entre novembro e março e períodos de seca no intervalo subsequente. Sob a ótica espacial, as chuvas concentram-se nas áreas centrais, com tendência de menores índices pluviométricos nas porções a norte. Considerando os dados históricos disponíveis (20 anos), observa-se uma variação nas médias de precipitação entre 1040mm e 510mm (Bastos & Peixoto *et al*, *op cit*).

Através da integração dos dados pluviométricos regionais do planalto cárstico, obtidos junto ao INPE/CPTEC (2003), nota-se baixos índices pluviométricos (de 510 a 1040 mm), as chuvas possuem distribuição irregular tanto do ponto de vista geográfico como também dos totais anuais ao longo dos últimos 20 anos. O mapa da figura 5.1 ilustra uma carta de isoietas da região para o ano de 2003. Foram calculados também os balanços hídricos dos municípios da Bacia de Irecê, que mostram expressivo déficit (quadro 5.1). A figura 5.2 destaca o balanço hídrico para o município de Iraquara, localidade onde se encontra a principal nascente da área de estudo. A oeste da área de estudo, sobre os metarenitos do Grupo Chapada Diamantina, observa-se, com base nos dados de precipitação (P) e evapotranspiração potencial (EP) obtidos junto ao INPE/CPTEC (2003), que a pluviometria anual é maior e com distribuição intra-anual mais regular do que no planalto cárstico. A figura 5.3 destaca o balanço hídrico do município Brotas do Macaúba, localizado sobre os metarenitos.

QUADRO 5.1 – DÉFICIT HÍDRICO DOS MUNICÍPIOS DA BACIA DE IRECÊ

Município	déficit	município	déficit
Lapão	-1222.99	Barro Alto	-1200.93
Palmeiras	-764.33	Central	-1259.37
Jussara	-1315.79	Canarana	-909.28
Ourolândia	-1205.26	Cafarnaum	-894.73
Xique-xique	-1316.13	Barra do Mendes	-1096.94
Utinga	-807.96	América Dourada	-1215.23
João Dourado	-1324.43	Ibitiara	-714.5
Seabra	-901.7	Jacobina	-934.09
Souto Soares	-926.63	Lençóis	-704.61
Morro do Chapéu	-1087.67	Ibipeba	-1361.8
Irecê	-1373.81	Varzea Nova	-1109.06
Iraquara	-804.34	Presidente Dutra	-1296.33
Mulungú do Morro	-848.5	Uibai	-1289.3
Ibititá	-1276.86	São Gabriel	-1337.6

Segundo classificação de zoneamento climático de Hargreaves (1994), que define o índice de umidade (MAI – *Moisture Availability Index*), pela relação entre precipitação e a evapotranspiração potencial (P/EP), a região de estudo apresenta clima árido e semi-árido (figura 5.4). O balanço hídrico para o município de Iraquara (figura 5.5), ano base 2003, mostra que a região apresentou um déficit hídrico de 8 meses (fevereiro a julho e setembro a outubro) e uma pequena recarga somente durante 2 meses (parte de outubro, novembro e parte de dezembro), sendo que nos meses restantes houve equilíbrio entre retirada e reposição. Assim, considerando que a área abrangida por este município compõe uma porção representativa das condições ambientais do extremo sul da bacia de Irecê, estende-se esta característica de baixa recarga para toda área do planalto cárstico. Com base nos balanços hídricos obtidos para os municípios a norte de Iraquara, observa-se uma tendência de diminuição de recarga neste sentido. Não foi possível obter balanços hídricos para a região da bacia do rio Salitre em função da insuficiência de informações, porém, com as poucas obtidas, pode-se constatar uma situação de recarga igual ou pior à da bacia de Irecê.

5.3 – Hidrologia de superfície da área de estudo

A rede de drenagem da área de estudo é composta pelas bacias dos rios Jacaré, Verde e Salitre, que drenam para o rio São Francisco e a bacia do rio Santo Antônio, afluente do Alto Paraguaçu.

Nos domínios da Bacia de Irecê, sobre os calcários, as drenagens superficiais são raras. Na porção Sul as drenagens que se destacam são: os riachos Água de Rega, das Almas e do Gado, que nascem nos metarenitos do Grupo Chapada Diamantina, a oeste, percorrendo em superfície até os sumidouros no contato com as rochas carbonáticas, continuando sobre os calcários, na forma de vales secos de fundos amplos recobertos por sedimentos e apresentando escoamento superficial apenas em episódios de intensas chuvas; e o rio Santo Antônio, oriundo das serras metareníticas da porção sul da bacia de Irecê, segue na direção NNE com inflexão brusca para leste nas proximidades da nascente da Pratinha, indo em direção leste atravessando os metarenitos. É alimentado pelo rio Cochó e principalmente pela nascente da Pratinha, onde adquire caráter pleno de perenidade (figura 3.1).

FIGURA 5.1 – CARTA DE ISOIETAS BACIA DE IRECÊ – ANO BASE 2003

FIGURA 5.2- BALANÇO HÍDRICO DO MUNICÍPIO DE IRAQUARA-BA

FIGURA 5.3- BALANÇO HÍDRICO DO MUNICÍPIO DE BROTAS DO MACAÚBA-BA

FIGURA 5.4 - MAPA DE ISOLINHAS DE P/EP – BACIA DE IRECÊ

FIGURA 5.5 – BALANÇO HÍDRICO DO MUNICÍPIO DE IRAQUARA-BA (2003)

nota: balanço hídrico elaborado a partir de cálculos segundo Hargreaves (1994)

Na porção norte da bacia de Irecê a drenagem que se destaca é o Rio Jacaré, que nasce na borda ocidental da bacia, nos domínios das rochas do Grupo Chapada Diamantina, nas imediações do município de Barra do Mendes. É um rio intermitente, tendo seu regime associado aos máximos pluviométricos de sua bacia hidrográfica. Este fato é evidenciado pelos inúmeros represamentos naturais observados ao longo de sua calha, com intercalações de trechos secos.

De um modo geral, o planalto cárstico de Irecê, caracteriza-se por baixo gradiente hidráulico, como por exemplo o medido para o riacho Água de Rega que, entre seu sumidouro e a provável ressurgência na gruta Pratinha, apresenta um gradiente hidráulico de 0,28% (2,8m / km).

A bacia do rio Salitre, afluente da margem direita do rio São Francisco, nasce nas imediações do município de Morro do Chapéu, é caracterizada por um conjunto de

rios que mantêm-se secos ao longo dos anos com reativação motivadas por altas pluviométricas. Seu percurso é caracterizado por uma expressiva variação de largura e profundidade, que por muitas vezes faz com que as águas tenham o trajeto descontínuo. A utilização da água para fins humanos também é um condicionante para a diminuição e redução da vazão ao longo de seu percurso. O extremo norte do Grupo Una e da bacia do rio Salitre, encontra-se em uma das regiões mais áridas do estado da Bahia e destaca-se na região a nascente do rio Pacuí, que por manter-se com fluxo o ano inteiro, permite que o rio Salitre seja perene a partir deste ponto até a foz.

De um modo geral, na área de estudo, as informações fluviométricas são escassas. Segundo informações obtidas junto a ANA (Agência Nacional de Águas) sete estações fluviométricas integram a sub-bacia 47, do rio São Francisco, sendo que não há informações disponíveis para duas destas e apenas quatro estão em operação. Segundo estudos coordenados por Bastos & Peixoto *et al*, 2004, a distribuição de estações fluviométricas não atende as recomendações da OMM, sobretudo por tratar-se de uma região cárstica.

5.4 - Hidrologia subterrânea da área de estudo

5.4.1 – Introdução

Os aquíferos cársticos, em decorrência de seus processos genéticos, são distintos, pois exibem características hidrogeológicas e hidrológicas diferenciadas, em função da presença de uma rede de condutos subterrâneos e fraturas, responsáveis pela transmissão do fluxo da água nas zonas freática e vadosa (White, 1988). A região cárstica do presente estudo foi, ao longo das últimas duas décadas, estudada por diversos pesquisadores, sob o ponto de vista hidrogeológico. Siqueira (1978), que estudou o uso de dados isotópicos e químicos como indicadores da origem das águas e sais dissolvidos no aquífero relacionado ao Grupo Una, concluiu que as águas de recarga são originadas de precipitações dirigidas de NE para SW; observou ainda, que a recarga predominantemente ocorre rapidamente por meio do sistema de fraturas, condição atestada pela ausência de variação isotópica de água subterrânea relacionada à evaporação. Cabral (1978), a partir do estudo de isótopos de carbono, observou que parte expressiva das águas analisadas na Bacia de Irecê tem idades

modernas e que a recarga é efetuada por águas de precipitação, com base em datações ^{14}C . Destaca ainda, que em determinados setores existem águas com idades de até 13000AP, condição que pode atestar a ocorrência de fluxos lentos ou mesmo a presença de reservatórios subterrâneos isolados do sistema principal de fraturas e condutos. Gomes (1978), aplicando isótopos naturais de Urânio como traçadores, estabeleceu um modelo coincidente com o descrito por Cabral (1978). Guerra (1986) desenvolveu um amplo estudo sobre os processos de carstificação e a hidrogeologia no Grupo Una na Bacia de Irecê, concluindo que o comportamento hidrogeológico geral ajusta-se ao quadro evolutivo de um sistema cárstico, observando na região norte um aquífero cárstico/fissural com um aumento gradativo da influência dos fenômenos cársticos no sentido sul e borda oriental da bacia. Estabeleceu ainda que a taxa média de recarga é da ordem de 3,9% das precipitações. Negrão (1987) caracterizando o sistema cárstico associado à Bacia de Irecê sob a ótica hidroquímica e de vulnerabilidade do aquífero, concluiu que o sistema hidrológico estudado tem profundidade média de 75m, sendo caracterizado por grandes canais de circulação, interligados entre si por rios engrunados, compartimentos aquíferos fissurais/cársticos que por muitas vezes geram estanqueidade. Estes canais estão representados pelos rios Cochó, Jacaré e outros que margeiam o contato com os metarenitos do Grupo Chapada Diamantina. Em síntese, definiu três principais zonas do fluxo da água subterrânea, sendo: região de Souto Soares para sul (bacia do Paraguaçu); Souto Soares a norte até Rio Jacaré (bacia do São Francisco); domo de Irecê, tendo o rio Jacaré ao sul como área de descarga e ao norte a calha do rio São Francisco. Estudos recentes, realizados através de convênio firmado entre a Secretaria de Recursos Hídricos do Estado da Bahia e a UFBA, coordenados por Rogério Bastos e Heraldo Peixoto (Bastos & Peixoto *et al*, 2004) e com a utilização de técnicas modernas de estudo e modelamento matemático do fluxo subterrâneo, refinaram e ampliaram o entendimento sobre a dinâmica subterrânea no aquífero cárstico associado ao Grupo Una. Para o modelamento matemático foram utilizadas informações de 95 poços tubulares situados na sub-bacia de Iraquara que em conjunto com informações de geoprocessamento permitiu o estabelecimento de um mapa potenciométrico que, segundo definição dos autores, necessita aprimoramentos. Dois grandes problemas residem no estabelecimento de um mapa potenciométrico fidedigno e confiável para a Bacia de Irecê: o conhecimento do efetivo valor da altitude do poço, tendo em vista a

base cartográfica disponível (IBGE 1:100.000 / 1:250.000) e o reconhecimento de que a água captada reflete um nível freático regional. Inúmeros poços têm mais de uma entrada de água com diferenças métricas entre as mesmas, condição relacionada, sobretudo, a condutos e fissuras que nem sempre são interconectados. Campanhas de trabalho da SUDENE e CERB efetuaram levantamentos sistemáticos de cotas altimétricas de poços e o resultado pode ser observado no mapa da figura 5.6, que foi elaborado utilizando-se o programa *Surfer* (v8.0) por interpolação através do método de “*krigagem*”.

De um modo geral as linhas de fluxo, na porção centro-sul da Bacia de Irecê, são coincidentes às direções dos sistemas de cavernas, que na margem esquerda do rio Santo Antônio demonstram fluxo geral de NW para SE, nos sistemas Lapa Doce e Torrinha e N-S na gruta do Diva, demonstrando convergência do escoamento da água subterrânea no sentido da nascente da Pratinha, confirmando que este é o principal exutório do sistema cárstico do setor sul da Bacia de Irecê. As grutas na margem oposta indicam sentido geral de fluxo de SE para NW, a exemplo das cavidades denominadas Ioiô e Impossível. No mapa da figura 5.6, observa-se que o limite do divisor subterrâneo das águas esta posicionado mais a norte do que o estabelecido por Guerra (1986), condição que pode ser justificada pela qualidade das informações atuais e das ferramentas de análise. Na porção central e centro norte da Bacia de Irecê, o sentido do fluxo ainda não está bem estabelecido. Este fato é principalmente consequência da inconsistência dos dados disponíveis. Vale ressaltar, que a análise de mapas potenciométricos de regiões cársticas deve receber atenção especial, principalmente em função das variações bruscas do nível d’água, que está predominantemente associado às redes de condutos e protocondutos (Ford & Williams, 1989).

5.4.2 – Hidrologia da nascente Pratinha

A variação do nível do rio da nascente da Pratinha foi monitorada ao longo de 14 meses (julho de 2002 a setembro de 2003). Foram realizadas cinco medidas de vazão para este estudo, distribuídas em intervalos de tempo regulares, buscando acompanhar as variações das estações do ano (figura 5.7).

FIGURA 5.6 – MAPA POTENCIOMÉTRICO DA BACIA DE IRECÊ

A curva-chave foi determinada considerando a função linear $Q=aA + b$, onde Q é a vazão medida em m^3/s e A é a altura em metros da lâmina d'água em relação ao *datum* estabelecido na régua graduada instalada. Assim, para a nascente da Pratinha, com base nas informações da tabela 5.1 obteve-se a equação a seguir.

$$Q = 1,5596A + 0,7779 \text{ com } R^2 = 0,9812$$

TABELA 5.1 – DADOS BÁSICOS PARA CONSTRUÇÃO DA CURVA CHAVE – NASCENTE DA PRATINHA

mês	altura da régua	Q (m^3/s)
jul/02	590	0.778
out/02	591	0.805
jan/03	595	0.837
mai/03	601	0.957
set/03	587	0.731

FIGURA 5.7 – CURVA CHAVE PARA A NASCENTE DA PRATINHA

Com base na equação acima, transformou-se a curva de variação do nível d'água versus tempo na curva de vazão instantânea em função do tempo (fluviograma, figura 5.8), que pode fornecer informações sobre a dinâmica do fluxo da água no aquífero, bem como características físicas associadas ao seu sistema de condutos (Milanovic, 1981). A tabela 5.2 mostra alguns parâmetros hidráulicos obtidos para a nascente da Pratinha, tendo como base o fluviograma (figura 5.8), correspondente ao período de 27/07/2002 a 8/09/2003. Os cálculos de volumes escoados envolvem um erro estimado de até 15% (Garcez, 1967), decorrente das medidas de vazão, pois

estas possuem uma incerteza causada pelas condições naturais do local de medição, tais como regime de fluxo turbulento e seção com fundo irregular.

TABELA 5.2 - PARÂMETROS HIDROLÓGICOS DA NASCENTE DA PRATINHA

Vazão média	Q_{med}	0,859 m ³ /s
Vazão máxima	Q_{max}	1,222 m ³ /s
Vazão mínima	Q_{min}	0,751 m ³ /s
Razão entre Q_{max}/Q_{min}	Q_{max}/Q_{min}	1,627 m ³ /s
Volume total escoado (406 dias)	V_t	26.589.767,62 m ³
Volume de escoamento direto	V_d	5.178,82 m ³ (0,02%)
Volume de escoamento básico	V_b	26.584.767,80 m ³ (99,98%)

Segundo Worthington (1991), que estabelece uma classificação de nascentes cársticas em função das características de vazão, através da razão Q_{max}/Q_{min} , a nascente da Pratinha enquadra-se no tipo Fluxo Total Permanente (*full flow*), por exibir valor alto e apresentar ao longo do ano $Q > 0$.

Foi também instalado outro medidor digital de nível d'água na gruta Lapa Doce, cavidade situada a cerca de 5 km à montante da nascente da Pratinha, onde ocorre um afloramento da água subterrânea junto a um conduto que prossegue em ambiente freático. O objetivo principal deste monitoramento foi estabelecer uma comparação (ou não) entre a variação do nível d'água no interior do aquífero cárstico com a variação monitorada no exutório do sistema, uma vez que ainda não há uma comprovação de conexões entre sumidouros e nascentes, definindo rotas de fluxo da água subterrânea no setor sul da Bacia de Irecê.

A correlação entre a variação do nível d'água da nascente da Pratinha e da gruta Lapa Doce (figura 5.9), confirma a hipótese de que há uma conexão, tipo vaso comunicante, entre o conduto da nascente e a rede de condutos da gruta Lapa Doce, indicando que a nascente realmente é o exutório principal do sistema cárstico, fato importante para suportar a discussão entre as variações hidroquímicas sazonais da nascente e sua relação com o aquífero.

FIGURA 5.8 –FLUVIOGRAMA DA NASCENTE DA PRATINHA – IRAQUARA-BA

FIGURA 5.9 – COMPARAÇÃO DIRETA ENTRE VARIAÇÃO DOS NÍVEIS OBSERVADOS NA GRUTA LAPA DOCE, SISTEMA GRUTA AZUL-PRATINHA E PLUVIOMETRIA

Apesar da correlação visual que existe entre a variação do nível d'água da nascente da Pratinha e da gruta Lapa Doce, ela não é perfeita (figura 5.9). Comparando as curvas de variação de nível d'água (figura 5.9), nota-se uma maior homogeneidade da curva da Lapa Doce em relação à nascente da Pratinha, que indica a ocorrência de eventos de variação de nível registrados na nascente da Pratinha que não ocorreram na Lapa Doce. Isto é interpretado como indicação de que existem contribuições de água na Pratinha as quais não influenciam o sistema na Lapa Doce.

Através do monitoramento de chuva realizado com pluviômetros instalados nos municípios de Iraquara e Barro Alto, observa-se, na análise temporal dos dados através da utilização da ferramenta estatística correlação cruzada, que as chuvas de Iraquara e Barro Alto demonstram boa correlação (índice de Pearson $R=0,84$), condição que mostra que as incidências pluviométricas têm caráter regional. Observou-se que a resposta das chuvas nas variações dos níveis da ressurgência e do reservatório monitorados é da ordem de 3 dias (figuras 5.10 e 5.11), onde se destaca na correlação da nascente da Pratinha um efeito de variação relacionado com a influência de injeção de água de um outro evento fora da área de controle. Cabe destacar que, no que diz respeito à recarga, os níveis pluviométricos baixos (inferiores a 10mm) não provocam oscilações nos níveis d'água. A relação entre as taxas de recarga e a amplitude das variações anuais observadas na gruta Lapa Doce (± 5 cm/ano) permite concluir a existência de um reservatório de grande porte nas rochas carbonáticas, com recarga subterrânea e difusa através dos metarenitos.

FIGURA 5.10 – CORRELAÇÃO CRUZADA ENTRE RESERVATÓRIO DA GRUTA LAPA DOCE E PRECIPITAÇÃO EM IRAQUARA-BA

FIGURA 5.11– CORRELAÇÃO CRUZADA ENTRE SISTEMA GRUTA AZUL-PRATINHA E PRECIPITAÇÃO EM IRAQUARA-BA

5.4.3 – Hidrologia da nascente do rio Pacuí

A vazão da nascente do rio Pacuí foi monitorada ao longo de 12 meses. Foram realizadas quatro medidas de vazão para este estudo, distribuídas em intervalos de tempo regulares, buscando acompanhar as variações das estações do ano.

As medidas de variação do nível d'água foram feitas mensalmente por um morador da localidade, que também registrou eventuais variações quando de eventos de chuvas. A curva-chave (figura 5.12) foi determinada a partir dos dados da tabela 5.3 e obteve-se a equação a seguir.

$$Q = 0,0192A + 1,06 \text{ com } R^2 = 0,9166$$

TABELA 5.3 – DADOS BÁSICOS PARA CONSTRUÇÃO DA CURVA CHAVE PARA A NASCENTE DO PACUÍ

mês	altura da régua	Q (m ³ /s)
jul/02	72	0,308
dez/02	74	0,371
mai/03	70	0,289
set/03	70	0,291

FIGURA 5.12 – CURVA CHAVE NASCENTE DO RIO PACUÍ

Com base na equação chave acima, transformou-se a curva de variação do nível d'água versus tempo na curva vazão mensal em função do tempo (fluviograma, (figura 5.13). A tabela 5.4 a seguir mostra alguns parâmetros obtidos para a nascente do Pacuí, tendo como base o fluviograma (figura 5.13), correspondente ao período de 03 de setembro de 2002 a 11 de setembro de 2003. De mesma forma que na Pratinha, os cálculos de vazões e volumes envolvem um erro de 15% (Garcez, 1967). Ressalta-se que o fluviograma do rio Pacuí é diferente do da Nascente da Pratinha, pois refere-se a dados mensais e não diários.

FIGURA 5.13– FLUVIOGRAMA DA NASCENTE DO PACUÍ

TABELA 5.4 - PARÂMETROS HIDROLÓGICOS DA NASCENTE DO PACUÍ

Vazão média	Q_{med}	0,319 m ³ /s
Vazão máxima	Q_{max}	0,371 m ³ /s
Vazão mínima	Q_{min}	0,282 m ³ /s
Razão entre Q_{max}/Q_{min}	Q_{max}/Q_{min}	1,317 m ³ /s
Volume total escoado (370 dias)	V_t	9.561.600 m ³
Volume de escoamento direto	V_d	3.663.360,00 m ³ (38,3%)
Volume de escoamento básico	V_b	5.898.240 m ³ (61,7%)

A classificação para esta nascente, através da razão Q_{max}/Q_{min} , é do tipo Fluxo Total Permanente (*full flow*), justificado pelo valor, $Q > 0$ ao longo de todo ano. Nesta porção, representada pela região de Laje dos Negros, município de Campo Formoso-BA, em virtude da estiagem de água, da ausência de distribuição regular de poços na área e da inexistência de um controle correto das cotas de altitude dos parques poços, não foi possível estabelecer um mapa potenciométrico. No entanto, considerando as características geológicas, o entendimento dos corpos d'água dispostos em algumas poucas cavidades e, sobretudo, a razão Q_{max}/Q_{min} , pode-se inferir sobre a existência de um gradiente hidráulico subterrâneo convergente em direção à nascente do rio Pacuí, por esta ser a única nascente representativa e perene na região. Da mesma maneira que na bacia de Irecê, o ponto de recarga do aquífero se dá através de precipitações nas serras metareníticas do Grupo Chapada Diamantina situadas à oeste da região.

A recarga dos aquíferos situados nas rochas carbonáticas do Grupo Una foram investigadas também por Bastos & Peixoto *et al*, (2004) que efetuaram um estudo da caracterização do fluxo da água subterrânea amparados pela aplicação de isótopos de O e H. Definiram que na borda leste da bacia, em função dos baixos valores de concentração de isótopos pesados, as águas são mais recentes e sofreram menores ações do processo de evaporação. Concluíram ainda, em virtude das informações isotópicas das águas da Barragem de Mirorós (a oeste da bacia de Irecê, no planalto metarenítico) ($\delta^{18}O = -1,4\text{‰}$ e $\delta D = -17\text{‰}$) que estas águas são distintas em relação às águas coletadas em rio correlato a 100km a jusante, com valores ($\delta^{18}O = -3,9\text{‰}$ e $\delta D = -$

23‰) que indicam uma diferenciação isotópica não concordante ao esperado, se considerasse que ocorreria uma concentração em pesos em função da evaporação ao longo do trajeto do rio, admitindo que este seja suprido pelo reservatório de Mirorós. No entanto, em virtude da diferenciação, sugere-se que a anomalia é devida ao pequeno volume de água que é fornecido ao rio pela barragem em comparação com volumes mais expressivos de água subterrânea oriundos dos metarenitos do Grupo Chapada Diamantina.

5.5 – Fluxo de massa do sistema estudado

A resposta da variação dos níveis potenciométricos pela indução pluviométrica é um fator positivo para a espeleogênese do carste associado ao Grupo Una, pois permite a aeração e a reativação de rotas de fluxo confinadas.

A relação entre as informações do monitoramento hidroquímico da nascente da Pratinha e os dados de vazão do sistema, permite estimar a taxa de descarga para os principais ânions envolvidos. Observa-se que o SO_4^{2-} , ao longo do tempo de monitoramento, não sofre alterações significativas em suas concentrações, por outro lado o HCO_3^- sim, porém com variação diferenciada (figura 5.14).

De um modo geral, as variações das concentrações dos íons no exutório do sistema em comparação com as obtidas para o aquífero profundo, mostram que existe uma injeção de água alogênica, oriunda dos metarenitos, já que a recarga pluviométrica direta sob o sistema responde por apenas 2%.

A variação de HCO_3^- pode ser explicada pelo fato de sua presença na água ser relacionada a fatores de sazonalidade climática, uma vez que maiores índices de recarga pluviométrica associadas a clima quente, favorecem a produção maior de CO_2 no solo, o que por sua vez, incrementa a dissolução de rocha carbonática no epicarste. Já a constância das concentrações de SO_4^{2-} é vinculada ao fato que sua origem parte da oxidação da pirita (formação de ácido sulfúrico, que libera sulfato a partir da ação do referido ácido na rocha), em ambiente de fluxo freático profundo que necessariamente não sofre influência direta dos condicionantes climáticos.

O cálculo do fluxo de massa para a nascente da Pratinha, referente ao íon sulfato, totalizou cerca de 34.021 toneladas de SO_4^{2-} liberadas no exutório do sistema por ano, que correspondem a aproximadamente 21.274 toneladas de sulfeto, contra

cerca de 570.330 mil toneladas de HCO_3^- . Para obter a massa de sulfato liberada por ano, multiplicou-se a concentração média deste íon, para a nascente da Pratinha, pelo volume total escoado. Para a nascente do Pacuí, o cálculo do fluxo de massa, para o íon sulfato, totalizou 2451 toneladas no período estudado, que corresponde à cerca de 1531 toneladas de pirita.

A estimativa de reservas de sulfetos na bacia de Irecê é da ordem de 1.686.000 toneladas (CBPM,1998).

FIGURA 5.14 – RELAÇÃO VAZÃO E PARÂMETROS HIDROQUÍMICOS NA RESURGÊNCIA DA PRATINHA

CAPÍTULO 6 – ESPELEOTEMAS DE GIPSITA ASSOCIADOS AO CARSTE DO GRUPO UNA

6.1 – Introdução

A evolução de um sistema cárstico, de um modo geral, pode ser dividida em duas etapas: uma primeira relacionada com a abertura e ampliação dos condutos, e uma segunda relacionada com o preenchimento sedimentar, incluindo sedimentos clásticos e químicos. Assim, os espeleotemas (do grego, *spelaion* – caverna e *themas* – depósito), são minerais secundários, resultado do processo de precipitação, evaporação, substituição, entre outros, de soluções que percolam no ambiente cárstico.

Como o objetivo do presente estudo é testar a participação do ácido sulfúrico no processo corrosivo associado ao desenvolvimento do carste, enfatizou-se os minerais secundários de sulfato, pois, conforme a literatura sobre o tema (Hill, 1995; Worthington, 1991), a presença destes em grande quantidade é um fator diagnóstico da provável ação de H_2SO_4 no sistema.

Na região de estudo, em função das cavernas serem formadas em rochas carbonáticas da Formação Salitre, os espeleotemas mais freqüentes são os formados pelo mineral calcita, predominantemente representados na forma de estalactites e estalagmites, contudo, cabe ressaltar que é também expressiva a ocorrência de espeleotemas em sulfato.

A deposição de minerais de sulfato em cavernas não é tão bem entendida como é a dos minerais carbonáticos, principalmente devido a maior complexidade e variedade de processos envolvidos. Na maioria dos casos, o transporte de sulfato em solução ocorre diretamente de sua fonte para locais secos de uma cavidade, onde a evaporação causa a precipitação (Hill & Forti, 1997). Em outros casos, a corrosão com substituição pode ser o processo deposicional do sulfato ao invés da evaporação.

A oxidação de sulfeto é a fonte mais comum de sulfato para minerais em caverna. Pirita (FeS_2), ou outros sulfetos, são oxidados e formam ácido sulfúrico; este ácido ataca a rocha carbonática, enriquecendo as soluções resultantes com sulfato de cálcio, que é transportado em solução nos condutos cársticos. Perna e Pozzi (1959), Jude (1972), Sultanov (1975), Bertolani *et al.* (1976), Calandri (1979, 1980), e Onac (1991) estão entre os muitos pesquisadores que atribuíram a gênese de minerais de

sulfato em cavernas à oxidação de pirita ou corpos de minério de sulfeto.

Os principais mecanismos responsáveis pela formação de minerais de sulfato, segundo Hill & Forti (1997) são:

a- Precipitação simples por evaporação. Neste processo, os espeleotemas de sulfato podem ser depositados por água capilar que flui lentamente pelos poros da rocha, em direção a partes secas do sistema, em função de um gradiente de evaporação na zona de parede.

b- Substituição por dissolução. Este processo, proposto por Pohl e White (1965) envolve a oxidação de minerais de sulfeto ou sulfeto de hidrogênio (H_2S) com a formação de ácido sulfúrico. Este ácido sulfúrico reage então com a rocha carbonática para formar principalmente $CaSO_4$, segunda a reação (r. 6.1).

A precipitação de $CaSO_4$ pode ocorrer no local da reação quando existe condições do CO_2 ser liberado (Hill & Forti, 1997). Esta etapa caracteriza a substituição do carbonato pelo sulfato. A liberação de CO_2 ocorre predominantemente quando a solução atinge vazios, como por exemplo, paredes de cavernas em ambiente vadoso, produzindo crostas.

Por outro lado, se a mesma reação ocorrer em um local onde não há condições de liberação de CO_2 , (por exemplo, alguns ambientes freáticos profundos) o acúmulo do gás não permitirá que a reação se complete e, desta forma, o $CaSO_4$ não deposita, pois a solução não atinge o produto de solubilidade, e há ainda uma sobra de H_2SO_4 na solução. A solução, nestas condições, ao percolar no aquífero, pode encontrar vazios permitindo que o CO_2 seja liberado e, conseqüentemente o $CaSO_4$ depositado, completando assim a reação.

6.2 – Ocorrências de gipsita no ambiente cárstico estudado

A identificação dos espeleotemas de gipsita foi realizada sob duas formas: expedita (hábito e teste com HCl) com observações diretas no campo, e por difratometria de Raio X, no laboratório de Mineralogia do IGc/USP.

Foram caracterizadas as seguintes formas de ocorrência:

a) gipsita acicular (agulhas)

Este tipo de ocorrência caracteriza-se por agrupamentos de cristais de gipsita com hábito acicular, incolores e transparentes, encontrados freqüentemente no topo de sedimentos clásticos que apresentam gretas de contração (foto 6.1). As ocorrências na gruta Torrinha (Iraquara-BA) estão distribuídas em extensas áreas da cavidade. Nas bordas mais elevadas das pilhas de sedimentos clásticos ocorrem os maiores cristais, com comprimentos de até 30 cm e diâmetro de cerca de 2 mm (foto 6.2). Nas grutas Toca da Boa Vista e Toca da Barriguda (Campo Formoso-BA) este tipo de ocorrência forma concentrações em depressões nos sedimentos argilosos.

No contexto das cavernas do Brasil, as ocorrências deste tipo de depósito de gipsita são as únicas conhecidas até o momento.

b) crostas de gipsita

Depósitos de gipsita na forma de crostas ocorrem recobrimdo a rocha carbonática em paredes e tetos de condutos, assim como blocos abatidos e outros espeleotemas. As crostas observadas apresentam espessuras que variam desde submilimétricas até milimétricas (5 mm). Os hábitos mais freqüentes da gipsita observados nestas crostas são o fibroso e cristalino. O primeiro caracteriza-se por um agrupamento de fibras de dimensões submilimétricas, que a tornam facilmente desagregável. Já o segundo hábito caracteriza-se pela presença de cristais achatados tabulares com faces milimétricas a centimétricas, que proporcionam um brilho vítreo característico. As crostas possuem coloração que varia de branco a marrom claro (bege), incluindo ocorrências onde são incolores.

Entre as cavernas pesquisadas, a gruta Didi apresenta o maior volume de crostas. Nesta observou-se blocos abatidos, com aproximadamente 6 metros de altura, completamente cobertos por crosta de gipsita, ressaltando-se que as mesmas recobrem determinados blocos em sua totalidade (foto 6.3). Observou-se também grandes espeleotemas recobertos por crosta de gipsita, inclusive em suas reentrâncias. Ressalta-se que as superfícies dos espeleotemas recobertos apresentam-se corroídas. Observam-se também feições de corrosão, do tipo *pendants*, tanto na rocha carbonática como em espeleotemas, cobertas por crostas de gipsita. (foto 6.4). Na gruta Torrinha observam-se crostas recobrimdo paredes e tetos, porém, destaca-se um

gruta Torrinha observam-se crostas recobrindo paredes e tetos, porém, destaca-se um setor onde testemunhos de sedimentos recobrem a crosta (foto 6.5). Junto a este depósito também há gipsita na forma fibrosa. Ocorrências análogas às descritas acima foram observadas em outras grutas da região de estudo. Na gruta Torrinha observam-se também crostas com o hábito cristalino, recobrindo a integridade de alguns condutos. Estas são incolores porém, nas paredes da caverna onde se encontram, aparentam ser negras ou cinza-escuras, pois, devido sua transparência assumem a cor da rocha. Em outro setor desta gruta, observou-se crostas com hábito cristalino, porém, com cristais menores (milimétricos) que a anteriormente descrita. Também se diferencia das anteriores por demonstrar uma morfologia de manchas irregulares tendendo a um hábito arborescente no sentido do teto do conduto (foto 6.6).

FOTO 6.1 – AGULHAS FORMADAS JUNTO ÀS GRETAS DE CONTRAÇÃO, GRUTA TORRINHA

FOTO 6.2 – AGULHAS DE GIPSITA SOBRE SEDIMENTOS CLÁSTICOS, GRUTA TORRINHA

FOTO 6.4 – FEIÇÕES DE CORROSÃO NA ROCHA (PENDANTS) RECOBERTOS POR CROSTA DE GIPSITA

nota: na parte inferior da foto as manchas avermelhadas correspondem a testemunhos de sedimentos clásticos sobre a crosta

FOTO 6.3 – BLOCOS ABATIDOS E ESPELEOTEMAS CARBONÁTICOS RECOBERTOS POR CROSTA DE GIPSITA

nota: no centro da foto uma lanterna como escala (diâmetro 10cm)

FOTO 6.5 – SEDIMENTOS CLÁSTICOS SOBREPOSTOS A CROSTA DE GIPSITA

FOTO 6.6 – CROSTA DE GIPSITA CRISTALINA COM CRISTAIS MILIMÉTRICOS EM MANCHAS IRREGULARES, GRUTA TORRINHA.

Nota: observa-se uma marca horizontal que corresponde a um antigo nível d'água

c) gipsita fibrosa

Este tipo de gipsita caracteriza-se por feixes milimétricos de fibras paralelas e retorcidas. Encontram-se mais freqüentemente nas paredes de condutos, onde acompanham preferencialmente juntas de estratificação da rocha carbonática como também, associadas a fraturas de aberturas submilimétricas. De forma menos freqüente pequenos tufo de gipsita fibrosa ocorrem também, associadas à gretas de contração, no topo de pilhas de sedimentos clásticos. (foto 6.7)

d) estalactites

Estalactites formadas por CaSO_4 ocorrem na extremidade de estalactites originalmente de CaCO_3 . Possuem hábito cristalino, exibindo cristais euhedrais de dimensões centimétricas (5 cm). São predominantemente incolores, ocorrendo também em tons de branco. Na gruta Torrinha observou-se que as estalactites de CaCO_3 que suportam a ponta de CaSO_4 , encontram-se corroídas. As pontas de CaSO_4 encontram-se em fase de crescimento (fotos 6.8 e 6.9). Na Toca da Barriguda foram observados conjuntos de estalactite e estalagmite cujas extremidades são de CaSO_4 .

FOTO 6.7 – GIPSITA FIBROSA ASSOCIADA A JUNTAS DE ESTRATIFICAÇÃO E CROSTAS DE GIPSITA NA PAREDE.

FOTO 6.8 –ESTALACTITE DE GIPSITA NA EXTREMIDADE DE ESTALACTITES CARBONÁTICAS

FOTO 6.9 – CONJUNTO DE ESPELEOTEMAS CARBONÁTICOS (TIPO CORTINA) COM FEIÇÕES DE CORROSÃO E DEPOSIÇÃO DE GIPSITA NA FORMA DE ESTALACTITES E CROSTAS

e) Filamentos de gipsita

Este tipo de ocorrência de gipsita é constituído por um conjunto de filamentos de espessura submilimétrica e comprimento centimétrico, que caracterizam-se pelo entrelaçamento de fios, independentes, que formam aglomerados dispostos na parede. Na gruta Torrinha observou-se que estes depósitos estão limitados na porção inferior por uma marca de nível d'água. (foto 6.10)

f) gipsita maciça e tabular

Este tipo de ocorrência de gipsita é caracterizada por estruturas tabulares, com espessura submilimétrica a centimétrica, dispostas preferencialmente entre os planos de estratificação da rocha carbonática e superfícies de deposição de espeleotemas como escorrimentos calcíticos. O hábito predominante é o fibroso, com cristais perpendiculares ao plano de crescimento. A distribuição deste tipo de ocorrência é generalizada nas cavernas pesquisadas na região de Iraquara, estando sempre associadas a feições de ruptura da rocha carbonática e deslocamento desta em função da expansão que ocorre durante a cristalização de CaSO_4 . A ocorrência é evidenciada pelo acúmulo de lascas e blocos no piso logo abaixo das paredes e tetos alterados (fotos 6.11, 6.12 e 6.13).

FOTO 6.10 – FILAMENTOS DE GIPSITA FORMADOS POR EXSUDAÇÃO

FOTO 6.11 - DESPLACAMENTO DE TETO POR EXPANSÃO DE CRESCIMENTO DE GIPSITA NA GRUTA DIDI. NO PISO OBSERVAM AS LASCAS E BLOCOS ORIUNDOS DO TETO

FOTO 6.12 – DESPLACAMENTO DE PAREDE POR EXPANSÃO DE CRESCIMENTO DE GIPSITA EM PLANOS DE ESTRATIFICAÇÃO DA ROCHA NA GRUTA SANTA MARTA. NOTA-SE O ACÚMULO DAS LASCAS DE ROCHA CARBONÁTICA JUNTO À PAREDE ALTERADA

FOTO 6.13 – ESPELEOTEMA QUEBRADO PELA EXPANSÃO DE CRESCIMENTO DE GIPSITA

g) gipsita e epsomita e m pó

Este tipo de ocorrência é caracterizada pelo acúmulo de fragmentos na fração granulométrica entre silte e argila, que recobrem o piso atingindo espessuras centimétricas. Sua mineralogia foi identificada por difratometria de raio X como gipsita (CaSO_4) e epsomita (MgSO_4). O único local deste tipo de ocorrência foi observado na Toca da Boa Vista.

6.3 – Gênese de espeleotemas de gipsita

Laureano (1998) propõe um modelo de evolução dos condutos cársticos da área de estudo, em parte concordante com os resultados de Ferrari (1990), onde os sistemas de cavernas do setor sul da bacia de Irecê foram iniciadas e desenvolvidas através de uma evolução singenética a qual foi seguida de uma fase de ampliação paragenética, onde os condutos previamente formados sofreram um preenchimento quase total com sedimentos clásticos. Considerando este modelo de evolução e as

conclusões da presente pesquisa sobre a origem do sulfato no sistema, pretende-se aqui, inserir a formação dos depósitos de gipsita na história evolutiva dos condutos cársticos da área de estudo.

Os resultados hidroquímicos, juntamente com a vazão do sistema cárstico estudado, evidenciaram um significativo transporte de sulfato pelo fluxo de água através do sistema, onde a fonte principal de sulfato está na rocha carbonática, provavelmente no ambiente freático, pois os teores mais elevados de sulfato foram identificados na fácies hidroquímica de percolação freática profunda. Como não há uma fonte de sulfato primário na rocha carbonática e a recarga hídrica do sistema também não contribui com sulfato, mas, há um elevado conteúdo de sulfetos, principalmente pirita, nestas rochas (Misi, 1979), a origem do sulfato na água somente pode estar associada à oxidação de sulfetos. A origem dos espeleotemas de sulfato, portanto, é relacionada à percolação da água subterrânea rica neste íon no sistema e principalmente às oscilações regionais do nível d'água ao longo do tempo.

A oxidação de sulfetos, sobretudo pirita, produz ácido sulfúrico (r. 4.7), que ao interagir quimicamente com as rochas carbonáticas, dissolvendo-as, disponibiliza sulfato (r. 4.8) e dióxido de carbono. O CO_2 , em pH próximo ao neutro, tende a inibir a reatividade do íon sulfato, fazendo com que soluções ricas deste íon percolem no aquífero sem que haja precipitação (Pohl & White, 1965)

O último evento de subida do nível de base nos sistemas de cavernas Lapa Doce e Torrinha, e que gerou um importante registro geológico, culminou com a deposição da seqüência de topo do preenchimento clástico destes sistemas, descritos por Laureano (1998). Segundo este autor, a seqüência de topo é composta por sedimentos finos, argilo-siltosos, indicativos de um ambiente onde os condutos passaram por uma fase freática com fluxo lento, onde sofreram ampliação paragenética, resultando na morfologia atualmente observada em grande parte das cavernas.

Com o gradativo rebaixamento do nível d'água, após esta fase de ampliação paragenética, inicia-se a geração de grande parte dos depósitos de gipsita descritos no presente estudo.

A gipsita acicular (agulhas) é atribuída ao crescimento de cristais nos interstícios da zona superior dos sedimentos, onde, através da evaporação e gradativo rebaixamento do nível d'água, a solução rica em sulfato e cálcio atinge a saturação,

precipitando gipsita (figura 6.1). Fato notável são agulhas de até 30cm, observadas na gruta Torrinha, que se encontram agrupadas de uma forma que lembra a margem de um lago. Interpreta-se que o crescimento destes cristais iniciou-se na porosidade do sedimento fino nas proximidades da linha do nível da água, onde o crescimento das agulhas foi alimentado lentamente pela solução do lago que migrou por capilaridade através do sedimento (figura 6.2)

O ambiente evaporítico que dominou grande parte do topo da seqüência sedimentar detrítica após o rebaixamento do nível d'água, é evidenciado pela distribuição generalizada de gretas de contração na camada siltico-argilosa do topo.

A ocorrência de crostas, descritas no item b (neste capítulo) estão também relacionadas ao rebaixamento lento do nível d'água, onde a cristalização de gipsita ocorre acima deste. Evidenciou-se três condições de formação de crostas de gipsita:

- na interface sedimento-rocha: a deposição deste tipo de crosta ocorre durante o ressecamento e compactação dos sedimentos após o rebaixamento do nível d'água. A gipsita cristaliza-se sobre a rocha na interface com o sedimento, devido a presença de soluções ricas em sulfato nos interstícios do sedimento e condições evaporíticas instaladas com o processo de rebaixamento do nível d'água. Neste tipo de ocorrência observou-se que os sedimentos não exibem entalhamento fluvial, como se observa em outros trechos das cavernas estudadas. Por outro lado a superfície destes sedimentos encontra-se abaulada e às vezes, muito próxima ao teto do conduto. A presença de gretas de contração profundas (até 10cm) e testemunhos destes sedimentos nas paredes e tetos dos condutos, sugere que o espaço existente entre a rocha e o sedimento foi aberto em função da diminuição do volume do sedimento através de sua compactação (figura 6.3); Associa-se este mecanismo às crostas fibrosas.
- diretamente sobre a rocha a partir de exsudação: a formação desta crosta ocorre sobre a rocha a partir da exsudação de solução rica em sulfato, a qual infiltrou nas paredes do conduto durante a fase freática. Esta infiltração ocorre preferencialmente na zona alterada da rocha, a qual pode atingir cerca de 20mm de espessura a partir da superfície da rocha, conforme observado nas cavernas estudadas. Com o rebaixamento do nível d'água, ocorre a exsudação da solução, por evaporação, cristalizando gipsita na forma de cristais tabulares achatados, conforme descrito no item b, neste capítulo.

- sobre a rocha através de migração por capilaridade: a formação deste tipo de crosta ocorre durante o rebaixamento lento do nível d'água, em determinado momento onde o conduto esteve parcialmente preenchido por ar e água. A solução que infiltra nos primeiros milímetros da parede do conduto migra por capilaridade no sentido ascendente, seguindo um gradiente de evaporação, cristalizando gipsita na parte aérea logo acima da lâmina d'água, gerando a morfologia de crosta descrita no item b, neste capítulo.

FIGURA 6.1 - ESQUEMA DA FORMAÇÃO DE CRISTAIS DE GIPSITA ACICULAR POR EVAPORAÇÃO

FIGURA 6.2 – ESQUEMA DE FORMAÇÃO DE MINERAIS DE GIPSITA POR CAPILARIDADE ATRAVÉS DO SEDIMENTO

FIGURA 6.3 – ESQUEMA DE DIMINUIÇÃO DO VOLUME DE SEDIMENTO POR COMPACTAÇÃO

A formação das ocorrências descritas como gipsita fibrosa, estalactites de CaSO_4 , filamentos e gipsita maciça granular, são interpretadas como produto da percolação vadosa de soluções ricas em sulfato ao longo do maciço carbonático.

Surge a questão sobre a origem do sulfato na percolação vadosa atual. Conforme dados estratigráficos e observações de campo, não há pirita na zona vadosa que poderia fornecer sulfato suficiente para os locais de ocorrência da gipsita associada à percolação vadosa. Atribui-se como fonte de sulfato para a percolação vadosa atual, a dissolução de gipsita depositada na porosidade secundária através do rebaixamento lento do nível d'água, análogo à formação das crostas.

A gipsita fibrosa ocorre nas condições acima descritas, sendo que o produto da dissolução da gipsita secundária percola o maciço e alcança a parede de um conduto através de um capilar onde, por exsudação, deposita gipsita na forma fibrosa.

As pontas de estalactites de CaSO_4 ocorrem da mesma maneira que o descrito acima, com a diferença de que a solução percolante intercepta os canalículos responsáveis pela formação da estalactite.

CAPÍTULO 7 – GEOQUÍMICA DOS ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE ENXOFRE E CARBONO

7.1 – Introdução

No processo de carstificação, as rochas carbonáticas sofrem reações de dissolução, que são promovidas principalmente pelo ácido carbônico, devido à disponibilidade global de CO_2 no solo, contudo, no presente estudo, observou-se que há também a participação do ácido sulfúrico como agente corrosivo. A isotopia do S e C, através das razões isotópicas de $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ e $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, contribui no sentido de elucidar a origem do enxofre e carbono nos processos cársticos e os tipos de reações químicas envolvidas.

Yonge & Krouse (1987), através de análise isotópica de S em minerais de caverna, concluíram que pirita, disseminada na rocha matriz, é a possível fonte para a grande quantidade de gipsita encontrada. Krothe & Libra (1983), concluíram que a atividade microbiana tem forte implicação no fracionamento dos isótopos de S no ambiente freático de aquíferos cársticos. Yoshimura *et al* (2001) concluíram que a fonte de C do íon HCO_3^- é oriunda da rocha carbonática e de CO_2 de origem profunda, em detrimento do CO_2 do solo.

Na presente pesquisa, investigou-se a composição isotópica do enxofre em sulfeto e sulfato, e de carbono em rocha e hidrogenocarbonato. O enxofre foi analisado em pirita disseminada em rocha carbonática, sulfato de minerais secundários de caverna (espeleotemas) formados por gipsita e de sulfato obtido pela precipitação do íon em água subterrânea; já o carbono foi investigado a partir de rocha carbonática e de carbonato precipitado de água subterrânea.

O enxofre está distribuído nas três esferas terrestres. Ocorre na forma oxidada de sulfato, por exemplo, nas rochas evaporíticas, e na forma reduzida, como sulfeto, em minerais associados aos processos formadores de rochas. O enxofre tem quatro isótopos, sendo: ^{32}S -95,02% ; ^{33}S -0,75% ; ^{34}S -4,21% e ^{36}S -0,02%. A composição isotópica é expressa em termos de $\delta^{34}\text{S}$ (Faure, 1986). Os valores de $\delta^{34}\text{S}$ são determinados a partir do uso do padrão CDT – Canyon Diablo Troilite, um meteorito ferroso, no qual a razão isotópica de $\delta^{34}\text{S}/\delta^{32}\text{S}$ é de 22,22, valor muito similar à de rochas ígneas máficas, o que o torna um referencial eficaz (Hoefs, 1997).

O carbono ocorre na Terra sob a forma de inúmeros compostos, orgânicos e inorgânicos, onde se destaca sua ocorrência sob a forma de dióxido de carbono e carbonato. Tem dois isótopos estáveis: ^{12}C – 98,89% e ^{13}C – 1,11%, sendo a composição isotópica expressa em termos de $\delta^{13}\text{C}$, através da relação:

$$\delta^{13}\text{C} = [({}^{13}\text{C} / {}^{12}\text{C})_{\text{amostra}} / ({}^{13}\text{C} / {}^{12}\text{C})_{\text{referência}} - 1] \times 1000.$$

As variações de $\delta^{13}\text{C}$ são expressas em valores por mil (‰) em relação a um padrão denominado PDB-Viena (*Pee Dee Belemnite*) (Hoefs, *op.cit*).

Com o objetivo de completar e ampliar a base de dados isotópicos, além dos dados produzidos no presente estudo, foram também utilizadas informações referentes aos trabalhos realizados por Misi & Kyle (1994), Kyle & Misi(1997), Misi & Veizer (1998) e Auler (1999), cujos dados estão dispostos na tabela 7.1

7.2 – Dados isotópicos do carste estudado

7.2.2 - Isótopos de enxofre

A utilização da razão isotópica $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, no presente estudo, tem o propósito de diagnosticar a assinatura isotópica do enxofre em diferentes compartimentos do carste. Diferente do carbono, o enxofre não fraciona em virtude de processos de precipitação e evaporação, mas sim, através de reações de redução e oxidação (Krouse, 1967). Na região de estudo a principal fonte de S são os sulfetos, principalmente pirita. A pirita pode ser oxidada por processos abióticos e microbianos (Stumm & Morgan, 1995).

A oxidação de sulfetos através de ação microbiana, resulta em sulfatos com empobrecimento de ^{34}S entre 2‰ a 5‰ (Toran & Harris, 1989). O fracionamento devido a ação de bactérias redutoras de sulfato (BRS) gera uma amplitude entre 4‰ e 46‰ no $\delta^{34}\text{S}$ do sulfeto (Canfield & Thamdrup, 1994) e empobrecimento de ^{34}S em 7‰ em relação ao S da rocha (Yonge & Krouse, 1987).

No presente estudo, utilizou-se como referencia de $\delta^{34}\text{S}$ de pirita dados obtidos em Misi & Kyle (1994), Kyle & Misi(1997) e Misi & Veizer (1998), uma vez que os dados obtidos no presente estudo apresentaram problemas de ordem analítica.

TABELA 7.1 – DADOS ISOTÓPICOS DE SULFATOS E SULFETOS – GRUPO UNA

dados isotópicos $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ (CDT)		Misi & Kyle (1994)	Auler (1999)	este estudo
ocorrência		Kyle & Misi(1997) Misi & Veizer (1998)		
pirita	media	21.3		
	max	22.6		
	min	19.1		
	n	9		
outros sulfetos Pb - Zn	media	20.9		
	max	25.1		
	min	12.3		
	n	9		
sulfeto disseminado	media			19.9
	max			32.6
	min			9.6
	n			8
gipsita (espeleotema)	media			21.6
	max			28.7
	min			15.0
	n			10
água subterrânea (ppt)	media		15.7	17.7
	max		22.3	22.2
	min		11.9	14.6
	n		12	16

O gráfico da figura 7.1 permite observar que o $\delta^{34}\text{S}$ do sulfato da água subterrânea ($\delta^{34}\text{S}$ médio de 17,7‰), obtido a partir de precipitação em laboratório, é empobrecido em relação a pirita ($\delta^{34}\text{S}$ médio de 21,3‰), porém, com variação dentro da amplitude prevista para processos de oxidação com participação microbiana. Interpreta-se, desta forma, uma vez que o sulfato, oriundo da precipitação de amostras do aquífero, exibe $\delta^{34}\text{S}$ similar, ou levemente empobrecido, em relação ao $\delta^{34}\text{S}$ do sulfeto na rocha carbonática, que deve ocorrer oxidação de pirita em ambiente freático, de forma semelhante ao que foi deduzido por Nakai & Jansen (1964). A oxidação de pirita gera ácido sulfúrico a partir de catálise microbiana (Toran & Harris, 1989; Ball & Jones, 1990), o que permite confirmar a participação de ácido sulfúrico no sistema estudado.

Os valores de $\delta^{34}\text{S}$ em gipsita (espeleotemas, tabela 7.1), incluem a faixa de variação do $\delta^{34}\text{S}$ de pirita, porém, exibem uma amplitude maior, com valores mais pesados, em relação à pirita e ao sulfato precipitado de água subterrânea. Interpreta-se este fato como sendo causado pela contribuição de S mais pesado, detectado na forma de sulfeto disseminado contido na rocha (tabela 7.1), que ao ser oxidado fornece sulfato para a gipsita com a mesma assinatura isotópica de $\delta^{34}\text{S}$ deste sulfeto disseminado. Ressalta-se que os sulfetos disseminados apresentam uma grande variação dos valores de $\delta^{34}\text{S}$ devido ao fato destes representarem uma mistura de variados tipos de sulfetos, além da pirita, como também incluem S de matéria orgânica, evidenciada pela coloração negra da rocha carbonática e pelo odor de SO_2 quando partida.

FIGURA 7.1 – COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DO ENXOFRE EM DIFERENTES COMPARTIMENTOS NO CARSTE ESTUDADO. (*1) - MISI & KYLE (1994), KYLE & MISI (1997), MISI & VEIZER (1998) ; (*2) ESTE ESTUDO ; (*3) AULER (1999)

7.2.2 - Isótopos de carbono

Para aplicar o $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}$ no presente estudo, visando definir a participação das reações abaixo, no sistema cárstico estudado,

foram consideradas as seguintes possibilidades:

1. reação (r. 7.1) dominante no sistema estudado

Nesta reação o fracionamento isotópico entre o CO_2 (aq) do solo e o HCO_3^- (aq), em condições de pH neutro e 25°C, é de 7,9 ‰ (Clark & Fritz, 1997). No presente estudo o $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ não foi analisado, contudo, considerando que a região é coberta por vegetação de mata, arbustos e plantações, que correspondem ao tipo C3 (Clark & Fritz, *op.cit*), com $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ entre -30‰ e -20‰, o valor intermediário de -25‰ foi adotado.

Considerando o enriquecimento em 7,9‰ sobre -25‰, obtém-se o valor de -17,1‰, que corresponderia ao $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}$ associado à reação (r. 7.1) para a área de estudo. Assim, os valores mais próximos de -17,1‰, para $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}$, devem corresponder às amostras nas quais o HCO_3^- foi produzido através da reação (r. 7.1), enquanto que, os mais distantes, teriam influência maior do $\delta^{13}\text{C}$ da rocha, ou seja, tenderiam a ser enriquecidos em ^{13}C .

2. reação (r. 7.2) dominante no sistema estudado

Nesta reação o C do HCO_3^- é oriundo do CaCO_3 (rocha), não havendo intercâmbio isotópico com C de outra natureza. Portanto, o $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}$ desta reação deve acompanhar o valor de $\delta^{13}\text{C}_{\text{rocha}}$, ou seja, entre -4‰ e 0,1‰.

Observando os resultados analíticos (tabela 7.2), verificam-se valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}$ nas águas subterrâneas de -10,4‰, que, em comparação com o valor previsto para a reação (r.7.1) (-17,1‰), são muito enriquecidos. Neste caso, interpreta-se que há influência significativa de ^{13}C oriundo da rocha, produto da dissolução de CaCO_3

não influenciada unicamente por H_2CO_3 . Portanto, nestas condições, atribui-se a presença de HCO_3^- mais pesado ao produto da reação entre CaCO_3 e H_2SO_4 .

Relacionando esta interpretação à localização da amostra no aquífero e suas características hidroquímicas, nota-se que trata-se de uma água de percolação freática profunda, rica em sulfato ($\bar{x}=746,07\text{mg/L}$) e relativamente pobre em HCO_3^- ($\bar{x}=388,09\text{mg/L}$). Esta interpretação isotópica do $\delta^{13}\text{C}$ coincide com as conclusões hidroquímicas sobre ação de ácido sulfúrico no aquífero profundo.

As águas com valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}$ mais próximos de $17,1\text{‰}$, são interpretadas como dominadas pela reação (r. 7.1), mas, em função das características hidroquímicas, considera-se a existência de um sistema misto de corrosão da rocha carbonática, com a ação simultânea de ácido sulfúrico e ácido carbônico.

TABELA 7.2 – DADOS ISOTÓPICOS DE ROCHA CARBONÁTICA E DE CARBONATO PRECIPITADO DE ÁGUA SUBTERRÂNEA

Amostra	Fácies	$\delta^{13}\text{C}$ PDB(‰)		$\delta^{13}\text{C}$ PDB(‰)
ba-62	3	-16.0	Rochas carbonáticas	media -2,07
ba-42	3	-12.7		max -4,32
ba-55	3	-16.2		min 0,163
ba-78	3	-12.9		n 14
ba-26	3	-12.9	Águas subterrâneas (ppt)	media -14,61
ba-44	3	-10.4		max -17,47
ba-57	3	-16.6		min -10,45
ba-61	3	-20.5		n 19
ba-73	3	-14.4		
ba-56	3	-16.9		
ba-77	3	-14.7		
ba-64	4	-17.5		
ba-54	5	-15.1		
ba-79	5	-15.3		
ba-60	5	-12.4		
ba-71	5	-12.3		
ba-58	6	-16.9		
ba-70	6	-16.0		

FIGURA 7.2 – COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DO CARBONO EM DIFERENTES COMPARTIMENTOS

CAPÍTULO 8 – ASPECTOS MICROBIOLÓGICOS DO CARSTE ESTUDADO

8.1 – Introdução

Os processos espeleogenéticos associados à ação de ácido sulfúrico frequentemente encontram associação com participação microbiana (Morehouse, 1968; Ball & Jones, 1990; Hose *et al*, 2000), pois na natureza o ciclo biogeoquímico do enxofre é totalmente baseado em reações biológicas, controladas por bactérias e microorganismos específicos (Forti, 1988), e essenciais à continuidade desses ciclos (Hoefs 1997; Tortora *et al* 2000). Nesses ciclos, os microorganismos reciclam componentes químicos, decompondo matéria orgânica e transformando compostos carbonatados, nitrogenados, fosfatados e sulfurosos em formas utilizáveis por outros organismos vivos, através de reações de oxi-redução que fornecem suas necessidades metabólicas (Tortora *et al*, *op cit*).

Entre as bactérias enxofre-oxidantes encontram-se as do gênero *Thiobacillus*, que compreendem bacilos Gram-negativos, medindo aproximadamente 0,5 por 1,0 a 4,0 μm . A taxonomia deste gênero tem sido amplamente reorganizada. Muitas espécies autótrofas foram recentemente consideradas pertencentes ao novo gênero *Thiomonas*, outras espécies são atualmente classificadas como membros do gênero *Thiomicrospira*, incluindo as novas espécies de ecossistemas marinhos. A espécie *T. novellus* foi reclassificada como *Starkeya novella*, mas em geral devido a inúmeros estudos de reclassificação taxonômica neste estudo será empregado o gênero *Thiobacillus* quando referir a todo o grupo.

A energia para o metabolismo do *Thiobacillus* é obtida através da oxidação de um ou mais compostos reduzidos de enxofre, incluindo sulfetos, enxofre elementar, tiosulfato, politionatos e tiocianato. O sulfato geralmente é o produto final, mas podem formar-se transitoriamente enxofre, sulfitos e politionatos (Pankhurst, 1964; Parker & Priest, 1953).

Entre as espécies de *Thiobacillus*, o *T. ferrooxidans* é a única espécie do gênero capaz de obter energia por oxidação da pirita e do íon ferroso conforme as reações apresentadas a seguir (Kuenen *et al*, 1992; Gragnolino & Tuovinen, 1984; Vishniac & Santer, 1957).

A presença deste grupo na natureza é governada por uma complexa interação entre fatores químicos, físicos e microbiológicos. Um fator crucial é a presença simultânea de um aceptor (oxigênio ou óxido de nitrogênio) e de um doador (um composto de enxofre reduzido) de elétrons. O sulfeto é um dos substratos naturais mais importantes e muitas bactérias deste grupo podem ocorrer na estreita faixa de gradiente onde coexistem o oxigênio e o sulfeto. Estes gradientes podem ser encontrados, por exemplo, em lagos estratificados e na interface entre o sedimento anaeróbio e a coluna d'água. No entanto, é ainda mais freqüente em micronichos existentes em ambientes que contêm bolsões anaeróbios. Níveis muito altos de transformação de sulfetos já foram relatados em ambientes com níveis muito baixos de sulfeto e oxigênio ($<10^{-6}$ mM). Também já foi relatado que diferentes espécies de *Thiobacillus* respondem diferentemente frente a potenciais redox variados.

A ocorrência de bactéria acidofílica em ambientes aparentemente neutros indica a existência de gradientes de pH associados a micronichos ácidos. Os microrganismos oxidantes de enxofre têm sido isolados de locais onde existe a presença esperada de compostos inorgânicos de ferro e enxofre. Os *Thiobacillus*, especialmente aqueles quimiolitotróficos obrigatórios, tem sido relatados como um dos grupos de microrganismos que mais contribuem para a transformação do enxofre na natureza, apesar de poucos estudos sistemáticos de sua distribuição na natureza terem sido realizados. Entretanto, existem evidências de que, dependendo de condições particulares de cada ambiente, as bactérias oxidantes de enxofre heterotróficas ou mixotróficas (autotróficas facultativas) podem ser consideradas igualmente importantes na conversão de compostos reduzidos de enxofre.

Um fator que pode limitar o crescimento dos *Thiobacillus* é a disponibilidade de compostos inorgânicos reduzidos de enxofre, uma limitação especialmente importante para os autótrofos obrigatórios que dependem completamente deste composto para crescer.

Outro grupo importante de bactérias, associadas ao do ciclo do enxofre, são as bactérias redutoras de sulfato (BRS), estritamente anaeróbias, que compreendem os gêneros *Desulfovibrio* (não esporuladas) e *Desulfomaculum* (esporuladas). No

processo de respiração dessas bactérias o íon sulfato atua como aceptor final de elétrons em lugar do oxigênio produzindo sulfeto de hidrogênio (H_2S). O sulfeto de hidrogênio pode ser oxidado por *Thiobacillus*, formando ácido sulfúrico (Hose *et. al.*, 2000).

8.2 - Pesquisa de *Acidithiobacillus ferrooxidans*

Resultados negativos foram encontrados para a pesquisa de *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Acidithiobacillus ferrooxidans* e *Thiobacillus denitrificans* nas amostras de água analisadas.

No entanto os resultados para a presença presuntiva de *Thiobacillus thioparus* obtido pela análise realizada pela técnica dos tubos múltiplos foi positivo para todos os locais de amostragem realizados (Tabela 8.1). Alguns locais não foram positivos em 100% das amostragens realizadas.

O *T. thioparus* é um bacilo quimiolitotrófico obrigatório, que depende da oxidação de formas inorgânicas e reduzidas de enxofre para obter energia. Esta espécie já foi isolada de ambientes diversos como águas superficiais, sedimentos estuarinos e marinhos e também foi identificado por métodos independentes de cultivo (genéticos) ou através de enriquecimentos de amostras de água de cavernas, como a Movile Cave, na Romênia.(Vlasceanu *et al*, 1997). Nesta caverna uma cepa de *T. thioparus* LV43 foi isolada e sua distribuição verificada em locais aeróbios e de pH neutros dentro da caverna e também no entorno da mesma, em águas superficiais e subterrâneas em aquíferos comuns aos da Movile Cave. Na presente pesquisa, na Bacia do Irecê, *T. thioparus* também foram isolados no interior de cavernas, em águas superficiais e subterrâneas nos sistemas cársticos da região.

Muitas bactérias oxidantes do enxofre vivem em fontes, lagos e em biofilmes formados em paredes e outros ambientes de caverna. Muitas destas são acidofílicas e produzem ácido sulfúrico, podendo contribuir para a compreensão da espeleogênese (Engel *et al*, 2000 e 2001). Resultados de diferentes estudos já comprovaram a existência de uma grande diversidade de bactérias enxofre-oxidantes vivendo em sistemas cársticos, onde este metabolismo tem um impacto significativo na dissolução das rochas carbonáticas (Hose & Piscirowicz 1999). A maioria dos estudos microbiológicos relatados em sistemas cársticos trata de ambientes de cavernas com alta produção de ácido sulfúrico e exibem grande formação de biofilmes ou mantas

microbianas, visíveis a olho nu, presentes na forma de biomassa flutuante na água, filamentos e formas de diferentes cores acompanhando a direção dos fluxos de água ou mesmo nas paredes de diferentes cavernas. Exemplos destas cavernas são Movile Cave, Romênia; Grotta Grande Del Vento-Grotta Del Fiume, Itália ; Ceesspool Cave, Virgínia; Lower Kane Cave, Wyoming and Parker Cave, Kentucky (Hubbard *et al*, 1990; Engel, 2000). Nestes locais além de bactérias redutoras e oxidantes de enxofre, foram também relatados que nos biofilmes e filamentos microbianos existe a predominância de grupos de microrganismos pertencentes o gênero "*Epsilonproteobactéria*" (Engel *et al*, 2003). O significado ecológico destes grupos ainda não é bem conhecido mas possivelmente estão associados ao ciclo do carbono e enxofre em ambientes extremos.

Fontes sulfatadas mesofílicas são menos estudadas, no entanto Elshahed *et al* (2003) descreveram uma rica diversidade de bactérias presentes em uma fonte sulfatada mesofílica em Oklahoma, indicando a ocorrência do ciclo do enxofre em amostras de mantos microbianos na região da fonte. No presente estudo, formações de biofilmes ou de mantos microbianos não foram observadas nos ambientes das cavernas pesquisadas.

Apesar de não terem sido detectados nas amostras de água, *Acidithiobacillus ferrooxidans* foram isolados nas amostras de pirita presente em rochas da Lapa do Sumidouro e do sedimento da Gruta Azul, sendo que neste último também foram isolados *T. thioparus* (Tabela 8.1). A pirita pode ser oxidada por processos abióticos ou microbianos. Em condições aeróbias a oxidação microbiana da pirita é mais rápida do que em anaerobiose, mas os dois processos são possíveis. Dependendo das condições ambientais grupos diferentes envolvidos neste processo já foram relatados, mas o *Acithiobaciilus ferooxidans* é o mais estudado. Processos na biolixiviação da pirita ainda não estão totalmente elucidados, o próprio processo de adesão das células à pirita não tem sido diretamente relacionado à capacidade de lixiviação (Baldi *et al* 1992). Yu *et al* (2001) tentando descrever os processos que mediam a oxidação da pirita por *A ferrooxidans*, indicaram a existência de competição entre diferentes oxidantes do sulfeto, e não do ferro, os quais podem também auxiliar na dissolução do ferro reduzido.

TABELA 8.1 . RESULTADOS FINAIS DA PRESENÇA (P) OU AUSÊNCIA (A) DAS BACTÉRIAS OXIDANTES (*THIOBACILLUS THIOPARUS* E *ACITHIOBACILLUS FERROOXIDANS*) EM AMOSTRAS DE ROCHAS E SEDIMENTOS.

Amostra	Pontos de coleta	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	<i>Thiobacillus thioparus</i>
BA 79 ^A pirita	Lapa do Sumidouro	P	A
LS1 rocha - pirita		P	nr
sedimento	Gruta Azul	P	P
Rocha	Toca da barriguda	A	A
Gt1 sedimento	Torrinha cortinas	nr	A

nr : não realizado

8.3 - Pesquisa de Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS)

Já a pesquisa de bactérias redutoras do sulfato, que realizam as reações (r. 8.3) e (r. 8.4), foram positivas para cinco das 15 amostras analisadas, sendo os resultados positivos encontrados em amostras coletadas de poços e não nos reservatórios, nascentes ou amostras de gotejamento de estalactites nas cavernas amostradas. Por serem amostras de poços profundos as amostras positivas podem apresentar melhores condições para as redutoras de sulfato, por serem anaeróbios estritos. Por terem hibridizado com a sonda empregada na técnica de FISH, as bactérias redutoras de enxofre encontradas podem pertencer às famílias *Desulfovibrionaceae* e *Desulfobacteriaceae*.

As BRS para o ciclo do enxofre são importantes na geração do enxofre sob a forma de gás, de alguma forma deslocando-o dos compostos encontrados sob a forma não gasosa do enxofre. O gás sulfídrico pode se tornar tóxico aos ambientes em que se encontram, favorecendo reações de corrosão entre outras. As espécies *Desulfovibrio* sp. constituem um grupo comum das BRS, e são facilmente encontradas em ambientes anóxicos nos quais fontes como o hidrogênio e o ácido acético estejam naturalmente presentes. A presença desse grupo, como constatado pelo método FISH, pode indicar disponibilidade desses substratos nas amostras positivas.

Os microrganismos envolvidos no processo de oxi-redução do enxofre encontrados em algumas das amostras podem estar ligados as transformações

biogeoquímicas do ciclo do enxofre. Cavernas como Lower Cave, em Wyoming, relataram a ocorrência deste ciclo em mantos microbianos que formam nas fontes de água um complexo sistema microbiano apoiado pela produção primária dos enxofres oxidantes, porém sustentados pelas bactérias redutoras do sulfato e bactérias heterotróficas (Engel, 2000). Portanto, descrevem sistemas onde ocorre a ciclagem de nutrientes por fixação autotrófica de carbono pelos quimiorganotróficos e populações heterotróficas e também produzem sulfeto pelas BRS que são utilizados pelas enxofre oxidantes como os *Thiobacillus*. Estes processos foram ainda pouco estudados em ecossistemas subterrâneos.

O resultado presuntivo positivo para *Thiobacillus thioparus* é avaliado pela viragem do pH do meio de cultura de vermelho (pH 7,4) para amarelo (abaixo de 6,5). Para investigar a produção de ácido no meio contendo tiosulfato como fonte de energia foram realizadas medições de pH em diferentes períodos de incubação das amostras analisadas. Quatro entre 7 apresentaram teste presuntivo positivo para *T.thioparus* com elevada produção de ácido (Tabela 8.2). O pH final observado em duas amostras de 2,2 e 3,9, indica que existem microrganismos enxofre-oxidantes que podem estar envolvidos nos processos de oxidação de fontes inorgânicas de enxofre presentes no carste. A literatura evidencia que as reações redox do metabolismo microbiano estão diretamente associadas à gênese de cavernas. Espécies de *Thiobacillus* sp. são mencionadas como co-responsáveis da espeleogênese por ação do ácido sulfúrico liberado como produto final do metabolismo microbiano (Hose *et. al.*, 2000).

TABELA 8.2 - PH DA AMOSTRA E DO MEIO DE CULTURA DE POSTGATE MODIFICADO PARA *T.THIOPARUS*.

Período de incubação (dias)	amostras						
	ba-06	ba-07	ba-08	ba-09	ba-11	ba-14	ba-15
15	6,6	7,6	4,8	4,6	8,1	3,8	3,9
21	6,9	7,1	3,9	3,4	7,3	2,2	3,7

Comparando-se os resultados obtidos em condições de autotrofia observou-se para os mesmos pontos amostrados a confirmação da diminuição do valor do pH final do meio após 21 dias de incubação. As amostras do Cochó do Malheiro foram as que apresentaram menor pH do meio, diminuindo de 7,4 (pH inicial do meio) para 2,2. A diminuição do pH do meio pode estar relacionada com a presença de bactérias

enxofre-oxidantes capazes de utilizar a única fonte de energia disponível no meio, o tiosulfato.

A pirita, para ser oxidada com eficiência, necessita de um agente catalizador, tendo em vista sua baixa reatividade em águas naturais (Moses *et al*, 1987). As bactérias oxidantes e as bactérias redutoras de sulfato, encontradas na área de estudo, por estabelecerem um ciclo (oxidação-redução), cumprem o papel de agentes aceleradoras do processo, condição esta que propicia a formação de ácido sulfúrico de forma contínua.

CAPÍTULO 9 – CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo teve por objetivo geral caracterizar a hidrogeoquímica associada ao sistema cárstico do Grupo Una, testando a hipótese da participação do ácido sulfúrico na circulação da água subterrânea. A caracterização hidroquímica das águas, indicou que os altos índices do ânion sulfato são anômalos quando comparados com outras áreas cársticas brasileiras. Foram assim estabelecidas fácies hidroquímicas e observou-se que em determinados ambientes de circulação da água subterrânea a concentração de sulfato é dominante em relação aos demais íons. Destacam-se neste quesito amostragens realizadas em águas subterrâneas profundas que percolam em rochas carbonáticas (fácies 3) e percolação vadosa (fácies 4), ambas com concentrações expressivas para o citado íon (até 747 mg/L). Foi necessário responder: de onde vem o sulfato? Análises químicas das águas das chuvas indicam concentrações muito baixas de sais dissolvidos, inclusive sulfato, o mesmo ocorrendo com as águas de injeção alogênia; os metarenitos do Grupo Chapada Diamantina, principal zona de recarga, e as rochas do Grupo Una não possuem minerais primários de sulfato predispostos à dissolução. Por outro lado, rochas do Grupo Una exibem significativo potencial metalogenético para sulfetos. Assim, mediante este quadro, a possibilidade para o fornecimento de enxofre, encontrado dissolvido em significativas concentrações nas águas das diferentes fácies, seria a partir da oxidação de sulfetos, principalmente pirita.

Os dados hidroquímicos foram tratados e os resultados da modelagem estequiométrica, baseada nas razões molares das principais reações químicas do carste, demonstram que a reação clássica de dissolução de rocha carbonática por ácido carbônico não é a única possível. Observou-se que a razão molar entre $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} / \text{HCO}_3^-$, para as fácies hidroquímicas, não são compatíveis ao balanço estequiométrico para a reação de dissolução da rocha carbonática pelo ácido carbônico. A aplicação dos resultados hidroquímicos das fácies para as razões molares $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} / \text{HCO}_3^-$ e $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} / \text{SO}_4^{2-}$ também não são compatíveis ao balanço estequiométrico para a reação entre rocha carbonática e ácido sulfúrico. Partindo destes resultados, observou-se que as citadas razões molares somente tornam-se compatíveis quando considera-se a reação entre rocha carbonática e uma ação simultânea entre os ácidos carbônico e sulfúrico.

A associação entre os resultados hidroquímicos e o monitoramento hidrológico, durante um ano, demonstrou que o sistema cárstico estudado apresenta um fluxo de massa significativo, representado por 21274 t/ano de S (sob a forma de sulfato) escoadas pelo sistema, na Bacia de Irecê, o que comprova tratar-se de um sistema ativo para a produção do íon sulfato.

A observação e identificação de depósitos secundários de gipsita ao longo do sistema evidenciaram que o a região estudada ressalta-se em relação a outras áreas do Brasil pela quantidade e variedade de ocorrências destes, predominando os espeleotemas na forma de crostas e agulhas de gipsita. A deposição destes minerais secundários de gipsita foi inserida no quadro evolutivo do sistema cárstico, durante o quaternário, onde o evento principal de deposição ocorreu associado ao rebaixamento gradativo do nível d'água após a fase de ampliação paragenética dos condutos.

Os valores de $\delta^{34}\text{S}$ de pirita disseminada na rocha carbonática estão incluídos na faixa de variação dos valores de $\delta^{34}\text{S}$ de sulfato precipitado da água subterrânea, condição que indica a oxidação de piritas como o processo responsável pela produção de sulfato em água.

Os valores de $\delta^{13}\text{CHCO}_3^-$ também sugerem que os processos de dissolução no sistema cárstico estudado correspondem a uma combinação entre ação dos ácidos sulfúrico e carbônico, pois os valores mais empobrecidos de $\delta^{13}\text{CHCO}_3^-$ foram associados a reação da rocha com ácido carbônico enquanto que os relativamente mais enriquecidos foram vinculados à dissolução da rocha carbonática por ácido sulfúrico.

A presença de bactérias acidofílicas (*Acidithiobacillus*) e bactérias redutoras de sulfato na água subterrânea da área de estudo associada com os resultados hidroquímicos reforçam a tese da geração de ácido sulfúrico em ambiente freático profundo já que ambas têm o papel de catalizar as reações e proporcionar a manutenção da produção das soluções ácidas.

O presente estudo foi realizado na região centro-norte do estado da Bahia, pois apresenta características *sui generis* em relação às questões científicas do estudo de terrenos cársticos no Brasil. Por outro lado, esta escolha incorreu em dificuldades logísticas, tais como distância, frequência de monitoramento, manutenção de equipamentos, entre outros, que não permitiram a obtenção de um grande conjunto de dados distribuídos ao longo do período de monitoramento. Mesmo assim, os resultados obtidos permitiram definir processos relacionados à dinâmica do sistema

cárstico estudado, cumprindo os objetivos estabelecidos para esta pesquisa. Com base nos resultados é possível delinear necessidades de pesquisas futuras no sentido de ampliar o entendimento do sistema. A título de exemplo, no que diz respeito a hidrologia, pesquisas poderão ser concentradas para definir com precisão os fluxos da água subterrânea, bem como o delineamento do divisor de águas na Bacia de Irecê. Com relação à contribuição do ácido sulfúrico na dinâmica corrosiva do carste estudado, um detalhamento dos estudos isotópicos faz-se também necessário para tentar quantificar a participação dos diferentes ácidos envolvidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS –ANA (2003) disponível em www.ana.gov.br
- APPELO,C.A.J & POSTMA,D (1993) – *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. Ed Balkema, Rotterdam, Netherlands, 536p.
- AULER, A.S. (1996) Evidências de Dissolução por Ácido Sulfúrico na Espeleogênese do Grupo Una – Bahia. In : SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DE MINAS GERAIS,8 ,Belo Horizonte,1996. *Anais-Boletim* 13. SBG/NMG. p93-94.
- AULER,A.S.(1999) *Karst Evolution and Paleoclimate of Eastern Brazil*. Bristol, UK. (PhD thesis, Dept of Geography/ University of Bristol)
- BACK, W. (1960) Origin of hydrochemical facies of ground water in the Atlantic Coastal Plain. In: INTERNATIONAL GEOLOGICAL CONGRESS, 21., Copenhagen, 1960; Proceedings. Copenhagen, Det Berlingske. p. 87-95.
- BALDI, F.; CLARK, T; POLLACK S.S.; OLSON; G.J. (1992) Leaching of pyrites of various recativities by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Appl. Environm. Microbiol.* 58, 1853-56.
- BALL,T.K & JONES, J.C. (1990) Speleogenesis in the Limestone Outcrop North of the South Wales Coalfield : The Role of Micro-organisms in the Oxidation of sulphides and Hydrocarbons. *Cave Science* , 17(1) : p3-9.
- BASTOS, L.R. & PEIXOTO, H. (coord) (2004) *Projeto: Modelização da dinâmica hidrológica e instrumentos para a gestão do sistema aquífero-rio das bacias hidrográficas dos rios Verde e Jacaré – região semi-árida do Estado da Bahia*. Relatório Técnico Final do Convênio SRH / UFBA / FAPEX / NEHMA / POSGEMA / DEA.
- BERTOLANI, M.;GARUTI, G.; ROSSI, A.; BERTOLANI, M. D., (1976), Motivi di interesse mineralógico-petrografico nel complesso carsico Grotta Grande Del Vento-Grotta del Fiume (Genga, Ancona): *Grotte d'Italia*, ser. 4, v. 6, p. 109-144.
- BISCHOFF, J.L.; JULIÁ, R. ; SHANKS, W.C ; ROSENBAUER, R.J. (1994) Karstification Without Carbonic Acid : Bedrock Dissolution by gypsum-driven dedolomitization. *Geology*, 22: p995-998.
- BÖGLI, A. (1980) *Karst Hidrology and Physical Speleology*. Berlin. Springer Verlag. 292p.
- CABRAL, F.C.F. (1978) *O Uso dos Isótopos Naturais de Carbono no Estudo das Águas Subterrâneas do Calcário Bambuí – Região Central da Bahia*. Salvador (dissertação de mestrado – Instituto de Geociências / UFBA)

- CALANDRI, G. (1979), I cristalli di gesso in grotte calcaree: *Soc. Espeleol. Ital.*, v.2, p. 45-97.
- CALANDRI, G. (1980) The deposition of gypsum in caves: *Caving Int.*, no. 9, p. 44-46.
- CANFIELD, D.E & THAMDRUP, B (1994) The production of 34S-depleted sulfide during bacterial disproportionation of elemental sulfur. *Science* 266.
- CBPM – Companhia Baiana de Pesquisa Mineral (1998) Projeto Fosfato de Irecê. Salvador-BA. Relatório Interno.
- CERB – Companhia de Engenharia Rural da Bahia (2002) – Base de Dados de poços da bacia de Irecê. Salvador-BA, 1 disquete.
- CETESB (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL). (1991) *Thiobacillus- Determinação do número mais provável pela técnica dos tubos múltiplos*. São Paulo (L5.217).
- CETESB (Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental). (1988) *Guia de Orientação e preservação de amostras de água*. São Paulo.
- CLARK, I.D. & FRITZ, P. (1997) *Environmental isotopes in hydrogeology*. CRC Press / Lewis Publishersd. Boca Raton, FL. 328p.
- COSTA, L. A . M. & INDA, H.A. V. (1982) O aulacógeno do Espinhaço. *Ciências da Terra*, 2: 13-18.
- CRAIG, H. (1953) The Geochemistry of the stable carbon isotopes. *Geochimica Cosmochimica Acta* 3: 53-92
- CRUZ JR, F.W. (1998) *Aspectos Geomorfológicos e Geoespeleologia do Carste da Região de Iraquara, Centro Norte da Chapada Diamantina, Estado da Bahia*. São Paulo-SP.(Dissertação de mestrado - Instituto de Geociências/USP)
- DANDEFER-FILHO, A. (1990) *Análise Estrutural Descritiva e Cinemática do Supergrupo Espinhaço na Região da Chapada Diamantina, Ba. Ouro Preto-MG*(dissertação de mestrado – Universidade Federal de Ouro Preto)
- DARDENNE,M.A. (1978) Síntese Sobre a Estratigrafia do Grupo Bambuí no Brasil Central. In : CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 30, Recife, 1978. *Anais. SBG.* 2:p597-610.
- DOMENICO,P.A. & SCHWARTZ, F.W. (1990) *Physical and Chemical Hydrogeology*. John Wiley & Sons. New York,USA.824p.
- DOMINGUEZ, J.M.L (1993) As coberturas do Cráton do São Francisco: uma abordagem do ponto de vista da análise de bacias. In: DOMINGUEZ, J.M.L; MISI, A. eds. *O Cráton do São Francisco*, SBG BA-SE/SGM/CNPq. Salvador, BA, Brazil, p.137-159.

- DRAKE, J.J. & HARMON, R.S. (1973) Hydrochemical environments of carbonate terrains. *Water Resources Research*, 9(4):949-957.
- EATON, A.D.; FRANSON, M.A.H.; CLESCEN, L.S.; GREENBERG, A.E. (eds) (1995) Standard Methods for Examination of Water and Waste water. 19th ed. Washington, D.C., USA. American Public Health Association. 1268p.
- EGEMEIER, S.J. (1981) Cavern Development by thermal Water. *NSS Bulletin*. 43: p31-51.
- ELSHAHED, M.S.; SENKO, J.M.; NAJAR, F.Z.; KENTON, S.M.; ROE, B.A.; DEWERS, T.A.; SPEAR, J.R.; KRUMHOLZ, L.R. (2003) Bacterial diversity and sulfur cycling in a mesophilic sulfide-rich spring. *Applied and Environmental Microbiology* 69 (9), 5609-5621.
- ENGEL, A. S. (2000) Microbially-enhanced weathering in subsurface habitats: sulfur-oxidizing bacteria and the cave environment.- from Proceedings of the Friends of Karst Meeting. Cluj. Romania – B. Onac and . Tamas (ed). *Karst Studies and Problemas: 2000 and Beyond*, p130-134.
- ENGEL, A.S.; LEE, N.; PORTER, M.L.; STERN, L.A.; BENNETT, P.C.; WAGNER, M. (2003) Filamentous "Epsilonproteobacteria" dominate microbial mats from sulfidic cave springs. *Appl. Environm. Microbiol.* 69 (9), 5503-5511.
- ENGEL, A.S.; POTTER, M.L.; KINKLE, B.K.; KANE, T.C. (2001) Ecological assessment and geological significance of microbial communities from Cesspool Cave, Virginia. *Geomicrobiol. J.* 18, 259 – 274.
- FAURE, G. (1986) *Principles of Isotope Geology*. 2nd Ed. John Wiley & Sons. New York. 589p.
- FERRARI, J.A. (1990) *Interpretação de Feições Cársticas na Região de Iraquara-Bahia*. Salvador. (Dissertação de mestrado – Depto de Geografia /UFBA)
- FORD, D.C. & WILLIAMS, P.W. (1989) *Karst Geomorphology and Hidrology*. London . Chapman & Hall. 601p.
- FORTI, P. (1988) *The Role of Sulfide-sulfate Reaction in Speleogenesis*. Instituto Italiano di Speleologia – Bologna-Italy. *Tech.Report*. 11p.
- GARCEZ, L.N. (1967) Hidrologia. Ed. Edgarg Blücher / EDUSP. São Paulo-SP. 249p.
- GARRELS, R.M. & CHRIST, C.L (1965) *Solutions, minerals and equilibria*. London, Harper & Row. 450p.
- GOMES, F.V.M. (1978) *Aplicação de Isótopos de Urânio como Traçadores de Água Subterrânea do Bambuí – Bahia*. Salvador. (dissertação de mestrado – Instituto de Geociências / UFBA)

- GRAGNOLINO, G. & TUOVINEN, O. H. (1984) The role of sulphate-reducing and sulphur-oxidizing bacteria in the localized corrosion of iron-base alloys – a review. *Inst. Biodeterior.*, 20 (1): 9-26.
- GUERRA, A.M. (1986) *Processos de Carstificação e Hidrogeologia do Grupo Bambuí na Região de Irecê, Bahia*. São Paulo. (Tese de Doutorado - Instituto de Geociências/USP)
- HARGREAVES, G.H. (1994) Defining and Using reference evapotranspiration. *Journal of Irrigation and drainage Engineering*. New York, 120:6:p1132-1133.
- HILL, C & FORTI, P. (1997) *Cave Minerals of the World*. 2nd Ed. National Speleological Society, Inc. Alabama-USA. 439p.
- HILL, C. (1987) Geology of Carlsbad Cavern and other Caves in the Guadalupe Mountains, New Mexico and Texas. *New Mexico Institute of Mining and Tech. Bulletin*, 117.
- HILL, C. (1990) Sulfuric Acid Speleogenesis of Carlsbad Cavern and Its Relationship to Hydrocarbons, Delaware Basin, New Mexico and Texas. *The American Association of Petroleum Geologist Bulletin*. 74(11):p1685-1694.
- HILL, C. (1995) Sulfur Redox reactions : Hydrocarbons, Native Sulfur, Mississippi Valley – Type Deposits, and Sulfuric acid Karst in the Delaware Basin, New Mexico and Texas. *Environmental Geology*. 25(1): p16-23.
- HOEFS, J. (1997) *Stable Isotope Geochemistry*. 4th ed. Berlin, Germany. Springer Verlag. 201p.
- HOSE, L.D. & PISAROWICZ, J.A. (1999) Cueva de Villa Luz, Tabasco, México: reconnaissance study of an active sulphur spring cave and ecosystem. *Journal of Cave and Karst Studies*. 61(1): 13-21.
- HOSE, L. D., PALMER, A. N., PALMER, M. V., NORTHUP, D. E., BOSTON, P. J., DUCHENE, H. R. (2000) Microbiology and geochemistry in a hydrogen-sulphide-rich karst environment. *Chemical Geology* 169: 399–423.
- HUBBARD, D.; HERMAN, J.; BELL, P. (1990) Speleogenesis in a travertine scarp: Observations of sulfide oxidization in the subsurface, in Herman, J., and Hubbard, D., (eds.), *Travertine-marl: Stream Deposits in Virginia*. Virginia Division of Mineral Resources, Pub. 101. Charlottesville, VA: Dept. of mines, Minerals, and Energy, Division of Mineral Resources: p. 177-184.
- IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (1975) Folha Brejão da Caatinga – SC.24-N-I, escala 1:100.000
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (1975) Folha Seabra – SD.24-V-A-I, escala 1:100.000.

- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (1975) Folha Canarana – SC.24-Y-C-IV, escala 1:100.000
- INDA, H.A.V & BARBOSA, J.F. (1978) *Mapa Geológico do Estado da Bahia 1 : 1000000*. Projeto Radam Brasil. Texto Explicativo: p137. DNPM/MME.
- INPE - INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS – (2003) Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos CPTEC. disponível em www.cptec.inpe.br
- JUDE, L. (1972) Les anthodites des monts de Rodna: *Trav. Inst. Espél. "É. Racovita,"* v. 11, p. 343-347.
- KARMANN, I. & SANCHEZ, L.E. (1979) Distribuição das rochas carbonáticas e províncias espeleológicas do Brasil. *Espeleo-Tema*. 13:105-167.
- KARMANN, I. (1994) *Evolução e Dinâmica Atual do Sistema Cárstico do Alto Vale do Rio Ribeira de Iguape, Sudeste do Estado de São Paulo*. São Paulo. (Tese de Doutorado, Instituto de Geociências/USP)
- KROTHER, N.C & LIBRA, R.D. (1983) Sulfur Isotopes and Hydrochemical Variations in Spring Waters of Southern Indiana, USA. *Journal of Hydrology*. 61: p261-283.
- KROUSE, H.R. (1980) Sulfur isotopes in our environment. In: Fritz, P. & Fontes, J.Ch (eds) (1980) *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. Elsevier, Amsterdã. Volume 1. p435-471.
- KUENEN, L. G., L. A. ROBERTSON, and O. H. TUOVINEN. (1992). The genera *Thiobacillus*, *Thiomicrospira* and *Thiosphaera*, p. 2638-2657. In A. Ballows, H. G. Truper, M. Dworkin, W. Harder, and K. H. Schwifer (ed.), *The Prokaryotes*, vol. 3. Springer Verlag, New York, N. Y.
- KYLE, J.R. & MISI, A. (1997) . Origin of Zn-Pb-Ag sulfide mineralization within Upper Proterozoic phosphate-rich carbonate strata, Irecê Basin, Bahia, Brazil, *International Geology Review* 39: 383-399.
- LANGMUIR, D. (1971) The Geochemistry of Some Carbonate Groundwaters in Central Pennsylvania. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 35(10): p1023-1045.
- LAUREANO, F.V. (1998) *O Registro Sedimentar Clástico Associado aos Sistemas de Cavernas Lapa Doce e Torrinha, Município de Iraquara, Chapada Diamantina, Estado da Bahia*. São Paulo-SP (Dissertação de mestrado - Instituto de Geociências/USP)
- MASCARENHAS, J.C.; PEDREIRA, A.J.; MISI, A.; MOTTA, A.C.; SÁ, J.H.S. (1984) Província São Francisco. In : ALMEIDA, F.F.M. ; HASUI, Y. ed. (1984) *O Pré Cambriano do Brasil*. São Paulo, Ed. Edgard Blücher, São Paulo. p46-122

- MILANOVIC, P.T. (1981) *Karst Hydrogeology*. Littleton Water Resources Publication. 434p.
- MISI, A (1978) Ciclos de sedimentação e mineralizações de Pb-Zn nas seqüências Bambuí (Supergrupo São Francisco). Estado da Bahia. In: Congresso Bras. de Geologia, 30, Soc. Brasileira de Geologia, Recife, *Anais*, v.4 p.2548-2561.
- MISI, A. & VEIZER, J. (1998) Neoproterozoic Carbonate Sequences of the Una Group, Irecê Basin, Brazil: Chemostratigraphy, age and correlations. *Precambrian Research* 89: 87-100.
- MISI, A. (1979) O Grupo Bambuí no estado da Bahia. In: *Geologia e Recursos Minerais da Estado da Bahia* (H. A.V. Inda ed.) SME, CPM, Salvador, pp. 120-154.
- MISI, A & SILVA, M.G. (1996) *Chapada Diamantina Oriental – Bahia – Geologia e Depósitos Minerais*. Série Roteiros Geológicos. Editado por Secretaria da Indústria, Comércio e Mineração / Superintendência de Geologia e Recursos Minerais-SGM. Salvador, Bahia. 194p.
- MISI, A. & KYLE, J.R. (1994) Upper Proterozoic Carbonate Stratigraphy , Diagenesis , Stromatolitic Phosphorite Formation, Irecê Basin-Bahia-Brazil. *Journal of Sedimentary Research*. A64(2):p299-310.
- MISI, A. & SOUTO, P. (1975) Controle Estratigráfico das Mineralizações de Chumbo , Zinco , Flúor e Bário do Grupo Bambuí- Parte Leste da Chapada de Irecê(Bahia). *Revista Brasileira de Geociências*. 5(1):p30-45.
- MOREHOUSE, D.A. (1968) Cave development via the sulfuric acid reaction. *National Speleological Society Bulletin*. 30:1-10
- MOSES, C.O.; NORDSTROM, D.K.; HERMAM, J.S.; MILS, A.L. (1987) Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 51:1561-1571.
- NAKAI, N. & JANSEN, M.L. (1964) Kinetic isotope effect in the oxidation and reduction of sulfur. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 28:1893-1912.
- NEGRÃO, F.I. (1987) *Caracterização Hidrogeoquímica e Vulnerabilidade do Sistema Hidrogeológico Cárstico da Região de Irecê, Bahia*. São Paulo. (Dissertação de mestrado - Instituto de Geociências/USP).
- ONAC, P. B. (1991) New data on some gypsum speleothems in the Vintului (Padurea Craiului Mountains) and Rastoce (Somesan Plateau) caves: *Trav. Inst. Spéol. "É. Racovita,"* v.30 p. 189-193.
- PALMER, A.N. (1991) Origin and Morphology of Limestone Caves. *Geological Society Of America Bulletin*. 103:p1-21.

- PANKHURST, E. S..(1964) Polarographic evidence of the production of polythionates during the bacterial oxidation of thiosulfate. *J. Gen Microbiol.*, 34:427-439.
- PARKER, C. D. & PRIST, J. (1953) The oxidation of inorganic compounds of sulphur by various sulphur bacteria. *J. Gen Microbiol.* 8:344-364.
- PEDREIRA-DA-SILVA, A .J. (1994) *O Supergrupo Espinhaço na Chapada Diamantina Centro Oriental, Bahia: Sedimentologia, estratigrafia e tectônica*. São Paulo-SP (Tese de Doutorado. Instituto de Geociências/USP).
- PERNA ,G & POZZI, R. (1959), Osservazioni su Alcuni Fenomeni concrezionari della Grotta Del Fiume (Ancona):*Rass. Speleol. Ital.*,v.11,no 1,p. 13-17
- POHL, E. R & WHITE, W.B., (1965) Sulfate minerals: their origin in the Central Kentucky Karst : *Am. Mineralogist*. v. 50, p. 1462-1465.
- POSTGATE, J.R. (1979) *The Sulphate-Reducing Bacteria*. Cambridge University Press. 145p.
- SAKAMOTO, I.K. (1996) *Comportamento do Consórcio Microbiano Existente Em Um Lodo Granulado Anaeróbico Metanogênico Submetido A Adições Crescentes de Sulfato*. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos, 157p.
- SHIRAKAWA, M.A. (1994) *Estudo da biodeterioração do concreto por Thiobacillus*. São Paulo, . 121 p. (Dissertação de mestrado- Universidade de São Paulo)
- SIQUEIRA, A.F. (1978) *O Uso dos Dados Isotópicos e Químicos como Indicadores de Origem das Águas e Sais Dissolvidos no Aquífero Calcário Bambuí, Irecê, Bahia, Brasil*. Salvador (dissertação de mestrado – Instituto de Geociências / UFBA)
- SOUZA, S.L.; BRITO, P.C.R.; SILVA, R.W.S.(1993) Estratigrafia, sedimentologia e recursos minerais da Formação Salitre na Bacia do Irecê, Bahia. Série Arquivos Abertos, 2. 34p. Companhia Baiana de Pesquisa Mineral, Salvador.
- STUMM,W & MORGAN, J.J. (1995) *Aquatic Chemistry : An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*. Wiley, New York,NY.780p.
- SULTANOV, Z.S. (1975) Genesis of Karst caverns of southern Fergana (Kirgizstan): *USSR Geogr. Soc.*, Moscow, p. 123-126.
- TAVARES, G. A. (1983) *Estudos Isotópicos e Hidroquímicos em Águas da bacia do Rio Verde*. Salvador-BA (dissertação de mestrado – Instituto de Geociências/UFBA)
- TORAN, L. & HARRIS, R.F. (1989) Interpretation of sulfur and oxygen isotopes in biological and abioogical sulfide oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 53: p2341-2348.

- TORTORA G J, FUNKE B R, CASE C L. *Microbiologia*. 6^a ed. Rio de Janeiro: Artmed Editora, 2000.
- TUOVINEN O.H.; KELLY, D.P. (1973) Studies on the growth of *thiobacillus ferrooxidans*. *Arch. Mikrobiol.* 88, 285-298.
- VAN EVERDINGEN R.O. ; SHAKUR,M.A. ; KROUSE, H.R. (1987) Role of Corrosion by H_2SO_4 Fallout in Cave Development in a Travertine Deposit – evidence from sulfur and oxygen isotopes. *Chemical Geology*. 49:p205-211.
- VIANNA JR, O. (2003) *Hidroquímica, Hidrologia e Geoquímica Isotópica (O e H) da Fácies de Percolação Vadosa Autogênica, Caverna Santana, Município de Iporanga, Estado de São Paulo*. São Paulo-SP (dissertação de mestrado – Instituto de Geociências/USP)
- VISHNIAC, W. & SANTER, M. (1957) The Thiobacilli. *Bacteriol. Rev.*, 21:195-213,.
- VLASCEANU, L.; POPA, R.; KINKLE, B.K. (1997) Characterization of *Thiobacillus thioparus* LV43 and its distribution in a chemoautotrophically based groundwater ecosystem. *Applied Environmental Microbiology*. (63):3123-3127
- VOGEL, A.I. (1992) *Análise Química Quantitativa*. (Horácio Macedo, trad). Livros Técnicos e Científicos Editora. São Paulo. 712p.
- WHITE, W.B. (1988) *Geomorphology and Hydrology of Karst Terrains*. New York. Oxford University Press. 464p.
- WORTHINGTON, S.R.H & FORD, D.C. (1995) High Sulfate Concentrations in Limestone Springs : An Important Factor in Conduit Initiation. *Environmental Geology*. 25(1) p9-15.
- WORTHINGTON, S.R.H. (1991) *Karst Hidrogeology of the Canadian Rock Mountains*. Hamilton, Canada. (PhD thesis, Dept of Geograph/Mac Master University)
- YONGE, C.J. & KROUSE,H.R. (1987) The Origin of Sulphates in Castheguard Cave, Columbia, Icefields-Canada. *Chemical Geology* (Isotope Geosciences Series) 65: p427-433.
- YOSHIMURA, K ; NAKAO,S. ; NOTO,M. ; INOKURA,Y. ; URATA,K. CHEN,M. & LIN, P.W (2001) Geochemical and stable isotopes studies on natural water in the Taroko Gorge área, Taiwan – chemical weathering of carbonate rocks by deep source CO_2 and sulfuric acid. *Chemical Geology* 177: p415-430.
- YU, J.Y.; McGENTY, T.J.; COLEMAN, M.L. (2001) Solution chemistry during the lag phase and exponential phase of pyrite oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Chemical Geology* 175, 307-317.