

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Origem biogênica de ácido sulfúrico e sua ação corrosiva na espeleogênese
no carste da Bacia de Irecê, Grupo Una

Tom Dias Motta Morita

Orientador: Ivo Karmann

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica

Área de concentração: Geoquímica de Processos Exógenos

São Paulo

2023

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Origem biogênica de ácido sulfúrico e sua ação corrosiva na espeleogênese
no carste da Bacia de Irecê, Grupo Una

Tom Dias Motta Morita

Dissertação apresentada ao Programa
Geociências (Geoquímica e Geotectônica)
para obtenção do título de Mestre em Ciências

Área de concentração: Geoquímica de
Processos Exógenos

Orientador: Prof. Dr. Ivo Karmann

São Paulo

2023

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Serviço de Biblioteca e Documentação do IGc/USP

Ficha catalográfica gerada automaticamente com dados fornecidos pelo(a) autor(a)
via programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de catalogação da publicação:
Sonia Regina Yole Guerra - CRB-8/4208 | Anderson de Santana - CRB-8/6658

Morita, Tom Dias Motta

Origem biogênica de ácido sulfúrico e sua ação
corrosiva na espeleogênese no carste da Bacia de
Irecê, Grupo Una / Tom Dias Motta Morita;
orientador Ivo Karmann. -- São Paulo, 2023.

77 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação
em Geoquímica e Geotectônica) -- Instituto de
Geociências, Universidade de São Paulo, 2023.

1. Carste. 2. Espeleologia. 3. Hidrogeoquímica.
4. Geomicrobiologia. 5. Ácido Sulfúrico. I.
Karmann, Ivo, orient. II. Título.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**Origem biogênica de ácido sulfúrico e sua ação corrosiva
na espeleogênese no carste da Bacia de Irecê, Grupo Una**

TOM DIAS MOTTA MORITA

Orientador: Prof. Dr. Ivo Karmann

Dissertação de Mestrado

Nº 914

COMISSÃO JULGADORA

Dr. Ivo Karmann

Dra. Vivian Helena Pellizari

Dr. Lucas Padoan de Sá Godinho

SÃO PAULO
2023

Essa dissertação não está à altura do que essa pessoa significa, mas é dedicada com carinho ao Horácio Motta Iungano (in memoriam), que, em uma família de humanas, é minha primeira e maior referência de amor à natureza.

Espírito naturalista, veterinário, pesquisador, viajante, amigo e irmão.

AGRADECIMENTOS

Vamos começar do começo. Sem meus pais, Francisco e Suzana, nada disso existiria, pelo meu nascimento, apoio na formação educacional e principalmente na minha formação como humano. Grato por tudo e por tanto, mas principalmente por me ensinar a crescer pelo exemplo. Em seguida, quem mais me serviu e serve de exemplo são meus irmãos, como é bom ser caçula de pessoas tão maravilhosas. Muito do que penso e sou devo a eles, Elisa, Horácio e Alice. É uma honra dividir esse espaço-tempo com vocês. Amo nós, família!

A dedicatória já diz, mas vindo de uma família de pessoas formadas e atuado essencialmente nas humanidades, ter meu irmão, que desde cedo sabia que queria ser veterinário, por perto fez toda a diferença. Ele nasceu sabendo que queria veterinária e eu optei pela geologia nas vésperas do final das inscrições nos vestibulares depois de horas de escolhas por meio de exclusão. Então, ele ainda faz muita diferença, é uma das minhas maiores referências e quero eu algum dia saber com tanta certeza quais são os próximos passos e quais os objetivos a se alcançar. O que mais queria agora é explicar pra ele, o pouquíssimo que sei, da interação entre meios bióticos e abióticos em aquíferos cársticos e o que isso pode proporcionar.

Ao meu orientador, caro Professor Doutor Ivo Karmann, sou muito grato pela confiança, paciência e incentivo a cada uma das ideias novas que surgiram ao longo dessa pesquisa tão ampla. É um prazer e uma honra tê-lo como orientador e amigo. Agradeço também aos funcionários do IGc – USP, sempre atenciosos e alegres e aos professores e professoras pela intensa dedicação, da maioria. Destaco aqui um amigo, Boggiani que emana um carinho enorme nesse instituto. E também agradeço ao Reginaldo Bertolo por ser tão solícito às minhas dúvidas de hidroquímica e ao Chico Bill pela atenção e por disponibilizar o LES para análises de isótopos estáveis.

Sou muito grato à Vivian Pellizari pela pronta disponibilidade dando tanto o apoio acadêmico como disponibilizando o Laboratório de Ecologia Microbiana do Instituto Oceanográfico. Meus agradecimentos à equipe do LECOM, sempre alegre e receptiva, e em especial aos queridos, Renato Romano (essencial apoio em campo também), Rebeca Lizárraga ('recém chegada' no projeto e chegou com tudo!), Francielli Peres e Rosa que foram peças fundamentais ao longo de todo o desenvolvimento do trabalho.

Agradeço aos diversos técnicos de laboratório, tão importantes pra cada etapa analítica, Natália, Verônica, Samuca, Vinicius, Paulinho (CEPAS), José Paulo, Flávio, Luis Mancini.

Agradeço imensamente à Livia Rocha, querida amiga que abraçou o mestrado e foi tão importante no sentido acadêmico, social, pessoal e cultural (nunca tinha escutado tanto brega na vida). Às outras companheiras de campo, Aghata Zarelli, que dispensa comentários, é a maior parceria que a geologia me proporcionou e a Baba (Gabriela Duarte) que é a companheira na causa pela geomicrobiologia cárstica! Também agradeço às pessoas que contribuíram com este trabalho por meio de discussões, apoio em laboratórios, o grande Regeittão (Lucas Godinho) parceiro de perrengues e

campos e perrengues também, Waze (Henrique Albuquerque), minha inspiração de pesquisador, quero ser assim quando crescer.

Agradeço ao Murilo Valle e Alexandre Lobo, pelas dicas para o trabalho de campo e por ceder a casa de apoio em Iraquara. Agradeço aos Grupo Bambuí de Pesquisas Espelológicas pela disponibilização dos mapas da Lapa Doce e Gruta Torrinha, e aos amigos do Meandros Espeleo Clube por cederem o mapa do Sistema Pratinha-Gruta Azul. Agradeço à Leda Zogbi e ao Projeto Luzes na escuridão pelas fotos cedidas de grutas de Iraquara.

Pelo financiamento da pesquisa, agradeço ao ICMBio-CECAV/Ferro Puro (TCCE 01/2020) em especial ao Jocy Cruz que logo demonstrou interesse em oferecer esse financiamento e deu todo o apoio necessário. Também à equipe do IABS pela pronta disponibilidade em todas as etapas de pesquisa (Flávio, Allan, Thaisa e Fabio).

Tão importante quanto os que ajudaram diretamente no trabalho, estão esses amigos que são essenciais para o apoio do acadêmico ao emocional. Este são: Baia, Caloi Chuka, Elis, Escrota, Gretchen (também ajudou muito com os mapas!), Indy, Mama, e todos os membros da nossa panelona! Também não posso deixar de falar dos amigos da minha segunda turma, a Kiwi, Waze, Bibifa, Rico, Lilo, Sisú, Nit, Trevas, Brisão e Malu. Gostaria de falar de cada um, mas falta espaço e coração pra conter a emoção. Amo vocês! Agradeço ao GGeo, grupo maravilhoso sem o qual nada disso existiria, e nem sei se teria formado na graduação, pra começar.

Tão importante quanto, são os amigos não geológicos, sem os quais não teria a mesma disposição pra seguir nesse longo e turbulento período que foi o mestrado. Renata, Lucas e Thiago. Aqui também incluo meus primos, primas, tios e tias, foi tão bom está mais próximo esses anos, mesmo que decorrente de uma pandemia, e nossa companhia foi vital.

Por fim, digo que realmente acredito na possibilidade de se fazer ciência com um pensamento mais social e de fazer o mínimo às pessoas que nos apoiam em cada lugar que fazemos trabalhos de campo. Sabia que iria conhecer novas pessoas, mas não imaginava que faria tantos amigos nessa Bahia. Então, deixo aqui por último, justamente pra ter algum destaque meus profundos agradecimentos a todas as pessoas dos municípios que visitamos no Bahia e que de alguma forma deram sua forma de apoio. E em especial, Luiz Carlos, Maria, Guilherme, Quirino e Vando do Povoado do Santíssimo; Robson e Denise do Povoado de Santa Rita; Arcádio, do Povoado de Mundo Novo, Acácio da Fazenda Lagoa Preta, Vando da Fazenda Canafistula, Adilson do Povoado de Cochó do Malheiros, Seu Vá da Fazenda Suzano. Aos proprietários de cavernas e guias Claudia, Antônio, Eduardo, Marcelo, Wanderley, Andréia e Clóvis. Esse trabalho dependeu inteiramente dessas pessoas espero ainda contribuir e devolver, ao menos um pouco, do que recebi. É nosso dever como cientistas.

A natureza não tem limites nem para cima, nem para baixo"

(Alexander von Humboldt)

"Sempre que você entrar nas profundezas, pense nas alturas"

(Inscrição em sino de uma torre de Frigberg, onde Humbolt estudava mineralogia)

RESUMO

Nas últimas décadas cavernas hipogênicas e aquífero cársticos formados por ácido sulfúrico têm sido alvo de diversas pesquisas sendo estimadas como ¼ das cavernas do mundo. Essa dissertação de mestrado procura contribuir para o entendimento da ação do ácido sulfúrico na formação de aquíferos cársticos no Brasil, através do reconhecimento dos processos que originam o H_2SO_4 dentro do sistema, e utiliza como estudo de caso a Bacia de Irecê que se destaca pela diversidade de espeleotemas de gipsita e pela composição química das águas subterrâneas. Essas cavernas são hospedadas pelos calcários neoproterozoicos da Formação Salitre, pertencente ao Grupo Una. Utilizou-se métodos como: análise química de água em ambiente subterrâneo, análise de isótopos estáveis de enxofre para obtenção de valores de $\delta^{34}S$ e sequenciamento de gene 16S RNA Ribossomal. Identificou-se uma grande variação nos teores do ânion SO_4^{2-} (2,1 a 1542,1 mg/L) que, em diversas amostras, apresentou maior correlação em relação aos principais cátions, o Ca^{2+} (15,04 e 435,05 mg/L) e Mg^{2+} (10,49 a 182,45 mg/L) do que o HCO_3^- (72,45 a 518,77 mg/L), sugerindo que na dissolução da rocha carbonática o agente corrosivo principal é o H_2SO_4 , cujo produto de dissociação é o sulfato, enquanto o HCO_3^- é produto da dissolução por H_2CO_3 . Os resultados analíticos permitiram diferenciar que os pontos de amostragem são divididos em diferentes fácies hidroquímicas, como aquífero profundo (amostras de poços tubulares), freático raso (amostras coletadas em lagos de cavernas), ressurgências cársticas e água de percolação vadosa. A análise dos isótopos estáveis de enxofre revela que há uma ligeira diminuição do isótopo ^{34}S entre o sulfeto metálico e o sulfato iônico presente na água do aquífero profundo. Isso indica que o alto teor de sulfato é resultado da oxidação da pirita disseminada na rocha carbonática. Este resultado também é condizente com o fracionamento isotópico promovido pela oxidação de sulfetos por mediação microbiana na água profunda. Na análise taxonômica realizada, foram identificados diferentes grupos de micro-organismos, classificados em nível de filo e família, que possuem metabolismo relacionado ao ciclo do enxofre (*Proteobacteria*, *Crenarchaeota*, *Planctomycetota*, *Bacteroidota* e *Campilobacterota*, entre outros). Foi inferido, com base na literatura, que os micro-organismos presentes na água subterrânea podem promover a oxidação do enxofre e de sulfetos metálicos em sua atividade metabólica. Em águas do nível freático raso e percolação vadosa a assinatura isotópica encontrada é próxima dos espeleotemas de gipsita, indicando que o sulfato dos espeleotemas deve ter contribuição de sulfatos epigênicos. As coletas em cavernas detêm autorização do ICMBio nº 76989-1 e a pesquisa conta com o financiamento do ICMBio-CECAV/Ferro Puro por meio do TCCE 01/2020.

Palavras chave: carste de Iraquara, geoespeleologia, geomicrobiologia, espeleogênese, ácido sulfúrico, hipogênese, hidrogeoquímica, isótopos estáveis de enxofre

ABSTRACT

In recent decades, hypogenic caves and karst aquifers formed by sulfuric acid have been the subject of extensive research, estimated to account for 1/4 of the world's caves. This master's dissertation aims to contribute to the understanding of sulfuric acid's role in the formation of karst aquifers in Brazil by investigating the processes that generate H_2SO_4 within the system. It uses the Irecê Basin as a case study, known for its diversity of gypsum speleothems and the chemical composition of its groundwater. These caves are hosted by the Neoproterozoic limestones of the Salitre Formation, belonging to the Una Group. Methods such as chemical analysis of groundwater, stable sulfur isotope analysis to obtain $\delta^{34}\text{S}$ values, and 16S rRNA gene sequencing were employed. A significant variation was identified in the levels of the anion SO_4^{2-} (2.1 to 1542.1 mg/L), which, in several samples, showed a stronger correlation with the sum of the main cations, the Ca^{2+} (15,04 e 435,05 mg/L) and Mg^{2+} (10,49 a 182,45 mg/L) than HCO_3^- (72,45 a 518,77 mg/L), suggesting that in the dissolution of the carbonate rock, the main corrosive agent is H_2SO_4 , with sulfate being its dissociation product, while HCO_3^- is a product of dissolution by H_2CO_3 . The analytical results allowed to divide sampling points into different hydrochemical facies, such as deep aquifer (samples from borehole), shallow phreatic (samples collected from cave lakes), karstic springs, and vadose percolation water. The analysis of stable sulfur isotopes reveals a slight depleted in the ^{34}S isotope between the metallic sulfide and the ionic sulfate present in the deep aquifer water. This indicates that the high sulfate content is a result of the oxidation of disseminated pyrite in the limestone. This result is also consistent with the isotopic fractionation caused by the oxidation of sulfides through microbial mediation in deep waters. In the taxonomic analysis conducted, different groups of microorganisms were identified, classified at the phylum and family levels, that possess metabolism related to the sulfur cycle (*Proteobacteria*, *Crenarchaeota*, *Planctomycetota*, *Bacteroidota* and *Campilobacterota*, among others). Based on the literature, it was inferred that the microorganisms present in the groundwater can promote sulfur oxidation and the oxidation of metallic sulfides in their metabolic activity. In shallow phreatic groundwater and vadose percolation water, the isotopic signature found is close to that of gypsum speleothems, indicating that the sulfate in the speleothems must have contributions from epigenic sulfates. The cave sampling is authorized by ICMBio permit number 76989-1, and the research is funded by ICMBio-CECAV/Ferro Puro through TCCE 01/2020.

Keywords: Iraquara karst, cave geology, geomicrobiology, speleogenesis, sulfuric acid, hypogenesis, hydrogeochemistry, stable sulfur isotopes

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Agentes Corrosivos em Sistemas Cársticos.....	6
2	CONTEXTUALIZAÇÃO DA ÁREA ESTUDADA	12
2.1	Geologia e Geomorfologia.....	12
2.2	Geoespeleologia	13
3	MATERIAIS E MÉTODOS	16
3.1	Distribuição e Modos de Ocorrência de Enxofre	16
3.1.1	Rocha.....	17
3.1.2	Água.....	17
3.1.3	Espeleotema	18
3.2	Hidroquímica	19
3.2.1	Dados disponíveis na literatura.....	19
3.2.2	Coleta e procedimentos analíticos	19
3.3	Isótopos Estáveis de Enxofre	20
3.4	Difração de Raios-X	21
3.5	Microbiologia	22
3.5.1	Amostragem.....	22
3.5.2	Extração de DNA e sequenciamento do gene 16S rRNA	22
3.5.3	Processamento de dados do sequenciamento e análises estatísticas	22
4	RESULTADOS OBTIDOS.....	24
4.1	Hidroquímica	24
4.1.1	SIAGAS – CPRM	24
4.1.2	Dados hidroquímicos coletados	26
4.1.3	Resultados	33
4.2	Identificação Mineral dos Espeleotemas Estudados	44

4.3	Isótopos Estáveis De Enxofre.....	53
4.4	Microbiologia.....	58
4.4.1	Diversidade	59
4.4.2	Funções metabólicas.....	62
5	DISCUSSÕES DOS RESULTADOS	63
5.1	Hidrogeoquímica.....	63
5.2	Geomicrobiologia.....	67
5.3	Evolução de Condutos e Registros da Ação do Ácido Sulfúrico	69
6	CONCLUSÕES	70
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Localização da área de estudo Retirado de Gómez et al. (2019)..	5
Figura 1.2 - Fluxograma representando o sistema químico CaCO_3 - $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ - H_2O - CO_2 . Modificado de Bögli (1980).	6
Figura 1.3 - Determinação da agressividade da mistura de águas, retirado de Bögli (1980).	8
Figura 1.4 - Fluxograma representando o sistema químico CaCO_3 - $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ - H_2O - CO_2 - H_2S - MS	9
Figura 2.1 - Seção de conduto na gruta Lapa Doce II.	14
Figura 2.2 - Depósito de agulhas de gipsita em sedimento na Gruta Torrinha..	16
Figura 4.1 - MDE da região sul da Bacia de Irecê e localização de coletas. ..	25
Figura 4.3 – Coleta de água na ressurgência da Gruta Azul.	27
Figura 4.4 - Poço do Lima na Gruta Lapa Doce.	28
Figura 4.5 - Pontos de coleta de água.	33
Figura 4.6 - Diagrama de Piper indicando fácies hidrogeoquímicas.	39
Figura 4.7 - Gráfico de dispersão comparando HCO_3^- e SO_4^{2-} com somatória de Mg^{2+} e Ca^{2+}	40
Figura 4.8 - Diagramas de Schoeller-Berkaloff agrupando amostras por sazonalidade, região geográfica e fácies hidroquímica.	41
Figura 4.9 - Correlação em escala monologarítmica entre os ânions HCO_3^- e SO_4^{2-}	42
Figura 4.10 - Mapa de concentrações iônicas medidas sobre isoconcentração de SO_4^{2-}	43
Figura 4.11 - Espeleotemas da Gruta do Didi, Iraquara - BA.	45
Figura 4.12 - Resultados de DRX para amostra DIDI-01.	46
Figura 4.13 - Resultados de DRX para amostra BIE-04,.	46
Figura 4.14 - Cristal de gipsita precipitado na ponta de estalactite de cacita na Gruta da Torrinha.	47
Figura 4.15 - Estalactites de gipsita. Lapa da Umburana.	49
Figura 4.16 - Crostas de gipsita na parede da Lapa da Umburana.	49
Figura 4.17 - Resultados de DRX para amostra LU-01.	50
Figura 4.19 - Resultados de DRX para amostra LD-02.	51

Figura 4.20 - Camada e lentes com hábitos botrioidais, Lapa Doce I	51
Figura 4.21 - Crostas precipitadas em poços.....	52
Figura 4.22 - Resultados de DRX para amostra BIR-18.	53
Figura 4.23 - Resultados de DRX para amostra BI-36.....	53
Figura 4.24 - Valores de fracionamento isotópico de enxofre associados às reações de ciclagem de enxofre. Modificado de Gomes e Johnston (2017).....	55
Figura 4.25 - Abundância relativa de Filos dominantes (>1%) por estação. ..	60
Figura 4.26 - Abundância relativa de Famílias dominantes (>1%) por estação.	62
.....	
Figura 4.27 - Abundância relativa dos grupos funcionais preditos para as comunidades de presentes em cada estação, de 1% até 100%.	63
Figura 5.1 - Boxplot $\delta^{34}\text{S}$ para as diferentes fácies hidroquímicas.....	65
Figura 5.2 - Boxplot $\delta^{34}\text{S}$ desenvolvido com base nos dados de Kyle e Misi (1979) e Auler (1999).....	66
Figura 5.3 - Diagrama de Piper e tabela simplificada para as amostras apresentadas nos resultados de microbiologia.....	68

1 INTRODUÇÃO

A evolução de sistemas cársticos com cavernas e aquíferos de condutos tradicionalmente foi atribuída à dissolução de rochas carbonáticas pela ação do ácido carbônico, mas uma questão controversa nos modelos espeleogenéticos tradicionais era a origem da agressividade da água subterrânea em grandes profundidades no ambiente freático onde ocorrem aquíferos de condutos. A pergunta fundamental da espeleogênese era como explicar águas insaturadas em relação ao CaCO_3 em ambientes profundos após longos percursos de circulação destas águas em rochas carbonáticas (evidenciadas por feições de dissolução), sendo que estas se encontram praticamente saturadas em relação ao carbonato de cálcio nos primeiros metros de infiltração no sistema fissurado (Ford e Williams, 2007).

Para resolver essa questão, o estudo do ácido sulfúrico como agente corrosivo na espeleogênese, se faz presente desde a década de 1980 e continua evoluindo pelo trabalho de diversos autores em diversos países e sistemas cársticos distintos. No Brasil são descritos dois sistemas de cavernas principais com gênese hipogênica, as cavernas de Vazante, MG dispostas no Grupo Vazante (Bittencourt e Neto, 2012) e alguns sistemas cársticos do nordeste do país, no Grupo Una, que abriga as duas maiores cavernas brasileiras, Toca da Boa Vista e Toca da Barriguda (Auler e Smart, 2003; Klimchouk et al., 2016), localizadas no município de Campo Formoso, BA.

Auler (1999) sugere que o início do processo espeleogenético das cavernas do Grupo Una está associado à iniciação hipogênica anterior ao desenvolvimento paragenético das cavernas. O autor sugere que o agente corrosivo tem origem na oxidação de sulfetos metálicos pela ação de bactérias. Auler e Smart (2003) propõem que o agente corrosivo envolvido na espeleogênese é o ácido sulfúrico, porém não é dada uma explicação da origem deste ácido no sistema, sendo sugerida a oxidação da pirita presente na rocha encaixante. Valle (2004) aprofundou o estudo ao procurar demonstrar a correlação entre a presença de sulfatos e de bactérias oxidantes do enxofre, identificadas por cultivo no aquífero cárstico do Grupo Una, em Iraquara (BA). Morita (2018) buscou dar continuidade à pesquisa iniciada por Valle (2004) identificando os micro-organismos por sequenciamento genético utilizando o método RNA Ribossomal 16S.

O ineditismo do presente estudo consiste na atualização metodológica, bem como traz mais evidências para a hipótese vigente por meio da integração de dados de geoquímica de isótopos estáveis de enxofre e de sequenciamento genético pelos métodos RNA 16S e metagenoma, que permite o estudo metabólico e bioquímico dos micro-organismos encontrados na água freática.

Os objetivos gerais do estudo são identificar os ácidos atuantes na espeleogênese do sistema cárstico e suas cavernas, na região sul da Bacia de Irecê (Figura 1.1); caracterizar a microbiologia do aquífero cárstico local e demonstrar a produção biogênica do ácido sulfúrico procurando ampliar o conhecimento sobre o sistema cárstico sob uma perspectiva mais interdisciplinar e sistêmica. Os objetivos específicos são:

- Caracterizar a hidroquímica do aquífero cárstico.
- Determinar possíveis fontes de enxofre do aquífero e identificá-las por meio de sua composição isotópica ($\delta^{34}\text{S}$).
- Caracterizar a microbiologia presente na água subterrânea por unidades taxonômicas.
- Contribuir para o estudo do metabolismo microbiano, no que se refere ao ciclo do enxofre.
- Demonstrar a produção biogênica do ácido sulfúrico como agente corrosivo no sistema cárstico de Iraquara.
- Propor um modelo para a iniciação freática das cavernas de Iraquara.
- Contribuir com o entendimento do sistema cárstico com a inclusão da geomicrobiologia, promovendo maior base para a preservação das cavernas.

Para realização dos objetivos esperados para a pesquisa foi escolhida uma área de pesquisa no aquífero cárstico do sul da Bacia de Irecê, na Bahia. A área (Figura 1.1) foi delimitada a oeste, sul e leste pela presença das rochas mesoproterozoicas siliciclásticas do Grupo Chapada Diamantina e a norte pelo Rio do Jacaré que atua como divisor de águas subterrâneas no aquífero cárstico que, por

sua vez está inserido nos calcários neoproterozoicos da Formação Salitre. A partir de dados presentes na literatura, banco de dados do Sistema de Informações de Águas Subterrâneas (SIAGAS – CPRM) e informações verbais obtidas de moradores locais, foram definidos diversos pontos em que foram coletadas amostras de água para análise hidroquímica, microbiológica e isotópica ($\delta^{34}\text{S}$) e amostras de rocha e espeleotemas para ensaios de isótopos estáveis de enxofre ($\delta^{34}\text{S}$) e difração de raios-x (Tabela 1.1).

As coletas realizadas em cavernas detêm autorização do ICMBio nº 76989-1 e a pesquisa conta com o financiamento do ICMBio-CECAV/Ferro Puro por meio do TCCE 01/2020.

Tabela 1.1 - Localização dos pontos de amostragem e ensaios realizados. S, indica que houve amostragem para determinado método e N indica que não houve coleta.

Localização	Povoado	Município	Zona	X	Y	Hidroquímica	Microbiologia	Rocha (DRX/d34S)	Isótopos d34S (Água)
Gruta Torrinha	Lapão	Iraquara, BA	24L	216829	8633552	S	N	S	S
Gruta Azul	Pratinha	Iraquara, BA	24L	223462	8633363	S	S	N	N
Cochó do Malheiros	Cochó do Malheiros	Seabra, BA	24L	212397	8623246	S	S	N	N
Poço do Tiago	Santíssimo	Iraquara, BA	24L	215272	8635008	S	S	N	N
Lapa da Umburana	Santíssimo	Iraquara, BA	24L	216193	8634437	S	N	S	N
Gruta do Didi	Santíssimo	Iraquara, BA	24L	215125	8635862	N	N	S	N
Pedreira de Marmore	Lagoa Preta	Mulungu do Morro, BA	24L	212657	8682065	N	N	S	N
Fazenda Lagoa Preta - Poço 2	Lagoa Preta	Mulungu do Morro, BA	24L	213680	8682881	S	S	N	S
Fazenda Lagoa Preta - Poço 1	Lagoa Preta	Mulungu do Morro, BA	24L	213775	8682889	S	S	N	S
Lapa do Sumidouro	-	Barro Alto, BA	24L	181024	8688946	S	N	S	N
Mundo Novo	Mundo Novo	Souto Soares, BA	24L	214009	8670040	S	N	N	S
Estacao Dessalinizacao	Quixaba	Iraquara, BA	24L	219394	8643404	S	N	N	N
Poço do Bocão	Quixaba	Iraquara, BA	24L	216638	8644291	N	N	S	N
Poço do Luisão	Quixaba	Iraquara, BA	24L	221398	8643295	S	S	N	S
Lapa Doce I	Lapão	Iraquara, BA	24L	216729	8635158	S	S	S	N
Lapa Doce II	Lapão	Iraquara, BA	24L	216742	8635210	S	S	S	N
Lagoa do Cipó	Lagoa do Cipó	Barro Alto, BA	24L	182466	8692026	S	N	N	N
Fazenda Suzano	Ladeira Vermelha	Canarana, BA	24L	201563	8688891	S	N	N	N
Sao Domingos	São Domingos	Souto Soares, BA	24L	195530	8675947	S	S	N	N
Fazenda Canafistula - Poço 1	Lagoa do Zeca	Canarana, BA	24L	210126	8709658	S	S	N	N
Fazenda Canafistula - Poço 2	Lagoa do Zeca	Canarana, BA	24L	211420	8704415	S	N	S	S

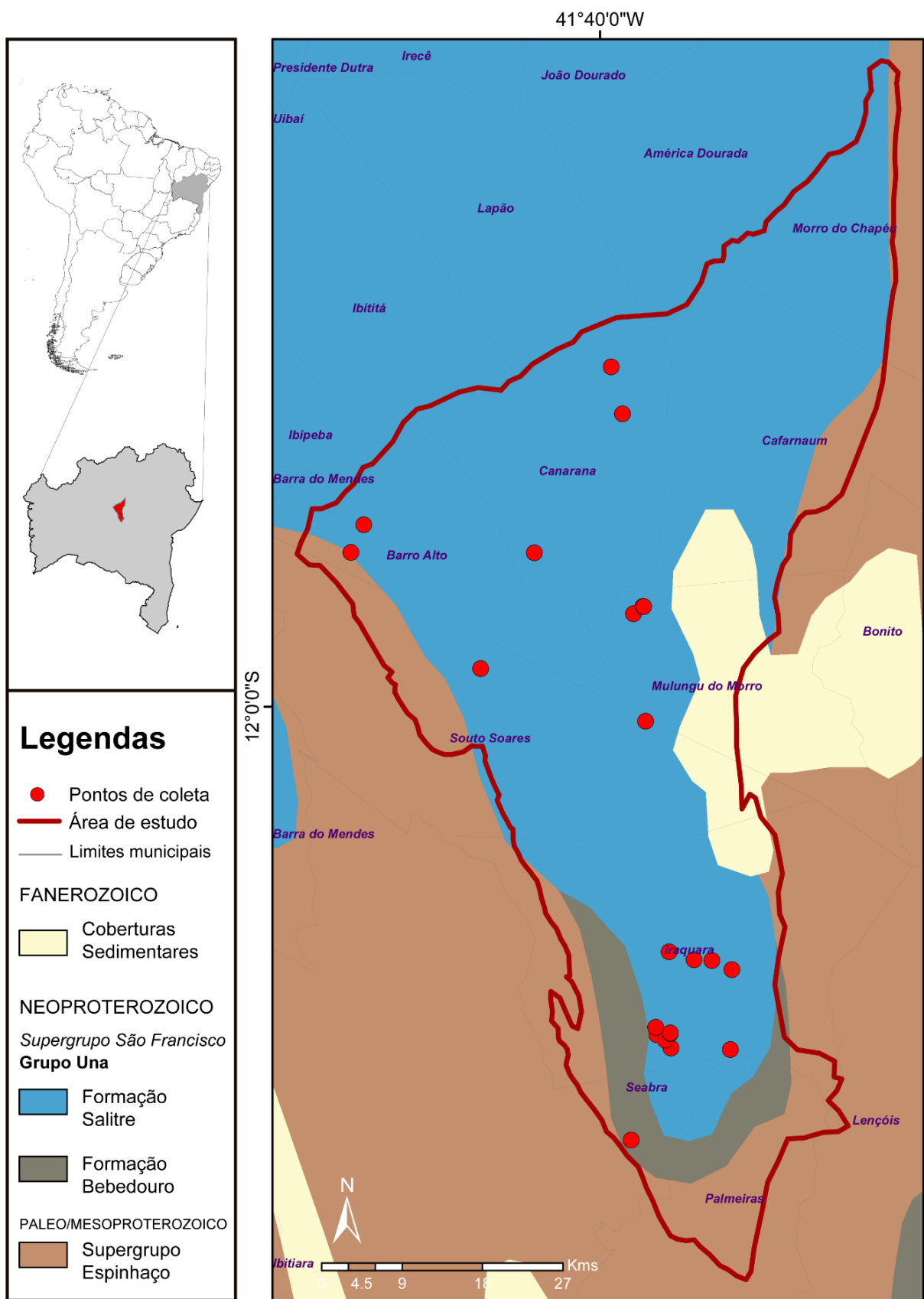


Figura 1.1 - Localização da área de estudo e pontos de coleta (indicada pelo polígono e círculos vermelhos, respectivamente), sobre o mapa geológico, retirado de Gómez et al. (2019).

1.1 Agentes Corrosivos em Sistemas Cársticos

As feições morfológicas que caracterizam sistemas cársticos são formadas principalmente pela dissolução da rocha hospedeira. Desse modo, o estudo do agente corrosivo que proporciona a dissolução é de suma importância nestes sistemas. Inicialmente a corrosão de rochas carbonáticas era quase que exclusivamente atribuída ao ácido carbônico (H_2CO_3), onde o sistema químico considerado é composto por $\text{CaCO}_3 - \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ (Bögli, 1980).

A acidificação da água meteórica ocorre principalmente no solo por conta da degradação de matéria orgânica e pela respiração de plantas por meio das raízes. Ambos processos liberam CO_2 no solo, que se dissolve na água infiltrada e produz o ácido carbônico. Também pode ocorrer a acidificação da água na atmosfera pelo contato entre a água meteórica e o gás carbônico disponível no ar, porém esta forma de acidificação compreende uma parcela muito reduzida quando comparado à produção de ácido carbônico no solo. Ford e Williams (2007) mostram que os valores de pCO_2 (pressão parcial de CO_2) pode variar de cerca de 0,03% na atmosfera para 5 a 20% no solo. O resumo deste sistema hidroquímico cárstico pode ser visualizado na Figura 1.2.

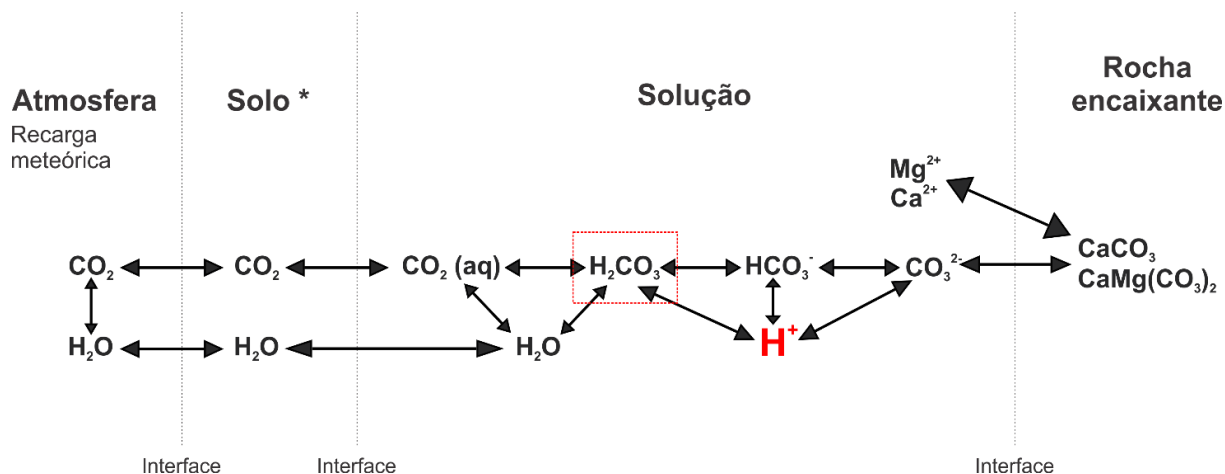


Figura 1.2 - Fluxograma representando o sistema químico $\text{CaCO}_3 - \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$. As setas indicam os sentidos de reações enquanto a posição das espécies químicas indica o ambiente em que cada uma está inserida. Modificado de Bögli (1980). Solo* - CO_2 presente no solo abrange CO_2 de origem atmosférica, da degradação de matéria orgânica e respiração de vegetais.

Uma vez produzido o ácido carbônico no sistema a água meteórica acidificada infiltra na rocha principalmente através da porosidade secundária, como superfícies de fraturas, falhas ou do acamamento (onde este representa uma descontinuidade).

Ao longo da percolação da água por estes planos, a água dissolve o carbonato de cálcio presente na rocha, até que toda a acidez seja neutralizada. Este processo transforma parte da porosidade secundária em porosidade terciária, gerando um sistema de condutos (aquífero de condutos), onde uma pequena fração deste sistema pode evoluir a ponto de atingir o tamanho de cavernas.

O sistema hidroquímico apresentado na Figura 1.2, representa ao sistema $H_2O - CO_2 - CaCO_3$. que atinge a saturação em relação a $CaCO_3$ rapidamente, ou seja, nos primeiros metros de infiltração no sistema fraturado da rocha carbonática (Ford e Williams, 2007). Desta forma se fez necessária uma explicação química para a presença de águas insaturadas em carbonato de cálcio em grandes profundidades, gerando feições de dissolução no freático a dezenas ou centenas de metros da zona epicárstica.

A formação de acidez em profundidade poderia ser explicada por uma diminuição considerável da temperatura da água subterrânea, elevando o grau de insaturação da solução. Outro fenômeno que pode fornecer agressividade a água em profundidade é a corrosão de mistura, em que a mistura de duas águas saturadas em $CaCO_3$, com diferentes concentrações de CO_2 e $CaCO_3$ dissolvidos produzem uma solução insaturada.

Este fenômeno é visualizado na Figura 1.3, onde as curvas representam a concentração de saturação em calcita que pode variar conforme a temperatura da solução. A solução encontra-se supersaturada em $CaCO_3$ abaixo da curva e insaturada acima da curva. W1 e W2 representam duas águas saturadas em calcita (localizadas na curva), porém com concentrações de saturação (eixo x) e concentrações de CO_2 (eixo y) muito diferentes. As possíveis misturas entre estas duas soluções são representadas graficamente pela reta que liga W1 a W2, sendo que cada ponto da reta consiste em uma mistura com determinadas proporções de cada uma das soluções iniciais. Todos os pontos da reta, com exceção das extremidades (onde não há mistura), estão na zona insaturada em calcita, mostrando que a mistura de duas soluções saturadas pode ter como produto final uma solução insaturada e, portanto, capaz de promover a dissolução da rocha encaixante.

Para que este processo ocorra no sistema cárstico são necessárias a geração de águas saturadas com concentrações de saturação muito diferentes para que a

insaturação produzida na mistura seja relevante em termos de espeleogênese, o que é pouco provável na natureza (Bögli, 1980; Gabrovšek e Dreybrodt, 2000). Na modelagem deste sistema químico, Gabrovšek e Dreybrodt (2000) aliaram a corrosão de mistura aos mecanismos de cinética química da reação de dissolução de CaCO_3 por ácido carbônico, e conseguiram modelar a formação de capilares e protocondutos em profundidade para contribuir na elucidação da formação de condutos em profundidade.

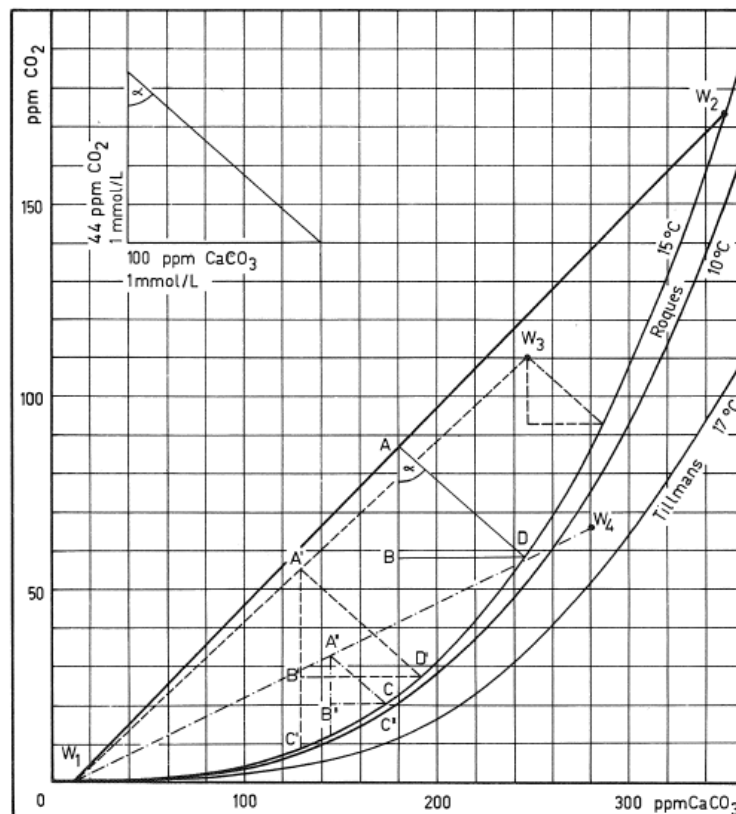


Figura 1.3 – Diagrama de concentração de saturação. Todos os pontos dentro das curvas indicam soluções saturadas em CaCO_3 com diferentes concentrações, indicada no eixo X enquanto o eixo Y indica a concentração de CO_2 na solução. Determinação da agressividade da mistura de águas, retirado de Bögli (1980).

Alternativamente ao modelo de corrosão de misturas, é proposto um agente corrosivo diferente do ácido carbônico: o ácido sulfúrico. O estudo do H_2SO_4 como agente corrosivo na espeleogênese começou na década de 1980 (Ford e Williams, 2007), a partir do qual este ácido passou a integrar o sistema hidrogeoquímico em alguns sistemas cársticos (Figura 1.4), sendo a principal fonte do enxofre para formação do ácido o sulfeto de hidrogênio gasoso (H_2S), associado a depósitos de hidrocarbonetos e os sulfetos metálicos como a galena, pirita, esfalerita e calcopirita

calcários mostrando que o sulfato pode ter como origem a presença de gipsita e anidrita, de depósitos evaporíticos na rocha encaixante.

No Brasil são descritos dois sistemas de cavernas principais com gênese hipogênica, as cavernas de Vazante, MG dispostas no Grupo Vazante (Bittencourt e Neto, 2012) e as duas maiores cavernas brasileiras, Toca da Boa Vista e Toca da Barriguda (Auler e Smart, 2003; Klimchouk et al., 2016), localizadas no município de Campo Formoso. No caso de Vazante, Bittencourt e Neto (2012) sugerem a hipogênese por meio da observação de feições morfológicas, tendo como parâmetro as descrições de morfologias de cavernas hipogênicas de Klimchouk (2007) como a presença de cúpulas de teto que podem ser indicativos de fluxo ascendente, porém não é explicado qual o agente corrosivo envolvido na formação dessas cavernas. Nas cavernas de Campo Formoso, Auler e Smart (2003) propõem que o agente corrosivo envolvido na espeleogênese é o ácido sulfúrico, porém não é dada uma explicação da origem deste ácido no sistema, sendo sugerida a oxidação da pirita presente na rocha encaixante.

Um exemplo clássico de cavernas as quais se formaram sob a ação do ácido sulfúrico são as cavernas de Carlsbad, no Novo México, EUA. Hill (1987) demonstra a ação desse ácido na formação destas cavernas, apresentando um modelo de espeleogênese com as características morfológicas e os depósitos minerais de associados. Em 1995, Hill detalha o trabalho anterior apresentando os processos geradores do H_2SO_4 em profundidade apresentando um estudo detalhado da ação de bactérias que metabolizam o enxofre a fim de tornar os sulfetos disponíveis no sistema em ácido sulfúrico.

O ácido sulfúrico que deu a origem as cavernas de Carlsbad, foi formado a partir da oxidação de H_2S gasoso (sulfeto de hidrogênio) disponível no sistema associado a depósitos de hidrocarbonetos (Hill, 1995) em rochas pelíticas subjacentes aos calcários. A formação deste ácido em sistemas cársticos pode estar relacionado também à oxidação de sulfetos metálicos como a pirita, porém a oxidação desse mineral por processos inorgânicos é lenta e sua distribuição na maior parte dos casos está muito disseminada na rocha e, portanto, dificilmente ocasionaria a formação de grandes cavidades (Palmer, 1991). Dessa forma entende-se a necessidade de um meio de concentração dos sulfetos metálicos como o hidrotermalismo e/ou ação orgânica na oxidação dos minerais.

No caso das cavernas da Chapada Diamantina, Iraquara, BA, foram estudadas as bactérias do gênero *Thiobacillus*, as quais obtêm energia a partir da oxidação de enxofre em formas reduzidas, como os sulfetos disponíveis na rocha, tendo como produto final para a maior parte dos casos, o sulfato (Valle, 2004). Outras bactérias mencionadas no trabalho de Valle são as bactérias redutoras de sulfato, pertencentes aos gêneros *Desulfovibrio* e *Desulfomaculum* e que transformam o sulfato em sulfeto de hidrogênio (H₂S). Este composto, por sua vez, pode ser oxidado novamente pelas bactérias do gênero *Thiobacillus* tendo como produto final o ácido sulfúrico (Valle, 2004). As transformações químicas realizadas pelos micro-organismos oxidantes de enxofre podem ser observadas na Figura 1.3 indicada com o número (1), enquanto a reação de sulfato para sulfeto de hidrogênio promovida por organismos redutores está indicada com o número (2).

Konhauser (2009) divide os micro-organismos oxidantes de enxofre em duas classes principais, sendo que em uma delas ocorre os gêneros *Beggiatoa*, *Thiothrix*, *Thiovulum*, *Thiomicrospira* e *Thioploca*, os quais podem ser encontrados em nascentes sulfurosas, águas contaminadas por esgotos e águas marinhas pouco oxidadas. A segunda classe é composta pelos gêneros *Acidithiobacillus*, *Sulfolobus* e *Acidianus*.

Considerando a litologia dos sistemas estudados procura-se entender as formas de oxidação de sulfetos disseminados encontrados como a pirita e a galena. Konhauser (2009) coloca a pirita como o sulfeto metálico mais importante ambientalmente por ser muito comum e diferencia a oxidação mineral em processos de oxidação do enxofre e em processos de oxidação do ferro. Assim a presença de bactérias com atividade metabólica ligada ao ferro também pode ser importante para a formação do ácido sulfúrico no sistema, como é o caso da *Thiobacillus ferrooxidans* (Auler e Smart, 2003; Valle, 2004).

2 CONTEXTUALIZAÇÃO DA ÁREA ESTUDADA

2.1 Geologia e Geomorfologia

O Grupo Una consiste de uma sequência sedimentar majoritariamente carbonática pertencente ao Supergrupo São Francisco e compõe a cobertura sedimentar neoproterozoica do Cráton do São Francisco (Figura 1.1).

O Grupo Una é dividido nas Formações Bebedouro e Salitre, sendo a Fm. Bebedouro composta por metassedimentos síltico-argilosos com intercalações de metagrauvacas conglomeráticas com a presença de clastos em diversos tamanhos e graus de angulação, que permitiram a caracterização destas como diamictitos de origem sedimentar glacial, segundo Misi (1979).

Acima dos sedimentos siliciclásticos da Formação Bebedouro inicia-se a sequência sedimentar predominantemente carbonática da Fm. Salitre que tem em sua base calcários e calcários dolomíticos laminados que gradam para dolomitos e grainstones em uma camada inferior. Na camada média da formação ocorrem calcários argilosos, folhelhos e siltitos e na camada superior os calcários apresentam coloração mais escuro acinzentada pela presença de matéria orgânica (Misi e Kyle, 1994).

Associados aos carbonatos do Grupo Una encontram-se diversas ocorrências minerais de sulfetos que foram encontrados, tais como galena, pirita, calcopirita, esfalerita e covelita disseminados (Misi e Souto, 1975).

Além disso, a região é caracterizada geograficamente como a porção sul da Bacia de Irecê, na qual as rochas carbonáticas são encontradas ao centro e margeadas (leste, oeste e sul) pelas serras quartzíticas do Grupo Chapada Diamantina.

Esta configuração geomorfológica fornece variações no tipo de recarga de água no sistema cárstico. Na região sul, cuja pluviosidade é maior, predomina a recarga alogênica das serras. Já a região norte da área de estudo, delimitada pelo rio Jacaré, além de apresentar menor pluviosidade, também ocorre em extensas áreas carbonáticas, com recarga majoritariamente autogênica nas regiões distais dos morros e centrais da bacia

2.2 Geoespeleologia

O estudo da morfologia de condutos nos sistemas investigados é de grande relevância, pois feições morfológicas de cavernas tanto em planta como em seções transversais e longitudinais podem ser indicativos de etapas e processos espeleogenéticos. Palmer (1991) realizou um levantamento morfológico de cavernas em rochas solúveis (eg. rochas carbonáticas e evaporitos) estabelecendo um modelo de espeleogênese para cada tipo de morfologia encontrada, sendo o tipo de recarga e de porosidade os fatores fundamentais determinantes da morfologia da caverna.

Palmer (1991) também distingue cavernas entre epigênicas e hipogênicas, sendo as epigênicas formadas por uma recarga de água superficial sobrejacente ou em áreas adjacentes. Já as cavernas hipogênicas são descritas pelo autor como sendo formadas por ácidos com origem em profundidade ou por ácidos epigênicos rejuvenescidos em profundidade. O autor ainda indica que as cavernas hipogênicas apresentam morfologias preferencialmente ramiformes, seguida de espongiiformes e em rede, as duas últimas em menor proporção.

O sistema cárstico associado ao Grupo Una na bacia de Irecê é caracterizado por um aquífero de condutos muito bem desenvolvido, evidenciado através da perfuração de poços que revelam alta produção de água (Guerra, 1986) e abastecem a população local tendo em vista a baixa ocorrência de águas superficiais (Laureano, 1998), e também pela presença de cavernas cuja morfologia evidencia a ampliação freática que gerou condutos com diâmetros decamétricos, posteriormente modificados por entalhamento vadoso e paragênese. O padrão em planta corresponde a sistemas com padrão geral distributário e entrelaçado, condutos com mais de 20 metros de diâmetro, podendo variar localmente dentro de setores das cavernas, apresentando padrões em rede, divergentes e anastomosados chegando a ser labirínticos, além de apresentar algumas galerias e salões com mais de 100 metros de largura com feições de abatimento (Cruz Junior, 1998).

Em seções transversais dos condutos das cavernas são identificadas feições de iniciação freática muito desenvolvida além de fases ligadas à sedimentação e uma fase de desenvolvimento paragenético como é possível ver na Figura 2.1 em que o teto tem morfologia elipsoidal vinculada à iniciação freática e na base é possível

identificar o resultado do entalhamento vadoso com sobreposição de feições da paragênese.



Figura 2.1 - Vista em seção de conduto na gruta Lapa Doce II, Iraquara, BA. Foto: Tom Morita.

Cruz Jr. (1998) divide a espeleogênese das cavernas de Iraquara em quatro fases: 1. abertura, que consiste na iniciação freática, bem desenvolvida e identificada por tetos elipsoidais amplos; 2. ampliação de condutos, através de entalhamento vadoso ou até ampliação freática; 3. assoreamento de condutos, em que houve um preenchimento dos condutos por sedimentos alóctones, levando a modificação das feições de paredes e tetos anteriores pela ação da paragênese, o que produziu pendentes e canais de teto; 4. desobstrução de condutos, que consiste na remoção parcial do sedimento. Outra feição observada por Cruz Jr. (1998) são as cúpulas de corrosão, feições de teto que podem indicar uma corrosão por um fluxo ascendente ou enchentes de cavernas.

Quanto aos depósitos minerais secundários associados ao sistema cárstico, estes também podem fornecer informações relevantes ao estudo da espeleogênese. A presença expressiva de espeleotemas de gipsita em cavernas como citado por diversos autores (Hill, 1990 e 1995; Valle, 2004; Plan, 2012; Piccini et al., 2015; De

Waele et al., 2016) pode ser um indicativo de espeleogênese por ácido sulfúrico, *Sulfuric Acid Speleogenesis* (SAS), uma vez que a origem do enxofre presente na composição do espeleotema ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) pode estar diretamente relacionada com o enxofre do agente corrosivo, o ácido sulfúrico (H_2SO_4). O exemplo clássico de espeleotemas de gipsita em cavernas formadas por SAS são as cavernas de Carlsbad, no Novo México, EUA em que ocorrem depósitos de porte muito variado e grande diversidade de espeleotemas. Hill (1990) descreve os depósitos de gipsita em dois tipos na caverna Carlsbad: 1) Blocos e crostas de gipsita, que podem apresentar espessuras de até 10 m e 2) espeleotemas, como estalactites e flores de gipsita ou agulhas de selenita.

As cavernas de Iraquara destacam-se, em nível nacional, pela presença de gipsita na forma de crostas que recobrem a rocha encaixante e espeleotemas de carbonato de cálcio, e cristais do tipo agulhas. Valle (2004) identificou em cavernas do Grupo Una sete tipos principais de depósitos de gipsita:

Gipsita acicular (agulhas): Ocorrem na Gruta Torrinha e se caracterizam como cristais aciculares de gipsita (Figura 2.2) com diâmetro de cerca de 2 mm e comprimento variado chegando a 30 cm. Encontram-se dispostos geralmente em pilhas de sedimentos.

Crostas de gipsita: Consistem em crostas de gipsita com espessura submilimétrica a milimétricas (5 mm) recobrando paredes da rocha carbonática, espeleotemas e blocos abatidos.

Gipsita fibrosa: Feixes milimétricos formados por fibras paralelas e retorcidas de gipsita, encontram-se associadas a fraturas nas rochas e até gretas de contração em sedimentos.

Estalactites: Ocorrem como extremidades de estalactites de calcita, sendo que a precipitação ativa ocorre nesta extremidade como gipsita.

Filamentos de gipsita: Conjunto de filamentos centimétricos com espessura submilimétrica entrelaçados dispostos em paredes.

Gipsita maciça e tabular: Depósitos tabulares de gipsita em planos de acamamento e superfície de espeleotemas como escorrimentos. Apresentam espessura submilimétrica a centimétrica.

Gipsita e epsomita em pó: Consiste em camadas de fragmentos finos de gipsita (CaSO_4) e epsomita (MgSO_4) em pó recobrindo o piso da caverna (Toca da Boa Vista) chegando a espessuras centimétricas.



Figura 2.2 - Depósito de agulhas de gipsita em sedimento na Gruta Torrinha, Iraquara, BA. Foto: Ataliba Coelho, Projeto Luzes na Escuridão.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Distribuição e Modos de Ocorrência de Enxofre

Conforme apresentado na revisão bibliográfica, o enxofre ocorre em diversas formas no sistema cárstico, especialmente na Bacia de Irecê. Essas formas podem ser classificadas em três categorias principais: rocha matriz do sistema, água subterrânea e depósitos químicos de sulfato, como os espeleotemas de sulfato, com destaque para a presença predominante de gipsita. Portanto, a coleta de amostras para obtenção dos dados utilizados neste estudo foi realizada considerando os diferentes ambientes em que o enxofre está presente, conforme descrito a seguir.

Todas as coletas de água, rocha e espeleotemas realizadas dentro de cavidades detêm autorização do ICMBio nº 76989-1.

3.1.1 Rocha

O enxofre nas rochas da região estudada está predominantemente presente na forma de sulfetos, principalmente disseminados nos calcários da Formação Salitre. Durante as atividades de campo, foi realizada a coleta de rocha na Lapa do Sumidouro, localizada na região noroeste da área de estudo, no município de Barro Alto.

A escolha da caverna como local de coleta se deve à baixa ocorrência de cavernas na região norte da área, em comparação com o município de Iraquara, localizado ao sul. Além disso, a presença de água na caverna, indicada por análises hidroquímicas realizadas por Valle (2004), e a existência de estratos contendo grãos de pirita são fatores que justificam a seleção desse ponto de coleta.

As amostras de pirita foram coletadas com o propósito de realizar análises do $\delta^{34}\text{S}$, uma vez que os sulfetos metálicos são descritos na literatura como a principal fonte de enxofre no sistema para o início do processo de formação da caverna, conhecido como espeleogênese, que ocorre por meio da dissolução da rocha mediada pela ação do ácido sulfúrico, (*Sulfuric Acid Speleogenesis – SAS*).

3.1.2 Água

Foi amostrada água em diversos poços tubulares com o objetivo de obter dados sobre o sulfato presente. No contexto da análise hidroquímica, essas amostras foram utilizadas em análises estatísticas para investigar possíveis correlações entre íons, parâmetros físico-químicos e microbiológicos. Além disso o sulfato na água também foi interpretado por meio da aplicação da química de isótopos estáveis de enxofre, na qual o sulfato de bário foi precipitado a partir do íon sulfato presente na água para análise

Uma possível fonte de enxofre na água subterrânea é o sulfeto de hidrogênio (H_2S), que é altamente volátil e pode ser identificado pelo seu odor característico de enxofre, perceptível em concentrações da ordem de partes por bilhão (ppb) na atmosfera. O odor de enxofre foi utilizado como uma indicação de campo para identificar poços tubulares com potencial presença de sulfeto de hidrogênio, uma vez que esses poços também apresentavam teores mais elevados de SO_4^{2-} . Tal odor foi perceptível nos seguintes poços: Poço 2 da Fazenda Canafistula, Fazenda Suzano,

Poço 1 da Fazenda Lagoa Preta, Poço 2 da Fazenda Lagoa Preta, Poço do Luisão e Povoado Mundo Novo.

A presença de H₂S na água pode resultar em possíveis interferências nos procedimentos analíticos subsequentes, como descrito na seção seguinte que aborda os métodos de coleta hidroquímica.

3.1.3 Espeleotema

O carste da Bacia de Irecê é reconhecido nacionalmente não apenas pela grande quantidade e concentração de cavernas, mas também pela significativa presença de depósitos químicos secundários de sulfato. Conforme mencionado anteriormente, esses depósitos manifestam-se em uma variedade de formas distintas, apresentando diferentes morfologias, volumes e mineralogia, como evidenciado pelos espeleotemas de epsomita descritos por Valle (2004).

As amostras coletadas foram submetidas a análises de difratometria de raios-X para determinar sua composição mineralógica. Quando identificadas como sulfatos foram posteriormente analisadas por espectrometria de massa para obter dados isotópicos de $\delta^{34}\text{S}$. Todas as amostras de espeleotemas de sulfato analisadas foram identificadas como gipsita, que é uma forma mineral oxidada e di-hidratada de enxofre, com composição química expressa como $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Os espeleotemas de gipsita foram coletados de quatro cavernas distintas, todas localizadas na região sul da área de estudo, no município de Iraquara. As cavernas são:

Gruta do Didi, localizada no Povoado do Santíssimo de onde foram coletadas amostras de Gipsita com hábito fibroso, gipsita acicular fina e crostas brancas recobrimo paredes. Na Lapa Doce I, foram coletadas gipsitas fibrosas, formadas em meio a um banco de sedimentos. Na Gruta Torrinha, foram coletadas flores de gipsita, que apresentam hábito fibroso, crostas e cristais translúcidos formados sobre estalactites de calcita e agulhas de gipsita. O quarto ponto de coleta foi a Lapa da Umburana, onde foram coletadas crostas brancas opacas e porosas que recobrem setores das paredes e teto da caverna, na rocha encaixante. Nessa caverna também foi coletada uma amostra de estalactite de gipsita, já caída no chão, com morfologia e dimensão de cerca de 15 cm de comprimento, valor notável comparado às descrições existentes na literatura sobre espeleotemas de sulfato da região.

3.2 Hidroquímica

3.2.1 Dados disponíveis na literatura

Como fonte principal de dados hidroquímicos para a base do trabalho, foram utilizados dados disponíveis na literatura e do Sistema de Informações de Águas Subterrâneas - SIAGAS, através da plataforma digital do Serviço Geológico Brasileiro (CPRM, 2020). Os dados obtidos no SIAGAS consistem dos poços localizados dentro da área de estudo e que incluem a concentração de sulfato dentre as análises.

3.2.2 Coleta e procedimentos analíticos

Os trabalhos de campo foram realizados na região sul da Bacia de Irecê nos meses de janeiro/fevereiro de 2021 (período chuvoso) e agosto e outubro de 2021 (período seco) possibilitando a comparação sazonal. Dedicou-se à amostragem de água de poços e cavernas para análises hidroquímicas e microbiológicas e amostragem de rochas e espeleotemas para análises químicas, mineralógicas e isotópicas. Os pontos de coleta visaram amostrar os diferentes ambientes de fluxo da água no sistema cárstico.

Parâmetros físico-químicos foram determinados *in situ* usando sondas multiparâmetro enquanto os conteúdos de íons foram obtidos por diversas técnicas analíticas conforme mostrado na Tabela 3.1. As análises químicas foram realizadas por laboratórios terceirizados Eurofins ASL e Controle Analítico. O teor de bicarbonato (HCO_3^-) foi determinado em campo através de titulação acidimétrica por meio de um titulador automático da marca *HACH*.

Tabela 3.1 - Métodos analíticos adotados pelos laboratórios contratados para os distintos íons analisados na hidroquímica.

Íon	Método analítico - Eurofins ASL	Íon	Método analítico - Controle Analítico
Ba, Ca, Sr, Fe, Mg, Mn, K, Na	USEPA 6010C ver. 03:2007, SMEWW 23ª Ed. 2017 Método 3030E	Preparo de Metais Totais e Dissolvidos	SMEWW, 23ª Edição, 2017, Método 3030
Fe(II)	SMEWW 23 a ED. 2017 Método 3500 Fe B	Ba, Ca, Sr, Fe (diss. e total), Mg, Mn, K, Na	SMEWW, 23ª Edição, 2017, Método 3120 B
Fe(III)	SMEWW 23 a ED. 2017 Método 3500 Fe B USEPA 6010C ver.3:2007	Cl, F, PO ₄ , NO ₃ , NO ₂ , SO ₄	EPA SW - 846 - 300.1 - 1999
Cl, F, PO ₄ , NO ₃ , NO ₂ , SO ₄	USEPA 300.1 ver.01:1997 – Errata 1:1999	H ₂ S	SMEWW, 23ª Edição, 2017, Método 4500-S2-,G
H ₂ S	SMEWW 23ª Ed 2017 Método 4500- S2- H	N-NH ₃	SMEWW, 23rd Ed. 2017, Method 4500-NH3, B e F

Para o tratamento dos dados hidroquímicos e cálculo de parâmetros derivados (Índices de saturação em relação à calcita, dolomita, gipsita e balanço iônico), foram utilizados os *softwares AquaChem e Phreeqc*. Também foi utilizado o *software OriginPro* para o tratamento estatístico de dados hidroquímicos e confecção de gráficos.

Por ter natureza altamente instável, o sulfeto de hidrogênio sofre oxidação em contato com o oxigênio atmosférico, inclusive através da membrana de plástico de frascos, formando sulfato. Dessa forma a leitura de sulfato para análise hidroquímica seria superestimada (Clark, 2015). Para contornar possíveis erros analíticos foram realizados diferentes testes como retirar o ar do frasco, adição de ácido clorídrico (HCl) com o intuito de volatilizar o sulfeto e a metodologia *SMEWW 4500s2-d* que consiste na precipitação do sulfeto de zinco pela adição de acetato de zinco e hidróxido de sódio.

Não houve significativas alterações entre os resultados analíticos para sulfeto e sulfato nos testes realizados e por fim o balanço iônico avaliado por meio do *software AquaChem* indicou que as amostras apresentaram erros inferiores a 5%, com exceção das amostras BI-15 (Fazenda Suzano - 1ª Campanha), BI-18 (Poço 2 Fazenda Canafístula - 1ª Campanha) e BI-33 (Lapa do Sumidouro - 2ª Campanha). Para as amostras mencionadas o erro analítico foi inferior a 10% e, portanto, foram utilizados neste trabalho.

3.3 Isótopos Estáveis de Enxofre

As coletas de materiais sólidos, como espeleotemas e rochas, foram realizadas em campo utilizando martelos e espátulas. Posteriormente, no Laboratório de Sistemas Cársticos do Instituto de Geociências, as amostras foram preparadas através da pulverização manual utilizando um pistilo. As amostras de espeleotemas

foram coletadas, levando em consideração a quantidade e localização da coleta para gerar o menor dano ambiental e visual e com a devida autorização do ICMBio nº 76989-1.

As amostras de água foram precipitadas como Sulfato de Bário (BaSO_4) por meio de um procedimento que envolve a acidificação do pH para valores entre 4 e 5, utilizando ácido clorídrico para evitar a precipitação de Carbonato de Bário (BaCO_3). Em seguida, foi adicionado Cloreto de Bário à solução acidificada. Após homogeneização, a solução foi deixada em repouso por pelo menos 6 horas para permitir a decantação e posteriormente foi filtrada utilizando filtros de $0,45 \mu\text{m}$. O sal precipitado no filtro foi seco naturalmente e posteriormente pesado para análise no espectrômetro de massa.

As análises isotópicas de $\delta^{34}\text{S}$, são realizados no IRMS (*Isotope Ratio Mass Spectrometer*) do tipo *Delta V Advantage (ThermoScientific)*, acoplado a *ConFlo IV e EA (ElementAnalyser) (ThermoScientific)* por meio de combustão numa temperatura de 1020°C na presença de O_2 , a qual possui um reator de quartzo, com recheio de consumíveis específicos para análise isotópica de $\delta^{34}\text{S}$. As amostras são pesadas numa balança analítica de precisão de 6 casas decimais em pequenos copos de folhas de estanho. O controle da qualidade isotópica do laboratório conta com o uso dos padrões S1, S2, e S3 da IAEA (*VCDDT – Vienna e Canon Diablo Troilite*). Todos os procedimentos descritos foram realizados no Laboratório de Isótopos Estáveis do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (LES-USP).

3.4 Difração de Raios-X

Amostras de espeleotemas foram coletadas nas cavernas Gruta Torrinha, Lapa Doce, Lapa da Umburana. Também foram coletadas crostas precipitadas em poços tubulares na Fazenda Canafístula (Povoado de Lagoa do Zeca, Canarana) e Poço do 'Bocão' (Povoado de Quixaba, Iraquara). As amostras coletadas são descritas e apresentadas na seção de resultados.

As amostras selecionadas foram pulverizadas manualmente até 200 *mesh* usando um pistilo de ágata. As análises de DRX foram então realizadas em difratômetro *Bruker D8 Advance da Vinci* com detector *LynxEye* e radiação $\text{CuK}\alpha$ no Laboratório de Difractometria de Raios X (LDRX) do NAP-Geoanalítica da Universidade

de São Paulo. A faixa de 2θ está entre 2° e 65° . Foi utilizado o *software SUITE Diffracplus* para identificação das fases minerais.

3.5 Microbiologia

3.5.1 Amostragem

O procedimento de amostragem para microbiologia, consistiu na coleta de 15 litros de água em um galão previamente esterilizado, seguido da filtragem de toda a água coletada em membranas filtrantes (*Sterivex*) de $0,22\ \mu\text{m}$. Todo o material particulado maior que $0,22\ \mu\text{m}$, incluindo os micro-organismos, fica retido na membrana que é posteriormente armazenada em crio-tubos e, por fim, o volume completado com o reagente *RNAlater™ Stabilization Solution (Thermo Fisher Scientific, USA)* que impede a degradação do material genômico na amostra. O passo seguinte é o congelamento dos frascos, permanecendo assim durante o transporte até o Laboratório de Ecologia Microbiana (LECOM) do Instituto de Oceanografia da Universidade de São Paulo.

3.5.2 Extração de DNA e sequenciamento do gene 16S rRNA

Para a extração de DNA das amostras foi utilizado o kit de extração *DNeasy PowerWater Kit (QIAGEN©, Hilden, Alemanha)* e o protocolo fornecido pelo fabricante. Foi realizada uma adaptação nesse protocolo devido a necessidade da utilização do *RNAlater* para conservação do material: após a centrifugação do material aquoso, o precipitado foi ressuspenso em tampão fornecido pelo próprio kit. Esse tampão foi adicionado ao tubo contendo as *beads* e o filtro, na primeira etapa do protocolo.

A integridade do DNA genômico foi determinada após eletroforese em gel de agarose 0,8% TRIS-EDTA, marcado com *Sybr Green (Thermo Fisher Scientific, São Paulo, Brasil)*. A quantificação do DNA foi realizada com o uso do kit *Qubit dsDNA HS assay (Thermo Fisher Scientific, São Paulo, Brasil)*, e o protocolo do fabricante. Todos os procedimentos foram realizados no LECOM-IO.

3.5.3 Processamento de dados do sequenciamento e análises estatísticas

Alíquotas de DNA genômico foram enviadas para sequenciamento na empresa NGS Soluções Genômicas (Piracicaba, São Paulo, Brasil), para o sequenciamento de

larga escala do gene 16S RNAr. As regiões V4 e V5 do gene 16S RNAr de Bacteria e Arqueia foram amplificadas utilizando os *primers* 515f/926r (PARADA; NEEDHAM; FUHRMAN, 2016). O sequenciamento dessas regiões foi realizado na plataforma *Illumina Miseq*, no modo *paired-end* 300pb.

Entre as diversas regiões hipervariáveis do 16S RNAr, o sequenciamento da região V4/V5 do gene 16s RNAr tem mostrado melhores resultados quando utilizando o sequenciamento *MiSeq* com sequências pareadas entre 250 pb e 300 pb (JEON et al., 2015). O par de *primers* 515f/926r engloba as regiões hipervariáveis V4 e V5, e gera um produto com uma extensão apropriada para a obtenção de informações filogenéticas (PARADA; NEEDHAM; FUHRMAN, 2016).

As *reads* obtidas a partir do sequenciamento foram pré-processadas com o *software* *QIIME2* versão 2019.10 (BOLYEN et al., 2019). Após a importação das *reads* para o ambiente do *QIIME2*, foram removidos os *barcodes* com o *plugin* *demux*, e visualizada sua qualidade com o *demux summarize*. Para a trimagem, filtração e agrupamento das *reads* em *ASVs* (*Amplicon Sequence Variants*) foi utilizado o *plugin* *DADA2* (CALLAHAN et al., 2016) com a mesma versão do *QIIME2*.

As amostras foram combinadas com a aplicação do *feature-table-merge*, e a partir dessa etapa, foi obtida uma tabela de *ASVs* com a frequência para cada amostra (*feature-table*). O *feature-table merge-seqs* foi utilizado para a geração das sequências.

A classificação taxonômica foi realizada utilizando um classificador *Naive Bayes* pré-treinado do banco de dados Silva v. 138, atualizado em novembro de 2019 (QUAST et al., 2013), aplicando o *feature-classifier* com o método *classify-sklearn* (BOKULICH et al., 2018).

As sequências obtidas após a identificação taxonômica foram submetidas à análise no *FAPROTAX*, uma ferramenta de bioinformática que possibilita a comparação das *ASVs* identificadas com um banco de dados que contém diversas referências bibliográficas nas quais foram cultivadas *ASVs* e suas funções metabólicas identificadas. Isso permite a inferência das possíveis atividades metabólicas associadas às sequências identificadas no presente trabalho. O *FAPROTAX* classifica os microrganismos com base em suas capacidades

metabólicas conhecidas, associando-os a funções específicas, como a degradação de certos compostos químicos.

4 RESULTADOS OBTIDOS

4.1 Hidroquímica

4.1.1 SIAGAS – CPRM

Utilizando os dados do Sistema de Informação de Águas Subterrâneas do Serviço Geológico Brasileiro (CPRM, 2020), foi montado um inventário com os 327 poços cadastrados dentro e próximos da área de estudo delimitada e que apresentassem informação do teor de sulfato na água.

Os dados de poços da plataforma SIAGAS (CPRM, 2020) foram comparados por sua profundidade, teor de sulfato e localização geográfica (Figura 4.1). Os teores hidroquímicos disponíveis, em sua grande maioria antigos, não apresentam metodologia analítica nem testes de balanço iônico para verificação de erro, portanto não são confiáveis, porém, ainda sim, são úteis para a avaliação hidroquímica qualitativa, que, neste caso, indicam um aumento do número de poços com altos teores de sulfato rumo à porção norte do aquífero cárstico, na área de estudo. Por outro lado, também é possível observar que ainda sim ocorrem teores mais baixos de sulfato em poços da região norte configurando uma heterogeneidade que pode ser atribuída à diversos fatores como profundidade dos poços, sazonalidade ou a própria heterogeneidade do aquífero cárstico, essa discussão, porém não foi aprofundada.

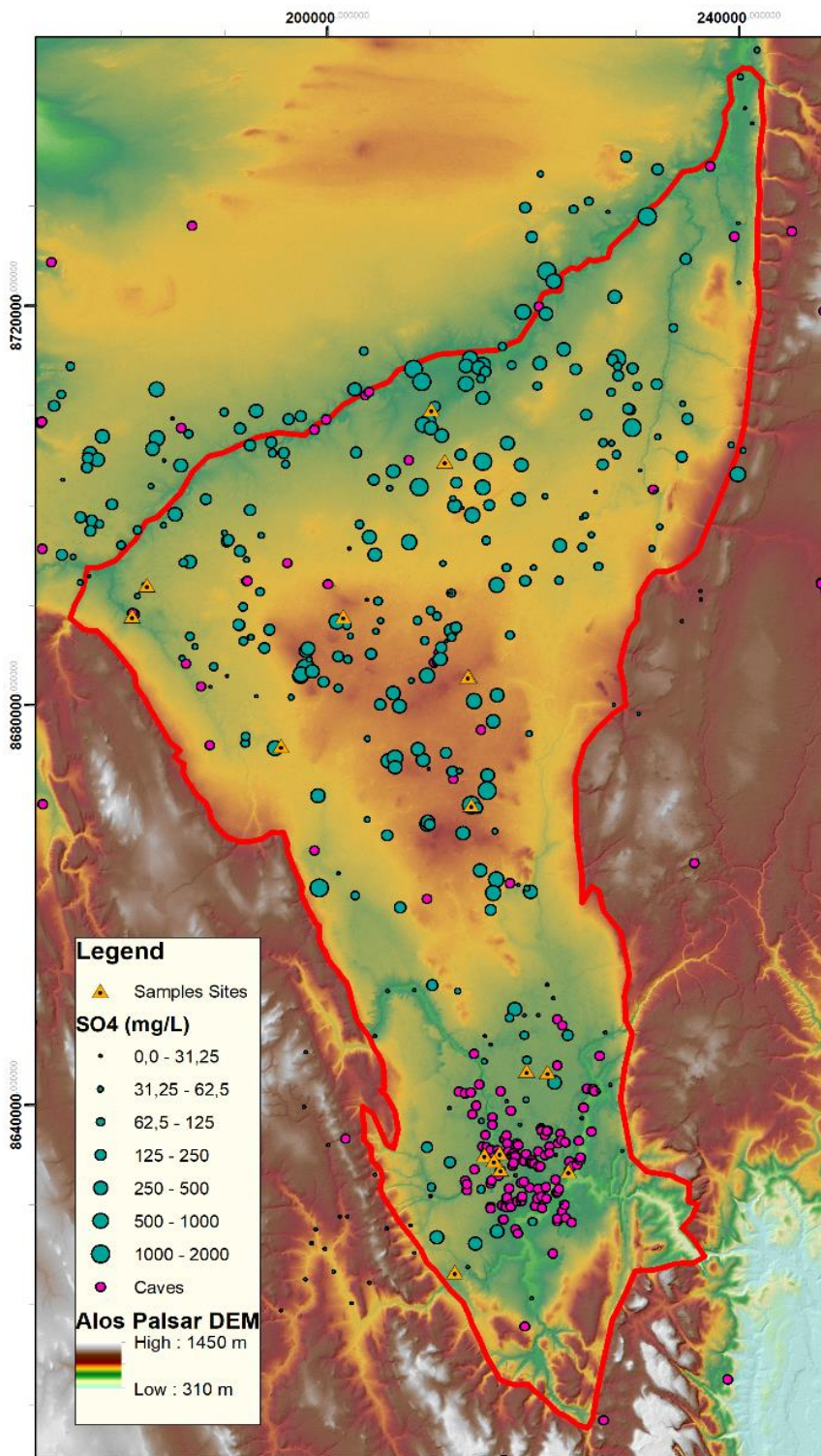


Figura 4.1 – Modelo Digital de Elevação (MDE) da região sul da Bacia de Irecê. A linha vermelha delimita a área de estudo. Os pontos em rosa indicam ocorrências de cavernas, os pontos verdes concentração de SO₄²⁻ do banco de dados de poços da CPRM (2020), sendo que o diâmetro do círculo indica intervalos de concentração do íon. Triângulos laranja representam locais de amostragem deste estudo.

4.1.2 Dados hidroquímicos coletados

4.1.2.1 Pontos de coleta

O inventário de poços do SIAGAS juntamente com os dados de Valle (2004) e Morita (2018) contribuíram para a definição dos pontos de coleta de água (Figura 4.1). Outro fator decisivo para a escolha dos pontos de coleta foram informações obtidas verbalmente durante o trabalho de campo por moradores locais como a existência de poços de água com forte odor de enxofre, indicativo da presença de H₂S na água e consequentemente, sulfato. Também foram avaliados, a partir de imagem de satélite e modelo digital de elevação, possíveis nascentes cársticas para pontos de coleta do afloramento natural do nível freático, porém estes locais não são perenes e encontravam-se secos durante todas as atividades de campo (Tabela 4.1)

Tabela 4.1 – ID, localização, data e categorias dos pontos de coleta de água

Amostra	Local	Município	Zona	X	Y	Data	Horario	Regiao	Tipo de Coleta	Campanha
BI-001	Gruta Torrinha - Lago, Pov. Lapao	Iraquara	24L	216829	8633552	26/01/2021	00:00	Sul	Freatico	1
BI-002	Gruta Azul, Pov. Santa Rita	Iraquara	24L	223462	8633363	26/01/2021	00:00	Sul	Ressurgencia	1
BI-003	Poco do Pov. de Cocho do Malheiros	Seabra	24L	212397	8623246	27/01/2021	00:00	Sul	Poco	1
BI-004	Poco do Tiago, Pov. Santissimo	Iraquara	24L	215272	8635008	27/01/2021	00:00	Sul	Poco	1
BI-005	Lapa da Umburana, Pov. Santissimo	Iraquara	24L	216193	8634437	28/01/2021	00:00	Sul	Freatico	1
BI-006	Poco Fz Lagoa Preta - Novo (2)	Mulungu do Morro	24L	213680	8682881	29/01/2021	00:00	Norte	Poco	1
BI-007	Poco Fz Lagoa Preta - Antigo (1)	Mulungu do Morro	24L	213775	8682889	29/01/2021	00:00	Norte	Poco	1
BI-008	Lapa do Sumidouro	Barro Alto	24L	181024	8688946	30/01/2021	00:00	Norte	Vadoso	1
BI-009	Poco do Pov. Mundo Novo	Souto Soares	24L	214009	8670040	31/01/2021	00:00	Norte	Poco	1
BI-010	Estacao de Dessalinizacao, Pov. Quixaba	Iraquara	24L	219394	8643404	03/02/2021	00:00	Sul	Poco	1
BI-011	Poco do Luisao, Pov. de Quixaba	Iraquara	24L	221398	8643295	03/02/2021	00:00	Sul	Poco	1
BI-012	Lapa Doce II - Sifao (Bomba antiga), Pov. Lapao	Iraquara	24L	216742	8635210	03/02/2021	00:00	Sul	Freatico	1
BI-013	Lapa Doce II - Lago (Poco do Lima), Pov. Lapao	Iraquara	24L	216742	8635210	03/02/2021	00:00	Sul	Freatico	1
BI-014	Poco Pov. Lagoa do Cipo	Barro Alto	24L	182466	8692026	04/02/2021	00:00	Norte	Poco	1
BI-015	Fz Suzano, Pov. Ladeira Vermelha	Canarana	24L	201563	8688891	04/02/2021	00:00	Norte	Poco	1
BI-016	Poco do Pov. Sao Domingos	Souto Soares	24L	195530	8675947	04/02/2021	00:00	Norte	Poco	1
BI-017	Fz Canafissula - Poco 1, Pov. Lagoa do Zeca	Canarana	24L	210126	8709658	05/02/2021	00:00	Norte	Poco	1
BI-018	Fz Canafissula - Poco 2, Pov. Lagoa do Zeca	Canarana	24L	211420	8704415	05/02/2021	00:00	Norte	Poco	1
BI-020	Lapa da Umburana, Pov. Santissimo	Iraquara	24L	216193	8634437	03/08/2021	13:15	Sul	Freatico	2
BI-021	Gruta Azul, Pov. Santa Rita	Iraquara	24L	223462	8633363	03/08/2021	16:55	Sul	Ressurgencia	2
BI-022	Gruta Torrinha - Lago, Pov. Lapao	Iraquara	24L	216829	8633552	04/08/2021	11:36	Sul	Freatico	2
BI-023	Lapa Doce II - Lago (Poco do Lima), Pov. Lapao	Iraquara	24L	216742	8635210	04/08/2021	17:50	Sul	Freatico	2
BI-024	Lapa Doce II - Sifao (Bomba antiga), Pov. Lapao	Iraquara	24L	216742	8635210	04/08/2021	19:30	Sul	Freatico	2
BI-025	Estacao de Dessalinizacao, Pov. Quixaba	Iraquara	24L	219394	8643404	05/08/2021	09:35	Sul	Poco	2
BI-026	Poco do Luisao, Pov. de Quixaba	Iraquara	24L	221398	8643295	05/08/2021	10:25	Sul	Poco	2
BI-027	Poco do Pov. de Cocho do Malheiros	Seabra	24L	212397	8623246	05/08/2021	14:20	Sul	Poco	2
BI-028	Poco do Tiago, Pov. Santissimo	Iraquara	24L	215272	8635008	05/08/2021	16:03	Sul	Poco	2
BI-029	Poco Fz Lagoa Preta - Antigo (1)	Mulungu do Morro	24L	213775	8682889	06/08/2021	09:30	Norte	Poco	2
BI-030	Poco Fz Lagoa Preta - Novo (2)	Mulungu do Morro	24L	213680	8682881	06/08/2021	10:20	Norte	Poco	2
BI-031	Poco do Pov. Mundo Novo	Souto Soares	24L	214009	8670040	06/08/2021	12:30	Norte	Poco	2
BI-032	Poco do Pov. Sao Domingos	Souto Soares	24L	195530	8675947	06/08/2021	15:50	Norte	Poco	2
BI-033	Lapa do Sumidouro	Barro Alto	24L	181024	8688946	07/08/2021	13:10	Norte	Vadoso	2
BI-034	Poco Pov. Lagoa do Cipo	Barro Alto	24L	182466	8692026	07/08/2021	15:10	Norte	Poco	2
BI-035	Fz Canafissula - Poco 1, Pov. Lagoa do Zeca	Canarana	24L	210126	8709658	08/08/2021	10:55	Norte	Poco	2
BI-036	Fz Canafissula - Poco 2, Pov. Lagoa do Zeca	Canarana	24L	211420	8704415	08/08/2021	12:30	Norte	Poco	2
BI-037	Fz Suzano, Pov. Ladeira Vermelha	Canarana	24L	201563	8688891	09/08/2021	09:50	Norte	Poco	2
BI-038	Gruta Torrinha - Escorrimento, Pov. Lapao	Iraquara	24L	216193	8634437	11/10/2021	12:49	Sul	Vadoso	2

Gruta Torrinha: Em extensão, a gruta Torrinha ocupa a 11ª posição no Brasil com 13.070 m de projeção horizontal (Rubbioli et al., 2019) e se destaca, não apenas por sua dimensão, mas também pela presença de uma grande diversidade morfológica e mineralógica de espeleotemas, como as agulhas de gipsita que podem ultrapassar 60 cm de comprimento. Além de amostras de espeleotemas coletados para análise mineralógica de difração de raios-x e isótopos estáveis de enxofre, também foram coletadas amostras de água em um dos poucos acessos que existem ao freático na caverna localizado no extremo sul da seção labiríntica da caverna, na região sudeste.

Gruta Azul: A caverna consiste em uma das entradas do Sistema Pratinha – Gruta Azul, a 24ª maior caverna do Brasil, com 6830 m de projeção horizontal (Rubbioli et al., 2019). A coleta dentro da caverna foi feita no lago (Figura 4.2), inacessível aos turistas e consistiu em coleta de água para análise hidroquímica e do $\delta^{34}\text{S}$.



Figura 4.2 – Procedimento de coleta de água na ressurgência da Gruta Azul.

Lapa Doce II – (Sifão e Poço do Lima): A caverna Lapa Doce constitui um importante sistema de caverna Lapa Doce I e Lapa Doce II que com 9300 e 16500 m de projeção horizontal ocupam, respectivamente as posições de 15ª e 4ª maiores cavernas do Brasil, segundo Rubbioli *et al.* (2019). Investigações recentes realizadas pelo grupo Espeleo Mergulho Brasil (EMB, 2021), conectaram as cavernas por condutos submersos tornando a Lapa Doce uma caverna única e a 3ª maior caverna do país com no mínimo 25800 m de projeção horizontal.

Foram feitas coletas de água para análise hidroquímica e microbiológica no setor não turístico da caverna, em dois pontos diferentes, sendo estes um pequeno lago onde antigamente era feita a retirada da água por meio de uma bomba que ainda se encontra no local, chamado pelos proprietários e guias de ‘Sifão’ (hidroquímica) e o segundo ponto no ‘Poço do Lima’ (hidroquímica e microbiologia – Figura 4.3), um lago com cerca de 30 m de diâmetro localizado no ponto mais distal da caverna. Também foram feitas coletas de espeleotemas e rocha para análises de Difração de Raios-X e $\delta^{34}\text{S}$ na Lapa Doce I, que corresponde ao outro lado do sistema.



Figura 4.3 - Poço do Lima na Gruta Lapa Doce, Iraquara, BA. Foto: Ataliba Coelho, Projeto Luzes na Escuridão (Zogbi e Calux, 2017).

Lapa do Sumidouro: A Lapa do Sumidouro, localizada na região noroeste da área de estudo foi a única caverna com coletas fora do município de Iraquara. Nesta caverna, além de amostras do calcário da Formação Salitre com cristais de pirita para análise isotópica, também foram coletadas amostras de água de um empocamento aparentemente perene e com água de origem vadosa.

Povoado de Cochó do Malheiros: O povoado de Cochó do Malheiros está localizado no município de Seabra, a 26 km a norte de Iraquara. O poço onde foi feita a coleta consiste em um poço de abastecimento público, que segundo informações do guardião do poço (Sr. Adilson), tem profundidade de 85 metros e uma vazão de 35 m³/h. O poço abastece o povoado de Cochó do Malheiros, Viramão, Malícia, Taião, Lagoa do Porta e Lagoa do Barro. Neste poço foi coletada água para análise hidroquímica e microbiológica.

Povoado do Santíssimo (Poço do Tiago): O povoado do Santíssimo, no município de Iraquara, foi um importante ponto de análise, uma vez que nesta região estão localizadas a Gruta do Didi e a Lapa da Umburana. Com o intuito de realizar uma coleta de água de um nível mais profundo do aquífero, comparado ao afloramento de água no lago da Lapa da Umburana, foi coletada água para análise hidroquímica e microbiológica de um poço particular utilizado para irrigação de uma plantação. O proprietário (Tiago) informou que o poço tem 250 m de profundidade, sendo que o NA se encontra a 120 m e apresenta uma vazão de 3000L/h.

Fazenda Lagoa Preta (Poços 1 e 2): O povoado de Lagoa Preta está localizado no município de Mulungu do Morro, na região central da área de estudo, e consiste desde o início do trabalho como um dos principais alvos da pesquisa, tendo em vista que no banco de dados hidroquímicos de Valle (2004) as amostragens do poço de abastecimento local, hoje tamponado, apresentam os maiores valores para sulfato variando entre 587,20 a 824,06 mg/L. Para este projeto foram coletadas amostras de água de dois poços utilizados para a irrigação de plantações na Fazenda Lagoa Preta (Figura 4.4 A e B).

O poço 1 é um poço mais antigo, que segundo o proprietário, tem 160 metros de profundidade, vazão de 1000 L/h e o nível da água (NA) encontrado na perfuração foi de 80 metros. Para este poço foram coletadas amostras de água para análises hidroquímica, microbiológica e isotópica.

O poço 2 é relativamente mais novo, possui 160 metros de profundidade, vazão de 12000L/h e o NA encontra-se a 90 m de profundidade. Para este poço foram coletadas amostras de água para análises hidroquímica, microbiológica e isotópica.

Povoado Mundo Novo: O Povoado de Mundo Novo está localizado no município de Souto Soares, região central da área de estudo. Este poço foi escolhido para coleta de água para análise hidroquímica e de $\delta^{34}\text{S}$ pelo forte odor de enxofre que a água apresenta, informação indicada por moradores de Iraquara, e também por altos teores de sulfatos em regiões próximas indicados na literatura e base de dados do SIAGAS (CPRM, 2020). O poço é de uso público para uso da comunidade e segundo o guardador do poço (Seu Arcádio), o poço foi instalado 8 anos antes da primeira visita (instalado por volta de 2013) e tem 160 metros de profundidade.

Povoado Quixaba (Estação de dessalinização e Poço do Luisão): O povoado de Quixaba, localizado no município de Iraquara, também foi escolhido para coletas a partir de informações passadas verbalmente da existência de poços com forte odor de enxofre na região, indicativo da presença de H_2S e SO_4^{2-} na água. Neste povoado foram selecionados dois pontos de coleta de água.

O poço público que abastece a população da comunidade local com água potável tem uma água salobra a qual é passada por uma estação de dessalinização antes de ser distribuída. Por não haver acesso à saída de água diretamente do poço, as amostras analisadas para hidroquímica foram coletadas da estação de salinização, antes de receber qualquer procedimento (dessalinização e adição de cloro).

A segunda coleta de água no povoado foi realizada em um poço (Figura 4.4 C) particular utilizado para irrigação de plantações. O proprietário (Luisão) informou que o poço tem 100 metros de profundidade com NA a 72 m e uma vazão de 8000 L/h. Este poço apresenta um leve odor de enxofre e foi escolhido para coleta de água para análises hidroquímicas, microbiológicas e isotópicas.

Povoado Lagoa do Cipó: Localiza-se na região noroeste da área de estudo, no município de Barro Alto. O poço, de abastecimento público, foi selecionado para coleta de água para análise hidroquímica para ser um ponto de controle hidroquímico em uma região da área de estudo com poucos dados na literatura e plataforma SIAGAS (CPRM, 2020). Também devido a proximidade da Lapa do Sumidouro, possibilitaria a comparação entre a hidroquímica de águas de diferentes ambientes (vadosa e freática). Não foi possível obter informações a respeito do poço (Figura 4.4 D)

Fazenda Suzano (Povoado Ladeira Vermelha): O poço particular utilizado para a irrigação das plantações da Fazenda Suzano no Povoado Ladeira Vermelha (Figura 4.4 E), no município de Canarana, também foi escolhido pela localização geográfica do povoado em meio a região centro-norte da área de estudo. As amostras de água coletadas foram utilizadas nos resultados hidroquímicos.

Povoado São Domingos: O Povoado de São Domingos está localizado no município de Souto Soares, região centro-oeste da área de estudo, onde existem relatos de poços como odor de enxofre e altos teores de sulfatos indicados pelo SIAGAS (CPRM, 2020). Este poço (Figura 4.4 F) foi escolhido para coleta de água para análise hidroquímica e microbiológica. O poço é de uso público para uso da comunidade e segundo o guardador do poço (Jean), o poço foi instalado pela CERB em 1985 e tem 120 metros de profundidade e vazão de 6000 L/h.

Fazenda Canafístula (Poços 1 e 2): Por meio de informações de moradores locais a respeito de poços com forte odor de enxofre em uma região previamente selecionada para coletas de água, devido à grande quantidade de poços com altos teores de sulfato disponíveis no SIAGAS (CRM, 2020), foram selecionados dois poços particulares utilizados para irrigação de plantações na Fazenda Canafístula, povoado Lagoa do Zeca, município de Canarana.

Segundo informações passadas pelo Seu Vando, proprietário da Fazenda Canafístula, o Poço 1 (Figura 4.4 G) tem uma profundidade de 120 m e foram identificadas duas entradas de água durante a perfuração, estas a 18 e 72 metros de profundidade. Por não haver saída de água diretamente no poço, a água foi coletada na entrada da água do poço em um reservatório a cerca de 50 m de distância, mas com o poço em funcionamento direto por um longo período, garantindo que a água coletada corresponde à vazão natural do aquífero. Foram coletadas amostras de água para análise hidroquímica e microbiológica.

O poço 2 (Figura 4.4 H), segundo o proprietário, tem 147 m com o NA a 67 m e tem uma vazão operante de 13000L/h. Este poço apresentava um forte odor de enxofre e crostas minerais precipitadas em sua tubulação, as quais foram coletadas para identificação mineral. A água coletada foi utilizada para obtenção de resultados hidroquímicos e de $\delta^{34}\text{S}$.

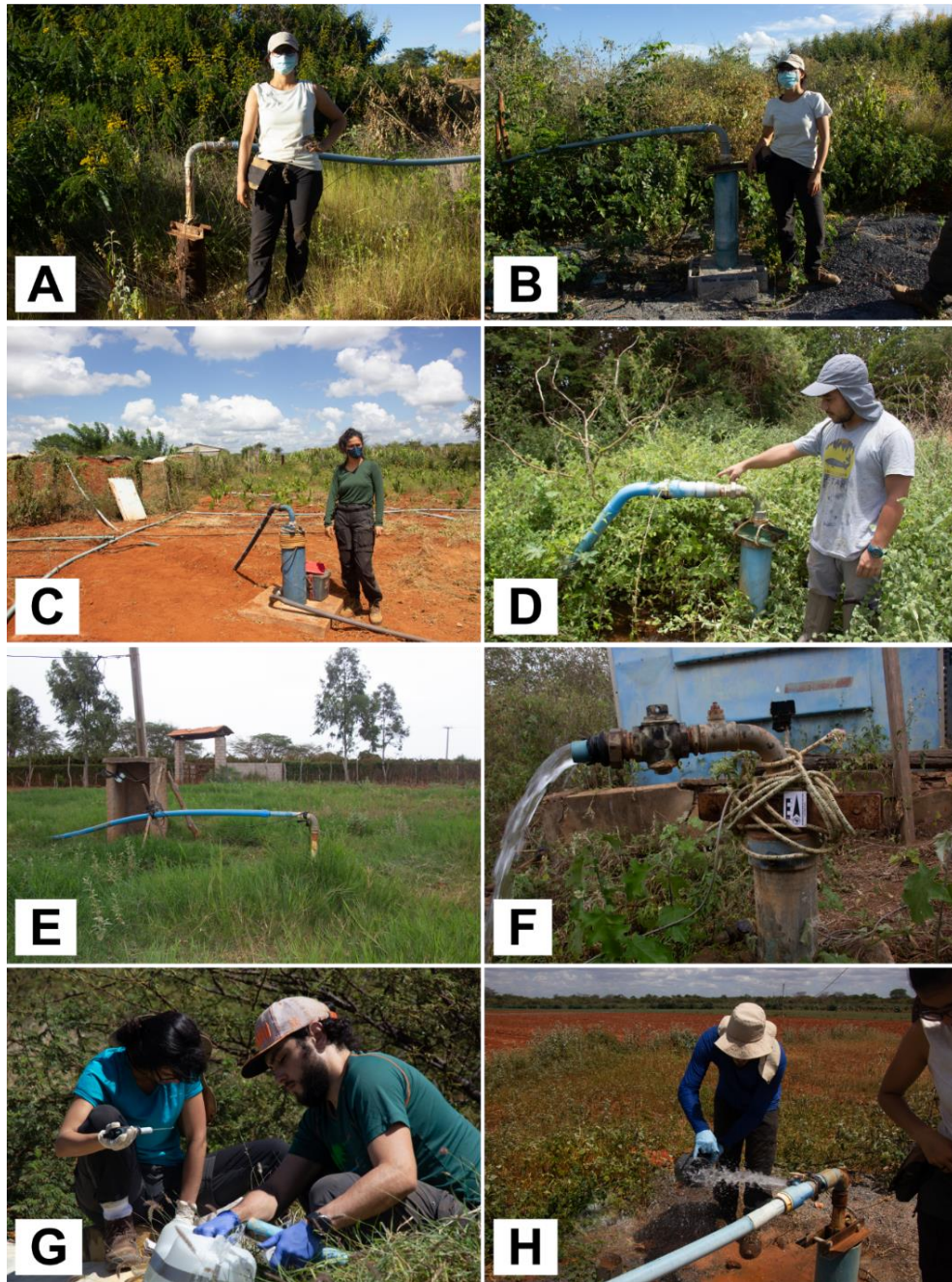


Figura 4.4 – Fotos dos pontos de coleta de água. A: Poço Lagoa Preta 1; B: Poço Lagoa Preta 2; C: Poço do Luisão; D: Povoado Lagoa do Cipó; E: Fazenda Suzano; F: Povoado São Domingos; G: Fazenda Canafístula 1; H: Fazenda Canafístula 2

4.1.3 Resultados

Os resultados hidroquímicos e parâmetros físico-químicos gerais obtidos no projeto de pesquisa são apresentados na Tabela 4.2, bem como as coordenadas e informações de localização, tipo de coleta, campanha e data de coleta.

Tabela 4.2 - Parâmetros físico-químicos e resultados hidroquímicos analíticos para as amostras de água coletadas. T = Temperatura (°C), CE = Condutividade Elétrica (µS/cm), ORP = Potencial de Óxi-Redução (mV), Eh = Potencial Redox (mV) e OD = Oxigênio Dissolvido (%).

Sample ID	Station ID	Município	Zona	X	Y	Data	Horário	Região	Tipo de Coleta	Campanha	Microbio	T (°C)	pH	CE	ORP	Eh	OD (%)
BI-001	Gruta Torrinha - Lago, Pov. Lapao	Iraquara	24L	216829	8633552	26/01/2021	00:00	Sul	Freatico	1	Não	22,81	7,43	1932	61,5	266,5	27,7
BI-002	Gruta Azul, Pov. Santa Rita	Iraquara	24L	223462	8633363	26/01/2021	00:00	Sul	Ressurgencia	1	Sim	25,61	7,63	513	81,6	286,6	58,2
BI-003	Poco do Pov. de Cocho do Malheiros	Seabra	24L	212397	8623246	27/01/2021	00:00	Sul	Poco	1	Sim	24,8	6,76	239	133,3	338,3	54,9
BI-004	Poco do Tiago, Pov. Santissimo	Iraquara	24L	215272	8635008	27/01/2021	00:00	Sul	Poco	1	Sim	25,29	7,39	1476	63,8	268,8	29,9
BI-005	Lapa da Umburana, Pov. Santissimo	Iraquara	24L	216193	8634437	28/01/2021	00:00	Sul	Freatico	1	Não	23,46	7,35	787	48,4	253,4	25,3
BI-006	Poco Fz Lagoa Preta - Novo (2)	Mulungu do Morro	24L	213680	8682881	29/01/2021	00:00	Norte	Poco	1	Sim	24,53	6,89	2500	23,1	228,1	2,1
BI-007	Poco Fz Lagoa Preta - Antigo (1)	Mulungu do Morro	24L	213775	8682889	29/01/2021	00:00	Norte	Poco	1	Sim	24,55	6,9	2625	-163,3	41,7	4,1
BI-008	Lapa do Sumidouro	Barro Alto	24L	181024	8688946	30/01/2021	00:00	Norte	Vadoso	1	Não	21,63	7,19	545	43,4	248,4	18
BI-009	Poco do Pov. Mundo Novo	Souto Soares	24L	214009	8670040	31/01/2021	00:00	Norte	Poco	1	Não	25,47	6,17	2031	-86,4	118,6	12,3
BI-010	Estacao de Dessalinizacao, Pov. Quixaba	Iraquara	24L	219394	8643404	03/02/2021	00:00	Sul	Poco	1	Não	26,1	5,57	1684	409,7	614,7	80,4
BI-011	Poco do Luisao, Pov. de Quixaba	Iraquara	24L	221398	8643295	03/02/2021	00:00	Sul	Poco	1	Sim	25,6	6,89	14,79	179	384	7,4
BI-012	Lapa Doce II - Sifao (Bomba antiga), Pov. Lapao	Iraquara	24L	216742	8635210	03/02/2021	00:00	Sul	Freatico	1	Não	21,6	7,82	528	288,7	493,7	30,3
BI-013	Lapa Doce II - Lago (Poco do Lima), Pov. Lapao	Iraquara	24L	216742	8635210	03/02/2021	00:00	Sul	Freatico	1	Sim	23,9	7,37	571	317,4	522,4	49,4
BI-014	Poco Pov. Lagoa do Cipo	Barro Alto	24L	182466	8692026	04/02/2021	00:00	Norte	Poco	1	Não	26,01	6,74	1224	410,4	615,4	33,5
BI-015	Fz Suzano, Pov. Ladeira Vermelha	Canarana	24L	201563	8688891	04/02/2021	00:00	Norte	Poco	1	Não	25,7	7,25	3185	310,5	515,5	7,6
BI-016	Poco do Pov. Sao Domingos	Souto Soares	24L	195530	8675947	04/02/2021	00:00	Norte	Poco	1	Sim	25,4	6,98	1146	351	556	51,1
BI-017	Fz Canafissula - Poco 1, Pov. Lagoa do Zeca	Canarana	24L	210126	8709658	05/02/2021	00:00	Norte	Poco	1	Sim	26,5	7,26	1545	111,2	316,2	37,8
BI-018	Fz Canafissula - Poco 2, Pov. Lagoa do Zeca	Canarana	24L	211420	8704415	05/02/2021	00:00	Norte	Poco	1	Não	25,6	8,47	2318	-207,5	-2,5	42,8
BI-020	Lapa da Umburana, Pov. Santissimo	Iraquara	24L	216193	8634437	03/08/2021	13:15	Sul	Freatico	2	Não	22,6	7,69	801	54,1	259,1	55,9
BI-021	Gruta Azul, Pov. Santa Rita	Iraquara	24L	223462	8633363	03/08/2021	16:55	Sul	Ressurgencia	2	Sim	25,5	7,59	554	-50,3	154,7	42
BI-022	Gruta Torrinha - Lago, Pov. Lapao	Iraquara	24L	216829	8633552	04/08/2021	11:36	Sul	Freatico	2	Não	22,7	7,51	2282	28,2	233,2	31,8
BI-023	Lapa Doce II - Lago (Poco do Lima), Pov. Lapao	Iraquara	24L	216742	8635210	04/08/2021	17:50	Sul	Freatico	2	Sim	23,9	7,62	558	35,5	240,5	44,8
BI-024	Lapa Doce II - Sifao (Bomba antiga), Pov. Lapao	Iraquara	24L	216742	8635210	04/08/2021	19:30	Sul	Freatico	2	Não	21,2	7,77	545	81,3	286,3	24,2
BI-025	Estacao de Dessalinizacao, Pov. Quixaba	Iraquara	24L	219394	8643404	05/08/2021	09:35	Sul	Poco	2	Não	21,8	7,36	1625	73,8	278,8	43,3
BI-026	Poco do Luisao, Pov. de Quixaba	Iraquara	24L	221398	8643295	05/08/2021	10:25	Sul	Poco	2	Sim	24,3	7,01	1598	-233,6	-28,6	7,6
BI-027	Poco do Pov. de Cocho do Malheiros	Seabra	24L	212397	8623246	05/08/2021	14:20	Sul	Poco	2	Não	25,3	6,87	269,4	-89,1	115,9	23,4
BI-028	Poco do Tiago, Pov. Santissimo	Iraquara	24L	215272	8635008	05/08/2021	16:03	Sul	Poco	2	Sim	25,2	7,35	1596	-101,9	103,1	23,7
BI-029	Poco Fz Lagoa Preta - Antigo (1)	Mulungu do Morro	24L	213775	8682889	06/08/2021	09:30	Norte	Poco	2	Sim	23,9	6,84	2720	-109,1	95,9	6,7
BI-030	Poco Fz Lagoa Preta - Novo (2)	Mulungu do Morro	24L	213680	8682881	06/08/2021	10:20	Norte	Poco	2	Sim	24,4	6,81	3013	52,6	257,6	34,3
BI-031	Poco do Pov. Mundo Novo	Souto Soares	24L	214009	8670040	06/08/2021	12:30	Norte	Poco	2	Não	25,1	6,99	2503	44,8	249,8	8,6
BI-032	Poco do Pov. Sao Domingos	Souto Soares	24L	195530	8675947	06/08/2021	15:50	Norte	Poco	2	Sim	25,4	6,97	1207	64,8	269,8	28,2
BI-033	Lapa do Sumidouro	Barro Alto	24L	181024	8688946	07/08/2021	13:10	Norte	Vadoso	2	Não	20,3	7,68	540	53,6	258,6	26,2
BI-034	Poco Pov. Lagoa do Cipo	Barro Alto	24L	182466	8692026	07/08/2021	15:10	Norte	Poco	2	Não	24,9	7,35	1093	64	269	45,5
BI-035	Fz Canafissula - Poco 1, Pov. Lagoa do Zeca	Canarana	24L	210126	8709658	08/08/2021	10:55	Norte	Poco	2	Sim	26,3	6,95	2086	66,8	271,8	19,8
BI-036	Fz Canafissula - Poco 2, Pov. Lagoa do Zeca	Canarana	24L	211420	8704415	08/08/2021	12:30	Norte	Poco	2	Não	25,1	7,2	2468	-224,9	-19,9	266
BI-037	Fz Suzano, Pov. Ladeira Vermelha	Canarana	24L	201563	8688891	09/08/2021	09:50	Norte	Poco	2	Não	24,4	6,67	5536	89,3	294,3	17,6
BI-038	Gruta Torrinha - Escorrimento, Pov. Lapao	Iraquara	24L	216193	8634437	11/10/2021	12:49	Sul	Vadoso	2	Não	22,9	8,22	1443	152,5	357,5	38,7

Tabela 4.2 - Parâmetros físico-químicos e resultados hidroquímicos analíticos para as amostras de água coletadas. Cada coluna indica a concentração expressa em mg/L dos ânions e cátions analisados.

Sample ID	Station ID	Fe2	Fe3	Ca	Sr	Mg	K	Na	Fe	Ba	Mn	SO4	F	Cl	H2S	NO3	NO2	PO4	HCO3
BI-001	Gruta Torrinha - Lago, Pov. Lapao	<0,05	<0,05	159,0330	<1,000	41,6345	1,6229	137,542	<0,0500	0,1185	<0,0050	75,102	<1,000	473,845	<0,0020	10,997	<0,0300	<0,200	163,5455
BI-002	Gruta Azul, Pov. Santa Rita	<0,05	<0,05	53,1295	<1,000	19,9841	2,2231	10,6629	<0,0500	0,2173	<0,0050	14,5	<0,200	28,764	<0,0020	1,185	<0,0060	<0,040	222,3315
BI-003	Poco do Pov. de Cocho do Malheiros	<0,05	<0,05	15,0366	<1,000	10,4918	1,9446	8,2002	<0,0500	0,1319	0,0208	2,382	<0,100	33,976	<0,0020	<0,114	0,0038	<0,020	72,4494
BI-004	Poco do Tiago, Pov. Santissimo	<0,05	<0,05	143,557	13,1633	48,7201	1,2435	89,9417	<0,0500	0,0594	<0,0050	262,748	<0,500	249,095	<0,0020	1,973	<0,0150	<0,100	215,8149
BI-005	Lapa da Umburana, Pov. Santissimo	<0,05	<0,05	80,8754	<1,000	23,7916	1,4023	32,5077	<0,0500	0,1888	<0,0050	38,141	<0,500	111,54	<0,0020	5,666	<0,0150	<0,100	204,3150
BI-006	Poco Fz Lagoa Preta - Novo (2)	0,05	<0,05	351,145	11,8135	117,055	3,3394	55,2195	0,088	0,013	<0,0050	1183,22	<1,000	64,234	<0,0020	<1,140	<0,0300	<0,200	271,3977
BI-007	Poco Fz Lagoa Preta - Antigo (1)	<0,05	<0,05	421,039	12,2218	113,269	3,1666	48,6106	<0,0500	0,0056	<0,0050	1387,82	<1,000	47,556	<0,0020	<1,140	<0,0300	<0,200	283,2810
BI-008	Lapa do Sumidouro	<0,05	<0,05	81,756	<1,000	14,8543	2,0184	4,5292	<0,0500	0,4489	0,5308	2,073	<0,200	14,707	<0,0020	0,636	<0,0060	<0,040	306,2808
BI-009	Poco do Pov. Mundo Novo	<0,05	<0,05	225,008	6,1312	83,8619	3,3958	60,882	<0,0500	0,0341	<0,0050	479,086	<0,500	121,301	<0,0020	1,232	0,0277	<0,100	340,0138
BI-010	Estacao de Dessalinizacao, Pov. Quixaba	<0,05	<0,05	159,004	<1,000	60,2867	<1,000	66,8169	<0,0500	0,1238	<0,0050	248,991	<1,000	195,245	<0,0020	15,523	<0,0300	<0,200	315,8640
BI-011	Poco do Luisao, Pov. de Quixaba	<0,05	<0,05	132,096	1,3973	66,2972	<1,000	43,2726	<0,0500	0,0308	<0,0050	248,91	0,677	88,985	0,3784	<0,570	<0,0150	<0,100	351,6415
BI-012	Lapa Doce II - Sifao (Bomba antiga), Pov. Lapao	<0,05	<0,05	60,6222	<1,000	19,4812	2,5536	11,5363	<0,0500	0,138	<0,0050	30,575	<0,200	31,766	<0,0020	3,839	<0,0060	<0,040	232,5536
BI-013	Lapa Doce II - Lago (Poco do Lima), Pov. Lapao	<0,05	<0,05	62,1079	<1,000	21,1396	2,3801	13,2354	<0,0500	0,203	<0,0050	16,986	<0,200	43,109	<0,0020	1,632	<0,0060	<0,040	242,2646
BI-014	Poco Pov. Lagoa do Cipo	<0,05	<0,05	109,123	<1,000	54,0325	1,1004	29,3937	<0,0500	0,1281	<0,0050	42,575	<0,500	123,655	<0,0020	9,498	<0,0150	<0,100	416,6799
BI-015	Fz Suzano, Pov. Ladeira Vermelha	<0,05	<0,05	312,667	9,4235	177,12	6,1572	87,5209	<0,0500	0,0487	0,0137	917,196	<2,000	418,278	<0,0020	13,890	<0,0600	<0,400	518,7734
BI-016	Poco do Pov. Sao Domingos	<0,05	<0,05	130,999	<1,000	48,6917	2,0068	20,5938	<0,0500	0,0657	<0,0050	116,607	<0,500	96,997	<0,0020	4,455	<0,0150	<0,100	380,7746
BI-017	Fz Canafissula - Poco 1, Pov. Lagoa do Zeca	<0,05	<0,05	159,309	<1,000	39,1493	1,1172	63,1669	<0,0500	0,0294	0,0289	145,297	<0,500	152,741	<0,0020	10,727	<0,0150	<0,100	398,6589
BI-018	Fz Canafissula - Poco 2, Pov. Lagoa do Zeca	<0,05	<0,05	380,327	9,2647	139,268	2,2	24,0174	<0,0500	0,0121	<0,0050	1542,140	1,463	16,213	0,0232	<1,140	<0,0300	0,977	285,5809
BI-020	Lapa da Umburana, Pov. Santissimo	-	<0,025	70,9400	0,796	25,3	3,62	36,8	<0,025	0,173	<0,025	42,72	<0,1	123,68	-	5,026	<0,152	<1	160,2320
BI-021	Gruta Azul, Pov. Santa Rita	-	<0,025	52,99	0,148	22,43	5,072	14,73	<0,025	0,225	<0,025	14,68	<0,1	37,25	<0,1	1,104	<0,152	<1	223,8648
BI-022	Gruta Torrinha - Lago, Pov. Lapao	-	<0,025	187,3	0,87	54,65	4,397	151,8	<0,025	0,143	<0,025	91,32	<0,1	650,04	<0,1	12,378	<0,152	<1	113,8490
BI-023	Lapa Doce II - Lago (Poco do Lima), Pov. Lapao	-	<0,025	56,97	0,219	22,26	5,126	14,2	<0,025	0,206	<0,025	15,21	<0,1	42,42	<0,1	1,653	<0,152	<1	225,7814
BI-024	Lapa Doce II - Sifao (Bomba antiga), Pov. Lapao	-	<0,025	61,31	0,896	21,18	5,445	15,6	<0,025	0,15	<0,025	33,62	<0,1	42,3	<0,1	3,748	<0,152	<1	216,5815
BI-025	Estacao de Dessalinizacao, Pov. Quixaba	-	<0,025	168,7	0,918	74,99	2,058	74,23	<0,025	0,126	<0,025	327,24	0,23	204,88	<0,1	13,464	<0,152	<1	330,8139
BI-026	Poco do Luisao, Pov. de Quixaba	-	<0,025	137,1	2,031	80,53	2,272	62,64	0,058	0,031	<0,025	275,99	1,57	220,84	11,8	<0,022	<0,152	<1	286,7309
BI-027	Poco do Pov. de Cocho do Malheiros	-	<0,025	15,64	<0,025	12,27	4,513	10,93	<0,025	0,151	<0,025	2,910	<0,1	39,43	<0,1	<0,022	<0,152	<1	82,7993
BI-028	Poco do Tiago, Pov. Santissimo	-	<0,025	125,2	15,2	51,7	3,226	88,4	<0,025	0,059	<0,025	212,87	0,49	268,73	25,5	4,121	<0,152	<1	203,9316
BI-029	Poco Fz Lagoa Preta - Antigo (1)	-	<0,025	435,05	16,6	132,65	7,258	58,06	<0,025	<0,005	<0,025	1415,45	1,81	91,8	0,3	<0,022	<0,152	<1	306,6569
BI-030	Poco Fz Lagoa Preta - Novo (2)	-	0,086	423,85	14,75	155,5	7,401	91,45	0,193	0,016	<0,025	1406,67	2,27	222,95	<0,1	<0,022	<0,152	<1	317,7807
BI-031	Poco do Pov. Mundo Novo	-	0,066	312,55	13,775	120,75	7,986	74,48	0,078	0,03	<0,025	945,85	1,67	229,04	<0,1	0,522	<0,152	<1	276,3810
BI-032	Poco do Pov. Sao Domingos	-	<0,025	120,7	1,065	54	4,39	27	<0,025	0,066	<0,025	131,5	0,43	114,35	<0,1	4,238	<0,152	<1	353,0470
BI-033	Lapa do Sumidouro	-	<0,025	77,72	0,106	17,4	4,341	7,701	<0,025	0,556	0,46	1,86	<0,1	23,3	<0,1	0,391	<0,152	<1	358,4137
BI-034	Poco Pov. Lagoa do Cipo	-	<0,025	100,3	0,203	54,55	3,455	28,22	<0,025	0,149	<0,025	54,24	0,29	109,59	<0,1	6,681	<0,152	<1	390,6134
BI-035	Fz Canafissula - Poco 1, Pov. Lagoa do Zeca	-	<0,025	204,5	1,28	60,79	4,666	91,6	<0,025	0,042	0,104	225,7	0,24	322,79	<0,1	16,621	<0,152	<1	288,2643
BI-036	Fz Canafissula - Poco 2, Pov. Lagoa do Zeca	-	<0,025	402,15	12,7	168,05	5,412	34,56	<0,025	0,01	<0,025	1590,650	<0,1	21,94	<0,1	<0,022	<0,152	<1	292,0976
BI-037	Fz Suzano, Pov. Ladeira Vermelha	-	<0,025	327,6	8,6	182,45	7,8	139,6	<0,025	0,054	0,033	812,06	2,78	537,13	<0,1	17,721	<0,152	<1	442,3629701
BI-038	Gruta Torrinha - Escorrimto, Pov. Lapao	-	<0,025	80,1000	0,377	35,23	6,221	168,7	<0,005	0,126	<0,005	114,93	0,2	240,37	-	226,08	<0,5	<1	85,4826

4.1.3.1 *Parâmetros Físico-Químicos*

Os valores de pH oscilaram de 5,57 a 8,47 com média e mediana de 7,2 e 7,25, respectivamente. Indicando águas próximas à neutralidade. Dividindo as amostras entre os dois períodos de coleta (chuvoso e estiagem), podemos observar que as medianas foram, respectivamente, 7,22 e 7,35, portanto ligeiramente mais alcalinas durante a seca.

A condutividade elétrica é um dos indicativos do total de sais dissolvidos na água e também apresentou um aumento nas medianas do período de chuva (1350 $\mu\text{S}/\text{cm}$) para o período de seca (1596 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Em termos gerais da amostragem da pesquisa, foi encontrado o valor mínimo de 14,79 $\mu\text{S}/\text{cm}$, máximo de 5536 $\mu\text{S}/\text{cm}$, média de 1549 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e mediana de 1476 $\mu\text{S}/\text{cm}$, indicando uma alta salinidade das águas do aquífero cárstico local.

Quanto ao potencial de oxidação e redução do aquífero estudado, os valores máximo e mínimo encontrados foram 410,4 mV -233,6 mV, respectivamente e os dados gerais coletados demonstram, com uma média de 65,63 mV e mediana de 61,5 mV que as amostras coletadas são predominantemente oxidantes. Estes, em período de estiagem, tendem a ser ligeiramente menos oxidantes indicado pela redução da mediana na 1ª campanha de campo (chuvosa – 96,4 mV) para a 2ª campanha de campo (estiagem – 52,6 mV).

Os valores de potencial redox (Eh) das amostras variaram entre -28,6V a 615,4V com média de 270,6V e mediana de 266,5V. Comparativamente, houve uma redução de 43,8V nos valores das medianas do período chuvoso (301,4V) para o período de estiagem (257,6V).

4.1.3.2 *Cátions maiores*

Os teores de cálcio oscilaram entre 15,04 e 435,05 mg/L média de 17,90 mg/L, mediana de 132,10 e medianas de 137,83 e 125,2 mg/L na primeira e segunda campanha, respectivamente. Já para o magnésio não foi encontrada a mesma tendência de redução do teor mediano do período chuvoso para o período de estiagem com valores respectivos de 48,71 e 54,55 mg/L enquanto os valores gerais variaram de 10,49 a 182,45 mg/L com média de 66,10 e mediana de 54 mg/L.

Estes cátions, são os principais dentre as amostras coletadas e consistem no produto da dissolução da rocha carbonática do aquífero. Logo, estes podem ser analisados em somatória para efeitos comparativos com os principais ânions, estes provenientes do agente corrosivo. A somatória das concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} apresenta uma média de 239,01 mg/L, mediana geral de 192,27 mg/L e de 195,34 e 176,9 mg/L nas diferentes campanhas sugerindo uma menor dissolução no período de estiagem.

A concentração de sódio variou de 4,53 e 168,7 mg/L com média de 54,01 mg/L e mediana de 43,27. Para este elemento, houve um aumento de 37,89 mg/L para 58,06 mg/L nas medianas da primeira e segunda campanha de campo. O mesmo enriquecimento foi identificado nas concentrações de potássio cujas medianas das campanhas variaram de 2,11 para 4,66 mg/L enquanto, em termo gerais, a média e mediana foram de 3,79 e 3,40 mg/L e os valores máximo e mínimo de 1,10 e 7,99 mg/L. Possivelmente, o incremento das concentrações de sódio durante o período de estiagem pode ser atribuído à diminuição da recarga hídrica e à redução da diluição das águas no aquífero. Este fenômeno pode sugerir a existência de uma conexão rápida entre um episódio de infiltração e o processo de recarga do aquífero raso (onde, durante eventos de precipitação, o sódio é prontamente diluído, caracterizando uma recarga rasa de rápida resposta). É importante mencionar que o aumento de sódio também pode estar relacionado a possíveis contaminações de origem antropogênica.

4.1.3.3 Ânions maiores

As concentrações de bicarbonato variaram de 72,45 a 518,77 mg/L com média de 275,08 mg/L e mediana de 285,58 mg/L. Este ânion, proveniente da dissociação do ácido carbônico e da dissolução de calcita, se mostrou estável entre as duas campanhas sendo que no período chuvoso apresentou uma concentração mediana de 284,43 mg/L e 286,73 mg/L no período de estiagem.

O sulfato apresentou uma grande amplitude em seus teores, evidenciado pela diferença de valor mínimo de 1,86 mg/L para o máximo de 1590,65 mg/L. Os valores da média (391,08 mg/L) e mediana (131,5 mg/L), porém, demonstram que os teores maiores que 1000 mg/L são pontuais. Seguindo a mesma tendência do bicarbonato,

o sulfato se manteve estável entre as campanhas com concentrações medianas de 130,95 e 131,5 mg/L.

O cloreto, assim como sulfato, também apresentou uma variação significativa, de 14,71 a 650,04 marcada por alguns valores altos pontuais, uma vez que a média e mediana registraram, respectivamente, 158,24 e 111,54 mg/L. Por outro lado, para o cloreto, fica mais evidenciado o enriquecimento do ânion da primeira para a segunda campanha (92,99 e 123,68 mg/L). Este íon, encontrado com altos teores, pode ser como indicativo de contaminação antrópica assim como também pode estar relacionado ao *input* de cloreto via spray marinho, fator comum no nordeste brasileiro.

A presença do nitrato como um dos ânions mais significativos nas amostras deve estar relacionada às contaminações antrópicas nos locais onde foram identificados teores maiores que 5 mg/L. O indicativo de contaminação antrópica relaciona-se tanto com a ausência de concentrações significativas de nitrato na maior parte dos aquíferos, bem como pela concentração de cloreto apresentados. Os teores encontrados de nitrato variaram de 0,339 a 226,08 mg/L com média e mediana de 14,63 e 4,46 mg/L, respectivamente. Os valores das medianas nas duas campanhas se manteve estável.

4.1.3.4 Classificações e agrupamentos hidroquímicos

Os resultados analíticos mostram uma ampla gama de teores nos principais cátions e ânions, e com base no gráfico do diagrama de Piper (Figura 4.5) foi identificada uma predominância de águas bicarbonatadas cálcicas e sulfatadas cálcicas. Ambas apresentam o cálcio como cátion majoritário, fornecido pela rocha hospedeira, enquanto os ânions, HCO_3^- ou SO_4^{2-} , podem ser fornecidos pelo agente corrosivo do sistema, ácido carbônico ou ácido sulfúrico, respectivamente.

O diagrama indica que há uma migração das águas de poços para as classificações sulfatadas, possivelmente por haver maior influência do ácido sulfúrico. Outra interpretação do gráfico corresponde à migração dos dados do freático raso para o íon cloreto, sugerindo uma fonte antrópica e/ou maior susceptibilidade ao spray marinho.

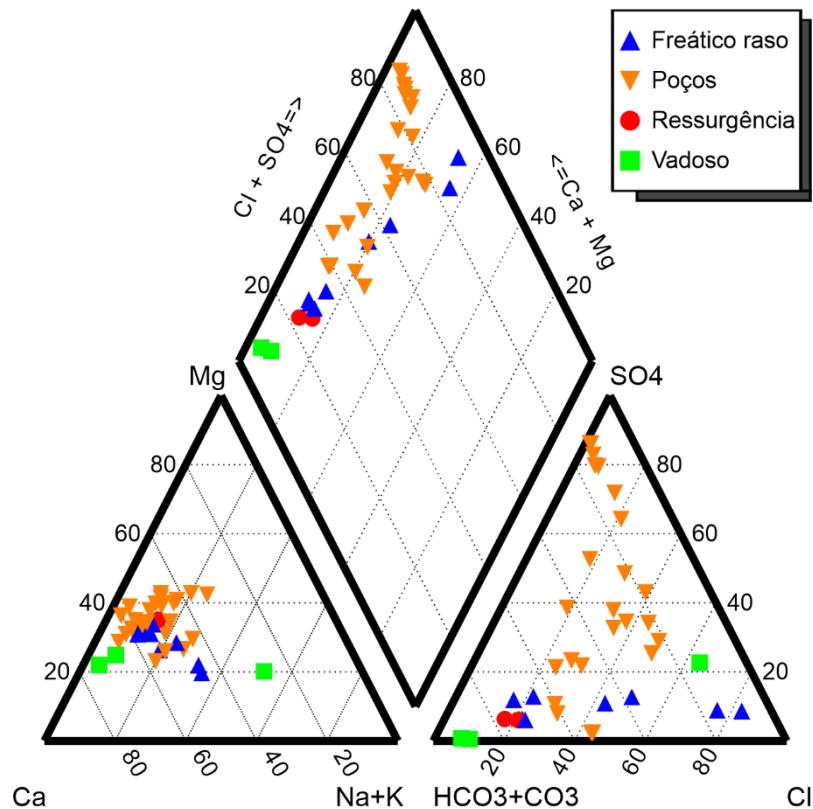


Figura 4.5 - Diagrama de Piper indicando fácies hidrogeológicas.

As concentrações de sulfato, se observadas de forma geral, abrangendo todas as amostras, variam entre 2 e 1542 mg/L, com média de 391 mg/L, mediana de 131 mg/L e distribuição não normal. Essas concentrações configuram 30% das amostras coletadas como águas sulfatadas e que, portanto, apresentam o SO_4^{2-} como principal ânion.

Comparando os ânions bicarbonato e sulfato individualmente com a somatória dos cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} (Figura 4.6), identificamos que, dentro de um amplo panorama de todas as amostras coletadas, o sulfato apresenta uma correlação $R^2=0,91$ enquanto o bicarbonato apresenta um valor bem menor de $R^2 = 0,17$. Além disso, o gráfico da Figura 4.6 mostra que existem diferentes grupos de amostras que devem ser identificados e estudados separadamente.

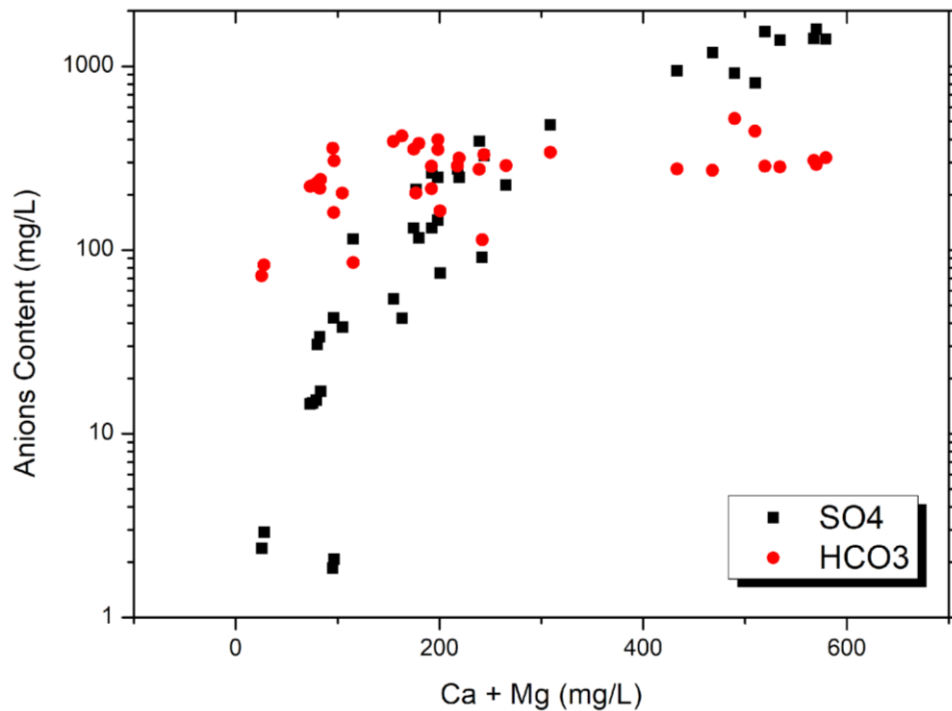


Figura 4.6 - Gráfico de dispersão comparando HCO_3^- e SO_4^{2-} , com teores indicados na escala logarítmica no eixo Y, com a somatória de das concentrações dos íons Mg^{2+} e Ca^{2+} , indicados em escala norma no eixo X. As cores dos pontos indicam os ânions analisado, vermelho para o bicarbonato e preto para o sulfato.

Os possíveis agrupamentos hidroquímicos foram analisados de acordo com os seguintes parâmetros: geograficamente, a região de estudo é dividida em norte e sul; a sazonalidade foi dividida em duas campanhas de campo (jan/fev – estação chuvosa e ago/out – estação seca) e as fácies hidroquímicas foram divididas em amostras de cavernas, freáticas, lagos, poços (aquíferos profundos), nascentes cársticas e fluxo vadoso (Figura 4.7).

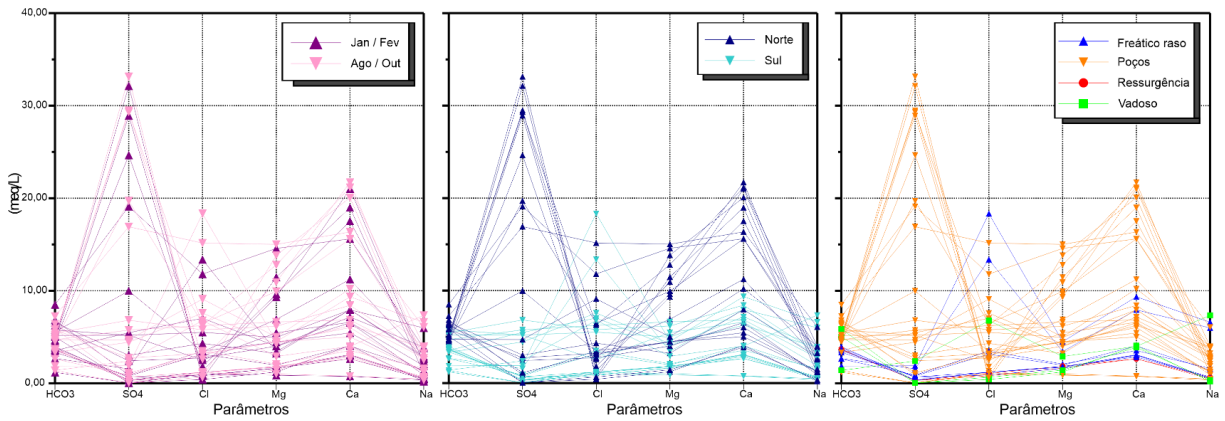


Figura 4.7 - Diagramas de Schoeller-Berkaloff com diferentes agrupamentos das amostras. Os três gráficos trazem representações das mesmas amostras por sazonalidade no gráfico da esquerda, região geográfica no gráfico do central e fácies hidroquímica no gráfico da direita. O eixo X indica, os parâmetros químicos analisados (maiores íons) e o eixo Y indica a concentração dos parâmetros expressa em mg/L.

Geográfico – Pelo diagrama de Schoeller-Berkaloff é possível observar que amostras coletadas na região norte da área de estudo tendem a apresentar maiores concentrações de HCO₃⁻, SO₄²⁻, Mg²⁺ e Ca²⁺.

Sazonalidade – Não foi possível identificar mudanças significativas nas concentrações dos íons maiores comparando as mesmas amostras. Nesse caso, é importante ressaltar que a amostragem realizada na primeira campanha de campo, prevista para o período chuvoso, ocorreu em um ano meteorológico atípico com extenso período de estiagem no período de novembro de 2020 a fevereiro de 2021. Esse fator pode ter causado redução na variação hidrogeoquímica sazonal.

Fácies hidroquímica – Com distribuição semelhante à geográfica, observou-se que as amostras de água de aquíferos profundos (poços com profundidade variando aproximadamente de 85 a 250 m) coletadas em poços tendem a apresentar maiores concentrações de íons relacionados à dissolução da rocha. Este fator também pode estar relacionado com a localização geográfica, uma vez que não são conhecidas muitas cavidades na região norte, assim as amostras da região norte foram coletadas em poços, com exceção de uma amostra de água vadosa na caverna Lapa do Sumidouro. Outra possibilidade é que pode haver uma subamostragem de amostras de poços profundos na região sul, porém como mostrado na Figura 4.1 – Modelo Digital de Elevação (MDE) da região sul da Bacia de Irecê. A linha vermelha delimita a área de estudo. Os pontos em rosa indicam ocorrências de cavernas, os pontos

verdes concentração de SO_4^{2-} do banco de dados de poços da CPRM (2020), sendo que o diâmetro do círculo indica intervalos de concentração do íon. Triângulos laranja representam locais de amostragem deste estudo. e os dados de SIAGAS (2020), as ocorrências de poços com altos valores para a concentração de sulfato são significativamente maiores no norte da área.

Interessante observar a relação estabelecida por Worthington e Ford (1995) entre os ânions bicarbonato e sulfato em nascentes cársticas, e como isso pode ser aplicado para entender a origem dos principais cátions e ânions em aquíferos cársticos. (Figura 4.8). Segundo os autores acima, a tendência de altas concentrações de sulfato na água do nível freático mais profundo, no presente caso, acessado por poços tubulares, indica a possibilidade de existirem outros fatores para a dissolução da rocha além da ação do ácido carbônico, como a ação do ácido sulfúrico que pode estar associado à presença de minerais evaporíticos ou sulfetos intercalados nos calcários, como mencionado pelos autores.

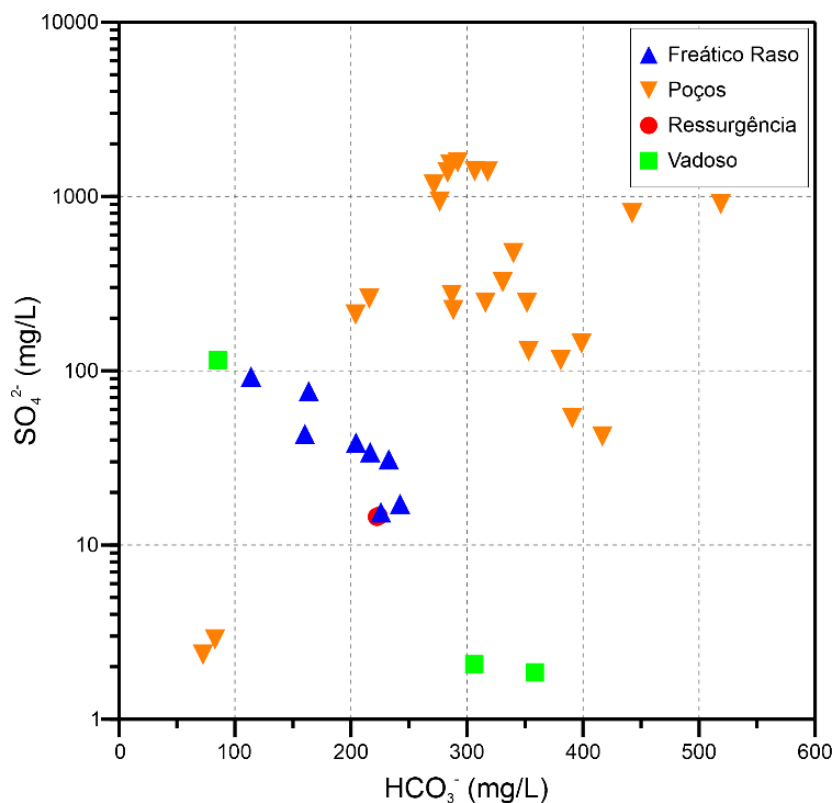


Figura 4.8 - Correlação em escala monologarítmica entre os ânions HCO_3^- e SO_4^{2-} . O eixo X indica o teor de bicarbonato e o eixo Y (em escala logarítmica) de sulfato. Ambas as concentrações são apresentadas em mg/L.

Os resultados das análises químicas corroboram com o banco de dados de poços tubulares disponível na plataforma do SIAGAS (CPRM, 2020 - Figura 4.1) e obtidos na etapa pré-campo. Conforme ilustrado na Figura 4.9, os teores mais baixos dos principais íons relacionados à dissolução da rocha encaixante (SO_4 , HCO_3^- , Ca^{2+} e Mg^{2+}) são encontrados principalmente no sul da Bacia de Irecê, onde a precipitação é mais intensa e o aquífero cárstico é mais influenciado pela recarga allogênica dos quartzitos do Supergrupo Espinhaço.

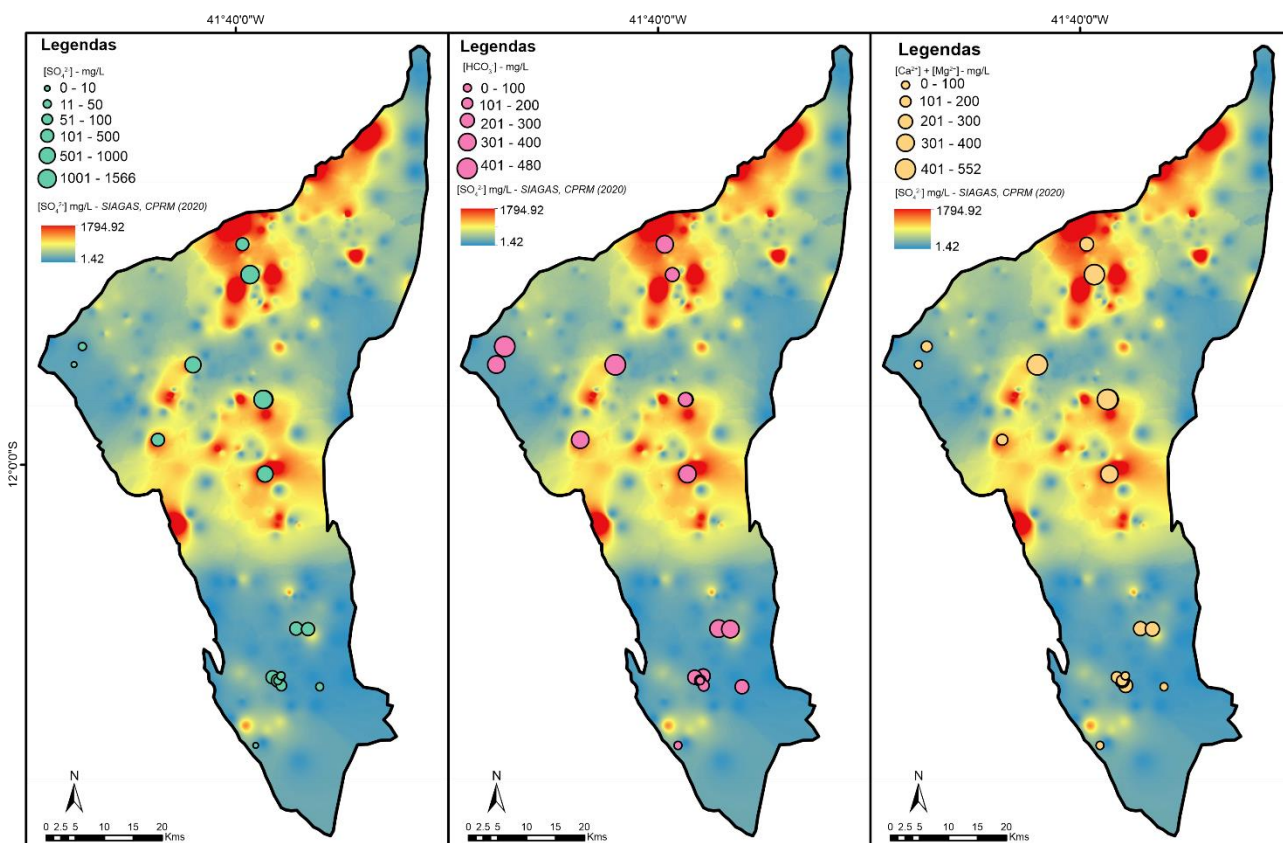


Figura 4.9 - Mapa de concentrações iônicas medidas neste trabalho sobre o mapa de isoconcentração de SO_4^{2-} gerado a partir dos dados de SIAGAS (2020). Da esquerda para direitas, os mapas indicam concentrações dos íons: SO_4^{2-} , HCO_3^- e $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ que são apresentados como círculos cujo diâmetro varia conforme a concentração. Tanto as concentrações do mapa base de isoconcentrações de sulfato quanto os dados plotados em sobreposição são expressos em mg/L.

4.1.3.5 Índice de Saturação

No contexto do sistema químico do carste, é fundamental não apenas compreender as reações químicas que ocorrem durante o processo de dissolução da rocha encaixante e a precipitação de minerais secundários, mas também avaliar se tais reações estão em equilíbrio.

Assim sendo, um indicador relevante para compreender se as reações químicas estão em equilíbrio é o Índice de Saturação dos minerais (IS). Esse índice, baseado nos parâmetros físico-químicos da água, permite avaliar se as soluções aquosas se encontram insaturadas, saturadas ou supersaturadas em relação a certos minerais. Valores negativos do IS indicam a insaturação da água em relação a um determinado mineral, o que sugere uma tendência à dissolução desse mineral na rocha encaixante. Por sua vez, valores iguais a zero indicam que a água está saturada e provavelmente em equilíbrio, enquanto valores positivos do IS indicam supersaturação da água e, portanto, uma tendência à precipitação de depósitos químicos.

Com base nos dados analíticos e físico-químicos obtidos, calculou-se os índices de saturação para os principais minerais constituintes das rochas e espeleotemas (calcita aragonita e gipsita). Para o cálculo dos índices de saturação, foram utilizadas as amostras de água provenientes do nível freático raso e dos poços tubulares. Essas fácies hidroquímicas foram selecionadas devido ao maior número de amostras disponíveis.

O nível freático raso apresentou valores de IS próximos à zero variando de 0,05 a 0,45 com média de 0,23 para a calcita e valores de -2,49 a -1,47 com média igual a -2,03 para a gipsita. As amostras coletadas em poços tubulares apresentaram maior amplitude nos índices de saturação com valor mínimo e máximo de -1,58 e 1,59, respectivamente e média de 0,01 para a calcita. Com relação à gipsita os índices variaram de -3,70 a -1,11 com média de -0,20.

4.2 Identificação Mineral dos Espeleotemas Estudados

Com o intuito de ampliar a hidrogeoquímica do enxofre no sistema foram realizadas análises de difração de raios-X em amostras de rocha e depósitos químicos para identificação de possíveis minerais que carreguem o enxofre em sua composição, bem como para contribuir com o conhecimento acerca da diversidade e dimensões de espeleotemas de sulfato presentes nas cavernas de Iraquara. Dessa forma foram coletadas amostras de espeleotemas identificados em campo como gipsita, que tem hábitos similares ou que são identificados como gipsita por guias locais, para conferência das informações.

Foram analisadas amostras de espeleotemas da Gruta do Didi, Gruta Torrinha, Lapa da Umburana, Lapa Doce, um mineral observado na rocha na Lapa Doce e duas crostas precipitadas em poços de irrigação.

Gruta do Didi:

Foram analisados quatro espeleotemas (Figura 4.10) coletados no interior da caverna sendo um destes uma crosta de coloração branca retirada da parede da caverna (DIDI-01), um mineral fibroso alongado e curvo de coloração branca e tamanho subcentimétrico a poucos centímetros (Didi-02), um cristal com cerca de 1 cm de comprimento com morfologia de dente de cão (BIE-004) e cristais aciculares filamentosares de espessura submilimétrica (BIE-003).

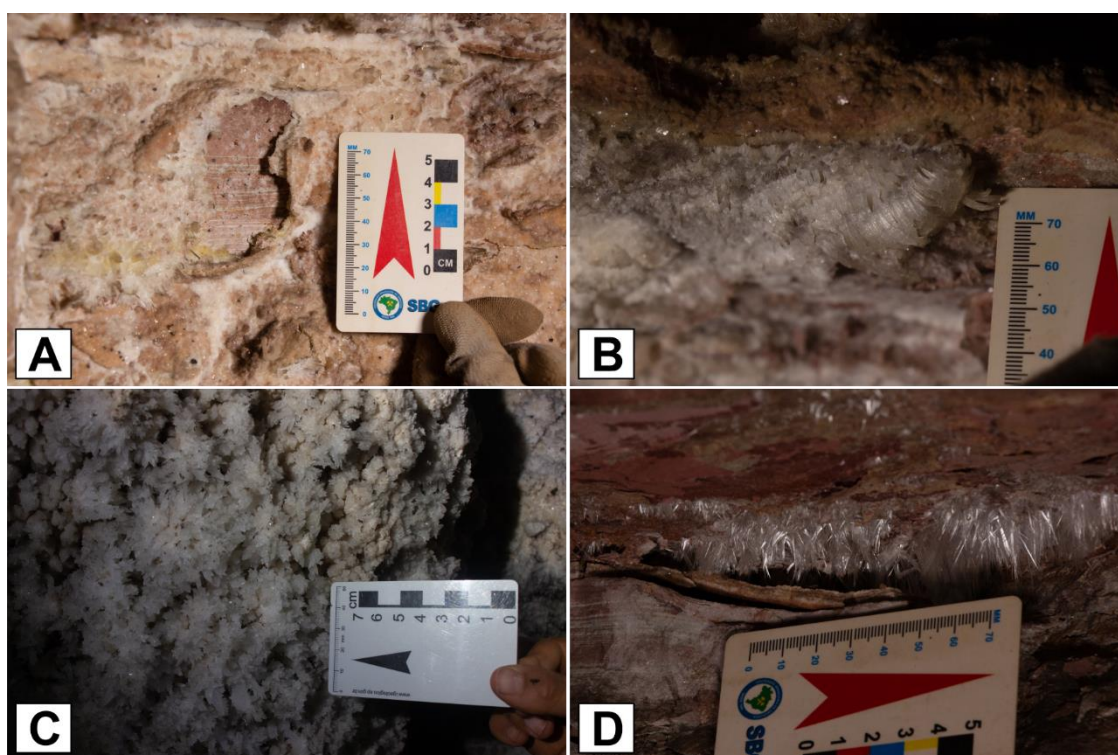


Figura 4.10 - Espeleotemas da Gruta do Didi, Iraquara - BA. A: Crostas de gipsita; B: Gipsita fibrosa; C: Dente de cão de calcita; D: Gipsita acicular.

Dentre as amostras analisadas por Difração de Raios-X (Figura 4.11 e Figura 4.12) apenas a amostra BIE-004, foi identificada como calcita, sendo que as demais amostras foram identificadas, como gipsita.

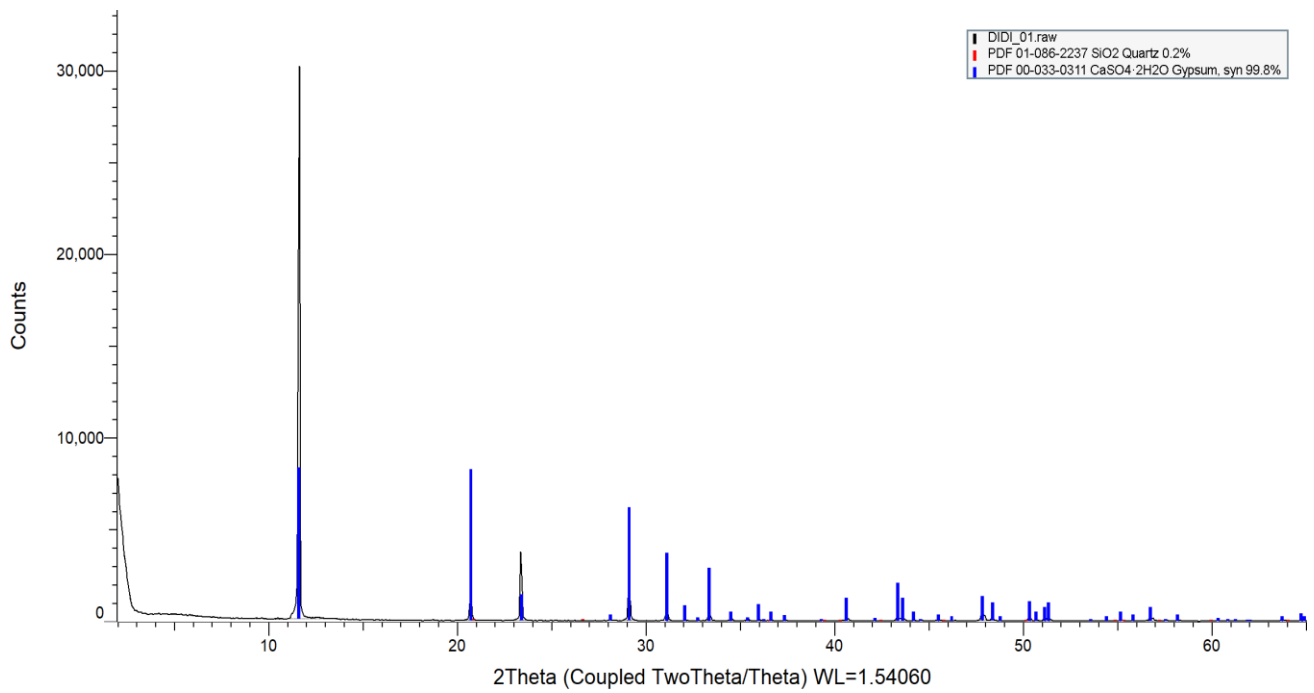


Figura 4.11 - Resultados de DRX para amostra DIDI-01, indicando composição mineral de gipsita

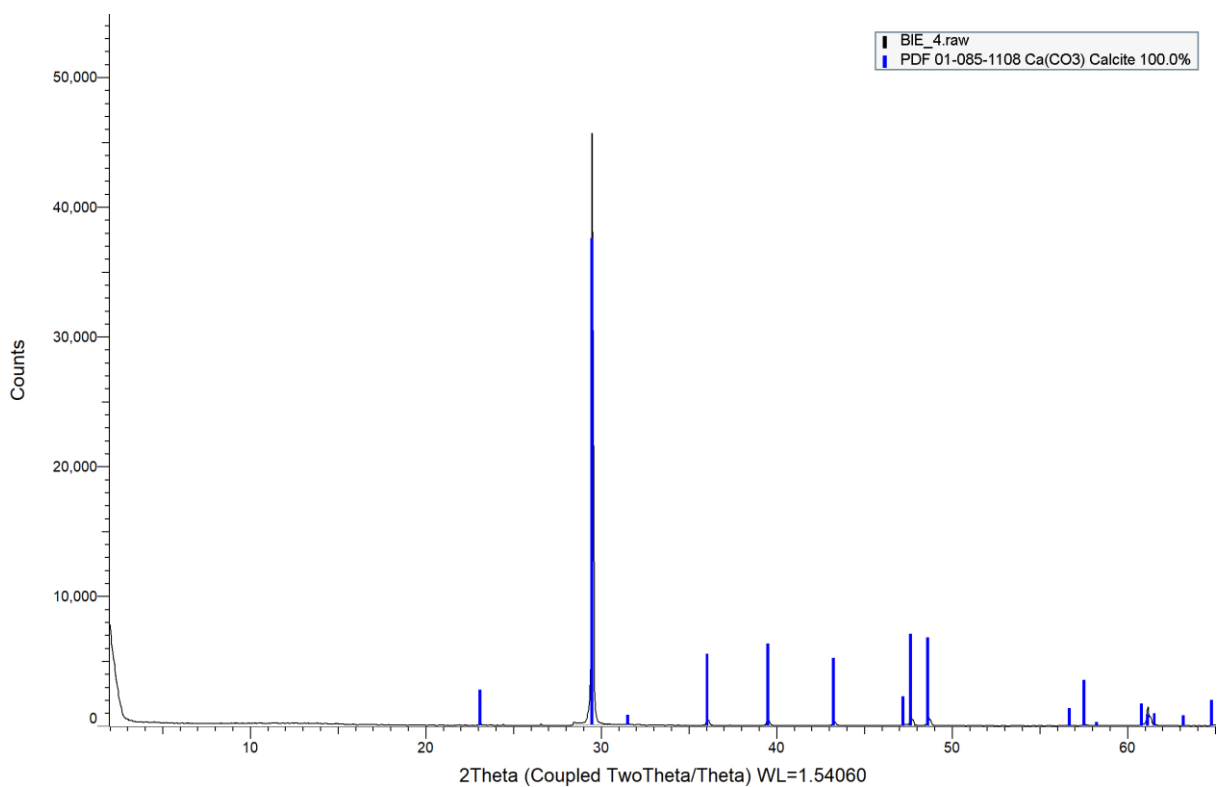


Figura 4.12 - Resultados de DRX para amostra BIE-04, indicando composição mineral de calcita.

Gruta Torrinha:

A Gruta Torrinha é conhecida pela diversidade de espeleotemas incluindo espeleotemas de gipsita como as agulhas, gipsitas fibrosas e crostas. Para efeito de confirmação foram analisados quatro espeleotemas da caverna, sendo um com hábito de flor de 1 a 4 cm de diâmetro e cristais aciculares (TOR-01), amostras de agulhas de gipsita (TOR-04), cristais euhédricos translúcidos dispostos como uma crosta de espessura subcentimétrica no entorno e pontas de estalactites de calcita (Figura 4.13) e um ponta de um agrupamento de cortinas métricas de calcita com feições de corrosão nas faces e precipitações translúcidas sobrepostas nas pontas (TOR-05).

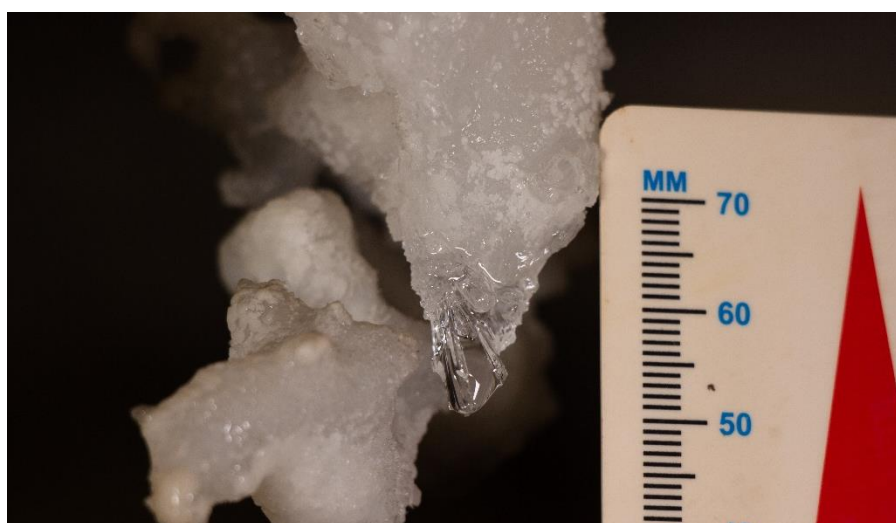


Figura 4.13 - Cristal de gipsita precipitado na ponta de estalactite de calcita na Gruta da Torrinha, Iraquara, BA.

Dentre as amostras analisadas, foram confirmados como espeleotemas de gipsita as agulhas (TOR-04) e os cristais que recobrem a superfície de estalactites (TOR-02). As pequenas flores (TOR-01), descritas em campo como gipsita foram identificadas como aragonita, demonstrando uma morfologia de flor de aragonita distinta das amplamente divulgadas, inclusive turisticamente, na caverna. Já a ponta de cortina recristalizada (TOR-05) foram identificadas como calcita.

Lapa da Umbrana:

Na Lapa da Umbrana foi coletada uma amostra de estalactite já caída no chão e semelhante a outras in situ (Figura 4.14), com cerca de 15 cm de comprimento, coloração branca e cristais euhédricos. Outra amostra coletada na mesma caverna foram crostas brancas (Figura 4.15) de espessura de poucos milímetros e dispostas em paredes da caverna, por vezes formando bolhas.

Para ambas as análises de difração de Raios-X foi confirmada e composição

mineral

de

gipsita

(

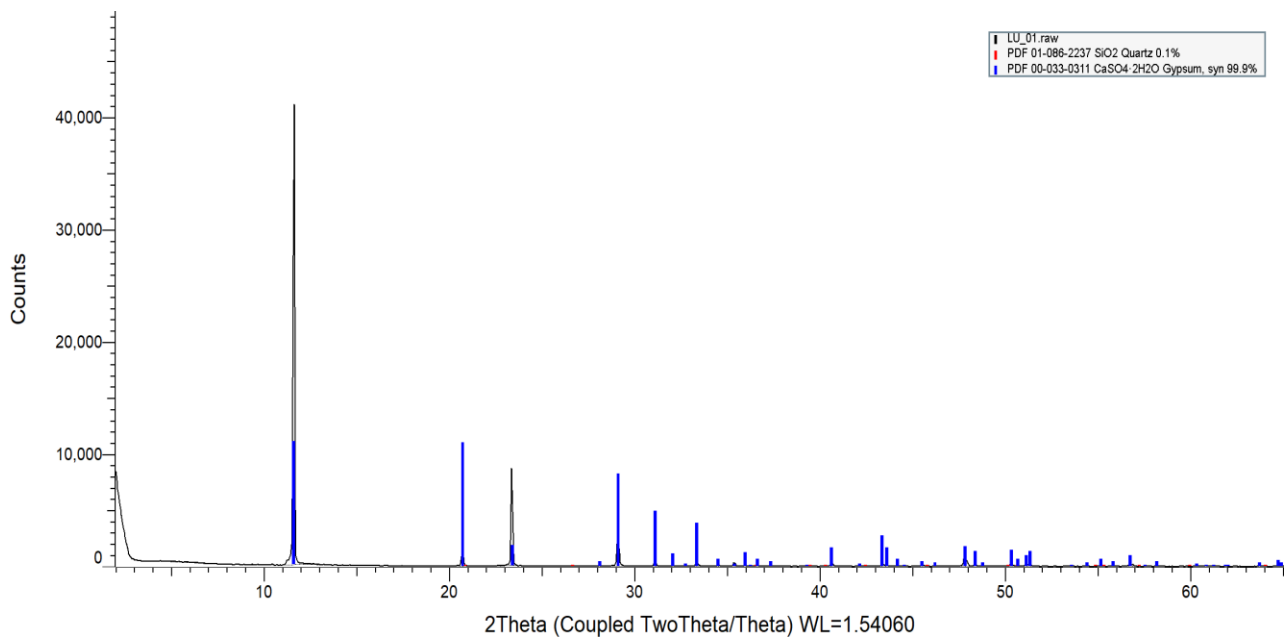


Figura 4.16). Crostas de gipsita em cavernas de Iraquara já foram descritas por outros autores como Valle (2004), porém em estalactites a precipitação de gipsita havia sido descrita apenas como precipitação posteriores à formação do espeleotema, apenas como pontas ou crostas de gipsita sobre espeleotemas de outra mineralogia, como na amostra TOR-04, coletada da Gruta Torrinha. Estalactites inteiramente formadas de gipsita e com dimensões decimétricas são descritas pela primeira vez neste trabalho e configuram mais uma relevante morfologia de espeleotemas de sulfato em nível nacional.



Figura 4.14 - Estalactites de gipsita da Lapa da Umburana, Iraquara – BA. A foto da esquerda é a amostra coletada do chão e a foto da direita é um espeleotema preservado *in situ*. Fotos: Tom Morita.



Figura 4.15 - Crostas de gipsita na parede da Lapa da Umburana. Foto Gabriela Duarte.

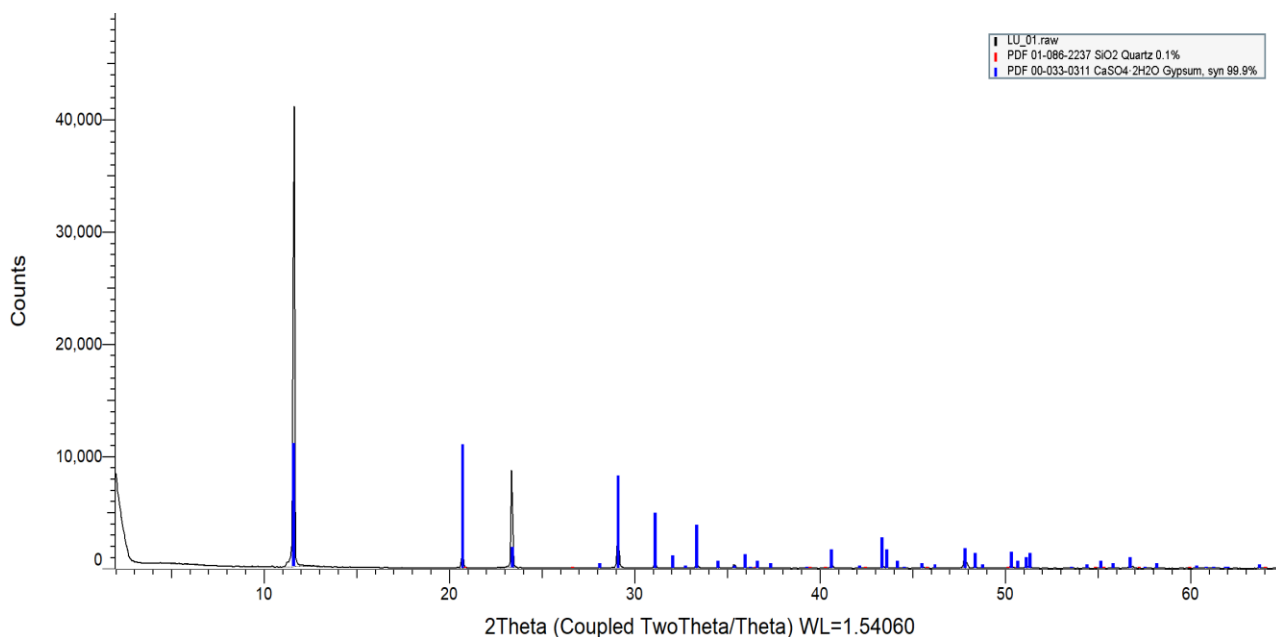


Figura 4.16 - Resultados de DRX para amostra LU-01, indicando composição mineral de gipsita.

Lapa Doce I:

Apresentando espeleotemas de gipsita como agulhas e gipsitas fibrosas assim como a Gruta Torrinha, porém em volume expressivamente menor, duas amostras da caverna foram escolhidas para terem sua composição mineral analisada, sendo um espeleotema de gipsita (

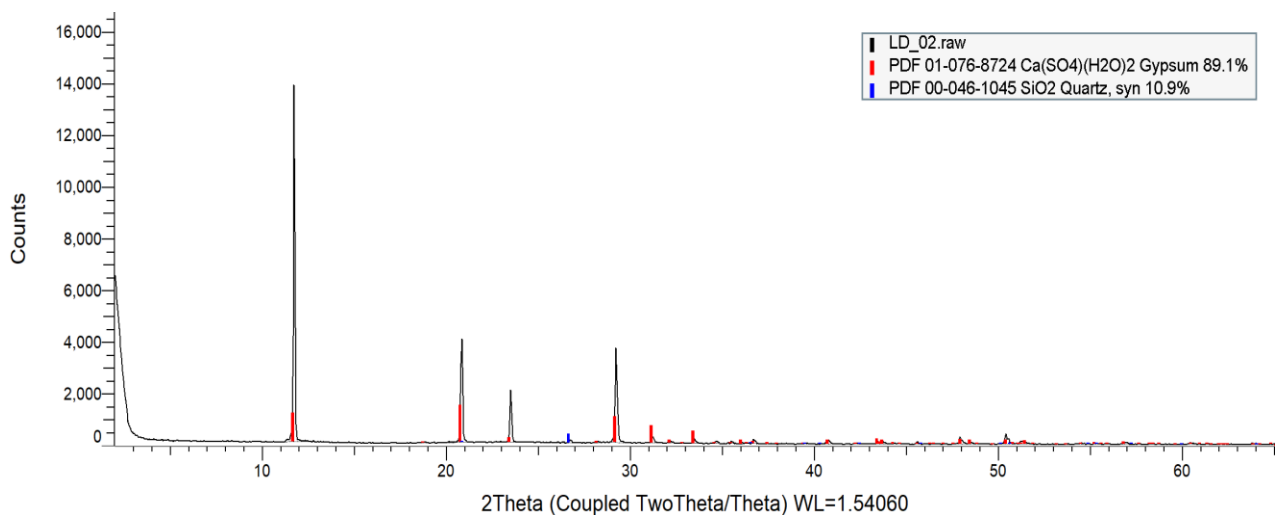


Figura 4.17) de tamanho subcentimétrica a poucos centímetros e espessura milimétrica, disposta sob um depósito terrígeno.

A segunda amostra é de finas camadas e lentes de cerca de 5 mm de espessura com hábito botrioidal (Figura 4.18). disposta no interior de amostras de rocha do calcário encaixante. Essa amostra foi coletada com o intuito de observar a possibilidade de preservação de sulfato primário da rocha, porém os resultados

demonstraram presença de sílica, provavelmente retrabalhada no processo diagenético substituindo a gipsita, e mantendo as estruturas botrioidais.

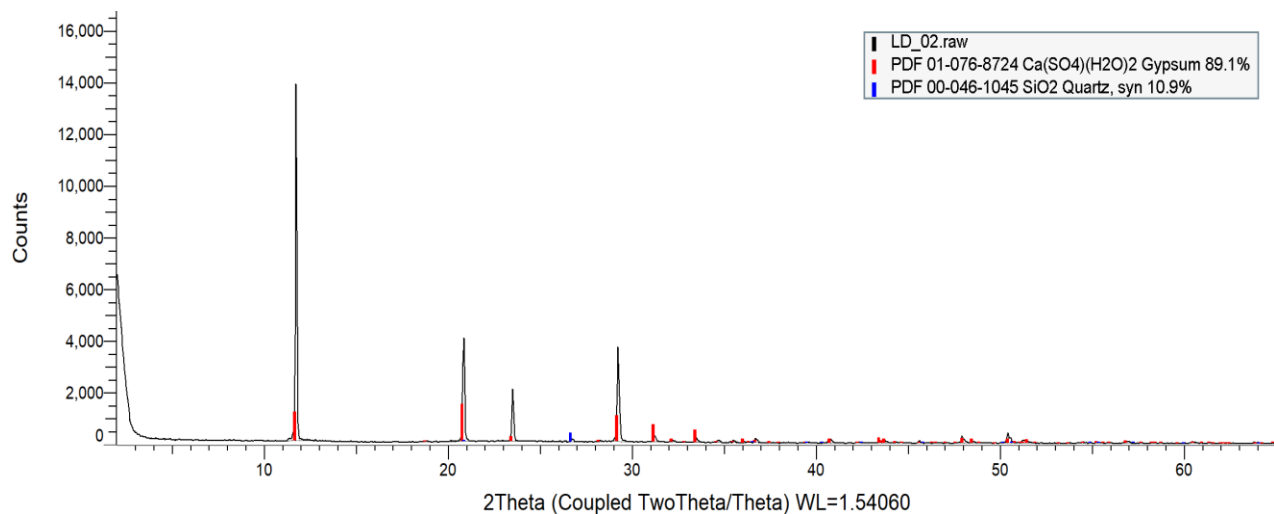


Figura 4.17 - Resultados de DRX para amostra LD-02, indicando composição mineral de gipsita.

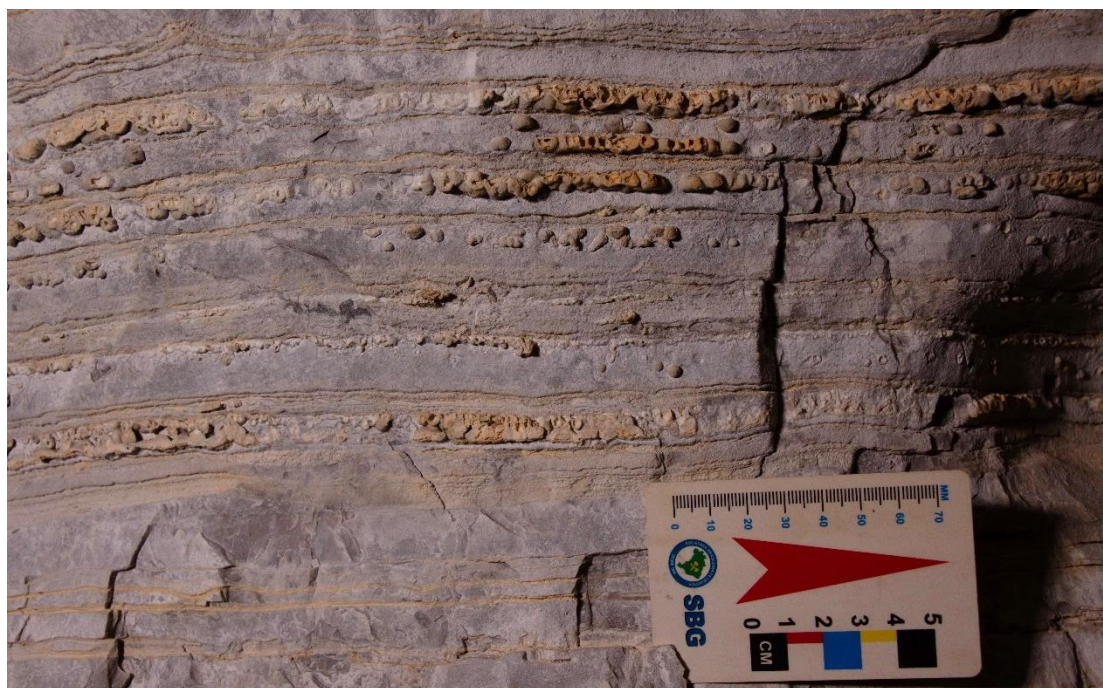


Figura 4.18 - Camada e lentes com hábitos botrioidais na rocha encaixante, Lapa Doce I, Iraquara - BA

Crostras de poços: Fazenda Canafistula e Povoado de Quixaba:

O povoado de Quixaba, no município de Iraquara foi elegido para realização de coletas de água para análises hidroquímicas a partir de relatos de moradores locais de presença de águas sulfurosas em poços da região. Um dos poços indicado por

moradores por ter um forte odor de enxofre estava desativado, porém o proprietário confirmou essas características da água e mostrou no local do poço crostas que precipitavam no encanamento entupindo o poço periodicamente. A crosta (Figura 4.19A e Figura 4.20) tem um aspecto poroso, pulverulento, baixa densidade e de coloração amarela pálida. A segunda amostra de crosta precipitada em encanamento de poços foi coletada em um poço ativo na Fazenda Canafístula, no Povoado Lagoa do Zeca, município de Canarana, no norte da área de estudo e do qual também foi feita uma coleta de água para análise hidroquímica. A crosta (Figura 4.19B e Figura 4.21) é translúcida a amarelada com espessura milimétrica.

A amostra BIR-18 foi identificada por DRX como enxofre nativo, enquanto a BI-36 foi identificada como gipsita e, possivelmente brushita.



Figura 4.19 - Crostas precipitadas em poços. A: Crosta com enxofre nativo coletado no poço do 'Bocão', Povoado de Quixaba, Iraquara. B: Crostas de gipsita no Poço 2 da Fazenda Canafístula, Povoado Lagoa do Zeca, Canarana.

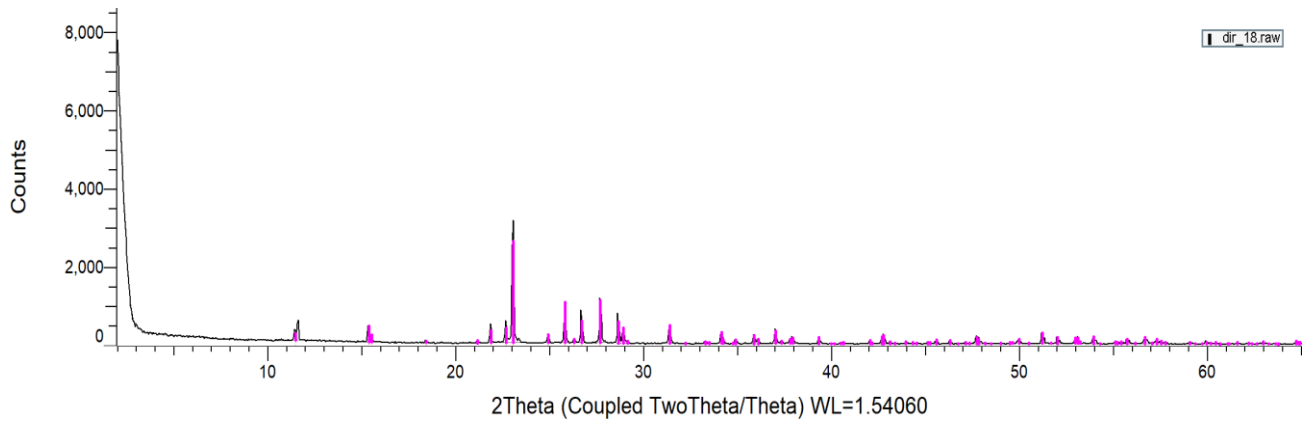


Figura 4.20 - Resultados de DRX para amostra BIR-18, indicando possível composição mineral de enxofre nativo.

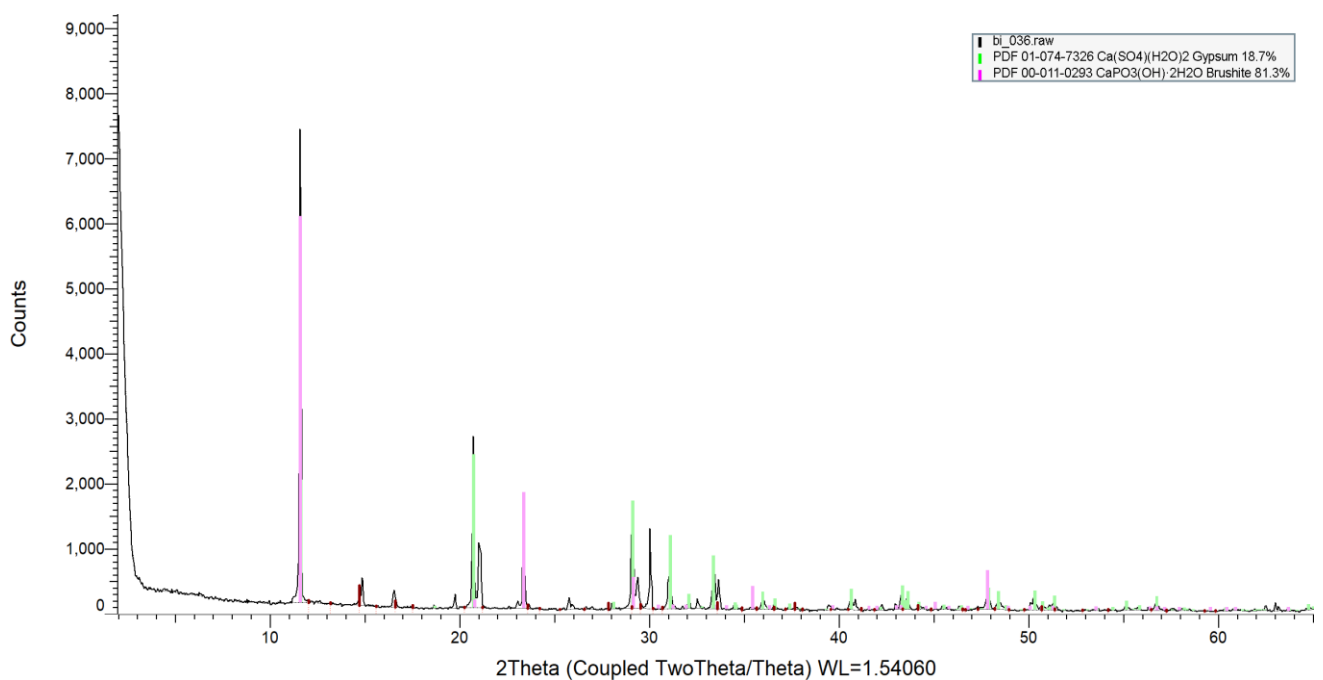


Figura 4.21 - Resultados de DRX para amostra BI-36, indicando composição mineral de gipsita e bruchita.

4.3 Isótopos Estáveis De Enxofre

A análise de isótopos estáveis de enxofre em sistemas de espeleogênese por ácido sulfúrico podem ser muito úteis para compreender a origem e caminho do enxofre no sistema, desde sua fonte, ao agente corrosivo, ácido sulfúrico, e aos espeleotemas de sulfato. O método é utilizado por diversos autores (Hill, 1995; Canfield, 2001; Onac et al, 2011; D'Angeli et al., 2018; Temovski et al., 2018) que, analisando a assinatura isotópica pelo $\delta^{34}\text{S}$ de amostras de espeleotemas de gipsita

e do SO_4^{2-} e H_2S do sistema buscam estabelecer conexões entre os depósitos e a fonte do enxofre.

O contexto geoquímico encontrado em sistemas cársticos com ação de ácido sulfúrico nas localidades onde os autores citados trabalharam como as cavernas de Carlsbad, no Novo México, tem como fonte de enxofre no sistema o H_2S , associado a depósitos de hidrocarbonetos (Hill, 1995). No Brasil, por outro lado, a hipótese mais tratada na literatura relaciona a fonte do enxofre aos sulfetos metálicos.

O estudo dos mecanismos de fracionamento isotópico do enxofre é essencial para uma interpretação correta dos dados isotópicos obtidos. O fracionamento isotópico ocorre durante os processos de oxidação, redução e incorporação de enxofre nos organismos, e é influenciado por diversos fatores, como temperatura, pH, salinidade, entre outros. Portanto, é fundamental levar em consideração esses fatores e os possíveis processos de fracionamento isotópico envolvidos na análise dos dados isotópicos de enxofre. Gomes e Johnston (2017) compilaram diversos artigos que discutem os fatores que influenciam o fracionamento isotópico do enxofre em diferentes tipos de reações, considerando as várias espécies de enxofre envolvidas, bem como o caminho das reações dentro dos seus respectivos equilíbrios e a natureza biótica ou abiótica da mediação das reações (Figura 4.22).

Redução de sulfato

Redução de sulfato

Redução de sulfato/oxidação anaeróbica de metano.

Oxidação de sulfeto.

Oxidação de sulfeto aeróbica, abiótica.

Oxidação de sulfeto aeróbica, biótica.

Oxidação de sulfeto anaeróbica, biótica.

Oxidação fototrófica de sulfeto.

Reações de estado redox intermediário.

Oxidação de sulfito aeróbica, abiótica.

Oxidação de sulfito anaeróbica, biótica.

Oxidação de enxofre elementar aeróbica, biótica.

Oxidação de enxofre elementar anaeróbica, biótica.

Desproporcionamento com ferro.

Desproporcionamento com manganês.

Oxidação de minerais de sulfeto.

Oxidação de minerais de sulfeto aeróbica, abiótica.

Oxidação de minerais de sulfeto aeróbica, biótica.

Oxidação de minerais de sulfeto anaeróbica, abiótica.

Oxidação de minerais de sulfeto anaeróbica, biótica.

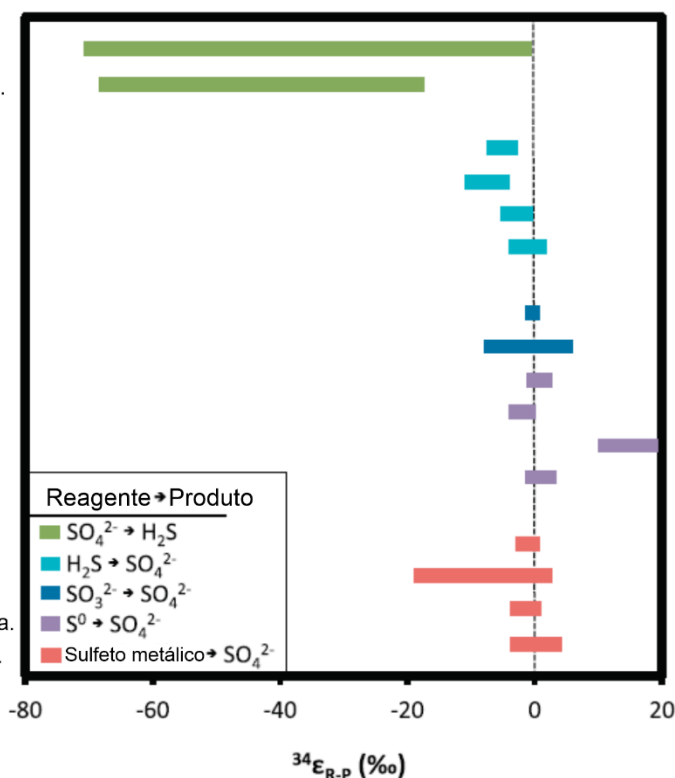


Figura 4.22 - Valores de fracionamento isotópico de enxofre $^{34}\epsilon$, ou seja, a variação da assinatura isotópica $\delta^{34}\text{S}$ do enxofre antes e após determinada reação ($^{34}\epsilon_{\text{R-P}}$, onde R é o reagente e P é o produto), onde o sulfato é tanto o reagente quanto o produto, associados às reações de ciclagem de enxofre. Os diferentes tipos de vias metabólicas estão listados à esquerda, com informações sobre tolerância ao oxigênio (aeróbico ou anaeróbico) e mediação (biótico ou abiótico), quando aplicável. As faixas de valores de fracionamento relatados na literatura são codificadas por cores com base nos reagentes e produtos (respectivamente): sulfato (SO_4^{2-}) e sulfeto (H_2S ; verde), H_2S e SO_4^{2-} (azul claro), sulfito (SO_3^{2-}) e SO_4^{2-} (azul escuro), enxofre elementar (S^0) e SO_4^{2-} (roxo), S^0 e sulfeto de ferro (FeS ; laranja), e mineral sulfeto (S^{2-}) e SO_4^{2-} (vermelho). Modificado de Gomes e Johnston (2017).

Dentro do contexto deste trabalho, entende-se que os principais mecanismos de fracionamentos que devem ser examinados estão relacionados com a oxidação de sulfetos metálicos para sulfato, representada na figura com a cor vermelha. Tendo em vista os resultados físico-químicos obtidos e a diversidade microbiológica identificada, os mecanismos de fracionamento devem estar associados principalmente a reações aeróbicas com mediação biótica. Segundo Gomes e Johnston (2017) essa reação pode apresentar uma ampla variação da assinatura isotópica, proporcionando desde um ligeiro enriquecimento do ^{34}S (cerca de +5 ‰) até um empobrecimento deste isótopo (por volta de -20‰).

Outra etapa importante na análise dos isótopos estáveis de enxofre está na precipitação de depósitos químicos de sulfato nas cavernas estudadas. Por meio de

testes de precipitação de gipsita em soluções aquosas, com temperatura e salinidade controladas, Van Driessche et al. (2016) obtiveram taxa de fracionamento de cerca de +2‰.

Considerando os sulfetos metálicos como a fonte majoritária de enxofre, o sulfato em meio aquoso, formado pela oxidação dos sulfetos, pode consistir em uma espécie intermediária para a posterior precipitação dos espeleotemas de gipsita, amplamente conhecidos no carste da Bacia de Irecê. Auler (1999) realizou análises de $\delta^{34}\text{S}$ em amostras de pirita disseminada, espeleotemas de gipsita e também no sulfato da água e Valle (2004) também se atentou para a discussão das assinaturas isotópicas do enxofre, mas sem levar em consideração os mecanismos de fracionamento mediados biologicamente.

No presente estudo foram tratadas amostras de água, rocha e minerais (Tabela 4.3)

Coletou-se água em alguns dos poços tubulares, para análise hidroquímica e extração de sulfato, sendo estes os poços 1 e 2 de Lagoa Preta, no município de Mulungu do Morro; Poço do Povoado de Mundo Novo, em Souto Soares; Poço do Luisão, no Povoado de Quixaba, Iraquara e o Poço 2 da Fazenda Canafístula em Canarana. Outras duas amostras de água foram coletadas no fluxo vadoso da Gruta Torrinha, em um gotejamento ativo de fluxo intenso em cortinas e de uma represa de travertino, normalmente ativa, porém sem aporte de água no momento da coleta. Também foi coletada uma amostra do nível freático raso, acessado por um lago na Gruta Torrinha.

Foi obtida apenas uma amostra de rocha, com grãos de pirita cúbicos e euhédricos extraídos do calcário encaixante da Lapa do Sumidouro, no município de Barro Alto. A pirita foi identificada tanto disseminada no calcário, como também nas intercalações pelíticas, porém a amostra coletada para análise compunha um agregado de cubos submilimétricos pontualmente em maior concentração e seguindo o acamamento.

As demais amostras são depósitos químicos de enxofre, identificados como gipsita, coletados em diversos pontos das cavernas: Gruta Torrinha, Gruta do Didi, Lapa da Umburana e Lapa Doce I.

Tabela 4.3 – Amostras em que foi realizado o ensaio de $\delta^{34}\text{S}$ com os resultados e tipos de amostras em espécie química e procedência. Todos os dados de $\delta^{34}\text{S}$ obtidos neste estudo. P = Água de poço, V = Fluxo vadoso, FR = Freático Raso, E = Espeleotemas. SM = Sulfetos Metálicos. Para as análises utilizou-se os padrões S1, S2 e S3 da IAEA com base no VCDDT.

ID Amostra	Local	Espécie de S Analisada	Tipo de amostra	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)
BI-06	Lagoa Preta 2	BaSO ₄	P	30,50
BI-07	Lagoa Preta 1	BaSO ₄	P	18,57
BI-09	Pov. Mundo Novo	BaSO ₄	P	32,39
BI-11	Poço Luisão	BaSO ₄	P	30,17
BI-18	Canafistula 2	BaSO ₄	P	38,59
BI-38	Gruta Torrinha, Escorrimento	BaSO ₄	V	23,30
BI-39	Gruta Torrinha, Poço do Lima	BaSO ₄	FR	23,02
BI-40	Gruta Torrinha, Cortinas	BaSO ₄	V	19,58
BIE-03	Gruta do Didi	CaSO ₄	E	22,79
BIR-15	Lapa do Sumidouro	FeS ₂	SM	31,52
DD-05	Gruta do Didi	CaSO ₄	E	22,81
DD-09	Gruta do Didi	CaSO ₄	E	21,30
Didi-01	Gruta do Didi	CaSO ₄	E	21,50
Didi-02	Gruta do Didi	CaSO ₄	E	22,91
LD-02	Gruta Lapa Doce	CaSO ₄	E	25,73
LU-01	Lapa da Umburana	CaSO ₄	E	27,97
LU-02	Lapa da Umburana	CaSO ₄	E	25,16
TOR-01	Gruta Torrinha	CaSO ₄	E	23,52
TOR-02	Gruta Torrinha	CaSO ₄	E	26,17
TOR-04	Gruta Torrinha	CaSO ₄	E	29,69
TOR-6	Gruta Torrinha	CaSO ₄	E	22,27
TR-02	Gruta Torrinha	CaSO ₄	E	25,92

Obteve-se uma amostra de sulfeto metálico, com $\delta^{34}\text{S}$ de 31,52 ‰ (utilizando como referência o padrão VDCT - *Vienna Canyon Diablo Troilite*). Estudos anteriores,

realizados por Kyle e Misi (1997) e Auler (1999), encontraram valores médios de sulfetos metálicos de 21,05 ‰ e 24,15 ‰, (com referência ao padrão CDT – *Canyon Diablo Troilite*) respectivamente.

As análises dos isótopos estáveis de enxofre em água foram divididas em três matrizes de para determinar o valor de $\delta^{34}\text{S}$ do sulfato presente. A primeira matriz foi de água de poços tubulares, que apresentou um valor médio de 30,04 ‰, mediana de 30,50‰ e uma variação de 18,57 a 38,59 ‰. A segunda matriz foi de água do freático raso, coletada no lago da Gruta Torrinha, que teve um valor de 23,02 ‰. A terceira matriz consiste na água de percolação vadosa, ambas coletadas na Gruta Torrinha. Estas apresentaram um valor médio de 21,44 ‰. Vale ressaltar que a análise de $\delta^{34}\text{S}$ de amostras de água foram realizadas em precipitado de sulfato de bário.

Por fim, os depósitos secundários de sulfato, ou espeleotemas de gipsita, constituem o maior n amostral dentre os grupos expostos e apresentaram valores de 21,30 a 29,69‰, média de 24,44 e mediana de 23,52 ‰.

4.4 Microbiologia

Foram obtidas 18 amostras de água, coletadas nas duas campanhas de campo em 9 locais distintos, com o objetivo de analisar a microbiota presente. Para cada amostra foram coletos 15 litros de água do qual os microorganismos foram filtrados em campo e seu DNA extraído em laboratório.

A maioria das amostras, porém, apresentou quantidade insuficiente de material genético após a extração do DNA, impossibilitando a realização do sequenciamento genético. A fim de contornar esta limitação, três amostras foram submetidas à análise metagenômica, a qual permite a análise de genes funcionais dos micro-organismos encontrados, enquanto outras quatro amostras foram submetidas ao sequenciamento do RNA ribossomal 16S, o qual permite a identificação de espécies microbianas através de ASVs (*Amplicon Sequence Variant* – Sequência Variante de Amplicon). Este estudo apresenta os resultados obtidos a partir da análise da diversidade microbiológica das quatro amostras submetidas à análise de RNA ribossomal 16S.

Os quatro pontos de coleta de água incluídos neste estudo são descritos como segue.

Gruta Azul (BI-02): é a ressurgência cárstica do sistema da Gruta da Pratinha, localizado no Povoado de Santa Rita, município de Iraquara. A amostra analisada foi coletada durante a primeira campanha de campo em janeiro de 2021.

Poço do Luisão (BI-26): é um poço tubular privado usado para irrigação e localizado no Povoado de Quixaba, Iraquara. Durante as coletas, a amostra apresentou odor de enxofre e foi coletada na segunda campanha de campo em agosto de 2021.

Cochó do Malheiros (BI-27): é um poço tubular no Povoado de Cochó do Malheiros, município de Seabra, utilizado para abastecimento público de água. A coleta foi realizada em agosto de 2021, durante a segunda campanha de campo.

Fz. Lagoa Preta (BI-30): É um dos poços privados utilizados na irrigação de plantações de uma fazenda no Povoado de Lagoa Preta, município de Mulungu do Morro, e foi coletado na segunda campanha de campo em agosto de 2021. É importante ressaltar que este ponto de coleta está centralmente localizado na área de estudo e é o único que foi coletado fora da região. Além disso, é importante destacar que os poços localizados na região da Lagoa Preta têm sido historicamente caracterizados por apresentar elevadas concentrações de sulfato na água subterrânea

4.4.1 Diversidade

Para a análise da diversidade microbiana encontrada nas amostras, os dados foram filtrados para apresentar somente os grupos que apresentam se relacionam com o ciclo do enxofre.

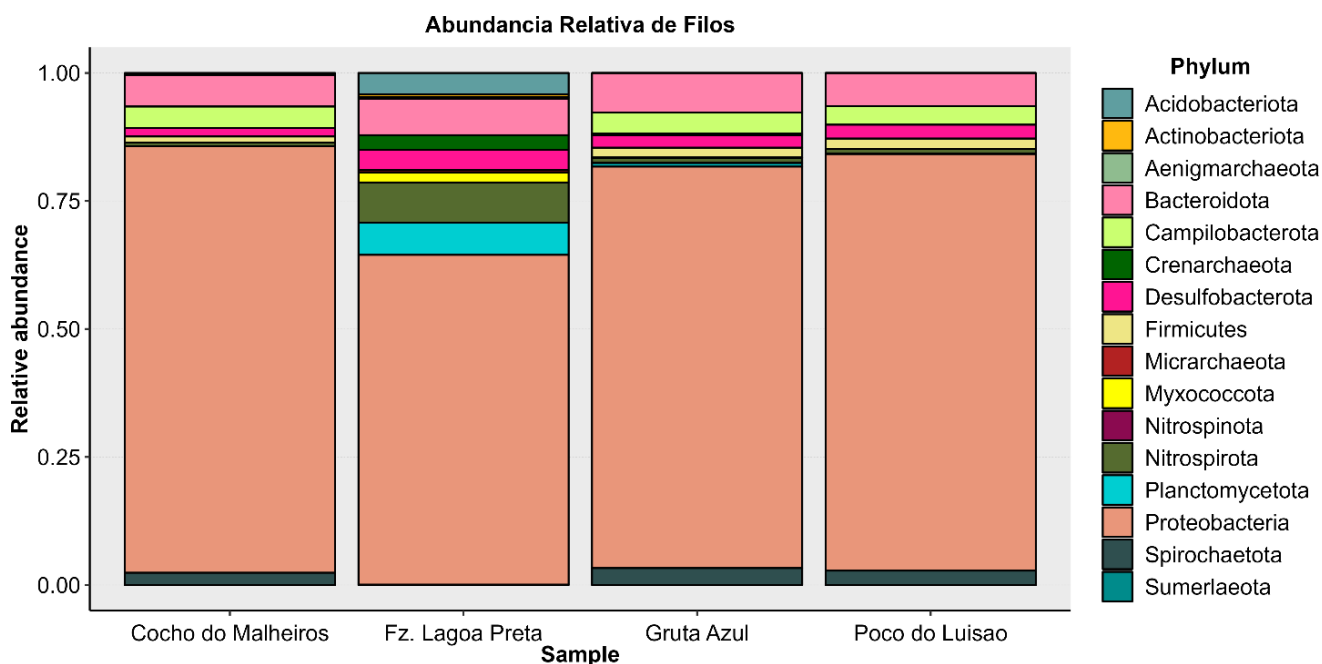


Figura 4.23 - Abundância relativa de Filos dominantes (>1%) por estação. Cada coluna representa uma amostra e o eixo Y indica a proporção de cada filo (indicado por cores) para as amostras analisadas.

Dentre os filios observados na Figura 4.23, destacam-se os seguintes:

Proteobacteria: Segundo Fukuyama et al (2020), é conhecido que grupos de Proteobacteria são capazes de reduzir compostos de enxofre como o tiosulfato, enxofre elementar e DMSO (dimetilsulfóxido). Os autores também citam *Sulfurospirillum carboxydovorans* MV como uma destas bactérias. Em trabalhos anteriores já foram encontrados micro-organismos do mesmo Filo, como indivíduos dos gêneros *Thiobacillus* (Morita, 2018 e Valle, 2004) e o *Thiothrix* (Morita, 2018). Ambos já citados na literatura por conta de sua possível relação com processos SAS (Sulfuric Acid Speleogenesis) e geoespeleologia (Hill, 1985; Auler e Smart, 2003; Valle, 2004; Engel et al., 2010) e também foram encontrados em amostras neste trabalho.

Crenarchaeota: Este filo corresponde a um dos 3 filios existentes dentro do grupo das arqueias e são, comumente, capazes de respirar enxofre elementar (Leight & Whitman, 2001). A ordem *Sulfolobales*, por exemplo, tem como característica fisiológica principal o metabolismo do enxofre. Micro-organismos dessa ordem utilizam enxofre elementar ou compostos inorgânicos reduzidos de enxofre como fonte de energia para seu crescimento, podendo promover a redução e oxidação de enxofre,

oxidação de sulfeto, oxidação de tiosulfato, oxidação de sulfito, hidrólise de tetratióato (Liu et al., 2021).

Planctomycetota: Alguns membros de *Planctomycetota* são capazes de utilizar enxofre elementar como aceptor de elétrons e gerar sulfeto em condições anaeróbicas (Kaboré et al., 2020)

Bacteroidota: Este grupo de bactérias é conhecido por sua habilidade de reduzir enxofre, utilizando enxofre elementar e gerando sulfeto de enxofre como resultado. Ao mesmo tempo micro-organismos como o *Bacteroidia Bacteroidales* e *Chlorobia Chlorobiales*, também podem atuar na oxidação do enxofre (Hahn et al., 2022)

Campilobacterota: Diversos membros desse Filo são conhecidos por fazer a oxidação de enxofre e de compostos de enxofre acoplada à redução de nitrato ou oxigênio molecular (Xiao et al. 2023).

Aumentando a resolução da análise da diversidade microbiana para outros níveis taxonômicos, foi possível observar que a nível de gênero, os resultados das abundâncias relativas são muito complexos e apresentam dificuldades na visualização. Além disso, estão próximos do limite de resolução do 16S, o que pode comprometer a confiabilidade dos dados e existem muitos grupos que aparecem como não cultivados ou ainda como candidatos e que não foram catalogados, logo os dados não são apresentados aqui. Por outro lado, a análise das famílias ainda pode apresentar fatores interessantes.

Dessa forma, foram selecionadas as 20 famílias mais abundantes, relacionadas ao ciclo do enxofre como indicado na Figura 4.24.

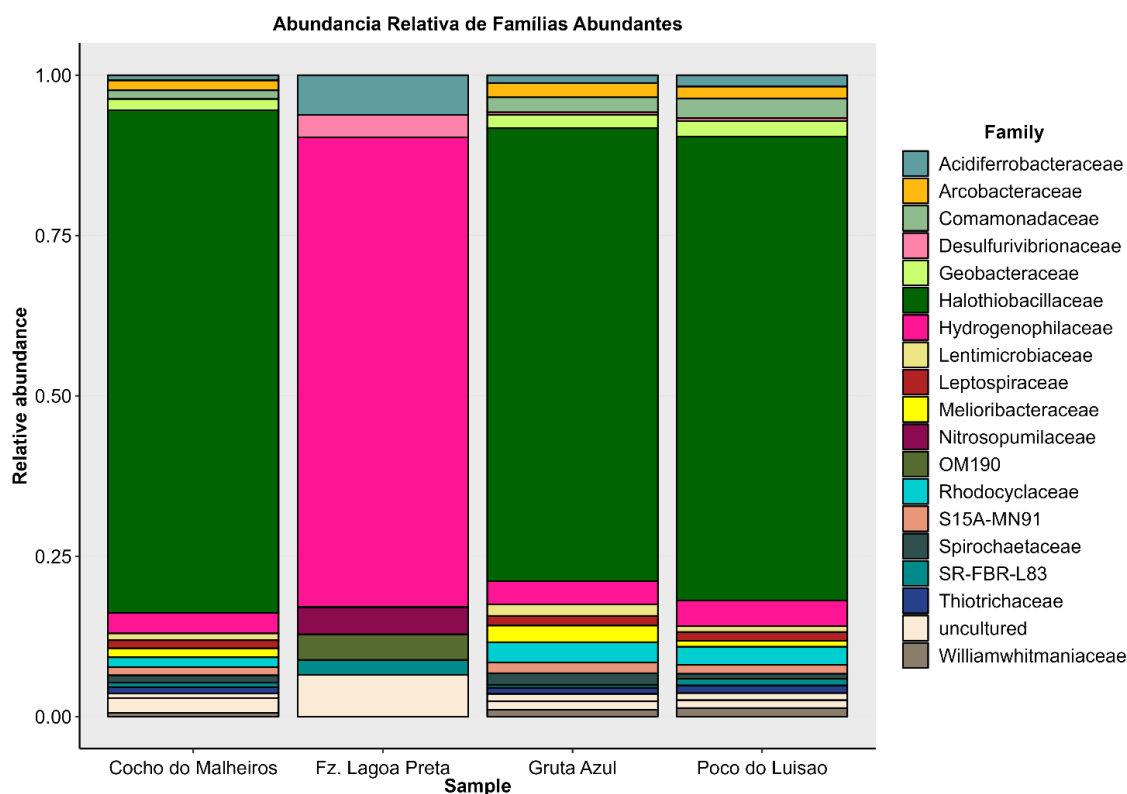


Figura 4.24 - Abundância relativa de Famílias dominantes (>1%) por estação. Cada coluna representa uma amostra e o eixo Y indica a proporção de cada família (indicado por cores) para as amostras analisadas.

4.4.2 Funções metabólicas

FAPROTAX é uma ferramenta bioinformática usada inferir funções metabólicas de bactérias em amostras ambientais a partir do sequenciamento do gene ribossomal 16S RNA. A ferramenta utiliza uma abordagem capaz de prever grupos funcionais para táxon a partir de dados disponíveis na literatura. O FAPROTAX atribui uma função metabólica a um táxon de acordo com a presença ou ausência de marcadores de genes que codificam uma função metabólica específica em sua sequência de DNA.

A Figura 4.25 indica as funções metabólicas associadas aos micro-organismos encontrados nas amostras. O tamanho dos círculos na figura corresponde à quantidade ou intensidade dessa função metabólica em determinada amostra. Assim, o FAPROTAX permitiu identificar quatro funções relacionadas ao ciclo do enxofre, sendo estas a respiração de compostos de enxofre, respiração do enxofre, oxidação afótica de composto de enxofre e oxidação afótica de sulfetos.

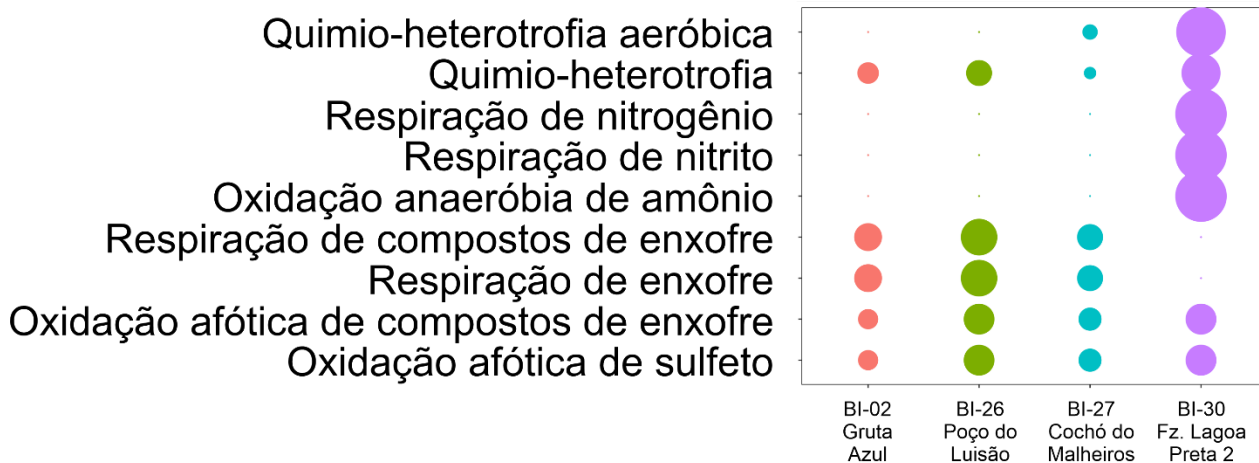


Figura 4.25 - Abundância relativa dos grupos funcionais preditos para as comunidades presentes em cada estação. O tamanho dos círculos representa a porcentagem da abundância relativa, de 1% até 100%. Os círculos estão distribuídos na figura conforme a amostra (eixo X) e função metabólica (eixo Y).

Com base nas inferências metabólicas apresentadas, pode-se constatar que as amostras analisadas apresentam a capacidade de oxidar sulfetos e compostos de enxofre com reações afóticas (em ambientes escuros). Notavelmente, a amostra coletada em Lagoa Preta se distingue das demais por não exibir tais funções metabólicas de respiração de enxofre e de compostos de enxofre.

A amostra coletada no Poço do Luisão, localizado no povoado de Quixaba, evidencia elevadas intensidades metabólicas associadas à respiração e oxidação de enxofre e seus compostos em ambientes escuros. Entretanto, em relação às funções de oxidação de compostos de enxofre e sulfeto, os resultados apresentam intensidades semelhantes à amostra proveniente da Lagoa Preta e ambas maiores que as amostras da Gruta Azul e do Poço de Cochó do Malheiros.

5 DISCUSSÕES DOS RESULTADOS

5.1 Hidrogeoquímica

Os resultados hidroquímicos indicam que a região norte da área de estudo tende a apresentar os maiores teores de sulfatos nas águas subterrâneas quando comparada à região sul. Os valores quando comparados com os teores de HCO_3^- , nos quais não foram encontradas correlações, é um indicativo de que, sob a hipótese SAS para a Bacia de Irecê, o bicarbonato presente na água não vem exclusivamente como

produto da dissolução de rochas carbonáticas pelo H_2CO_3 . O aumento da concentração de cálcio (Ca^{2+}) no sistema entre as duas campanhas, juntamente com a ausência de um aumento correspondente no bicarbonato (HCO_3^-), sugere fortemente a presença de outro ácido relevante em atividade no sistema.

Em direção ao sul, o teor de sulfato diminui, indicando maior atividade epigênica, como evidenciado pela maior densidade de cavernas (Figura 1.1), bem como pelas características morfológicas e sedimentológicas das cavernas. Considerando o modelo espeleogenético sugerido por Auler (1999) e a predominância de carste epigênico sobre hipogênico de acordo com a taxa de denudação e precipitação anual (Auler e Smart, 2003), entende-se que as feições hipogênicas, responsáveis pelo estágio inicial da espeleogênese, são sobrepostos por características epigenéticas.

A região sul da Bacia de Irecê apresenta maior pluviosidade e maior recarga alogênica, o que possibilita a exposição e desenvolvimento de cavernas mais próximas da superfície e águas subterrâneas menos sulfatadas. Por outro lado, a região norte representa um estágio anterior de desenvolvimento cárstico com maior profundidade e uma atuação mais significativa do H_2SO_4 como agente corrosivo, originado na própria rocha hospedeira.

A partir dos dados obtidos pela espectrometria de massa, observamos que as amostras de água do nível freático mais profundo, coletada em poços tubulares, apresentam tendências a serem mais pesados (maior valor de $\delta^{34}\text{S}$) do que as amostras de água coletadas no nível freático mais raso e que a água de percolação vadosa.

Os valores de $\delta^{34}\text{S}$ obtidos indicam que há uma similaridade na assinatura isotópica entre o enxofre obtido a partir do sulfato em sua espécie iônica dissolvida na água freática e o sulfeto original da rocha encaixante (Figura 5.1), obtido a partir de pirita. Mas, apesar de ter-se somente uma análise de sulfeto, é possível notar um ligeiro empobrecimento do ^{34}S entre a pirita e o sulfato, o qual é condizente com as taxas de fracionamento descritas na literatura neste tipo de reação com mediação biótica ou abiótica (Gomes e Johnston, 2017).

Este mesmo fator de diminuição do $\delta^{34}\text{S}$ é observado a partir da associação de dados de Kyle e Misi (1979) e Auler (1999) obtidos a partir de sulfetos metálico de

amostras dos calcários da Fm. Salitre, Grupo Una e do sulfato da água, precipitado como BaSO_4 (Figura 5.2). Ressalta-se que os valores obtidos pelos autores têm como referências os padrões CDT, impedindo comparação direta entre valores absolutos. Os dados são comparados relativamente entre os diferentes modos de enxofre.

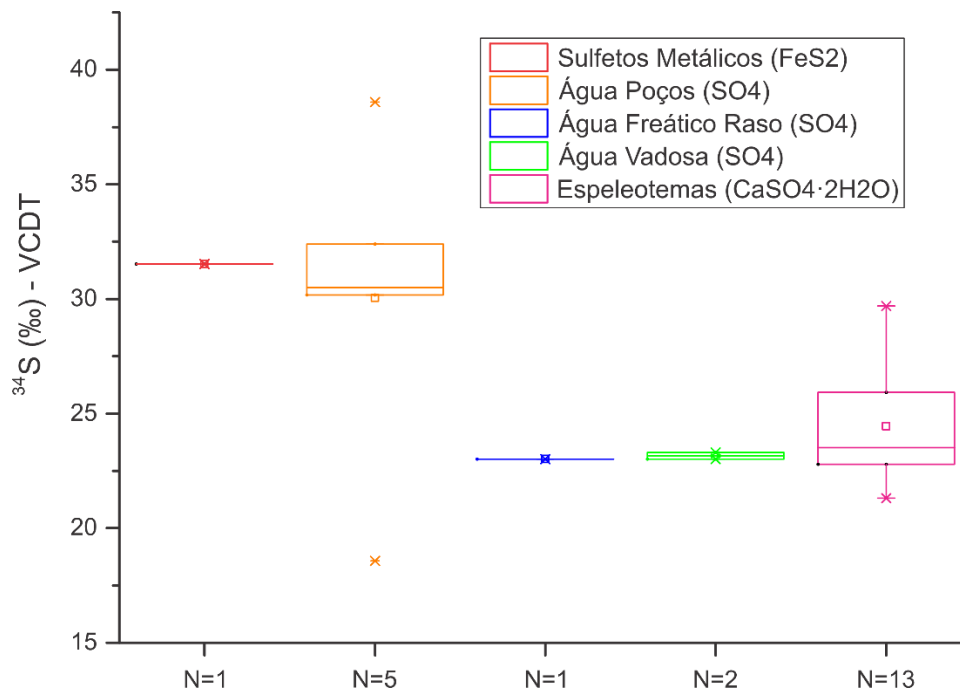


Figura 5.1 – Boxplot indicando a assinatura isotópica $\delta^{34}\text{S}$ (padrão VCDT - Vienna Canyon Diablo Troilite) para as diferentes fácies hidroquímicas. O N, no eixo X corresponde à quantidade de amostras utilizadas no cálculo. Neste gráfico foram inclusos dados coletados neste trabalho e provenientes de sulfetos metálicos, água de poços, água do freático raso, água do vadoso e espeleotemas de gipsita.

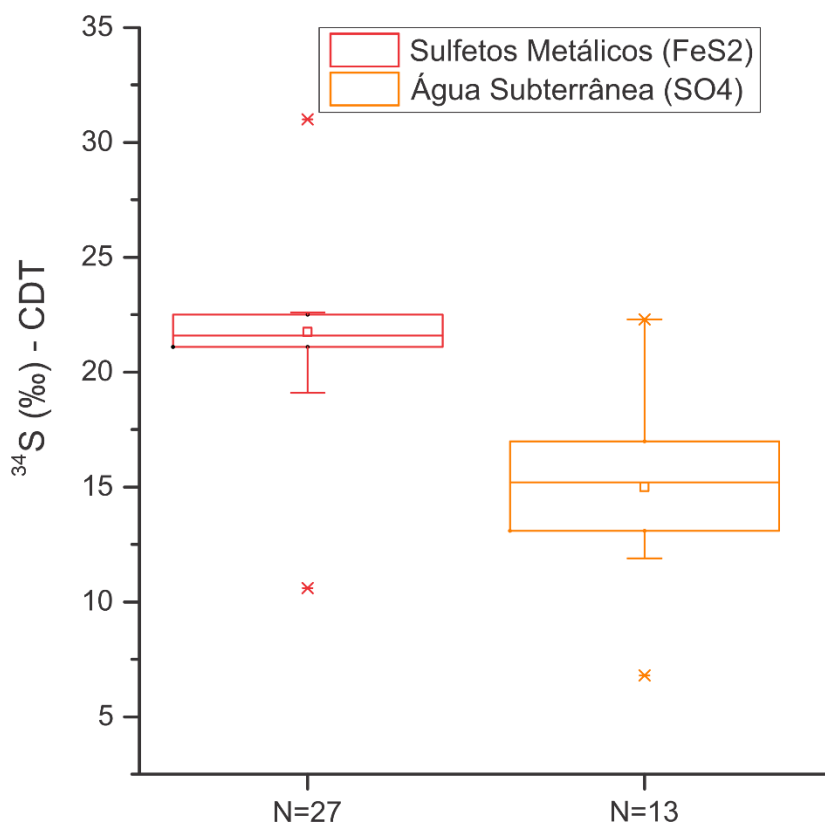


Figura 5.2 - Boxplot indicando a assinatura isotópica $\delta^{34}\text{S}$ (padrão CDT – Canyon Diablo Troilite). Desenvolvido com base nos dados de Kyle e Misi (1979) e Auler (1999). O N, no eixo X corresponde à quantidade de amostras utilizadas no cálculo.

Dessa forma, é possível interpretar que o enxofre encontrado atualmente na água subterrânea do aquífero cárstico da Bacia de Irecê provém, predominantemente da pirita disseminada na rocha encaixante.

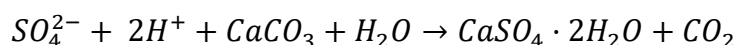
Por outro lado, os resultados de $\delta^{34}\text{S}$ dos depósitos secundários de sulfato nas cavernas estudadas apresentaram o valor médio 5,4‰ menor que a média do sulfato das amostras de água dos poços tubulares e muito próximo aos valores obtidos nas amostras de água de percolação vadosa e do nível freático raso. Esse resultado sugere duas possibilidades que também podem atuar de forma complementar.

A primeira seria que os espeleotemas de gipsita analisados podem ter contribuição de fontes de sulfato epigênicas, advindas de aerossóis atmosféricos de origem marinha, concentrados no solo pela evaporação da recarga meteórica, evidenciados pelos altos teores de cloreto. Esta hipótese já havia sido sugerida por Auler (1999), o qual estima valores de $\delta^{34}\text{S}$ do sulfato atmosférico entre +5 a +8 ‰, o que levaria o $\delta^{34}\text{S}$ dos espeleotemas para valores mais empobrecidos. Já outra

possibilidade é a presença de um fator de fracionamento capaz de realizar um empobrecimento na faixa de 10‰ do $\delta^{34}\text{S}$ presente no sulfato da água subterrânea vadosa e freática rasa. Este fator de fracionamento, provavelmente necessitaria de uma etapa de redução do SO_4^{2-} para H_2S conforme indicado pela cor verde na Figura 4.22.

Considerando o fracionamento de até +2‰ do enxofre com a precipitação de gipsita, valores de $\delta^{34}\text{S}$ mais altos do que o sulfato da água do freático profundo, devem ser encontrados em espeleotemas de gipsita formados no estágio inicial da espeleogênese, como produto da dissolução da calcita pelo ácido sulfúrico (Equação 1 – Jones e Northup, 2021). Porém, devido à alta solubilidade da gipsita e a posterior evolução epigênica do sistema cárstico estudado, esses espeleotemas não devem ter se preservado, sendo os depósitos de sulfato atuais associados à recarga meteórica e/ou fatores de fracionamento com tendências negativas não identificadas neste trabalho

Equação 1 - Dissolução da calcita por ácido sulfúrico e precipitação de gipsita como produto. Retirado de Jones e Northup, 2021.



5.2 Geomicrobiologia

Os resultados de diversidade microbiana apresentados evidenciam a relevante presença de diversos grupos de micro-organismos com metabolismo ligados ao ciclo do enxofre no aquífero cárstico da bacia de Irecê. O baixo N amostral apresentado, decorrente das limitações da pesquisa e principalmente da própria não obtenção de material genético em diversas amostras, para os métodos analíticos utilizados, impede que sejam feitas comparações com maior embasamento estatístico. Ainda assim, algumas observações interessantes podem ser feitas.

Apenas a amostra da Gruta Azul foi coletada durante a primeira campanha de campo, porém isso não representou alterações significativas na comunidade microbiana em concordâncias com os resultados hidroquímicos. Os teores iônicos apresentados como dados brutos e evidenciados no gráfico de Schoeller-Berkaloff não demonstraram alterações significativas entre as duas campanhas de campo, possivelmente pela atípica estiagem no período do final de 2020 e início de 2021,

quando foi realizada a primeira campanha, prevista para o período chuvoso. Dessa forma variações temporais não são consideradas com tanta importância, sendo a fácies hidroquímica a mais relevante para diferenciação de ambientes hidroquímicos.

É possível notar que existe um destaque na diversidade microbiana da amostra coletada na Fazenda Lagoa Preta, evidenciada pela abundância relativa das 20 famílias taxonômicas ligadas ao ciclo do enxofre.

A distinção da amostra de Lagoa Preta também vai ao encontro com os resultados hidroquímicos (Figura 5.3) onde há um destaque para os elevados teores de sulfato tanto em valores brutos como relativos, consistindo na amostra mais sulfatada dentre as quatro em questão.

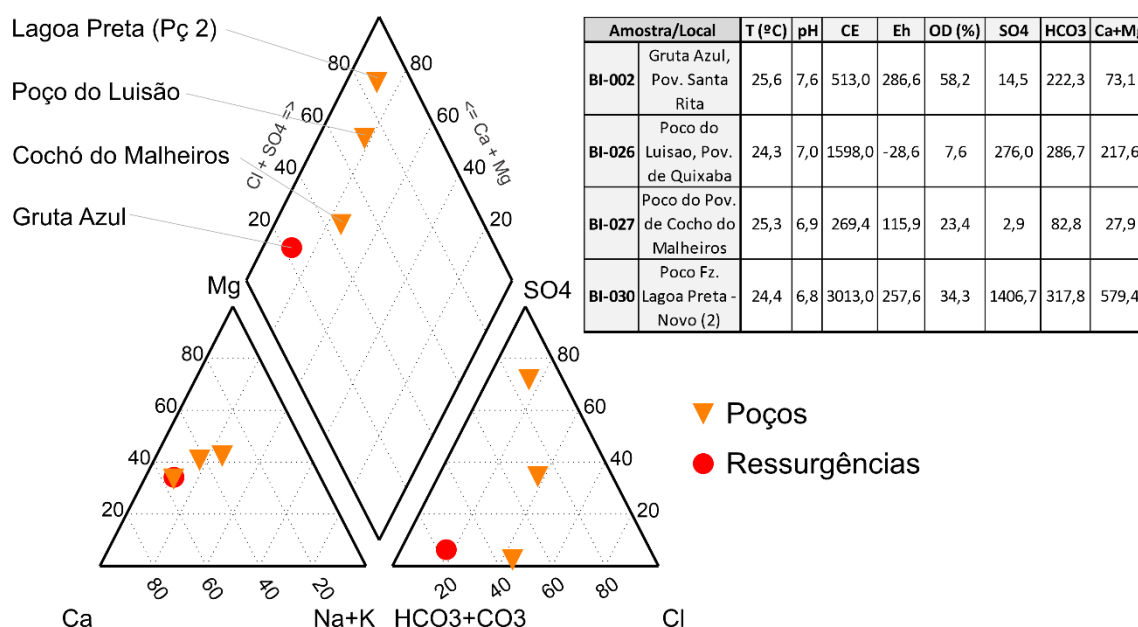


Figura 5.3 – Diagrama de Piper e tabela simplificada de parâmetros físico-químicos e resultados analíticos para as amostras apresentadas nos resultados de microbiologia.

É provável que haja uma relação entre os resultados hidroquímicos e microbiológicos, uma vez que a principal fonte de enxofre no sistema geoquímico, descrita na literatura, são os sulfetos metálicos, principalmente piratas. A oxidação desses sulfetos e a liberação de espécies de enxofre em meio aquoso são decorrentes da atividade microbiana, evidenciada pela presença de micro-organismos relacionados ao ciclo do enxofre e, principalmente, pela aferência da função metabólica de oxidação de enxofre e sulfetos em ambientes escuros.

Além disso, as outras amostras analisadas também apresentaram as mesmas funções metabólicas relacionadas ao enxofre. E destaca-se que o Poço do Luisão, no Povoado de Quixaba, também apresentou teores significativos de sulfato, embora não tão proeminentes quanto os observados nas análises da amostra de Lagoa Preta. Isso provavelmente se dá pela localização geográfica dos pontos de coleta, como indicado pelos resultados hidroquímicos, uma vez que a região sul da área de estudo tem maior nível pluviométrico e maior influência da recarga alogênica dos quartzitos que bordejam a Bacia de Irecê a Oeste, Sul e Leste

5.3 Evolução de Condutos e Registros da Ação do Ácido Sulfúrico

A hipótese de oxidação de piratas como fonte de enxofre para o sistema cárstico é amplamente discutida em vários sistemas cársticos clássicos. No entanto, é no contexto dos sistemas cársticos brasileiros que essa oxidação é compreendida como a principal fonte de enxofre.

A oxidação de pirita, mediada pela atividade microbiana, pode ser identificada pela associação de diversos métodos, conforme apresentado nos resultados pela:

- Observação de uma diminuição do valor do $\delta^{34}\text{S}$, conforme descrito na literatura para o fracionamento de sulfetos metálicos para sulfato (SO_4^{2-});
- Presença de uma diversidade de micro-organismos associados ao ciclo do enxofre com funções metabólicas relacionadas à oxidação de sulfetos e compostos de enxofre em ambientes escuros.

A oxidação dos sulfetos leva à formação de ácido sulfúrico, que, ao percolar pelos planos de descontinuidade da rocha, desencadeia o processo de espeleogênese, conhecido como *Sulfuric Acid Speleogenesis*. Nessa etapa, é possível ocorrer a precipitação dos primeiros depósitos químicos, como crostas de gipsita subaquática, formadas como subproduto da dissolução do carbonato de cálcio pelo ácido sulfúrico.

O posterior desenvolvimento das cavernas na Bacia de Irecê, conforme descrito na literatura (Cruz Junior, 1998; Auler, 1999; Valle, 2004; e Laureano, 1998 e 2014), ocorre por meio de períodos de rebaixamento, alternados com elevações do nível freático, resultando em ciclos de entalhamento vadoso durante o rebaixamento e

obstrução por sedimentos terrígenos, durante fases de elevação do NA, além de ampliação paragenética de condutos. Essas etapas evolutivas levam à formação de morfologias como tetos planos e canais de anastomose no teto. Ao longo desses estágios, ocorre a alteração de feições relacionadas ao *Sulfuric Acid Speleogenesis* (SAS), como modificações na morfologia da caverna e dissolução de gipsita.

Além disso, durante o rebaixamento intermediário do nível freático, ocorre a precipitação de depósitos secundários de carbonato de cálcio e gipsita. Os espeleotemas de gipsita formados nessa fase já apresentam contribuição de sulfato epigênico proveniente de aerossóis atmosféricos de origem marinha, que chegam aos condutos por meio da percolação vadosa. Isso é evidenciado pelos valores mais baixos de $\delta^{34}\text{S}$.

Com o gradativo rebaixamento do nível freático para o estágio atual e erosão parcial dos sedimentos clásticos anteriormente depositados, observa-se a formação de espeleotemas de gipsita com origem vadosa que podem recobrir espeleotemas de calcita presentes no ambiente vadoso. Além disso, ocorre a precipitação de crostas de gipsita sobrepondo bancos de sedimentos, paredes e outros espeleotemas em ambientes de nível freático raso. Os depósitos terrígenos finos, que anteriormente estavam saturados com água e altos teores de sulfato, ao serem expostos à atmosfera, passam por processos evaporíticos, proporcionando a formação de espeleotemas de gipsita. Isso pode ser observado nas ocorrências de agulhas de gipsita na Gruta Torrinha, associadas a pilhas de sedimento com gretas de contração.

6 CONCLUSÕES

O carste presente na Bacia de Irecê apresenta uma singularidade em relação a outras regiões cársticas, em virtude da expressiva quantidade de depósitos de sulfato em suas cavernas. Esta característica, já descrita na literatura, foi confirmada por meio da análise mineralógica de diferentes modos de ocorrência dos espeleotemas. A região também se destaca pelos altos teores de sulfato presente na água subterrânea, também citada em trabalhos acadêmicos desde a década de 1980.

Como contribuição inédita desta pesquisa, foi demonstrado que a elevada concentração de sulfato presente na água subterrânea está relacionada à ação

microbiológica oxidante sobre os sulfetos metálicos, com base em dados de fracionamento isotópico do $\delta^{34}\text{S}$ (pirita, água e espeleotemas) e dados das análises metagenômicas. A análise microbiológica das águas revelou uma diversidade taxonômica de bactérias e arqueias, destacando-se a presença de diversos filos e famílias com metabolismos ligados ao ciclo do enxofre. Por meio da ferramenta da bioinformática, FAPROTAX, também foram identificadas as principais funções metabólicas presentes nas amostras analisadas, as quais incluem a oxidação em ambientes escuros de sulfetos e de compostos de enxofre. Portanto, a ação microbiológica pode ser associada à degradação dos sulfetos metálicos.

A mobilização do enxofre de sua forma reduzida mineral para o sulfato em solução aquosa possibilita a produção de ácido sulfúrico, que, por sua vez, atua na corrosão da rocha encaixante. A dissolução dos calcários tem início na zona freática profunda proporcionando a formação dos condutos cársticos e o aquífero associado. Essa hipótese é corroborada pela química de isótopos estáveis de enxofre que indicam ligeiro empobrecimento de ^{34}S no enxofre, durante esta reação.

Já a assinatura isotópica encontrada nos espeleotemas de gipsita indica contribuição de sulfato epigênico e vadoso proveniente, provavelmente, de aerossóis marinhos e recarga meteórica. E os valores de $\delta^{34}\text{S}$ mais pesados na água subterrânea mais profunda demonstram que a principal fonte de enxofre, que contribui para os altos teores de sulfato, são os sulfetos metálicos presentes na rocha encaixante e oxidados por mediação microbiana.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Auler, A.S., e Smart, P.L., 2003, The influence of bedrock-derived acidity in the development of surface and underground karst: evidence from the Precambrian carbonates of semi-arid northeastern Brazil: Earth surface processes and landforms, v. 28, p. 157–168, doi:10.1002/esp.443.
- Bittencourt, C. e Reis Neto, J.M. dos, 2012, O sistema cárstico de Vazante - carste em profundidade em metadolomitos do Grupo Vazante - MG: Revista Brasileira de Geociências, v. 42, p. 01–10, doi:10.25249/0375-7536.20124210110.

- Bogli, A., e Schmid, J.C. (Eds.), 1980, Karst hydrology and physical speleology: Springer My Copy UK.
- Bokulich, N.A., Kaehler, B.D., Rideout, J.R., Dillon, M., Bolyen, E., Knight, R., Huttley, G.A., e Gregory Caporaso, J., 2018, Optimizing taxonomic classification of marker-gene amplicon sequences with QIIME 2's q2-feature-classifier plugin: *Microbiome*, v. 6, doi:10.1186/s40168-018-0470-z.
- Bolyen, E. et al., 2019, Reproducible, interactive, scalable and extensible microbiome data science using QIIME 2: *Nature biotechnology*, v. 37, p. 852–857, doi:10.1038/s41587-019-0209-9.
- Callahan, B.J., McMurdie, P.J., Rosen, M.J., Han, A.W., Johnson, A.J.A., e Holmes, S.P., 2016, DADA2: High-resolution sample inference from Illumina amplicon data: *Nature methods*, v. 13, p. 581–583, doi:10.1038/nmeth.3869.
- Canfield, D.E., 2001, Biogeochemistry of Sulfur Isotopes: *Reviews in mineralogy and geochemistry*, v. 43, p. 607–636, doi:10.2138/gsrmg.43.1.607.
- Clark, I., 2015, *Groundwater Geochemistry and Isotopes*: Boca Raton, FL, CRC Press.
- Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais, C.P.R.M. Sistema de Informações de Águas Subterrâneas - SIAGAS: Gov.br, <http://siagasweb.cprm.gov.br/layout/index.php> (accessed May 2020).
- Cruz Júnior, F.W. de, 1998, Aspectos geomorfológicos e geoespeleologia do carste da Região de Iraquara, centro-norte da Chapada Diamantina, Estado da Bahia: Universidade de São Paulo, doi:10.11606/D.44.1998.tde-14102013-105238.
- D'Angeli, I. et al., 2018, New insights on secondary minerals from Italian sulfuric acid caves: *International Journal of Speleology*, v. 47, p. 271–291, doi:10.5038/1827-806x.47.3.2175.
- Engel, A.S., Meisinger, D.B., Porter, M.L., Payn, R.A., Schmid, M., Stern, L.A., Schleifer, K.H., e Lee, N.M., 2010, Linking phylogenetic and functional diversity to nutrient spiraling in microbial mats from Lower Kane Cave (USA): *The ISME journal*, v. 4, p. 98–110, doi:10.1038/ismej.2009.91.
- Espeleo Mergulho Brasil, E.M.B. Uma doce, grande e única gruta: a Lapa Doce: Boletim Eletrônico notícias. Sociedade Brasileira de Espeleologia,

https://www.cavernas.org.br/wp-content/uploads/2021/08/SBE_Noticias_422.pdf (accessed August 2021).

- Ford, D.C., e Williams, P., 2007, *Karst Hydrogeology and Geomorphology*: John Wiley & Sons.
- Fukuyama, Y., Inoue, M., Omae, K., Yoshida, T., e Sako, Y., 2020, Anaerobic and hydrogenogenic carbon monoxide-oxidizing prokaryotes: Versatile microbial conversion of a toxic gas into an available energy: *Advances in applied microbiology*, v. 110, p. 99–148, doi:10.1016/bs.aambs.2019.12.001.
- Gabrovšek, F., e Dreybrodt, W., 2000, Role of mixing corrosion in calcite-aggressive H₂O-CO₂-CaCO₃ solutions in the early evolution of Karst Aquifers in limestone: *Water resources research*, v. 36, p. 1179–1188, doi:10.1029/1999wr900337.
- Gomes, M.L., e Johnston, D.T., 2017, Oxygen and sulfur isotopes in sulfate in modern euxinic systems with implications for evaluating the extent of euxinia in ancient oceans: *Geochimica et cosmochimica acta*, v. 205, p. 331–359, doi:10.1016/j.gca.2017.02.020.
- Gómez, J., Schobbenhaus, C. & Montes, N.E., compiladores. 2019. *Geological Map of South America 2019*. Escala 1:5 000 000. Commission for the Geological Map of the World (CGMW), Servicio Geológico Colombiano, y Serviço Geológico do Brasil. Paris. <https://doi.org/10.32685/10.143.2019.929>
- Guerra, A.M., 1986, *Processos de carstificação e hidrogeologia do Grupo Bambuí na região de Irecê-Bahia*: Universidade de São Paulo, doi:10.11606/T.44.1986.tde-16072015-102536.
- Hahn, C.R., Farag, I.F., Murphy, C.L., Podar, M., Elshahed, M.S., e Youssef, N.H., 2022, Microbial diversity and sulfur cycling in an early earth analogue: From ancient novelty to modern commonality: *mBio*, v. 13, p. e0001622, doi:10.1128/mbio.00016-22.
- Hill, C.A., 1987, *Geology of Carlsbad Cavern and other caves in the Guadalupe Mountains, New Mexico and Texas*: New Mexico Bureau of Mines & Mineral Resources, v. 117.

- Hill, C.A., 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*, v. 25, p. 16–23, doi:10.1007/bf01061826.
- Hill, C.A., 1990, Sulfuric acid speleogenesis of Carlsbad cavern and its relationship to hydrocarbons, Delaware basin, New Mexico and Texas (1): *AAPG bulletin*, v. 74, doi:10.1306/0c9b2565-1710-11d7-8645000102c1865d.
- Jeon, Y.-S., Park, S.-C., Lim, J., Chun, J., e Kim, B.-S., 2015, Improved pipeline for reducing erroneous identification by 16S rRNA sequences using the Illumina MiSeq platform: *The Journal of Microbiology*, v. 53, p. 60–69, doi:10.1007/s12275-015-4601-y.
- Jones, D.S., e Northup, D.E., 2021, Cave decorating with microbes: *Geomicrobiology of caves: Elements (Quebec, Quebec)*, v. 17, p. 107–112, doi:10.2138/gselements.17.2.107.
- Kaboré, O.D., Godreuil, S., e Drancourt, M., 2020, Planctomycetes as host-associated bacteria: A perspective that holds promise for their future isolations, by mimicking their native environmental niches in clinical microbiology laboratories: *Frontiers in cellular and infection microbiology*, v. 10, p. 519301, doi:10.3389/fcimb.2020.519301.
- Klimchouk, A.B., 2007, Hypogene speleogenesis: Hydrogeological and morphogenetic perspective: e National Cave and Karst Research Institute.
- Klimchouk, A., Auler, A.S., Bezerra, F.H.R., Cazarin, C.L., Balsamo, F., e Dublyansky, Y., 2016, Hypogenic origin, geologic controls and functional organization of a giant cave system in Precambrian carbonates, Brazil: *Geomorphology (Amsterdam, Netherlands)*, v. 253, p. 385–405, doi:10.1016/j.geomorph.2015.11.002.
- Konhauser, K., 2009, *Introduction to Geomicrobiology*: Wiley-Blackwell.
- Laureano, F.V., 2014, Idades de Soterramento “ANTPOT.26 Al/” “ANTPOT.10 Be’ em grãos de quartzo e o assoreamento de sistemas de cavernas na região de Iraquara, (BA): 2 milhões de anos de registro sedimentar no Quaternário: Universidade de São Paulo, doi:10.11606/T.44.2014.tde-02032015-135542.

- Laureano, F.V., 1998, O registro sedimentar clástico associado aos sistemas de cavernas Lapa Doce e Torrinha, Município de Iraquara, Chapada Diamantina (BA): Universidade de São Paulo, doi:10.11606/D.44.1998.tde-22042013-164416.
- Leigh, J.A., e Whitman, W.B., 2013, Archaeal Genetics, in Brenner's Encyclopedia of Genetics, Elsevier, p. 188–191.
- Liu, L.-J., Jiang, Z., Wang, P., Qin, Y.-L., Xu, W., Wang, Y., Liu, S.-J., e Jiang, C.-Y., 2021, Physiology, taxonomy, and sulfur metabolism of the Sulfolobales, an order of thermoacidophilic Archaea: *Frontiers in microbiology*, v. 12, p. 768283, doi:10.3389/fmicb.2021.768283.
- Misi, A., 1979, O Grupo Bambuí no estado da Bahia, in *Geologia e recursos minerais do estado da Bahia. Textos básicos*, p. 119–154.
- Misi, A., e Kyle, J.R., 1994, Upper Proterozoic carbonate stratigraphy, diagenesis, and stromatolitic phosphorite formation, Irecê basin, Bahia, Brazil: *Journal of sedimentary research*, v. 64A, doi:10.1306/d4267d84-2b26-11d7-8648000102c1865d.
- Misi, A., e Souto, P., 1975, CONTROLE ESTRATIGRÁFICO DAS MINERALIZAÇÕES DE CHUMBO, ZINCO, FLÚOR E BÁRIO NO GRUPO BAMBUÍ - PARTE LESTE DA CHAPADA DE IRECÊ: (BAHIA): *Revista Brasileira de Geociências*, v. 5, p. 30–45, doi:10.25249/0375-7536.19753045.
- Morita, T.D.M., 2018, Caracterização dos agentes corrosivos em sistemas cársticos: estudo de casos dos aquíferos Una (BA), Bambuí (BA) e Açungui (SP): Universidade de São Paulo.
- Onac, B.P., Wynn, J.G., e Sumrall, J.B., 2011, Tracing the sources of cave sulfates: a unique case from Cerna Valley, Romania: *Chemical geology*, v. 288, p. 105–114, doi:10.1016/j.chemgeo.2011.07.006.
- Palmer, A.N., 1991, Origin and morphology of limestone caves: *Geological Society of America bulletin*, v. 103, p. 1–21, doi:10.1130/0016-7606(1991)103<0001:oamolc>2.3.co;2.
- Parada, A.E., Needham, D.M., e Fuhrman, J.A., 2016, Every base matters: assessing small subunit rRNA primers for marine microbiomes with mock communities,

time series and global field samples: *Environmental microbiology*, v. 18, p. 1403–1414, doi:10.1111/1462-2920.13023.

Piccini, L., De Waele, J., Galli, E., Polyak, V.J., Bernasconi, S.M., e Asmerom, Y., 2015, Sulphuric acid speleogenesis and landscape evolution: Montecchio cave, Albegna river valley (Southern Tuscany, Italy): *Geomorphology* (Amsterdam, Netherlands), v. 229, p. 134–143, doi:10.1016/j.geomorph.2014.10.006.

Plan, L., Tschegg, C., De Waele, J., e Spötl, C., 2012, Corrosion morphology and cave wall alteration in an Alpine sulfuric acid cave (Kraushöhle, Austria): *Geomorphology* (Amsterdam, Netherlands), v. 169–170, p. 45–54, doi:10.1016/j.geomorph.2012.04.006.

Quast, C., Pruesse, E., Yilmaz, P., Gerken, J., Schweer, T., Yarza, P., Peplies, J., e Glöckner, F.O., 2013, The SILVA ribosomal RNA gene database project: improved data processing and web-based tools: *Nucleic acids research*, v. 41, p. D590-6, doi:10.1093/nar/gks1219.

Rubbioli, E., Auler, A., Menin, D., e Brandi, R., 2019, *Cavernas - Atlas do Brasil Subterrâneo*: Brasília, ICMBio.

Temovski, M., Futó, I., Túri, M., e Palcsu, L., 2018, Sulfur and oxygen isotopes in the gypsum deposits of the Provalata sulfuric acid cave (Macedonia): *Geomorphology* (Amsterdam, Netherlands), v. 315, p. 80–90, doi:10.1016/j.geomorph.2018.05.010.

Valle, M.A., 2004, *Hidrogeoquímica do Grupo Una (Bacias de Irecê e Salitre): um exemplo da ação de ácido sulfúrico no sistema cárstico*: Universidade de São Paulo, doi:10.11606/T.44.2004.tde-22122015-141939.

Van Driessche, A.E.S., Canals, A., Ossorio, M., Reyes, R.C., e García-Ruiz, J.M., 2016, Unraveling the sulfate sources of (giant) gypsum crystals using gypsum isotope fractionation factors: *The journal of geology*, v. 124, p. 235–245, doi:10.1086/684832.

Worthington, S.R.H., 1991, *Karst hydrogeology of the Canadian rocky mountains*: McMaster University.

Xiao, R. et al., 2023, Ecological risk assessment of glyphosate and its possible effect on bacterial community in surface sediments of a typical shallow Lake, northern

China: *Ecotoxicology and environmental safety*, v. 249, p. 114445, doi:10.1016/j.ecoenv.2022.114445.

Yilmaz, P., Parfrey, L.W., Yarza, P., Gerken, J., Priesse, E., Quast, C., Schweer, T., Peplies, J., Ludwig, W., e Glöckner, F.O., 2014, The SILVA and “All-species Living Tree Project (LTP)” taxonomic frameworks: *Nucleic acids research*, v. 42, p. D643–D648, doi:10.1093/nar/gkt1209.

Zogbi, L., e Calux, A., 2017, *Luzes na Escuridão*: São Paulo, Estalactite Editora.