



INDEX

ST8 -01

ST8 -02

ST8 -03

ST8 -04

ST8 -05

ST8 -06

ST8 - 06

HIDROGEOQUÍMICA DO GRUPO UNA NA BACIA DE IRECÊ, BAHIA: UM EXEMPLO DA AÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO NO SISTEMA CÁRSTICO

Valle, M.A.¹ & Karmann, I.²**1 Instituto de Geociências-USP, Fundação Sto André, Av. Príncipe de Gales, 821, 09060-650, Sto André – SP. valle@usp.br****2 Instituto de Geociências-USP, Rua do Lago, 562, 05508-900, São Paulo – SP. ikarmann@usp.br****ABSTRACT**

The present study investigates the H_2SO_4 participation as genetic agent of conduit formation in the Grupo Una karst in the Irecê basin, based on the hydrochemistry and hydrochemical facies. The alogenic runoff facies is characterized by low pH values (4.79; CV=3.15%), with dominance of SO_4^{2-} (0.57mg/L; CV=10.32%) between the main cations and anions; the deep phreatic carbonatic flow facies represents the largest HCO_3^- concentration of all samples, with average of 359.08mg/L. This facies is saturated for calcite ($\text{SI}_c=0.02$) and unsaturated for gypsum ($\text{SI}_g=-1.51$). The SO_4^{2-} concentration is high (204.50mg/L; CV=135.00%), standing out a sampling point that exhibits a high medium value of SO_4^{2-} (746.07mg/L; CV=13.79%). In the vadose percolation facies the SO_4^{2-} concentration is expressive, with average of 305.09mg/L; in the groundwater reservoirs stands out the HCO_3^- high concentration (305.10mg/L), Saturation Index very close of the calcite balance ($\text{SI}_c=-0.02$) and medium SO_4^{2-} concentration (17.79mg/L; CV=52.03%). In the karst springs, high values of HCO_3^- was observed (246.96mg/L; CV=11.0%), $\text{SI}_c=0.00$ (0.28 to -0.37), in balance for the calcite mineral and SO_4^{2-} concentration (average 19.30mg/L; CV=31.47%). The meteoric waters are characterized by the low concentrations of the main cations and anions, with inferior averages to the 0.5mg/L. The hydrochemistry data were chemically treated and it is ended that in the molar ratio the waters don't follow the classic reasons for exclusive carbonic acid dissolution, but a strong tendency of sulfuric acid action. In this sense, the studied variables make possible the indication of the sulfuric acid participation in the dynamics the karstic system of the Grupo Una in the Bahia State.

Palavras-chave: Hidrogeoquímica, Grupo Una, ácido sulfúrico, carste**INTRODUÇÃO**

No processo de carstificação, as rochas carbonáticas, sobretudo os calcários e dolomitos em função da alta solubilidade, sofrem reações de dissolução, que são promovidas principalmente pelo ácido carbônico, devido à disponibilidade global de CO_2 no solo e atmosfera. No entanto, vale destacar que estudos norte americanos e europeus demonstram que a ação de ácido sulfúrico na espeleogênese, em alguns casos é a reação mais importante do desenvolvimento de sistemas de cavernas, e, muitas vezes, produzem feições morfológicas típicas. Auler (1996) levanta a hipótese da dissolução para o carste do Grupo Una por ácido sulfúrico, e o presente trabalho, baseado em dados hidroquímicos, microbiológicos, mineralógicos e isotópicos, constatou a participação de ácido sulfúrico na dinâmica do sistema cárstico do Grupo Una. A origem do ácido sulfúrico na água pode ser explicada a partir de dois mecanismos: oxidação de H_2S (sulfeto de hidrogênio) e oxidação de sulfetos.

ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo localiza-se no setor central do estado da Bahia, abrangendo parte dos municípios de Iraquara, Canarana, Barro Alto, Mulungú do Morro, Lapão e Irecê.

O contexto geológico da área de estudo é do Grupo Una, que, segundo Mascarenhas et al. (1984), compreende uma sequência essencialmente carbonática do Neoproterozóico, assentadas sobre unidades detríticas do Grupo Chapada Diamantina. O Grupo Una, na Bacia de Irecê, representa as coberturas sedimentares do cráton do São Francisco pertencentes ao chamado Supergrupo São Francisco (Misi & Silva, 1996), sendo dividido nas formações: Bebedouro e Salitre. A Formação Bebedouro é caracterizada pela presença de metassedimentos siltico-argilosos, aos quais se associam lentes relativamente contínuas de metagrauvacas conglomeráticas, com clastos de tamanhos diversos e formas angulares, o que permite classificar estas rochas como diamictitos de natureza essencialmente glacial, sendo que as unidades basais da Formação Salitre repousam discordantemente sobre as fácies sedimentares da Formação Bebedouro (Misi, 1979; Misi & Silva, 1996). A Formação Salitre é constituída por calcários cinza,

microcristalinos, bem estratificados, com níveis dolomíticos e intercalações argilosas (Dardenne, 1978; Mascarenhas et al., 1984; Misi & Souto, 1975).

Misi & Souto (1975), para a Bacia de Irecê, revelaram seis mineralizações associadas a chumbo, zinco, flúor e bário, onde se destacam as ocorrências de cristais de galena disseminados na calcita, além de pirita, calcopirita, esfalerita e covelita. Posteriormente Misi & Kyle (1994), estudaram a evolução diagenética dos sedimentos carbonáticos da Fm. Salitre, definindo estágios de evolução, que demonstram os processos das mineralizações associados a uma forte participação de sulfetos.

Segundo Pedreira-da-Silva (1994), os domínios geomorfológicos da região são divididos em dois, sendo um, representado pelos planaltos e serras em rochas predominantemente siliciclásticas, ocorrendo nos intervalos de 800m a 1100m e o outro representado pelos planaltos cársticos, ocorrendo nos intervalos de 600m a 800m, com litologia associada aos carbonatos do Grupo Una. Feições importantes desse planalto correspondem a vales bem encaixados com vertentes escarpadas, ultrapassando em alguns casos 40m de profundidade e a ocorrência de uma grande quantidade de depressões cársticas. Os pontos mais baixos do relevo são encontrados ao longo do vale do Rio Santo Antônio, com piso situado a aproximadamente 600m de altitude. Este vale compreende o nível de base do aquífero na área. A maior parte do planalto cárstico na área de estudo encontra-se coberto por solos carbonáticos e também por depósitos coluvionares e aluvionares. No restante do planalto de Irecê, os trechos com rochas aflorantes são mais comuns.

METODOLOGIA

O estudo da dinâmica atual foi realizado através de determinações periódicas, entre julho de 2002 e setembro de 2003, com intervalos de cerca de três meses, de parâmetros químicos e físico-químicos obtidos através da amostragem de diferentes ambientes hidroquímicos. Foram consideradas as fácies hidroquímicas típicas do modelo conceitual de sistemas cársticos carbonáticos (Back, 1960; Drake & Harmon, 1973). Para testar quantitativamente as diferenças e semelhanças hidroquímicas dos vários ambientes de fluxo, foi utilizado o método estatístico de análise de agrupamento (*cluster*), que confirmou a distinção conceitual dos ambientes de fluxo. As amostragens tiveram como alvo os seguintes ambientes: fácies 1 – escoamento alogênico; fácies 2 – fluxo freático profundo não carbonático; fácies 3 – fluxo freático profundo carbonático; fácies 4 – percolação vadosa autogênica; fácies 5 – reservatórios subterrâneos; fácies 6 – nascentes cársticas. Foram selecionados 14 pontos de amostragem. No laboratório de campo determinaram-se bicarbonatos e carbonatos por titulação acidimétrica com HCl e dureza total por titulação com EDTA, os cátions e os ânions Ca^{2+} e Mg^{2+} foram analisados no Laboratório de Química do IGc/USP, por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido acoplado (ICP-OES); os ânions foram analisados no Laboratório de Hidroquímica do CEPAS/IGc/USP, sendo Na^+ e K^+ por fotometria de chama e os demais por cromatografia de íons.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fácies escoamento superficial alogênico é caracterizada por baixos valores de pH ($\bar{X}=4,79$; $\text{CV}=3,15\%$) e dos principais cátions e ânions, com destaque para SO_4^{2-} ($\bar{X}=0,57\text{mg/L}$; $\text{CV}=10,32\%$). A fácies fluxo freático profundo carbonático representa a maior concentração de HCO_3^- de todo o conjunto amostrado, com média igual a 359,08mg/L. Na média, as águas desta fácies encontram-se saturadas para calcita ($\text{SI}_c=0,02$) e insaturadas para gipsita ($\text{SI}_g=-1,51$). A concentração de SO_4^{2-} também é alta ($\bar{X}=204,50\text{mg/L}$; $\text{CV}=135,00\%$), destacando-se um ponto de amostragem que exibe elevado valor médio para SO_4^{2-} ($\bar{X}=746,07\text{mg/L}$; $\text{CV}=13,79\%$). Na fácies percolação vadosa a concentração de SO_4^{2-} é expressiva, com média igual a 305,09mg/L. Nos reservatórios subterrâneos destaca-se a alta concentração de HCO_3^- (média = 305,10 mg/L), Índice de Saturação para calcita muito próximo do equilíbrio ($\text{SI}_c=-0,02$) e concentração média para SO_4^{2-} ($\bar{X}=17,79$ mg/L; $\text{CV}=52,03\%$). Nas nascentes cársticas observou-se alto teor de HCO_3^- ($\bar{X}=246,96$ mg/L; $\text{CV}=11,0\%$), $\text{SI}_c=0,00$ (0,28 a -0,37), em equilíbrio de saturação para o mineral calcita e concentração de SO_4^{2-} ($\bar{X}=19,30\text{mg/L}$; $\text{CV}=31,47\%$).

Considerando os principais agentes corrosivos e as reações envolvidas, foram efetuados cálculos estequiométricos com os resultados analíticos obtidos para as diferentes fácies hidroquímicas da área de estudo, de forma a determinar as reações químicas dominantes para cada ambiente. A análise estequiométrica fundamenta-se no equilíbrio molar e no balanço de massas entre as espécies envolvidas numa reação química e seus produtos (Stumm & Morgan, 1995). As reações consideradas no presente estudo correspondem às reações clássicas de dissolução de rochas carbonáticas por ácido carbônico, reações de dissolução de rochas carbonáticas exclusivamente com ácido sulfúrico e também a reação de dissolução de rochas carbonáticas envolvendo ação simultânea destes dois ácidos. Assim, considerando que o processo de dissolução da rocha produz íons presentes em solução aquosa, estes deverão obedecer às razões molares das reações, caso o sistema seja operado por estas. A Tabela 1 mostra as principais reações e as respectivas razões molares típicas.

Aplicando os cálculos estabelecidos nas respectivas razões molares da Tabela 1 nos dados hidroquímicos do carste estudado, constata-se que as fácies não estão controladas exclusivamente pelo sistema $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{CO}_3$. A fácies 1, por se tratar do escoamento alogênico, cujas concentrações dos sais são baixas, não enquadra-se em nenhuma equação de dissolução. A fácies 4, percolação vadosa autogênica, é predisposta à deposição. As demais fácies atestam a participação de ácido sulfúrico em conjunto com ácido carbônico, com destaque para a fácies 3, fluxo freático profundo carbonático, cujo valor de razão molar indica que a participação do ácido sulfúrico como agente corrosivo é dominante.

O sistema cárstico estudado é do tipo misto, ou seja, possui recarga meteórica autogênica, injeção de escoamento superficial alogênico e de fluxo freático alogênico. O impacto desta recarga sobre as rochas carbonáticas é quantificado através da diferença entre o Índice de Saturação (SI) das fácies de recarga e as fácies de circulação no carste. As águas das fácies 1 e 2 mostram-se insaturadas para calcita, dolomita e gipsita, com valores muito negativos, pelo fato de tratar-se de águas de escoamento alogênico e fluxo freático profundo não carbonático, contudo, ressalta-se uma evolução crescente entre essas fácies, relacionada à circulação da água e a conseqüente mistura na fácies 2. No carste estudado, no que se refere ao SI, seguem as tendências de um aquífero cárstico típico (Ford & Williams, 1989), onde as águas mais saturadas correspondem à percolação vadosa em fissuras e que as águas relacionadas à percolação em condutos profundos carbonáticos (fácies 3) atingem a saturação em relação à calcita e dolomita, mas continuam insaturadas em relação à gipsita, apesar da alta concentração de sulfato nas águas.

A correlação entre as concentrações de SO_4^{2-} e Ca^{2+} ($R^2=0,93$) é boa, porém, considerando que as características geológicas dominantes no sistema cárstico estudado não dispõe de uma fonte primária de CaSO_4 (Misi, 1979), a concentração de Ca^{2+} deve ser atribuída à dissolução de CaCO_3 . Desta forma,

conclui-se que há uma fonte de SO_4^{2-} , externa ao sistema $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$, relacionada com a dissolução de ácido sulfúrico na rocha carbonática.

$\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3 = \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$ (r1)		
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 4\text{HCO}_3^-$ (r2)		
$2\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{HCO}_3^-$ (r3)		
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{HCO}_3^-$ (r4)		
$3\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{HCO}_3^-$ (r5)		
$2\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 6\text{HCO}_3^-$ (r6)		
-	$\frac{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}}{\text{HCO}_3^-}$	$\frac{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}}{\text{SO}_4^{2-}}$
r.1	$(1+0)/2 = 0,5$	---
r.2	$(1+1)/4 = 0,5$	---
r.3	$(2+0)/2 = 1$	$(2+0)/1 = 2$
r.4	$(1+1)/2 = 1$	$(1+1)/1 = 2$
r.5	$(3+0)/4 = 0,66$	$(3+0)/1 = 3$
r.6	$(2+2)/6 = 0,75$	$(2+2)/1 = 4$

Tabela 1. Razões molares típicas nas reações de dissolução por H_2CO_3 e H_2SO_4

A variação de pCO_2 em função do $\text{SI}_{\text{calcita}}$ das fácies hidroquímicas exibe uma relação inversamente proporcional, seguindo o padrão de águas cársticas, mas o que ressalta é o fato de que as águas mais profundas e com tempo de residência maior, alinham-se numa trajetória que parte de águas com pCO_2 maior que as demais fácies hidroquímicas, isto é, no ambiente mais profundo há produção de CO_2 . Este fato difere, por exemplo, do sistema cárstico identificado no vale do Ribeira cuja pCO_2 é mais expressiva na zona epicárstica (Karmann, 1994). Portanto, no carste estudado, deve haver uma fonte de CO_2 para a fácies freática profunda, além do CO_2 atmosférico e do solo, que pode ser atribuída à oxidação de pirita.

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

A fácies 3, fluxo freático profundo carbonático, é a que mais está sujeita à ação do ácido sulfúrico, tendo em vista que as razões molares são compatíveis nas relações explicitadas na Tabela 1. A fácies 4, percolação vadosa autogênica, não se enquadra em nenhum modelo de reação, pois apresenta um excesso de Ca^{2+} e Mg^{2+} não compatível com o teor de HCO_3^- . Por outro lado, a concentração de Ca^{2+} e Mg^{2+} é coerente com a concentração de SO_4^{2-} , o que é relacionado à dissolução de CaSO_4 secundário.

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

Com a finalidade de verificar a eficácia da metodologia utilizada para a constatação da ação do ácido sulfúrico no carste estudado, aplicou-se a mesma nos dados hidroquímicos obtidas por Karmann (1994) e Vianna Jr. (2003), referentes ao carste do Alto Vale do Ribeira, Iporanga-SP, reconhecido pelos autores como condicionado à ação corrosiva por ácido carbônico. Os resultados da relação $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} / \text{HCO}_3^-$ do teste aplicado confirmaram que o carste do Alto Vale do Ribeira é operado exclusivamente pela dinâmica corrosiva associada ao ácido carbônico, mostrando, desta forma, que a metodologia utilizada é adequada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Auler, A.S. 1996. Evidências de Dissolução por Ácido Sulfúrico na Espeleogênese do Grupo Una – Bahia. In: Simp Geologia de Minas Gerais, 8, Belo Horizonte, 1996. Anais-Boletim 13. SBG/NMG. p93-94.
- Back, W. 1960. Origin of hydrochemical facies of ground water in the Atlantic Coastal Plain. In: Int'l Geological Congress, 21., Copenhagen, 1960; Proc. Copenhagen, Det Berlingske. p. 87-95.
- Dardenne, M.A. 1978. Síntese Sobre a Estratigrafia do Grupo Bambuí no Brasil Central. In: Cong. Bras. Geologia, 30, Recife, 1978. Anais. SBG. 2:p597-610.
- Drake, J.J. & Harmom, R.S. 1973. Hydrochemical environments of carbonate terrains. Water Resources Research, 9(4):949-957.
- Ford, D.C. & Williams, P.W. 1989. Karst Geomorphology and Hidrology. London. Chapman & Hall. 601p.
- Karmann, I. 1994. Evolução e Dinâmica Atual do Sistema Cárstico do Alto Vale do Rio Ribeira de Iguape, Sudeste do Estado de São Paulo. São Paulo. (Tese de Doutorado, Instituto de Geociências/USP).
- Mascarenhas, J.C.; Pedreira, A.J.; Misi, A.; Motta, A.C.; Sá, J.H.S. 1984. Província. São Francisco. In: Almeida, F.F.M. & Hasui, Y. (eds.) O Pré Cambriano do Brasil. São Paulo, Ed. Edgard Blücher, São Paulo. pp. 46-122.
- Misi, A. 1979. O Grupo Bambuí no Estado da Bahia. In: H.A.V. Inda (ed.) Geologia e Recursos Minerais do Estado da Bahia, SME, CPM, Salvador, pp. 120-154.
- Misi, A & Silva, M.G. 1996. Chapada Diamantina Oriental – Bahia – Geologia e Depósitos Minerais. Série Roteiros Geológicos. Ed. Secr. Ind. Com. e Mineração / Sup. de Geologia e Recursos Minerais-SGM. Salvador, Bahia. 194p.

- Misi, A. & Kyle, J.R. 1994. Upper Proterozoic Carbonate Stratigraphy , Diagenesis , Stromatolitic Phosphorite Formation, Irecê Basin-Bahia-Brazil. *Journal of Sedimentary Research*. A64(2):299-310.
- Misi, A. & Souto, P. 1975. Controle Estratigráfico das Mineralizações de Chumbo , Zinco , Flúor e Bário do Grupo Bambuí- Parte Leste da Chapada de Irecê(Bahia). *Revista Brasileira de Geociências*. 5(1):30-45.
- Pedreira-da-Silva, A.J. 1994. O Supergrupo Espinhaço na Chapada Diamantina Centro Oriental, Bahia: Sedimentologia, estratigrafia e tectônica. São Paulo-SP (Tese de Doutorado. IGc/USP).
- Stumm, W & Morgan, J.J. 1995. *Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*. Wiley, New York, NY.780p.
- Vianna Jr, O. 2003. Hidroquímica, Hidrologia e Geoquímica Isotópica (O e H) da Fácies de Percolação Vadosa Autogênica, Caverna Santana, Município de Iporanga, Estado de São Paulo. São Paulo-SP (dissertação de mestrado – IGc/USP).

SUBIR