

Contribuição ao entendimento dos processos naturais de dissolução de rochas carbonáticas na bacia sedimentar de Irecê, Bahia, NE do Brasil

Mônica Pringsheim da Cunha ¹
Manuel Vítor Portugal Gonçalves²
Manoel Jerônimo Moreira Cruz^{1*}

¹ Universidade Federal da Bahia
Instituto de Geociências
Departamento de Geoquímica.
Rua Barão de Geremoabo s/n
Campus Universitário de Ondina
Ondina
Salvador BA Brasil
CEP 40170-290

² Universidade Católica do Salvador (UCSAL).
Pós-Graduação em Território, Ambiente e
Sociedade

*Autor correspondente
jeronimo@ufba.br

Copyright

This is an open-access article
distributed under the terms of the
Creative Commons Attribution License.



RESUMO

Este artigo apresenta os resultados das pesquisas engendradas da aplicação de modelos hidrogeoquímicos experimentais associados aos métodos estáticos, simulando os processos naturais de interação água/rocha. Os métodos buscam avaliar a evolução da água subterrânea em contato com rochas carbonáticas, mineralizadas em sulfatos e sulfetos e estimar a composição química do aquífero Salitre, pertencente à Bacia Sedimentar de Irecê. A oxidação dos sulfetos tende a aumentar a acidez das drenagens favorecendo a contaminação geogênica do aquífero. Para atingir os objetivos foram coletadas e analisadas rochas carbonáticas dos domínios da bacia sedimentar supracitada, mineralizadas em sulfatos e sulfetos, com teores variáveis. As amostras foram submetidas a processos de interação água/rocha, utilizando-se o método estáticos (pH e Equilíbrio Ácido-Base). Os resultados encontrados indicam que as drenagens geradas pelas rochas carbonáticas são alcalinas, onde os valores de pH encontrados variaram de 7,38 a 8,93, bem como o método ABA sugeriu que as lixiviações não seriam ácidas, embora, com base na amostra de São José, não se pode descartar uma drenagem ácida, mesmo que localizada. Nos sítios onde as rochas concentram maior existem também grandes variações do valor do pH, de forte tendência para pH ácido. Os resultados obtidos delineiam para estes terrenos cársticos, onde se constata a menor ou maior concentração de dolinas e cavernas podem ser relacionadas, além dos aspectos hidrogeológicos, com o processo de acidez e alcalinidade, reciprocamente, da água subterrânea circulante.

Palavras-chaves: Modelamento hidroquímico, carste, água subterrânea.

ABSTRACT

This article presents the results of the research works generated from the application of experimental hydrogeochemical models associated with static methods, simulating the natural processes of water / rock interaction. The methods seek to assess the evolution of groundwater in contact with carbonate rocks, mineralized in sulphates and sulfides and to estimate the chemical composition of the Salitre aquifer, which belongs to the Irecê Sedimentary Basin, Bahia, Brazil. The oxidation of sulfides tends to increase the drainage acidity, favoring the geogenic contamination of the aquifer. To achieve the objectives, carbonate rocks from the aforementioned sedimentary basin domains were collected and analyzed, mineralized in sulphates and sulfides, with varying levels. The samples were subjected to water / rock interaction processes, using the static method (pH and Acid-Base Equilibrium). The results found indicate that the drainages generated by the carbonate rocks are alkaline, where the pH values ranged from 7.38 to 8.93, as well as the ABA method suggested that the leaching would not be acidic, although based on the water sample. São José, an acid drainage cannot be ruled out, even if localized. In the places where the rocks concentrate more there are also great variations in the pH

value, with a strong tendency towards acidic pH. The results obtained outline for these karstic terrains, where the lowest or highest concentration of dolines and caves is found, can be related, besides the hydrogeological aspects, with the acidity and alkalinity process, reciprocally, of the circulating groundwater.

Keywords: Hydrochemical modelling, karst, groundwater.

1 INTRODUÇÃO

O termo “carste” refere-se às áreas caracterizadas por sistemas de cavernas e águas subterrâneas desenvolvidas em rochas solúveis, de modo que as províncias cársticas despertam o interesse social porque abrangem depósitos minerais e reservas de água (RIBEIRO *et al.*, 2016; PAULA *et al.*, 2020). Com isso, o cuidado com a qualidade das águas, em especial dos aquíferos cársticos, deve ser universal, porque a saúde pública e o desenvolvimento social dependem do acesso à água. Por isso, ressalta-se que a qualidade das águas naturais pode ser modificada por fatores geogênicos, enriquecendo-as em espécies químicas, como metais, decorrentes da interação água-rochas carbonáticas mineralizadas em sulfatos.

Com isso, assinala-se que o consórcio formado entre os usos e a ocupação do solo, clima, tempo de residência, a geologia estrutural e a dissolução dos minerais carbonáticos das rochas encaixantes caracterizam a hidrogeoquímica de aquíferos cársticos, como a marcada dureza e mineralização da água (MORAL; CRUZ-SANJULIÁN; OLÍAS, 2008). Assim, ressalta-se o papel do intemperismo químico dos minerais carbonáticos e dos depósitos minerais hospedados nas rochas carbonáticas. Kämpf *et al.* (2009) explicaram que o processo de dissolução de um mineral inicia-se pela superfície, de modo que a velocidade da reação de dissolução varia em função da área superficial específica do mineral.

A dissolução dos minerais que constituem as rochas carbonáticas pode ser limitada pela transferência de massa/difusão do íon hidrogênio, modulada pela reação cinética com a variação do pH. Esta observação aplica-se, igualmente, ao sistema aquoso ácido/CO₂. Entretanto os modelos explicativos deste fenômeno hidrogeoquímico têm sido desenvolvidos, de forma geral, sem que se considere as características (hidro)geológicas específicas das amostras das rochas carbonáticas (SANTOS, 2007).

Neste contexto, considera-se, igualmente, que a resistência ao intemperismo químico de um mineral depende da influência de fatores

intrínsecos ao ambiente hidrogeológico. Despontam-se, dentre os principais fatores, a temperatura, pluviometria, o potencial hidrogeniônico (pH), o potencial de oxirredução (ORP), dióxido de carbono (CO₂) e o oxigênio dissolvido (OD). Assim, a solubilidade do mineral pode ser caracterizada pelas análises das propriedades físico-químicas, como entalpia, entropia e energia livre de Gibbs, que são características referenciadas para as substâncias puras (WHITE, 2001). Portanto, as propriedades termodinâmicas são aplicadas como indicativas de possíveis reações químicas.

Com tudo isso, destaca-se que o processo de drenagem ácida pela liberação de metais de minerais de sulfetos pode causar a contaminação geogênica, a partir da atividade mineradora na área de influência da mina, ou associada, em certo contexto, às fontes geogênicas (BAIN *et al.*, 2000; LEI, et al, 2010). A interação entre as rochas mineralizadas em sulfetos e a água em meio oxidante favorece a formação do ácido sulfúrico, o qual contribui, junto ao ácido carbônico, para a dissolução dos minerais e liberação de metais dos sulfetos para solução, desde que sob baixos valores do pH, que pode promover a contaminação do aquífero. As águas subterrâneas, apesar dos baixos teores de oxigênio dissolvido, têm maior tempo de interação com as rochas, o que permite a liberação de metais dos sulfetos, e demanda pelo estudo da assembleia mineral, composição química das rochas e de processos hidroquímicos de interface na investigação das transformações químicas e dos íons presentes nas drenagens resultantes.

Por sua vez, demanda-se considerações sobre os depósitos geogênicos de sulfetos nas rochas que hospedam um sistema aquífero, que podem disponibilizar metais para as águas sob determinadas condições geoquímicas. Assim, podem contribuir para o desenvolvimento de *drenagens ácida de rocha* (DAR), se estiverem presentes em quantidade significativa e em condições favoráveis, conforme, Sarmiento *et*

al. (2011) e Abreu *et al.* (2012), os sulfetos como a pirita (FeS₂), marcassita (FeS₂), pirrotita (FeS), galena (PbS), esfalerita (ZnS), arsenopirita (FeAsS), calcopirita (CuFeS₂) e a bornita (Cu₅FeS₄). Mejía *et al.* (2011) e Ciminelli *et al.* (2014) explicam que os processos de oxidação de sulfetos podem ser acelerados quando mediados por bactérias. Esta mediação microbiana pode contribuir, a depender das condições de pH do sistema, para uma composição hidrogeoquímica potencialmente contaminante.

Neste âmbito, os minerais com potencial alcalino, tais como calcita e a dolomita que constituem as rochas dolomíticas e os calcários que hospedam o sistema aquífero cárstico-fissural, possibilitam a redução do potencial da acidez, atribuindo à drenagem um caráter menos ácido, neutro ou ainda alcalino. Por sua vez, assume-se que será a assembleia mineral é que definirá a natureza ácida do meio. Collon (2003), Murta *et al.* (2008) e Chotpantarat (2011) compreendem que apesar dos maiores danos ambientais nas drenagens ácidas, registra-se danos em meios neutros ou alcalinos, na presença de concentrações relativamente altas de níquel, cobalto, zinco, molibdênio, arsênio e antimônio. Observa-se que outros minerais considerados relativamente solúveis, a julgar pelos sulfatos gipsita e anidrita, podem propiciar uma composição hidrogeoquímica potencialmente contaminante (CUNHA, 2018).

Desta forma, descreve-se os métodos estáticos, dentre os métodos de investigação de possíveis *drenagens geradas por rochas* baseados no processo de interação água-rocha (AMIRA, 2002; CETEM, 2004; MACHADO; SHINEIDER, 2008). Estes métodos utilizam os dados de pH e Equilíbrio Ácido-Base (ABA – *Acid-Base Accounting*), de modo que os resultados são obtidos de forma simples e rápida, porque não consideram as velocidades das reações envolvidas e podem ser aplicados para prever os potenciais de acidez e de neutralização de uma rocha. Assim, a metodologia ABA determina o equilíbrio ácido-base na interação água/rocha, a qual pode ser usada para estimar as condições de intemperismo e lixiviação das rochas (MEND,

2009). Com isso, o pH põe em evidência as taxas de reação dos minerais primários e as solubilidades de minerais primários e secundários, porque a concentração de metais na água subterrânea, inclusive se liberados dos sulfetos, pode ser controlada pelo pH (LEI *et al.*, 2010).

Neste contexto, Gasser (2017), em suas pesquisas hidrogeológicas sobre o aquífero cárstico-fissural da região de Cafarnaum, Bacia Sedimentar de Irecê (BSI), Bahia, observou haver irregularidades na distribuição espacial de dolinas e cavernas, o que suscitaria a necessidade de pesquisas científicas que procurassem caracterizar estas constatações, no tocante à compreensão do processo de carstificação. Por isso, a presente pesquisa centrou-se no modelamento geoquímico de *drenagens geradas por rochas* e do potencial gerador de contaminação por metais de origem geogênica das águas do aquífero cárstico Salitre, no contexto geológico da Formação Salitre, uma reserva hídrica estratégica do semiárido baiano. Esta escolha pautou-se em trabalhos realizados por Souza *et al.* (1993), CPRM (1999), Misi *et al.* (2004), Misi *et al.* (2005) e Bahia (2006) nos quais estes autores estudaram e descreveram as mineralizações de barita e sulfetos de Fe, Zn, Pb e Cu da Formação Salitre, Domínio do Grupo Una, BSI, situada na porção centro-norte da Bahia.

Por tudo isso, este trabalho registra os resultados da aplicação dos métodos estáticos (pH e Equilíbrio ácido-base) em ensaios laboratoriais que almejam contribuir ao entendimento da evolução geogênica da composição química da água subterrânea e da distribuição irregular de dolinas e cavernas em função da dissolução das rochas carbonáticas que hospedam mineralizações de barita e sulfetos de Fe, Zn, Pb e Cu, e sulfatos, nos domínios aquíferos cárstico-fissural da Formação Salitre, Bacia Sedimentar de Irecê. O objetivo foi modelizar a evolução geoquímica da água subterrânea que está em contato com rochas carbonáticas, mineralizadas em sulfatos e sulfetos, e sua influência na composição geoquímica, e do potencial gerador de contaminação por metais, do Aquífero Salitre, na Bacia Sedimentar de Irecê, Bahia.

2 LOCALIZAÇÃO, CLIMA E CONTEXTO HIDROGEOLÓGICO

A área objeto desta pesquisa compreende os municípios de Cafarnaum, Souto Soares, Iraquara e Palmeiras, a qual se situam na porção centro-norte do Estado da Bahia, ao sul da Bacia Sedimentar de Irecê, em uma área com cerca de

3.633,4 km², e está limitada a partir das coordenadas 41°37'00" a 41°42'00" de longitude Oeste e 11°42'00" a 12°30'00" de latitude Sul (Figura 1). Insere-se, de acordo com a classificação de KOPPEN, na zona de clima

do tipo BSWH, ou seja, clima de sub-úmido a seco, de modo que os valores das temperaturas médias anuais variam de 23°C a 26°C (BAHIA, 1998), sendo caracterizada por uma precipitação pluviométrica da ordem de 682,4 a 1412,6 mm/ano (INMET, 1991).

No mapa geológico simplificado apresentado na Figura 2, é indicada a distribuição espacial dos dados hidroquímicos de poços das pesquisas Gasser (2017), Salles (2017) e Santos (2017) no Aquífero Salitre. São exibidas ali, também, as linhas equipotenciais e as principais direções de fluxo subterrâneo regional. As unidades geológicas que hospedam o Sistema Aquífero Salitre (Cárstico-Fissural), objeto deste estudo, o Sistema Aquífero Metassedimentar, no contato na Bacia Sedimentar de Irecê (BSI), englobam as litofácies da Formação (Fm.) Bebedouro e Fm. Salitre, no Grupo Una (Neoproterozóico), do Grupo Chapada Diamantina (Mesoproterozóico) e as Coberturas Sedimentares (Fanerozóico).

A Fm. Bebedouro aparece em menor proporção na BSI, contorna a Fm. Salitre e aflora em faixas estreitas ao sul da Bacia. Enquanto que a Fm. Salitre aflora ao longo da direção NW-SW e corresponde à unidade geológica de maior extensão dentre os domínios geológicos pesquisados. É caracterizada pelas litofácies calcarenitos, calcilitos, dolarenitos e

níveis de *chert* (GUILMARÃES, 1996). Este autor assinala, também, que o Grupo Chapada Diamantina contorna as duas unidades referidas e se estende nas direções NW, SE e NE, sendo constituído pelos arenitos/metarenitos, pelitos e conglomerados depositados em ambientes eólico, fluvial e marinho. Por fim, as Coberturas Sedimentares detriticas e aluvionares Terço-Quaternárias recobrem todos os membros líticos do arcabouço geológico local.

Nesse contexto geológico se desenvolveu um Sistema Aquífero cárstico-fissural, cujas curvas equipotenciais indicam a presença de um alto potenciométrico ao norte da localidade de Souto Soares, que funciona como um divisor de águas entre as bacias hidrográficas dos rios Paraguaçu e Jacaré (Bacia do rio São Francisco), com cotas de 800 m (Figura 2). A partir de Souto Soares, a drenagem subterrânea se faz, preferencialmente, no sentido SE, convergindo para o rio Santo Antônio, principal afluente do rio Paraguaçu (SANTOS, 2017). Por sua vez, os municípios da região pesquisada valem-se, no geral, das águas superficiais captadas da Bacia do rio Paraguaçu, à exceção do município de Cafarnaum, em que o sistema de drenagem propiciou uma rede hidrográfica local que caracteriza sub-bacia rio Jacaré. Este conjunto insere-se na Bacia Hidrográfica do rio São Francisco e restritamente do Rio Paraguaçu.

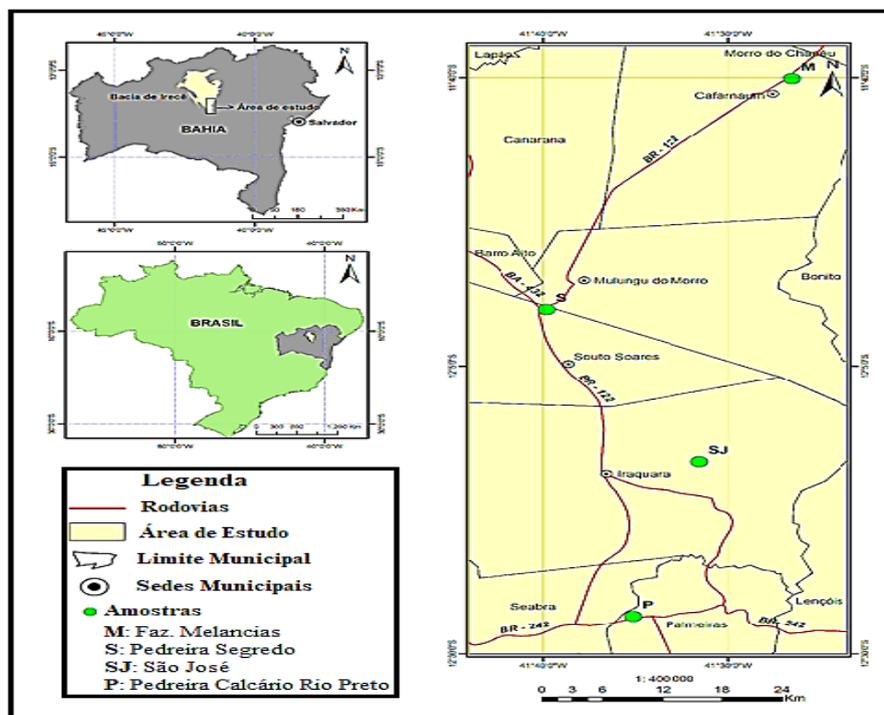


Figura 1 Mapa da área de estudo com a localização dos pontos de amostragem de rochas nos municípios de Cafarnaum, Souto Soares, Iraquara e Palmeiras da Bacia Sedimentar de Irecê. Adaptado por Cunha (2018).

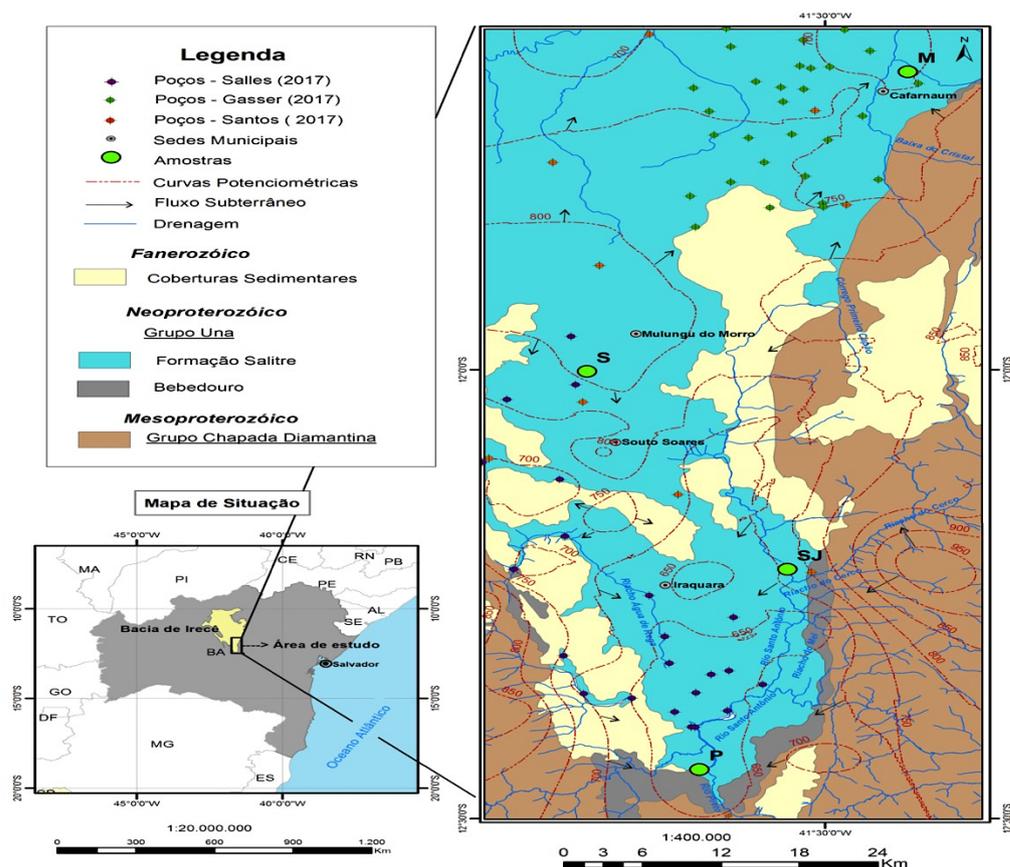


Figura 2

Mapa geológico simplificado da área de estudo com a localização dos poços amostrados por Gasser (2017), Salles (2017) e Santos (2017), linhas equipotenciais e principais direções de fluxo subterrâneo regional. Fonte: IBGE/SEI (2008); CERB. Adaptado por Cunha (2018).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 AMOSTRAGEM E PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

Em levantamento de campo engendrou-se a coleta de amostras de rochas das diversas entidades líticas, visando-se a identificação e quantificação mineral e petrográfica dos espécimes amostrados distribuídos espacialmente e nas unidades líticas de acordo com a Figura 2. Em laboratório, realizou-se as determinações analíticas e dos parâmetros físico-químicos dos produtos obtidos, a partir da interação água ultra pura/rocha. Os resultados encontrados (Tabelas 1 a 9) geraram dados que serviram para o desenvolvimento do modela-

mento hidrogeoquímico, interpretações e considerações apresentadas.

Seguiu-se, com rigor científico na amostragem, coletando-se aproximadamente 10 kg de rocha, localizadas nas cercanias de Cafarnaum, Souto Soares, Iraquara e Palmeiras (Figuras 1 e 2), denominadas de amostras M (Faz. Melancias), S (Pedreira Segredo), SJ (São José) e P (Pedreira Calcário Rio Branco), nesta ordem (Tabela 1). Outrossim, observou-se a presença de minerais sulfetados macroscopicamente apenas naquelas amostras coletadas nos pontos da Fazenda Melancias e São José.

Tabela 1 - Dados georreferenciados dos pontos de amostragem das rochas e suas identificações.

Ponto	Local - Município	Identificação da amostra	Lat. S	Lat. W
1	Fazenda Melancias - Cafarnaum	M	41° 26' 33,5"	11° 40' 02,9"
2	Pedreira Segredo - Souto Soares	S	41° 39' 47,6"	12° 00' 05,3"
3	São José - Iraquara	SJ	41° 31' 31,7"	12° 13' 19,3"
4	Pedreira Calcário Rio Preto - Palmeiras	P	41° 35' 09,3"	12° 26' 41,9"

Com isso, procedeu-se a preparação das amostras para as análises laboratoriais, de modo que as maiores frações foram britadas, quarteadas e pesadas, de modo que aproximadamente 200 gramas foram pulverizados com auxílio de um Shatterbox SPEX, resultando em granulometrias de 5 a 3/8 mesh (4,00 a 9,51

mm), inferior a 60 mesh (< 0,250 mm), inferior a 200 mesh (< 0,074 mm) e inferior a 230 mesh (< 0,063 mm). Enviou-se uma parte deste material obtido na preparação das amostras para as análises químicas dos elementos maiores e traços no Laboratório *Bureau Veritas* (antigo *AcmeLabs*), Canadá.

3.2 ANÁLISES LABORATORIAIS

Procedeu-se os estudos petrográficos clássicos com uso do Microscópio e Lupa Petrográficos, sob luz refratada (os transparentes) e luz transmitida (os opacos) nas amostras (M, S, SJ e P) (Tabela 1). Consultou-se, também, na tese de Cunha (2018) os dados da Espectroscopia de Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura, com Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS).

Efetou-se, também, a aplicação dos métodos estáticos a partir da determinação do pH e do Equilíbrio Ácido-Base (ABA). Para a definição do ABA, tomou-se diferentes referências para os Potenciais Ácidos (PA) e Potenciais de Neutralização (PN) (SOBEK, 1978; LAWRENCE; WANG, 1997; MEND, 2009). Neste universo metodológico, descreveu-se o pH em pasta, que consiste em saturar uma fração da rocha, de granulometria inferior a 60 mesh, com água destilada até a obtenção de uma pasta. Assim, mensurou-se os valores de pH da solução após agitação por 10 minutos e esperou-se a sedimentação dos particulados (5 minutos). Este método passou por algumas adaptações. Page *et al.* (1982) propuseram os valores fixos para volumes e massas respec-

tivamente de 10 mL e 20 g. MEND (2009) estabeleceu a metodologia ao alterar a granulometria da amostra para valores inferiores a 200 mesh, e, conseqüentemente, o tempo necessário para atingir o equilíbrio químico para medição do pH da solução.

Nesta pesquisa, adotou-se as metodologias descritas para efeito de comparação e de maior confiança nos resultados do pH, considerando as razões água/rocha 1:1 (20 mL de água e 20 g de rocha) e 1:2 (5 mL de água e 10 g de rocha), nas granulometrias inferiores a 60 e 200 mesh, conforme Sobek (1978) e MEND (2009). Mensurou-se o pH da solução com auxílio de um pHmetro (WTW-Multi 340i).

A metodologia ABA (Equilíbrio Ácido-Base) expressa a capacidade que uma determinada amostra possui de gerar acidez e de neutralizá-la. Pode ser calculada mediante a diferença entre o Potencial Ácido (PA) e o Potencial de Neutralização (PN), denominado Potencial de Neutralização Líquida (PNN), ou através da relação entre PN e PA, denominada Razão do Potencial de Neutralização (RPN), os quais são expressos em kg de CaCO₃ por toneladas de rocha (Equações 1 e 2).

$$\text{ABA (PNN)} = \text{PN} - \text{PA} \quad (\text{Equação 1})$$

$$\text{ABA (RPN)} = \text{PN/PA} \quad (\text{Equação 2})$$

O PA foi calculado com base na percentagem de enxofre total da amostra ou na percentagem de sulfetos presentes (Equação 3). O potencial ácido (PA) da amostra é obtido pelo cálculo da quantidade de ácido sulfúrico que pode ser produzida se os sulfetos presentes na

rocha forem oxidados, onde a unidade do potencial ácido é dada em kg de CaCO₃ por tonelada de material. Outrossim, pode-se calcular o potencial ácido (PA) das amostras a partir da aplicação tanto da Equação 3 quanto da Equação 4.

$$\text{PA} = \frac{\text{Teor de enxofre (\%)} \times 1000 \text{ kg}}{100} \times \frac{\text{Massa molar do CaCO}_3}{\text{Massa molar do enxofre}} \quad (\text{Equação 3})$$

$$\text{PA} = \frac{\text{Teor de enxofre (\%)} \times 31,25 \text{ kg do CaCO}_3}{\text{Tonelada}} \quad (\text{Equação 4})$$

Por sua vez, utilizou-se duas metodologias para a determinação do Potencial Ácido (PA): (a) mediante a quantificação de enxofre total (SOBEK *et al.*, 1978; LAWRENCE, 1997; MEND, 2009; AMIRA, 2002; DUARTE, 2011; INAP, 2014); (b) através do teor de enxofre apenas dos sulfetos. Quantificou-se o enxofre total (sulfatos, sulfetos e orgânicos) com auxílio de forno de combustão (marca LECO), à temperatura de 1600 °C. Quantificou-se os sulfetos pela combinação da metodologia de alocação elementar nos minerais identificados, admitindo-os puros, e pelo Método de Rietveld (1967).

O carbono e enxofre totais foram analisados através de um forno de combustão de alta temperatura (marca LECO) e para os demais elementos utilizou-se a Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX), de alta performance (WD-FRX S8 TIGER), por dispersão de comprimento de onda. As análises de bário, zinco e chumbo tiveram que ser repetidas, pois ultrapassaram os limites de determinação do método. As novas análises

destes elementos foram realizadas nos Laboratórios da Bioagri Ambiental Ltda. – *Mérieux NutriSciences Company*, por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP OES). Os resultados analíticos encontram-se na tese de doutorado de Cunha (2018), no Curso de Pós-Graduação em Geologia da Universidade Federal da Bahia (UFBA).

Quantificou-se o Potencial de Neutralização (PN) através da adição de ácido em excesso à amostra e retrotitulação com NaOH. Determinou-se empiricamente a quantidade e a concentração do ácido, a partir do ensaio de “Fizz” (INAP, 2014). Este consiste em adicionar poucas gotas de HCl a 25% a 2,0 g da amostra e observar o grau de reação entre a amostra e o ácido, determinado pelo som audível “fizz” e visual, devido ao CO₂ liberado, se minerais carbonáticos estiverem presentes. A intensidade da reação definirá o volume e a concentração do ácido adicionado à fração da amostra (Tabela 2).

Tabela 2 - Volume e normalidade do ácido clorídrico a ser usado para a classificação da rocha pelo Teste “Fizz”.

Classificação “Fizz”	Normalidade do Ácido	Volume do Ácido (mL)
Nenhuma	0,10	20
Fraca	0,10	40
Moderada	0,50	40
Forte	0,50	80

Fonte: SOBEK (1978); MEND (2009); INAP (2014).

Em relação às condições experimentais para a classificação “Fizz”, que foram estabelecidas por Sobek *et al.* (1978), Lawrence e Wang (1997) e MEND (2009), indica-se a granulometria da amostra, o tempo de contato entre o ácido e a amostra, a concentração do ácido, temperatura utilizada na decomposição e pH do término da retrotitulação. Na presente pesquisa utilizou-se três metodologias muito aplicadas na determinação do PN: a) *PN Sobek* (Sobek *et al.*, 1978; MEND, 2009; INAP, 2014); b) *PN-Modificado* (LAWRENCE; WANG, 1997); e c) *PN-Carbonato* (MEND, 2009, INAP, 2014).

Sobek *et al.* (1978) compreendem que o PN pode ser determinado pela adição de HCl a 2,0 g de amostra, pulverizada a 60 mesh, em um volume total de solução de 125 mL, e aquecimento próximo à ebulição, por 5 minutos, para decomposição dos carbonatos, em um placa de aquecimento; resfriamento à temperatura ambiente e retrotitulação a pH 7,0. Utiliza-se água destilada, fervida e resfriada recentemente. O volume, concentração do HCl adicionado, ou do NaOH, são definidos pelo teste “Fizz”.

O *PN-Modificado* (LAWRENCE; WANG, 1997) é realizado à temperatura ambiente, sob agitação mecânica constante, em uma solução de 90 mL de água destilada e 2,00 g de amostra, pulverizada a uma granulometria inferior a 200 mesh. O ácido HCl 1N, padronizado, é adicionado em duas etapas, segundo o Teste “Fizz” (Tabela 3). Após 22 horas, se necessário, a solução é ajustada para a faixa 2,0 a 2,5 de pH. Duas horas depois, o volume é ajustado para 125 mL e a solução é retrotitulada com NaOH, a pH 8,3. A concentração da base também é definida pela classificação “Fizz”.

A obtenção do *PN-Carbonato* é semelhante ao *PN-Sobek*. Adiciona-se 2,0 g de rocha, pulverizada a 60 mesh, a um volume de HCl (0,1 ou 0,5 N, padronizado), com base na Classificação “Fizz” (Tabela 3). A decomposição da amostra é realizada a quente, com agitações a cada 5 minutos, até não ser mais visível a liberação de gás e a solução sobrenadante ficar límpida. A solução é aquecida por mais um minuto, levada a volume de 125 mL, resfriada à temperatura ambiente e, então, o recipiente é hermeticamente fechado. A

retrotitulação dá-se com NaOH, a pH 7,0 e com a utilização de pHmetro. MEND (2009) considera que se for necessário menos de 3 mL da base para atingir o pH 7,0, é provável que o HCl adicionado não tenha neutralizado a base na amostra. Neste caso, deve-se executar uma duplicata, usando-se concentração maior, ou volume maior, que o indicada (o) na classificação “Fizz”.

Acrescenta-se que os procedimentos foram desenvolvidos utilizando água destilada, obtida através do equipamento Pilsen TE-2755, sendo realizados em triplicatas. Outrossim, informa-se que as soluções de HCl e NaOH foram preparadas a partir de reagentes da marca Merck e padronizadas respectivamente com auxílio do tetraborato de sódio decahidratado e do hidrogenoftalato de sódio.

Tabela 3 - Volumes iniciais do HCl para as várias classificações Fizz.

Classificação “Fizz”	Volume de HCl - 1,0 N (mL)	
	Em = 0 hora	Em = 2 horas
Nenhuma	1,0	1,0
Fraca	2,0	1,0
Moderada	2,0	2,0
Forte	3,0	2,0

Fonte: LAWRENCE; WANG (1997).

3.3 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

A análise estatística abrangeu uma abordagem descritiva e inferencial, sendo auxiliada pelo teste de normalidade (*Shapiro-Wilk*) e testes de comparações múltiplas para

dados paramétricos (ANOVA) ou aplicados para dados não-paramétricos (*Kruskall-Wallis*), com um nível de significância de 0,05%.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os métodos estáticos foram aplicados como indicativos para a determinação do potencial ácido (PA) e do poder auto neutralizante de uma rocha. Obteve-se, inicialmente, a medida do pH (Tabela 4), seguiu-se com a determinação do Equilíbrio ácido-Base (ABA), depois estimou-se: (a) Potencial de Acidez (PA), (b) Potencial

de Neutralização (PN), (c) Potencial de Neutralização Líquido (PNN) e a (d) Razão do Potencial de Neutralização (RPN). Os resultados do PNN e do RPN foram comparados com valores de referência para que pudessem indicar o tipo de drenagem gerada pela interação água/rocha.

Tabela 4 - Valores do pH das amostras de rocha da Pedreira Segredo, Faz. Melanciais, São José e Pedreira Rio Preto, em relação à granulometria (60 e 200 mesh) e à proporção água/rocha (1:1 e 1:2).

Estimador Amostral	60 mesh (1:1)	200 mesh (1:1)	60 mesh (1:2)	200 mesh (1:2)
Mínimo	8,07	7,44	7,99	7,38
Máximo	8,93	8,90	8,88	8,84
Média ± Erro Padrão	8,51 ± 0,19	8,23 ± 0,31	8,40 ± 0,21	8,14 ± 0,31
Mediana	8,52	8,29	8,36	8,16
Desvio Padrão	0,39	0,62	0,41	0,61
Coefficiente de Variação (%)	4,55	7,52	4,90	7,51
<i>Shapiro-Wilk</i> (valor de p)	0,98 ^A	0,88 ^A	0,91 ^A	0,93 ^A

^A Comporta-se de acordo com um padrão de distribuição gaussiana.

A Tabela 4 exhibe os valores de pH medidos nas amostras de rocha coletadas na Pedreira Segredo (S), Faz. Melanciais (M), São José (SJ) e Pedreira Calcário Rio Preto de Palmeiras (P) distribuídas nas granulometrias de 60 e 200 mesh e organizadas nas proporções água/rocha 1:1 e 1:2 (Tabela 3). Desvelou-se a partir da análise e interpretação dos resultados as

evidências de drenagens alcalinas, ou seja, as amostras de rocha não exibiram potencial para a geração de acidez. Ressalta-se que o conjunto dos valores da mediana do pH mensurados não diferiu significativamente quando comparado às granulometrias de 60 e 200 mesh, ou se consideradas as proporções água/rocha 1:1 e 1:2 (Figura 3).

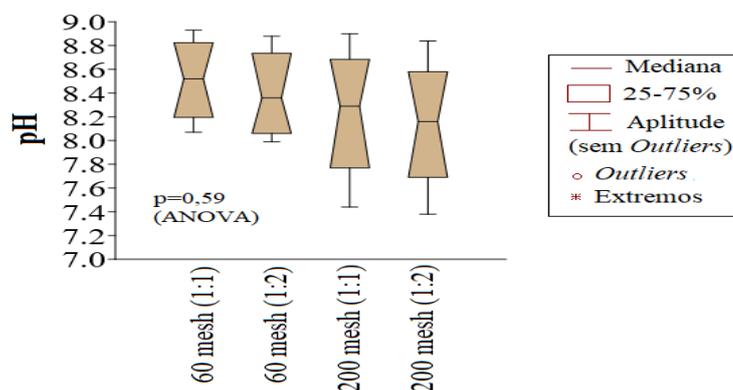


Figura 3
Diagrama de dispersão dos valores do pH das amostras de rocha da Pedreira Segredo, Faz. Melancias, São José e Pedreira Rio Preto, em relação à granulometria (60 e 200 mesh) e à proporção água/rocha (1:1 e 1:2).

Neste recorte, destaca-se que as diferenças dos valores do pH mais significativas foram observadas para as proporções água/rocha 1:1 e 1:2 na amostra Faz. Melancias, entre as granulometrias 60 e 200 mesh. Esta amostra apresentou 0,77% de ZnS e 0,41% de PbS, minerais que ficaram, possivelmente, mais expostos à dissolução na menor granulometria. Também, verificou-se que as evidências da diferença de pH eram mais sugestivas quando na diminuição da granulometria que se comparadas as diferentes proporções. Além disso, encontrou-se que os valores do pH sofreram as menores reduções na amostra de São José do que quando comparado a amostra da Faz. Melancias, fato este explicado pela menor presença de minerais sulfetados (0,30% de PbS e ZnS, inferior a 0,1%). Salienta-se, igualmente, que as amostras que apresentaram sulfetos nas suas assembleias minerais não exibiram variações significativas do pH em

relação à proporção água/rocha ou quanto à granulometria.

Prossegue-se com a análise dos resultados dos Potencial Ácido (PA) calculado tanto a partir dos teores percentuais de enxofre total (S_{total}) quanto do enxofre presente nos sulfetos ($S_{sulfetos}$) (Tabela 5). Assim, o alto valor encontrado do PA (S_{total}) da amostra da Faz. Melancias (140,94 kg_{CaCO_3} /tonelada) foi atribuído à presença de barita, fase mineral composta de sulfato, que não produz ácido sulfúrico. Por sua vez, considera-se, de forma análoga e geral, que os minerais sulfatados gipsita, anidrita e copiapita não propiciam acidez para o meio, porque apenas o sulfeto é capaz de produzir acidez. Desta forma, compreende-se que o potencial de acidez calculado com base no percentual total de enxofre presentes nos sulfetos $S_{sulfetos}$ (%), podem fornecer dados mais próximos à realidade do sistema Aquífero Salitre.

Tabela 5 - Potencial Ácido (PA) das rochas analisadas obtidos mediante os resultados do enxofre total – S_{total} (%) e do enxofre presente nos sulfetos – $S_{sulfetos}$ (%), expressos em kg_{CaCO_3} /tonelada.

Amostra	S_{total} (%)	PA (S_{total})	$S_{sulfetos}$ (%)	PA ($S_{sulfetos}$)
Faz. Melancias (M)	4,51	140,94	0,32	10,00
Pedreira Segredo (S)	0,13	4,06	0,13	4,06
São José (SJ)	0,20	6,25	0,07	2,19
Pedreira Calcário Rio Preto - Palmeiras (P)	0,64	10,62	0,61	19,06

A Tabela 6 apresenta os resultados do Potencial de Neutralização (PN), expresso em kg de $CaCO_3$ por toneladas, e um sumário estatístico descritivo, com base nos procedimentos analíticos propostos por Sobek *et al.* (1978) e MEND (2009). Neste âmbito, observa-se que os valores da mediana do PN, encontrados nas amostras de rochas carbonáticas da Formação Salitre, na Bacia de Irecê, não diferiram significativamente entre os diversos procedimentos metodológicos adotados como indicou o teste de comparações

múltiplas de Kruskal-Wallis, aplicados para dados não paramétricos (Figura 4).

Os valores do Potencial de Neutralização (PA) das amostras líticas, considerando os três métodos adotados, podem ser organizados, em ordem decrescente, como segue: $S > P > SJ > M$ (Tabela 6). Verifica-se que os valores do PN foram similares nas estimativas do PN_1 , PN_2 e PN_3 . Outrossim, ressalta-se que na metodologia sugerida por Lawrence e Wang (1997) a amostra decompõe-se à temperatura ambiente e a retrotitulação é concluída em pH de 8,5. Nes-

tas condições experimentais, a dissolução dos silicatos é minimizada, embora nas metodologias Sobek (1978) e MEND (2009) realiza-se a retrotitulação em pH de 7,0. Além disso, a obtenção do PN pelo método de

Lawrence e Wang (1997) constitui-se em um processo mais lento, laborioso e que se mostra inadequado para amostras de rochas com altos teores de carbonatos, uma vez que a adição inicial de ácido clorídrico é pequena.

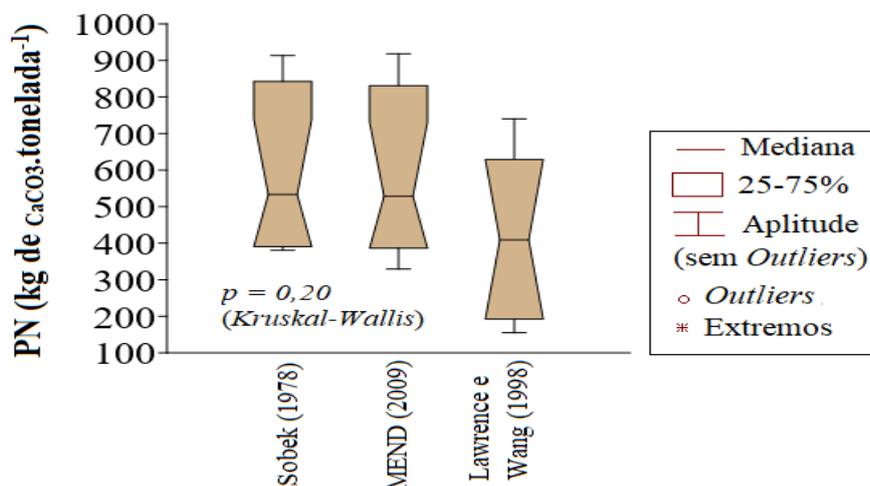


Figura 4
Diagrama de dispersão dos valores do Potencial de Neutralização (PN) de acordo com as metodologias propostas por Sobek *et al.* (1978), Lawrence e Wang (1998) e MEND (2009), expressos em kg de CaCO₃/tonelada.

Tabela 6 - Resultados do Potencial de Neutralização (PN) obtidos de acordo com as metodologias preconizadas por Sobek *et al.* (1978), Lawrence e Wang (1998) e MEND (2009), expressos em kg de CaCO₃/tonelada.

Potenciais de Neutralização	Sobek (1978)	MEND (2009)	Laurence & Wang (1998)
Potencial de Neutralização 1 - PN₁			
Faz. Melancias (M)	403,83	387,54	170,00
Pedreira Segredo (S)	901,33	918,32	740,00
São José (SJ)	383,86	385,72	313,00
Pedreira Calcário Rio Preto - Palmeiras (P)	660,09	671,11	547,00
Potenciais de Neutralização 2 - PN₂			
Faz. Melancias (M)	380,86	375,01	155,00
Pedreira Segredo (S)	897,44	883,63	656,00
São José (SJ)	386,16	388,10	259,00
Pedreira Calcário Rio Preto - Palmeiras (P)	656,03	642,77	505,00
Potenciais de Neutralização 3 - PN₃			
Faz. Melancias (M)	410,02	329,13	-
Pedreira Segredo (S)	913,70	877,53	-
São José (SJ)	403,48	414,41	-
Pedreira Calcário Rio Preto - Palmeiras (P)	678,29	690,94	-
Estimador Amostral			
Mínimo	380,86	329,13	155,00
Máximo	913,70	918,32	740,00
Média ± Erro Padrão	589,59 ± 64,13	528,59 ± 65,35	409,00 ± 79,23
Mediana	533,03	580,35	418,13
Desvio Padrão	222,16	226,38	224,09
Coefficiente de Variação (%)	37,68	39,01	53,59
<i>Shapiro-Wilk (valor de valor)</i>	0,0009 ^B	0,028 ^B	0,437 ^A

^A Comporta-se de acordo com um padrão de distribuição gaussiana; ^B Padrão de distribuição não gaussiana.

A Tabela 7 apresenta os resultados dos ensaios de Equilíbrio Ácido-Base, baseados nos critérios de avaliação Potencial de Neutralização Líquido (PNN = PN - PA) e da Razão do Potencial de Neutralização (RPN = PN/PA), com valores de PA, PN e PNN em kg

de CaCO₃ por tonelada de amostra. Os resultados da RPN foram semelhantes entre os métodos de Sobek (1978) e MEND (2009), os quais diferiram dos resultados do método de Lawrence e Wang (1997), excetuando-se a amostra de Palmeiras.

Tabela 7 - Resultados dos potenciais de neutralização (PNN) e das razões dos potenciais de neutralização (PRN) obtidos dos procedimentos ABA, considerando apenas os valores de PA para sulfetos.

Amostra	Sobek (1978)		MEND (2009)		Lawrence e Wang (1997)	
	PNN	RPN	PNN	RPN	PNN	RPN
Faz. Melancias (M)	388,00	39,80	354,00	36,00	152,00	16,00
Pedreira Segredo (S)	900,00	223,00	889,00	220,00	694,00	172,00
São José (SJ)	389,00	179,00	394,00	181,00	284,00	131,00
Pedreira Calcário Rio Preto - Palmeiras (P)	646,00	34,89	649,00	35,00	507,00	28,00

Os valores do potencial de neutralização líquido (PNN) variaram de 152 kg_{CaCO3}.tonelada⁻¹ (amostra M) a 900 kg_{CaCO3}.tonelada⁻¹ (amostra S) (Tabela 7). Esta última amostra é constituída de aproximadamente de 93% de minerais neutralizantes (86% de calcita, 5% de dolomita e 2% de feldspatos alcalinos), o que justificaria o resultado encontrado. Infere-se a partir da análise dos valores do PNN (> 20 kg_{CaCO3}.tonelada⁻¹) ou do RPN (> 2,0) que não haverá geração de acidez (Tabela 8). Constatou-se, então, nas amostras que o Potencial de Neutralização (PN) foi bastante superior ao Potencial Ácido (PA). Assim, a acidez gerada pela oxidação de sulfetos foi neutralizada, principalmente, pelos minerais calcita e dolomita, que formam as rochas carbonáticas

encaixantes do Aquífero Salitre.

Neste sentido, obteve-se valores do pH superiores a 4 para as amostras M, S, SJ e P, nas granulometrias 60 e 200 mesh ou nas proporções água/rocha 1:1 e 1:2 (Tabela 4), indicando que não haverá aidez na drenagem. Além disso, a amostra M, que revelou os maiores teores de ZnS (0,77%) e PbS (0,41%), apresentou o menor valor do pH (=7,38), ao passo que o maior valor do pH (=8,93) foi mensurado na amostra P, cujos minerais de sulfetos não estiveram presentes. Nota-se que os critérios de referência para o pH, PNN e RPN apontados na Tabela 8 são aceitos pelos diversos países que trabalham com tais metodologias, inclusive pelo Brasil, em pesquisas e órgãos institucionais (CETEM, 2004).

Tabela 8 - Critérios de avaliação para pH, potencial de neutralização líquido (PNN) e razão do potencial de neutralização (RPN). DAR – Drenagem ácida de rocha.

Metodologia	Critérios	Resultados	Referências
pH	< 4,0	Indica futura acidez	(SOBEK et al., 1978)
	> 4,0	Indica que não haverá acidez	(CETEM, 2004)
PNN (PN-PA)	< - 20	Indica futura acidez	(CETEM, 2004)
	> + 20	Indica que não haverá acidez	(MEND, 2009)
	-20 < X < + 20	Difícil previsão de acidez	
ABA	> 2	Indica que não será gerada a DAR	
	1 < X < 2	Indica que a DAR não é esperada	(MEND, 2009)
	X < 1	Indica possível geração de DAR	
	> 3	Indica que não será gerada a DAR	
	RPN	1 < X < 3	Indica equilíbrio entre minerais geradores e neutralizantes de acidez
	X < 1	Indica possível geração de DAR	

A amostra SJ contém uma quantidade expressiva de minerais secundários como a willemita (11%), cerussita (4%) e smithsonita (3%), gerados possivelmente pela alteração da galena e esfalerita, os quais não produzem acidez. Também, a amostra SJ não possui indício de alteração, o que permite estimar os teores originais de ZnS e PbS, considerados da ordem de 4,00% e 0,54%, respectivamente. Desta forma, o teor de enxofre aumentará para 4,5% e o valor de PA correspondente a 142 kg de kg_{CaCO3}.tonelada⁻¹. Nestas condições, os valores de RPN modificam-se para 2,8 em todas as metodologias aplicadas. Assim, efetua-se uma reclassificação da amostra com base no RPN, que passaria de “indica que não será

gerada a DAR” para “indica que a DAR não é esperada”, desde que se baseie nos critérios de MEND (2009). Com tudo, o equilíbrio entre minerais geradores de acidez e minerais capazes de neutralizar a acidez na amostra, ou seja, a condição “não é esperada”, não garante que a possibilidade da geração de acidez está descartada, ainda que localizada, porque a metodologia ABA não considera as velocidades das reações.

Neste contexto, uma condição de acidez pode aumentar a dissolução dos minerais na rocha carbonática e liberar metais dos sulfetos para as águas, no contexto do Sistema Aquífero Salitre. Este fenômeno deve ser investigado nas condições de campo, junto à identificação dos

depósitos de sulfetos hospedados nas litofácies da Formação Salitre, da geologia estrutural e da distribuição das dolinas e cavernas. Caberia uma melhor compreensão da relação entre o

5 CONCLUSÕES

Os resultados encontrados para os métodos estáticos indicaram que as drenagens geradas pelas rochas carbonáticas são alcalinas, visto que em diversas granulometrias utilizadas (60 e 200 mesh), ou das proporções água/rocha (1:1 e 1:2), os valores do pH foram da ordem de 7,38 a 8,93. Outrossim, a análise e interpretação dos resultados da aplicação do método ABA sugeriram que as lixiviações não seriam ácidas com base nas amostras. Porém, na amostra de São José, em Iraquara, detentora de sua composição original (não alterada), não se deve descartar uma drenagem ácida, mesmo que localizada.

Constatou-se haver uma razão direta entre as maiores variações do pH e a maior concentração de sulfetos, ao passo que nas amostras com pequeno conteúdo de sulfetos, exemplo da Fazenda Melancias, representante lítico da região de Carfanaum, obteve-se valor do pH

6 AGRADECIMENTOS

Agradece-se ao Instituto de Geociências da UFBA pela oportunidade de realização desta pesquisa, que foi parcialmente financiada pelo CNPq, através do Projeto de Pesquisa

7 REFERÊNCIAS

- ABREU, A. T. D.; FARIA, E. M. D.; GUIMARÃES, J. A. C.; LEITE, A. D. L.; LENA, J. C. D. Avaliação em Laboratório do Uso de Sistemas de Coberturas Alcalinas para Prevenção da Drenagem Ácida de Mina. **R. Bras. Ci. Solo** 36: 787-801, 2012. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832012000300010>
- AMIRA International. **ARD Test Handbook**: Project P387A Prediction & Kinetic Control of Acid Mine Drainage. Austrália: Environmental Geochemistry International Pty Ltd., 2002.
- BAHIA; SEPLANTEC/SEI. **Análise dos Atributos Climáticos do Estado da Bahia**, Salvador, 1998.
- BAHIA. GOVERNO DO ESTADO DA BAHIA. **Projeto Mapa Metalogenético do Estado da Bahia**: distribuição das mineralizações sobre base geológica. Versão 1.1 – atualização setembro 2006.
- BAIN, J. G.; BLOWES, D. W.; ROBERTSON, W. D.; FRIND, E. O. Modelling of sulfide oxidation with reactive transport at a mine drainage site. **Journal of Contaminant Hydrology**, 41 (1-2): 23-47, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(99\)00069-8](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(99)00069-8)
- CETEM. Centro de Tecnologia Mineral. **Série Tecnologia Ambiental**: Avaliação do Potencial de drenagem ácida de rejeitos da indústria mineral. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, n. 29, 2004.
- CHOTPANTARAT, S.A. review of static tests and recent studies. **American Journal of Applied Sciences**, 2 (4): 400-406, 2011. <https://doi.org/10.3844/ajassp.2011.400.406>
- CIMINELLI, V. S.; BARBOSA, F. A.; TUNDISI, J. G.; DUARTE, H. A. Recursos

Sistema Aquífero Salitre e seus contatos, e da influência das águas do sistema aquífero hospedado nas litofácies do Grupo Chapada Diamantina.

próximo à neutralidade. Com isso, caberia um estudo hidrogeológico da relação entre tais fatores geoquímicos na carstificação, distribuição de dolinas e cavernas e na liberação de metais a partir da oxidação dos sulfetos para a água.

Desta forma, os resultados alcançados em meio laboratório, nesta pesquisa, contribuem para uma melhor compreensão da relevância dos minerais carbonáticos e depósitos de sulfeto no potencial ácido, do potencial neutralizador e geração de drenagem ácida na região do Salitre, e problematizou as relações entre tais condições e a distribuição e dolinas e cavernas. Indica-se que uma maior ou menor concentração de estruturas abertas estaria diretamente relacionadas às variações da acidez e alcalinidade da água, controladas pelos teores de sulfetos nas rochas carbonáticas, especialmente nas zonas de fratura.

Hidrogeoquímica dos Aquíferos Cársticos de Irecê e Serra do Ramalho, Edital Universal CNPq n°.14/2011.

- Minerais, Água e Biodiversidade. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, n. 8: 39-45, 2014.
- COLLON, P. **Evolution de la qualité de l'eau dans les mines abandonnées du bassin ferrifère Lorrain**. Tese (Doutorado), Ecole Nationale Supérieure de Géologie de Nancy, Institut National Polytechnique de Lorraine, França. 2003.
- CPRM - Serviço Geológico do Brasil. **Programa levantamentos geológicos básicos do Brasil: projeto de mapeamento geológico/metalogênico sistemático**, Salvador, 1999.
- CUNHA, M. P. **Interação água/rocha mineralizada em Fe, Pb, Zn e Ba, na porção sul da bacia sedimentar de Irecê, Bahia, Brasil: uma abordagem experimental**. Tese (Doutorado), Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2018.
- DUARTE, M. G. **Ensaio Laboratoriais para avaliação da drenagem ácida na barragem da UHE Irapé**. 2011. Dissertação (Mestrado), Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, 2011.
- GASSER, R.S. **Vulnerabilidade do aquífero cárstico salitre no município de Cafarnaum, Bahia**. Dissertação (Mestrado), Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2017.
- GUIMARAES, J.T. **A formação bebedouro no estado da Bahia: Faciologia, estratigrafia e ambientes de sedimentação**. Dissertação (Mestrado), Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 1996.
- IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística; SEI, Superintendência de Estudos Econômicos e Sociais de Bahia. **Cartas Plani-Altimétricas do Estado da Bahia**. Escala 1:100.000. 2008.
- INAP - The International Network for Acid Prevention. **The Global Acid Rock Drainage Guide – Gard Guide**. 2014. Disponível em: <<http://www.gardguide.com>> Acesso em 31 out. 2015
- INMET - Instituto Nacional de Meteorologia do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. 1991. Disponível em: <www.inmet.gov.br/portal/>. Acesso em: 16 de jan. de 2017.
- KÄMPF, N.; CURI, N.; MARQUES, J.J. Intemperismo e ocorrência de minerais no ambiente do solo. In: Melo, V.F.; Alleoni, L.R.F. **Química e mineralogia do solo**. Viçosa, MG: Sociedade brasileira de ciências do solo (SBCS), 2009. p. 333 - 371.
- LAWRENCE, R. W.; WANG, Y. Determination of Neutralization Potential in the Prediction of Acid Rock Drainage. **Proc. 4th International Conference on Acid Rock Drainage**. Vancouver: BC, 1997.
- LEI, L. Q.; SONG, C. A.; XIE, X. L.; LI, Y. H.; FEI, W. A. N. G. Acid mine drainage and heavy metal contamination in groundwater of metal sulfide mine at arid territory (BS mine, Western Australia). **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, 20 (8): 1488-1493, 2010. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(09\)60326-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(09)60326-5)
- MACHADO, L.A.; SCHNEIDER, I.A.H. Ensaio estáticos e cinéticos para a prevenção da geração de drenagem ácida de minas da mineração de carvão com escória de aciaria. **REM: Revista Escola de Minas, Minas Gerais**, 61 (3): 329-35, 2008. <https://doi.org/10.1590/S0370-44672008000300011>
- MEJÍA, E.; OSPINA, J. D.; OSORNO, B. L.; MÁRQUEZ, M. A.; MORALES, A. L. Adaptación de una cepa compatible con *Acidithiobacillus ferrooxidans* sobre concentrados de calcopirita (CuFeS₂), esfalerita (ZnS) y galena (PbS). **Rev. Colomb. Biotecnol. Medellín**, 13 (1): 132-143, 2011.
- MEND PROGRAM. Prediction Manual for Drainage Chemistry from Sulphidic Geologic Materials. 2009. MEND Report 1.20.1.
- MISI, A.; IYER, S. S. S.; TASSINARI, C. C. G.; FRANCA-ROCHA, W. J.; COELHO, C. E. S.; CUNHA, I. A.; GOMES, A. S. R. Dados isotópicos de chumbo em sulfetos e a evolução metalogênica dos depósitos de zinco e chumbo das coberturas Neoproterozóicas do Cráton de São Francisco. **Revista Brasileira de Geociências**, 34 (2): 263 – 274, 2004.
- MISI, A.; IYER, S. S.; COELHO, C. E. S.; TASSINARI, C. C.; FRANCA-ROCHA, W. J.; DE ABREU CUNHA, I.; GOMES, A. S. R.; DE OLIVEIRA, T. F.; TEIXEIRA, J. B. G.; C FILHO, V. M. Sediment hosted lead-zinc deposits of the Neoproterozoic Bambuí Group and correlative sequences, São Francisco craton, Brazil: A review and a possible metallogenic evolution model. **Ore Geology Reviews**, 26(3-4): 263-304, 2005.

- <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2004.12.004>
- MORAL, F.; CRUZ-SANJULIÁN, J.J.; OLÍAS, M. Geochemical evolution of groundwater in the carbonate aquifers of Sierra de Segura (Betic Cordillera, southern Spain). **Journal of Hydrology**, 360 (1-4): 281-296, 2008.
<https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2008.07.012>
- MURTA, F.C.; LEITE, A.L.; LIMA, H.M. Estudos cinéticos de sistemas de coberturas alcalinas em pilha de estéril para a prevenção de drenagem ácida de mina. **Revista Brasileira de Geociências**, 38: 228-236, 2008.
<https://doi.org/10.1107/S0365110X67000234>
- PAGE, A. L, MILLER, R. H, KEENEY, D. R. **Methods of soil analysis part 2: Chemical and Microbiological Properties** Second Edition. EUA: American Society of Agronomy, 1982.
- PAULA, R. S.; TEIXEIRA, G. M.; Ribeiro, C. G.; DA SILVA, P. H. P.; SILVA, T. G. A.; VIEIRA, L. C. M.; VELÁSQUEZ, L. N. M. Parâmetros Hidrodinâmicos do Aquífero Cárstico-Fissural da Região de Lagoa Santa, Minas Gerais. **Águas Subterrâneas**, 34 (2): 221-235, 2020.
<https://doi.org/10.14295/ras.v34i2.29812>
- RIBEIRO, D. D. de M.; DE MORAIS NASCIMENTO, S. A.; GARCIA, A. J. V. Vulnerabilidade dos Aquíferos Cársticos Sapucari e Maruim, bacia sedimentar de Sergipe-Alagoas. **Águas Subterrâneas**, 30 (3): 375-393, 2016.
<https://doi.org/10.14295/ras.v30i3.28634>
- RIETVELD, H. M., **Line profile of neutron powder diffraction peaks for structure refinement**, *Acta Crystallographic*, 22 (1): 151-152, 1967.
<https://doi.org/10.1107/S0365110X67000234>
- SALLES, L.Q. **Hidrogeologia e risco geológico em Rochas Carbonáticas Proterozóicas: porção central da Chapada Diamantina, Bahia, Brasil**. Dissertação (Mestrado), Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2017.
- SANTOS, F.B. D. dos. **Dissolução do calcário no processo de dessulfurização de gases de combustão – abordagem experimental e numérica** Tese (Doutorado), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
- SANTOS, R.A. **Hidrogeoquímica dos domínios Cársticos de Irecê, Bahia-Brasil**. Tese (Doutorado em Geologia), Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2017.
- SARMIENTO, A. M.; DELVALLS, A.; NIETO, J. M.; SALAMANCA, M. J.; CARABALLO, M. A. Toxicity and potential risk assessment of a river polluted by acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (SW Spain). **Science of the total environment, Cádiz, Espanha**, v. 409, n. 22, p. 4763-4771, 2011.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.07.043>
- SOBEK, A. A. **Field and laboratory methods applicable to overburdens and minesoils**. Ohio: U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, 1978.
- SOUZA, S.L.; BRITO, P.C.R.; SILVA, R.W.S. **Estratigrafia, sedimentologia e recursos minerais da Formação Salitre na Bacia de Irecê, Bahia**. (Série Arquivos Abertos 2). Salvador: CBPM, 1993.
- WHITE, W.M. **Geochemistry**. Estados Unidos: Wiley-Blackwell, 2001. Disponível em:
www.wiley.com/go/white/geochemistry. Acesso em: 10.06. 2016.