

## Artigos

# Modelamento Hidrogeoquímica da Interação Água/Rocha Carbonática do Sistema Aquífero Salitre, Bacia Sedimentar de Irecê, Bahia, Brasil

## Hydrogeochemical Modeling of the Water/Carbonate Rock Interaction in the Salitre Aquifer, Irecê Sedimentary Basin, Bahia, Brazil

Manuel Vitor Portugal Gonçalves<sup>1</sup>; Mônica Pringsheim Cunha<sup>1</sup>; Manoel Jerônimo Moreira Cru<sup>1</sup>; Luis Alexandre Dias Freitas<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal da Bahia (UFBA), Salvador, BA.

<sup>2</sup> Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia (IFBA), Salvador, BA.

✉ [zoovitor81@yahoo.com.br](mailto:zoovitor81@yahoo.com.br), [monicaprins2012@gmail.com](mailto:monicaprins2012@gmail.com), [jeronimo@ufba.br](mailto:jeronimo@ufba.br), [luisfreitas@ifba.edu.br](mailto:luisfreitas@ifba.edu.br)

### Palavras-chave:

Modelagem Hidrogeoquímica;  
Método Cinético;  
Água Subterrânea;  
Aquífero Cárstico.

### Resumo

Este artigo apresenta os resultados do modelamento hidrogeoquímica experimental que simulou a interação entre a água e a rocha em aquífero cárstico. Coletou-se 10 Kg de rochas do Aquífero Salitre, na Bacia Sedimentar de Irecê, Bahia, Brasil, e quantificou-se os minerais por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS). Realizou-se análises de elementos principais e traço por Espectrometria de Emissão Ótica, com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) e dos ânions principais, nitrato, fluoreto, físico-químicas, índice de saturação e da especiação das lixiviações de amostras de rochas de Melancias (M), Segredo (S), São José (SJ) e Palmeiras (P) pelos métodos cinéticos de Ensaio com Reatores Fechados (RF). Quantificou-se vinte e cinco minerais nas rochas (calcita, dolomita, barita, o quartzo, willemita e feldspato alcalino); e os minerais secundários (<1%) (berlinita, copiapita, fluorita, gipsita, jamesonita, óxidos de Zn, Pb e Mn). As amostras de rochas de M e SJ apresentaram-se mineralizadas em sulfatos e sulfetos e as amostras de S e P mineralizadas em calcita, silicatos e pirita. Obteve-se lixiviações subsaturadas em aragonita e calcita ou subsaturadas em dolomita no Ensaio I, em equilíbrio no Ensaio II e supersaturadas (em aragonita, calcita e dolomita) no Ensaio III. As lixiviações das rochas de M, SJ e P estiveram subsaturadas em gipsita, anidrita e fluorita e supersaturadas em hematita, goetita e Fe(OH)3 e as lixiviações de S subsaturadas ou em equilíbrio em gipsita, anidrita e fluorita. Obteve-se as seguintes espécies químicas nas lixiviações: HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Fe(OH)3, Fe(OH)2<sup>+</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. A análise multivariada explicitou as origens do bário (barita ou de feldspatos alcalinos), a relevância do SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e Ca<sup>2+</sup> na mineralização, da gipsita como fonte de Ca<sup>2+</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e o controle do SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> sobre a dissolução da barita ou oxidação da galena. As lixiviações do RF pertenceram as classes sulfatadas cálcicas ou magnésiana (58%), bicarbonatadas cálcica ou magnésiana (25%) e sulfatadas mistas (17%) e diferiram da hidroquímica do Aquífero Salitre de pesquisas anteriores e não se identificou o nitrato nas lixiviações e o nitrogênio nos minerais.

### Keywords:

Hydrogeochemical Modelling;  
Kinetic Method;  
Groundwater;  
Karstic Aquifer.

Revisão por pares.  
Recebido em: 03/10/2022.  
Aprovado em: 17/10/2022.

### Abstract

This article presents the results of experimental hydrogeochemical modelling that simulates the interaction between water and rock in a karstic aquifer. For this purpose, 10 kg of rocks were collected from the Salitre Aquifer, in the Irecê Sedimentary Basin, in Bahia, Brazil, and the minerals were quantified by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). Main and trace element analyses were performed by Optical Emission Spectrometry, with Inductively Coupled Plasma (ICP-OES) and main anions, nitrate, fluoride, physicochemical, saturation index and speciation of leaching from rock samples from Watermelons (M), Segredo (S), São José (SJ) and Palmeiras (P) by the kinetic method of Closed Reactor Assays (CR). Twenty-five minerals were quantified in the rock (calcite, dolomite, barite, quartz, willemite and alkali feldspar); and the secondary minerals (<1%) (berlinita, copiapita, fluorite, gypsum, jamesonite, Zn, Pb and Mn oxides). The rock samples from M and SJ were mineralized in sulfates and sulfides and the samples from S and P were mineralized in calcite, silicates and pyrite. Leaching were obtained subsaturated in aragonite and calcite or subsaturated in dolomite in Assay I, in equilibrium in Assay II and supersaturated (aragonite, calcite and dolomite) in Assay III. The leaching of M, SJ and P rocks was subsaturated in gypsum, anhydrite and fluorite and supersaturated in hematite, goethite and Fe(OH)3 and the leaching of the S sample was subsaturated or in equilibrium in gypsum, anhydrite and fluorite. The following chemical species were obtained in the leaching HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Fe(OH)3, Fe(OH)2<sup>+</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. The multivariate analysis indicated the different origins of barium (barite or alkali feldspars), the relevance of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and Ca<sup>2+</sup> for mineralization, of gypsum as a source of Ca<sup>2+</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and the control that SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> exerts on the dissolution of barite or galena oxidation. The CR leaches belonged to the sulfated calcium or magnesium (58%), bicarbonated calcium or magnesium (25%) and mixed sulfated (17%) classes and differed from the Salitre Aquifer from previous and nitrate was not identified in the leaching and nitrogen in minerals.

DOI: <http://doi.org/10.14295/ras.v36i2.30184>

## 1. INTRODUÇÃO

A evolução hidrogeoquímica dos aquíferos cársticos é influenciada pela dissolução das fases minerais calcita e dolomita, clima, tempo de trânsito e circulação da água no aquífero (FAIRCHILD *et al.*, 2000; MORAL *et al.*, 2008). Assim, assume-se que a composição das águas de aquíferos cársticos é controlada principalmente pela dissolução de minerais carbonáticos e pela evaporação. Com isso, deve-se considerar as limitações de modelo centrados apenas nas condições controladas do laboratório e desconsiderem a importância de variáveis basilares, como permeabilidade do meio, evaporação, salinização e influências dos solos, para a composição hidrogeoquímica.

A dissolução dos minerais que constituem as rochas carbonáticas pode ser limitada pela transferência/difusão de massa do íon hidrogênio, modulada pela reação cinética com a variação do pH (CUNHA, 2018). Aplica-se, igualmente, essa constatação para o sistema ácido/dióxido de carbono aquoso, com base nos resultados dos estudos de Plumer e Wigley (1976), Plumer *et al.* (1978), Plumer *et al.* (1979) e Santos (2007).

Neste contexto, frente ao exposto, Cunha *et al.* (2022) publicaram os resultados da aplicação de modelagem hidrogeoquímica experimental que simulou os processos naturais na interação de rochas carbonáticas, coletadas da Bacia Sedimentar de Irecê e as águas do Aquífero Salitre, a partir do método estático (pH e Balanço Ácido-Base). Este procedimento laboratorial avaliou o potencial de geração de drenagens ácidas, a partir da oxidação de sulfetos, ou sulfatos, e do potencial neutralização da acidez, associada aos minerais carbonáticos, das litofácies carbonáticas da Formação Salitre, do Grupo Una, no contexto da Bacia Sedimentar de Irecê, no Estado da Bahia, Brasil.

Cunha *et al.* (2022) verificaram que a modelagem pelos métodos estáticos indicaram que as drenagens geradas pelas rochas carbonáticas dos domínios cársticos da Bacia de Irecê foram, em geral, alcalinas, cujos valores de pH variaram de 7,38 a 8,93, mas não se possa descartar a possibilidade de uma drenagem ácida, ainda que localizada. Nesse contexto, os resultados da modelagem hidrogeoquímica apontaram que os pontos amostrais onde se concentram a maior densidade espacial de dolinas e cavernas apresentaram os resultados das drenagens ácidas mais pronunciados, o que comprova que uma maior ou menor concentração de estruturas abertas estaria diretamente relacionada a variações de acidez e água alcalinidade, controlada pelos teores de sulfetos das rochas carbonáticas, especialmente nas zonas de fratura.

Contudo, os procedimentos estáticos utilizados na modelagem experimental adotados por Cunha *et al.* (2022) para simulação da interação de rochas carbonáticas e as águas do Aquífero Salitre não permitem uma consideração das condições ambientais da recarga e suas relações com a composição hidrogeoquímica em função do tempo. Assim, na presente pesquisa adotam-se os procedimentos cinéticos na modelagem hidrogeoquímica ex-

perimental da interação de rochas carbonáticas e as águas do Aquífero Salitre, porque consideram as condições ambientais em função do tempo.

Neste contexto, este artigo apresenta os resultados da modelagem hidrogeoquímica experimental, com base nos métodos cinéticos descritos por Collon (2003) e Mend (2009), que simulam a interação entre a água subterrânea e as rochas da Formação Salitre, na Bacia de Irecê, no Centro-Norte da Bahia, Brasil. Esta modelagem simula a influência das condições de recarga sobre a hidrogeoquímica em função do tempo.

## 2. LOCALIZAÇÃO, CLIMA E HIDROGEOLOGIA

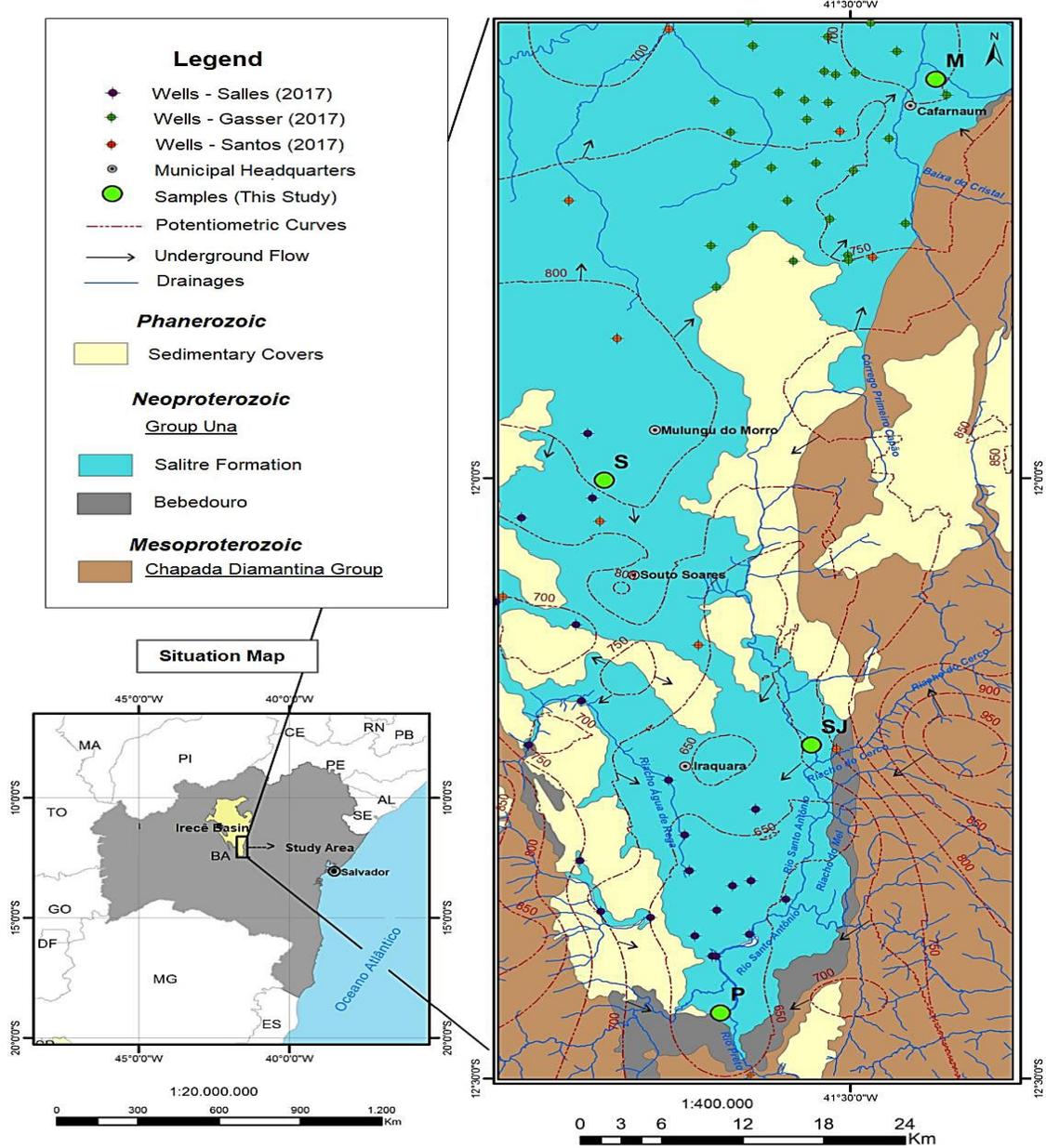
A área objeto deste estudo compreende os municípios de Cafarnaum, Souto Soares, Iraquara e Palmeiras, localiza-se na porção Centro-Norte do Estado da Bahia, em uma área de  $\pm 3.633,4$  km<sup>2</sup> (Figura 1). Insere-se, segundo a classificação Köppen (1948), na zona climática BSWH, que contempla a variação de clima subúmido a semiárido, cujos valores das temperaturas médias anuais distribuem-se de 23°C a 26°C (BAHIA, 1998), onde o regime pluviométrico oscila de 682,4 a 1412,6 mm/ano (INMET, 2017).

O Aquífero da Formação Salitre hospeda-se nas rochas neoproterozóicas pelito-carbonáticas da Fm. Salitre, que constitui o Grupo Una, na Bacia de Irecê (MISI *et al.*, 2000; MISI *et al.*, 2012). Neste contexto, as amostras de rochas da Fm. Salitre foram coletadas na porção sul da Bacia de Irecê (Figura 1). Indicou-se, igualmente, a distribuição dos poços tubulares que Gasser (2017), Salles (2017) e Santos (2017) utilizaram para a realização de estudos hidrogeoquímicos do Aquífero Salitre. Este procedimento permite auxiliar a comparação entre os resultados experimentais da modelagem hidrogeoquímica e de estudos anteriores efetuados no Aquífero Salitre.

Os poços selecionados para a caracterização hidrogeoquímica estão dispostos nas rochas da Formação Salitre, a principal unidade aquífera regional (Figura 1). Obteve-se a distribuição das superfícies potenciométricas a partir de dados hidrológicos do Sistema de Informações de Águas Subterrâneas, do Serviço Geológico do Brasil (CPRM), e de modelos conceituais hidrogeológicos de Guerra (1986) e Santos (2017).

No contexto do Aquífero Salitre, as superfícies potenciométricas revelam divisores de água nas porções de leste a oeste, central e sul da Bacia de Irecê, com cotas máximas no contato na porção nordeste da Bacia e o Grupo Chapada Diamantina (Figura 1). A distribuição das curvas equipotenciais indicam um alto potenciométrico ao norte de Souto Soares, que representa um divisor de águas entre as bacias hidrográficas dos rios Paraguaçu e Jacaré, na Bacia do Rio São Francisco, com cota máxima de 800 m. A partir de Souto Soares, o fluxo subterrâneo preferencial se faz na direção sudeste, que converge para o Rio Santo Antônio, o principal afluente do rio Paraguaçu.

**Figura 1** - Mapa de localização e situação da área do artigo, mapa geológico simplificado e distribuição dos pontos de coleta de amostras de rochas (Presente estudo) e de coleta de águas subterrâneas realizadas por Gasser (2017), Salles (2017) e Santos (2017)



### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Amostragem e Preparação de Amostras

Coletou-se amostras de rochas de diversas entidades líticas para a identificação e a quantificação mineral e a petrográfica dos espécimes amostrados na porção sul da Bacia Sedimentar de Irecê (Figura 1). As amostras foram coletadas em quatro pontos amostrais localizados respectivamente nos municípios de Cafarnaum, Souto Soares, Iraquara e Palmeiras, situados na porção Centro-Norte da Bahia, Nordeste do Brasil.

Seguiu-se, com rigor científico na amostragem, coletando-se aproximadamente 10 kg de rocha, em 4 pontos amostrais, de cada amostra, localizadas nos municípios de Cafarnaum, Souto Soares, Iraquara e Palmeiras, situados na porção Centro-Norte da Bahia, Nordeste do Brasil (Figura 1), nomeadas de M (Faz. Melancias), S (Pedreira Segredo), SJ (São José) e P (Pedreira Calcário Rio Branco), nesta ordem (Tabela 1). Ademais, observou-se em campo, macroscopicamente, a presença de fases minerais sulfetadas nas amostras coletadas nos pontos da Fazenda Melancias e São José.

**Tabela 1** - Dados georreferenciados dos pontos de amostragem das rochas

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

Em laboratório, realizou-se a preparação das amostras para as análises laboratoriais, onde foram britadas, quarteadas, pesadas e separados aproximadamente 200 gramas para serem pulverizados por um Shatterbox SPEX, obtendo-se, desta maneira, em frações de 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). Ademais, acondicionou-se amostras, na fração brita, nos sacos plásticos identificados que foram enviadas para os Laboratórios *Bureau Veritas* (antigo AcmeLabs), Canadá.

### 3.2. Caracterização Geoquímica e Petrográfica de Rochas

A caracterização geoquímica e petrográfica das amostras de rochas da Bacia Sedimentar de Irecê abrangeram os estudos petrográficos com microscópio, e câmera acoplada, a *Espectroscopia de Difração de Raios-X* (DRX) e a análise química da rocha total por *Espectrometria de Fluorescência de Raios-X* (FRX), *Microscopia Eletrônica de Varredura* e por *Espectroscopia por Energia Dispersiva* (MEV/EDS).

A identificação mineralógica das amostras utilizando o microscópio petrográfico e de DRX foram realizadas nos Laboratórios de Microimagens e *Espectroscopia de Difração de Raios-X*, do Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia. As análises de MEV/EDS deram-se no Laboratório de

Microanálises do Condomínio de Laboratórios Multiusuários das Geociências da Universidade Federal de Sergipe.

As análises laboratoriais dos elementos maiores e traço efetuaram-se por meio da *Espectrometria de Fluorescência de Raios-X* (FRX), no Laboratórios *Bureau Veritas* (antigo *AcmeLabs*), no Canadá. Contudo, ressalta-se que algumas determinações de bário, zinco e chumbo ultrapassaram os limites de determinação do método e, por isso, tiveram que ser repetidas. As novas análises foram realizadas nos Laboratórios da Bioagri Ambiental Ltda. - *Mérieux NutriSciences Company*, com o auxílio da *Espectrometria de Emissão Óptica*, com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES).

### 3.3. Método Cinético: Ensaio com Reatores Fechados

Os Métodos Geoquímicos Cinéticos utilizados para a simulação da zona saturada incluíram os *Ensaio com Reatores Fechados* (Figura 2), onde os procedimentos teórico-metodológicos laboratoriais basearam-se em Collon (2003) e MEND (2009) e contemplaram três ensaios (Tabela 2). Foram adotados procedimentos distintos de agitação e proporções de água em relação à rocha, que simularam os diferentes graus de saturação do líquido lixiviante. Após a agitação, os frascos foram abertos para filtração das lixiviações e a solução foi submetida à análise de variáveis geoquímicas.

**Figura 2** - *Ensaio com Reatores Fechados* em amostras de rochas carbonáticas da Bacia de Irecê. R: Reatores fechados, na proporção água-rocha 3:1, identificados como *Análises* e *Testes*. B: Processo de filtração com filtro de 0,45 µm. C: Soluções *in natura* e acidificadas



No segundo e no terceiro ensaios todas as amostras de rochas foram identificadas pelos sítios, duplicadas em frascos denominados *Teste* e *Análise* e submetidas a agitações diárias, por cinco minutos (Tabela 2). Realizaram-se análises periódicas das soluções dos reatores *Teste*, até o equilíbrio químico ser alcançado, das seguintes variáveis físico-químicas: potencial

hidrogeniônico (pH), potencial de oxirredução (ORP), condutividade elétrica (CE), salinidade (Sal), sólidos totais dissolvidos (STD). Enquanto que os reatores *Análise* foram igualmente agitados durante o procedimento, mas mantiveram-se hermeticamente fechados, simulando a água no sistema aquífero.

**Tabela 2** – Condições analíticas do método cinético dos Ensaio com Reatores Fechados realizados para amostras de rochas carbonáticas da porção sul da Bacia de Irecê, Centro-Norte da Bahia, Brasil.

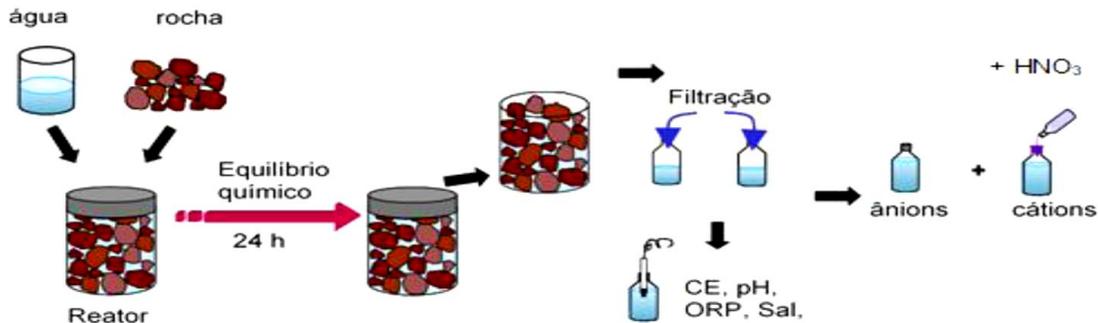
Teste	Relação entre a água e a rocha	Volume do recipiente (mL)	Tempo de agitação	Duração	Frequência (rpm)
I	3:1 (300 mL de água para 100 g de rocha)	500 mL	24 h	24h	200
II	3:1 (300 mL de água para 100 g de rocha)	500 mL	5 minutos/diário	126 dias	200
III	1:3 (400 mL de água para 1020 g de rocha)	1000 mL	5 minutos/diário	126 dias	200

Adotou-se recipientes plásticos (*Nalgene*) de polietileno de alta densidade (HDPE) por permitirem a agitação sem vazamentos e prevenirem possíveis contaminações, onde os procedimentos deram-se a temperatura ambiente do laboratório (21,8 a 27,9° C).

Atingiu-se a estabilidade das medidas da CE das soluções nos dois últimos ensaios depois de 126 dias, quando se obteve o

equilíbrio químico entre a água e a rocha. A condição de equilíbrio químico é atingida quando as medidas da CE estabilizam-se na solução (COLLON, 2003). Em seguida, confirmou-se o equilíbrio químico entre a água e a rocha após mais duas semanas, quando realizaram-se a abertura de reatores *Análise*, a filtração a vácuo do líquido lixiviante e as análises laboratoriais (Figura 3).

**Figura 3** - Esquema ilustrativo e representativo dos procedimentos realizados nos Ensaio com Reatores Fechados, que simulam a zona saturada, para os sistemas de razão água/rocha 1:3 e 3:1



Fonte: Collon (2003).

As lixiviações em cada reator fechado foi subdividido em duas frações, destinando-se uma, *in natura*, para as análises das alcalinidades parcial e total, nitratos, sulfatos (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), sulfetos (S<sup>2-</sup>), cloretos (Cl<sup>-</sup>), fluoretos (F<sup>-</sup>), pH, ORP, CE, Sal e STD (Figura 3). Em outra fração foi acidificada com o ácido nítrico, a pH inferior a 2, para as análises dos elementos principais e traço (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>) por Espectrometria de Massa, com fonte de Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS).

As análises da CE, pH, ORP, Sal e STD no líquido de lixiviação foram quantificadas com o auxílio de uma sonda multiparâmetros. Além disso, efetuaram-se análise dos ânions por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/VIS (S<sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e N-NO<sub>3</sub>) e pelos métodos titrimétricos clássicos (alcalinidade total e cloretos) e SPADNS (F<sup>-</sup>).

Obteve-se os limites de quantificação (LQ) dos métodos usadas nas análises laboratoriais das seguintes variáveis, com uma incerteza de 11 a 12%: Cu<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> (0,005 mg.L<sup>-1</sup>), Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> e Zn<sup>2+</sup> (0,01 mg.L<sup>-1</sup>), cloreto (1,0 mg.L<sup>-1</sup>), F<sup>-</sup> (0,02 mg.L<sup>-1</sup>), Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> (0,5 mg.L<sup>-1</sup>), alcalinidades (2,0 mg.L<sup>-1</sup>), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (0,1 mg.L<sup>-1</sup>).

### 3.3.1. Índice de Saturação e Modelamento Hidrogeoquímico

Calculou-se o índice de saturação (IS) dos minerais com o auxílio do programa PHREEQC (PARKHURST; APPELO, 2013). Classificou-se as soluções lixiviadas em subsaturadas (IS < -0,5), em equilíbrio químico do mineral e a solução (IS: -0,5 e 0,5) e supersaturadas (IS > -0,5). Merkel e Planer-Friedrich (2012) sugerem a admissão de valores do IS > 0 ± 0,5 devido às incertezas relacionadas ao cálculo deste índice, da constante de equilíbrio da fase mineral dissolvida, ou das análises hidroquímicas.

### 3.3.2. Abordagem Estatística e Geoestatística

A análise estatística contemplou abordagens descritiva, com auxílio dos testes de normalidade (*Shapiro-Wilk*), de comparação de dados paramétricos (ANOVA) e não-paramétricos (*Kruskal-Wallis*), com significância de 5%, e adoção da Análise Fatorial, e dos métodos de rotação *Varimax* e de extração de Análise de Componentes Principais (ACP), para a compreensão da estrutura da matriz de dados. E a análise geoestatística se baseou na *krigagem* ordinária, com auxílio do programa ArcGIS 10.3.

A Análise Fatorial produz uma matriz com números inferiores a unidade ( $<1,0$ ), onde os valores denotam a qualidade da variável, porque quanto mais alto for o valor da carga fatorial, entende-se que a variável melhor representa esse fator. Nesta pesquisa, admitiu-se que as cargas fatoriais a partir de 0,50 seriam aceitáveis, de acordo com Hair *et al.* (2006). Comrey e Lee (1992) compreendem que as cargas fatoriais maiores que 0,71 seriam excelentes, maiores que 0,63 muito boas, maiores que 0,55 boas, as maiores que 0,45 razoáveis e as maiores que 0,32 seriam pobres.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Análise Química de Rocha Total e Assembleias Mineralis

A estimativa do teor de cada mineral foi realizada por duas abordagens metodológicas (Tabela 3): (a) alocação de elementos nos minerais, considerando suas fórmulas químicas ideais e (b) obtida com o auxílio do programa computacional Rietveld (1967). A quantificação por alocação dos elementos químicos foi apenas possível na amostra Segredo (S), porque esta apresentou um tipo de mineral para cada elemento químico.

A integração das abordagens metodológicas permitiu a quantificação de 25 minerais nas amostras de rochas, destacando-se as seguintes espécies mineralis: calcita, a dolomita, barita, o quartzo, willemita e feldspato alcalino (Tabela 3b). Além disso, quantificou-se as seguintes espécies mineralis secundárias nas amostras de rochas ( $< 0,1\%$ ): berlinita, copiapita, fluorita, gipsita, jamesonita e os óxidos de Zn, Pb e de Mn.

As amostras das rochas de Melancias e São José mostraram-se mineralizadas em sulfatos e sulfetos, com percentuais de

barita, pirita, esfalerita e galena (Tabela 3b). Notou-se os minerais cerussita (Melancias e São José), smithsonita, willemita (São José) e copiapita (Palmeiras), que indicam a alteração da galena, esfalerita e pirita. Enquanto na amostra de Melancias quantificou-se as seguintes espécies mineralis, em ordem decrescente: dolomita, calcita e barita (91%)  $>$  cerussita (2,42%)  $>$  esfalerita (0,77%)  $>$  feldspato alcalino (0,59%)  $>$  galena (0,41%) (Tabela 3b). A lixiviação desta amostra pode disponibilizar os íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  para água.

Na amostra Fazenda Segredo, as espécies mineralis foram apresentadas, em ordem decrescente de abundância, como a seguir: calcita (85,61%)  $>$  dolomita (5,12%)  $>$  quartzo (4,52%)  $>$  feldspato alcalino (1,71%)  $>$  pirita (0,24%) (Tabela 3b). A lixiviação dessa amostra pode liberar os íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  para a solução.

Quantificou-se na amostra de São José as seguintes espécies mineralis, em ordem decrescente de abundância: dolomita (68,72%)  $>$  Willemita (10,88%)  $>$  cerussita (4,16%)  $>$  quartzo (4,08%)  $>$  smithsonita (3,27%)  $>$  calcita (1,8%)  $>$  galena (0,30%) e as demais espécies mineralis ( $\leq 0,1\%$ ) (Tabela 3b). Espera-se que a lixiviação da amostra São José possa disponibilizar os íons  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  para a água.

Na amostra Palmeiras, os minerais foram apresentadas, em ordem decrescente de abundância, como a seguir: calcita (44,67%)  $>$  dolomita (26,81%)  $>$  quartzo (12,83%)  $>$  feldspato alcalino (9,57%)  $>$  albita (4,15%)  $>$  pirita (1,14%)  $>$  óxido de titânio (0,19%)  $>$  fluorapatita, copiapita e gipsita ( $\leq 0,1\%$ ) (Tabela 3b). As lixiviações desta amostra forneceram os íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{S}(6)$ , como sulfato, à água.

**Tabela 3** - Resultados da análise química de rocha total e quantificação das assembleias mineralis das amostras de rochas de Melancias (M), Segredo (S), São José (SJ) e Palmeiras (P). Metodologias de quantificação dos minerais: microscopia petrográfica (X), DRX/Método Rietveld (O) e MEV/EDS (▲)

a) Resultados da análise química de rocha total das amostras da Bacia de Irecê, Bahia, Brasil.

Elementos (%)	Amostras			
	Melancias	Faz. Segredo	São José	Palmeiras
SiO <sub>2</sub>	21,88 <sup>A</sup>	7,01 <sup>A</sup>	5,69 <sup>A</sup>	12,73 <sup>A</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,02 <sup>A</sup>	0,45 <sup>A</sup>	1,05 <sup>A</sup>	2,20 <sup>A</sup>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,94 <sup>A</sup>	1,01 <sup>A</sup>	0,46 <sup>A</sup>	4,94 <sup>A</sup>
MgO	5,86 <sup>A</sup>	15,04 <sup>A</sup>	1,66 <sup>A</sup>	9,45 <sup>A</sup>
CaO	33,27 <sup>A</sup>	22,10 <sup>A</sup>	50,28 <sup>A</sup>	20,38 <sup>A</sup>
Na <sub>2</sub> O	0,49 <sup>A</sup>	0,01 <sup>A</sup>	0,14 <sup>A</sup>	0,02 <sup>A</sup>
K <sub>2</sub> O	1,62 <sup>A</sup>	0,04 <sup>A</sup>	0,29 <sup>A</sup>	0,10 <sup>A</sup>
TiO <sub>2</sub>	0,19 <sup>A</sup>	0,02 <sup>A</sup>	0,66 <sup>A</sup>	0,02 <sup>A</sup>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,07 <sup>A</sup>	0,05 <sup>A</sup>	0,02 <sup>A</sup>	0,03 <sup>A</sup>
MnO	0,14 <sup>A</sup>	0,17 <sup>A</sup>	$< 0,01^A$	0,74 <sup>A</sup>
Ba	-	-	-	12,73 <sup>B</sup>
Pb	-	1,99 <sup>B</sup>	-	2,20 <sup>B</sup>
Zn	-	6,12 <sup>B</sup>	-	0,51 <sup>B</sup>
LOI	30,30 <sup>A</sup>	34,50 <sup>A</sup>	40,10 <sup>A</sup>	27,80 <sup>A</sup>
Somatório	99,78 <sup>A</sup>	88,51 <sup>A</sup>	100,35 <sup>A</sup>	71,77 <sup>A</sup>
<b>Elementos (mg.L<sup>-1</sup>)</b>				
Ba	463,00 <sup>A</sup>	75,00 <sup>A</sup>	43,00 <sup>A</sup>	-
Cu	6,80 <sup>A</sup>	358,10 <sup>A</sup>	2,10 <sup>A</sup>	72,00 <sup>A</sup>
Pb	7,00 <sup>A</sup>	-	5,10 <sup>A</sup>	-
Zn	56,00 <sup>A</sup>	-	10,00 <sup>A</sup>	-
Ni	11,10 <sup>A</sup>	0,90 <sup>A</sup>	2,30 <sup>A</sup>	0,80 <sup>A</sup>

		0,64 <sup>A</sup>		0,20 <sup>A</sup>		0,13 <sup>A</sup>		4,51 <sup>A</sup>	
TOT/S		8,96 <sup>A</sup>		10,04 <sup>A</sup>		11,83 <sup>A</sup>		8,01 <sup>A</sup>	
TOT/C									
<sup>A</sup> : Análises realizadas por FRX; <sup>B</sup> : Análises realizadas por ICO-OES. b) Identificação e quantificação das assembleias minerais das amostras de rochas de Melancias (M), Segredo (S), São José (SJ) e Palmeiras (P), na Bacia Sedimentar de Irecê, Bahia, Brasil.									
Mineral	Fórmula	M	M (%)	S	S (%)	SJ	SJ (%)	P	P (%)
Albita	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>			▲	0,08			▲	4,15
Ankerita	Ca (Mg, Fe) (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>					0	≤ 0,1		
Barita	BaSO <sub>4</sub>	XO▲	21,64						
Berlinita	AlPO <sub>4</sub>					0	≤ 0,1		
Calcita	CaCO <sub>3</sub>	0	26,10	XO▲	85,61	X	1,80	XO	44,67
Cerussita	PbCO <sub>3</sub>	0	2,42			O▲	4,16		
Copiapita	(Fe, Mg)Fe <sub>4</sub> <sup>3+</sup> (SO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> ·20H <sub>2</sub> O							▲	≤ 0,1
Dolomita	CaCO <sub>3</sub> ·MgCO <sub>3</sub>	X▲	43,24	O▲	5,12	O▲	68,72	XO▲	26,81
Esfalerita	ZnS	X	0,77			▲	≤ 0,1		
Feldspato alcalino	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	▲	0,59	▲	0,71			▲	9,57
Fluorapatita	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (F)					▲	≤ 0,1	▲	≤ 0,1
Fluorita	CaF <sub>2</sub>	▲	≤ 0,1			X	≤ 0,1		
Galena	PbS	XO▲	0,41			X▲	0,30		
Gipsita	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O					X	≤ 0,1	▲	≤ 0,1
Jamesonita	Pb <sub>4</sub> FeSb <sub>6</sub> S <sub>14</sub>	0	0,01						
Mn dendrítico	MnO <sub>2</sub>					▲	≤ 0,1		
Óxido de chumbo	PbO <sub>2</sub>	▲	≤ 0,1			▲	≤ 0,1		
Óxido de Ti	TiO <sub>2</sub>							▲	0,19
Oxido de zinco	ZnO					▲	≤ 0,1		
Oxi-hidróxido de Fe	Fe(OH) <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O	X▲	NQ			▲	NQ		
Pirita	FeS <sub>2</sub>			▲	0,24			XO▲	1,14
Psilomelano	(Ba, H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Mn <sub>5</sub> O <sub>10</sub>					▲	≤ 0,1		
Quartzo	SiO <sub>2</sub>	X	2,24	▲	4,52	XO	4,08	▲	12,83
Smithsonita	ZnCO <sub>3</sub>					O▲	3,27		
Willemita	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>					O▲	10,88		
<b>Total (%)</b>			<b>97,42</b>		<b>97,30</b>		<b>93,21</b>		<b>99,36</b>

NQ: Não quantificado; microscopia petrográfica (X), DRX/Método Rietveld (O) e MEV/EDS (▲).

Fonte: Elaborado pelos autores.

## 4.2. Ensaios com Reatores Fechados

A investigação da interação entre as amostras de rochas carbonáticas e água ultrapura pelo método cinético de *Reatores Fechados* contemplou a realização de três ensaios (Tabela 4): i) *Ensaio I* simula uma drenagem recente, onde se procedeu a agitação mecânica por 24 horas, com razão água/rocha 3:1; ii) *Ensaio II* simula uma drenagem cuja água tem um tempo maior de residência, onde se procedeu a agitação manual até obtenção de CE constante (o equilíbrio químico); e iii) *Ensaio III* simula uma saturação máxima, e o líquido encontra-se estagnado nas estruturas das rochas, onde se procedeu a agitação manual, idêntica ao *Ensaio II*, com razão água/rocha 1:3.

As lixiviações foram classificadas com base no Diagrama de Piper (1994), do teor de STD, conforme a Resolução do CONAMA nº 357/05 (BRASIL, 2005) e no risco de salinização, a partir da dispersão entre a CE e a Razão de Adsorção de Sódio (RAS) (Tabela 4). As lixiviações das amostras Melancias e Segredo foram sulfatadas cálcicas, mas o risco de salinização aumentou com o tempo de interação água-rocha.

As lixiviações das amostras São José e Palmeiras foram classificadas como águas bicarbonatadas cálcicas no *Ensaio I*, que simulam a recarga por águas meteóricas de infiltração rápida e reduzido tempo de contato entre a água e a rocha (Tabela 4). Os

resultados dos *Ensaios II e III* mostram uma mudança na hidroquímica, onde dominam as águas sulfatadas, à medida que as lixiviações enriquecem em Mg<sup>2+</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e eleva-se o risco de salinização devido ao aumento do tempo de interação da água e a rocha.

Predominaram nas soluções lixiviadas as condições alcalinas (pH de 7,34 e 8,40) (Tabela 4a). Nestas condições as rochas não indicam um potencial de acidez, onde os ácidos gerados pela oxidação de sulfetos e pela absorção de dióxido de carbono são neutralizados pelos minerais básicos. Ademais, os valores mais baixos do pH refletem um menor tempo de contato entre água/rocha e uma baixa oxidação de alguns minerais e a dissolução de minerais neutralizantes, como a calcita e a dolomita.

Em relação ao cálculo dos Índices de Saturação (SI) das principais espécies minerais nas lixiviações (Tabela 4d), observou-se que as soluções das amostras passaram de subsaturadas nos minerais aragonita e calcita no *Ensaio I* para condição de equilíbrio entre a fase mineral e a solução no *Ensaio II*, atingindo a supersaturação no *Ensaio III*. Contudo, verificou-se a presença de soluções lixiviadas subsaturadas em dolomita no *Ensaio I* e de soluções lixiviadas supersaturadas neste mineral nos *Ensaios II e III*.

**Tabela 4 - Resultados dos Ensaios com Reatores Fechados (RF). Ensaio (I): agitação por 24 horas e razão água/rocha 3:1, segundo em MEND (2009). Ensaio (II): agitação ao equilíbrio e razão água/rocha 3:1 (autores). Ensaio (III): agitação ao equilíbrio e razão água/rocha 1:3, baseado em Collon (2003).**

a) Classificação hidroquímica da solução e resultados dos elementos principais e elementos-traço.

Ensaio	Amostra	Tipo Hidroquímico - Classificação de Piper (1944)					mg.L <sup>-1</sup>					
		Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>		
I (24 h; 3:1)	M	Sulfatada cálcica (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> - Ca <sup>2+</sup> )	15,10	2,46	1,38	2,68	0,08	0,082	0,005	0,013	0,109	
	S	Sulfatada cálcica (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> - Ca <sup>2+</sup> )	71,70	2,97	1,40	0,88	0,01	0,04	0,003	0,005	0,003	
	SJ	Bicarbonatada cálcica (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - Ca <sup>2+</sup> )	7,12	20,4	0,20	1,33	0,01	0,094	0,002	0,067	0,135	
	P	Bicarbonatada cálcica (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - Ca <sup>2+</sup> )	6,91	1,90	0,64	0,53	0,06	0,017	0,003	0,004	0,003	
II (Eq 3:1)	M	Sulfatada cálcica (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> - Ca <sup>2+</sup> )	245,00	64,40	2,72	2,82	0,07	0,013	0,003	0,143	0,111	
	S	Sulfatada cálcica (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> - Ca <sup>2+</sup> )	118,00	31,30	3,45	1,96	0,04	0,017	0,003	0,005	0,003	
	SJ	Bicarbonatada magnésiana (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - Mg <sup>2+</sup> )	25,70	18,90	0,46	1,63	0,01	0,106	0,004	0,086	0,107	
	P	Sulfatada mista (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> - Ca <sup>2+</sup> - Ma <sup>2+</sup> )	27,80	15,00	2,11	4,43	0,02	0,008	0,003	0,005	0,003	
III (Eq. 1:3)	M	Sulfatada cálcica (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> - Ca <sup>2+</sup> )	653,00	216,00	22,10	19,50	0,13	0,010	0,003	0,522	0,130	
	S	Sulfatada cálcica (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> - Ca <sup>2+</sup> )	687,00	108,00	17,60	9,48	0,13	0,019	0,003	0,005	0,003	
	SJ	Sulfatada magnésiana (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> - Ma <sup>2+</sup> )	77,40	80,60	4,68	9,56	0,02	0,022	0,008	0,095	0,126	
	P	Sulfatada mista (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> - Ca <sup>2+</sup> - Ma <sup>2+</sup> )	148,00	84,10	13,20	14,20	0,03	0,035	0,003	0,005	0,003	

b) Classificações hidroquímicas da solução e resultados das variáveis físico-químicas e dos ânions.

Ensaio	Amostra	Classificação em Relação ao (s): Diagrama de Piper (1944)			mV		μ.cm <sup>-1</sup>		mg.L <sup>-1</sup>			
		Teores de STD	Risco de Salinização	pH	ORP	CE	STD	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	AT	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	F <sup>-</sup>	
I (24 h; 3:1)	M	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> - Ca <sup>2+</sup>	Doce	C1-S1 (baixo)	7,88	190,00	119,20	59,60	21,80	21,80	26,70	0,26
	S	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> - Ca <sup>2+</sup>	Doce	C2-S1(médio)	7,34	221,00	352,00	176,00	8,50	8,50	135,0	0,32
	SJ	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - Ca <sup>2+</sup>	Doce	C0-S1 (nulo)	7,52	211,00	63,60	31,80	22,40	22,40	4,20	0,02
	P	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - Ca <sup>2+</sup>	Doce	C0-S1 (nulo)	7,44	215,00	57,40	28,70	19,40	19,40	5,50	0,02
II (Eq 3:1)	M	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> - Ca <sup>2+</sup>	Salobra	C3-S1 (↑alto)	7,95	186,00	1325,00	663,00	58,60	58,59	608,10	0,94
	S	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> - Ca <sup>2+</sup>	Doce	C2-S1(médio)	7,98	184,00	734,00	367,00	61,70	62,98	350,0	1,17
	SJ	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - Mg <sup>2+</sup>	Doce	C2-S1(médio)	8,23	170,00	357,00	179,00	87,10	96,40	61,30	0,19
	P	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> - Mista	Doce	C2-S1(médio)	8,29	166,00	272,00	132,00	71,86	76,37	77,30	0,20
III (Eq. 1:3)	M	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> - Ca <sup>2+</sup>	Salgada	C4-S1(↑alto)	8,13	176,00	3330,00	1670,0	65,10	65,10	2300,0	1,49
	S	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> - Ca <sup>2+</sup>	Salgada	C3-S1 (↑alto)	8,05	180,00	3110,00	1560,0	145,00	150,20	1635,0	1,64
	SJ	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> - Ma <sup>2+</sup>	Salgada	C3-S1 (↑alto)	8,40	160,00	1145,00	573,00	166,00	186,80	388,30	0,45
	P	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> - Mista	Salgada	C3-S1 (↑alto)	8,10	160,00	1368,00	684,00	231,00	255,40	461,10	0,50

c) Especificações para os lixiviados das amostras Melancias (M), Segredo (S), São José (SJ) e Palmeiras (P), com auxílio do programa *Phreeqc*, das soluções dos Ensaios (I, II e III) por Reatores Fechados.

Ensaio	Amostra RF	C (4)	Ca	F	Fe (3)	K	Mg	Na	S (6)
I (24 h; 3:1)	M	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	Fe (OH) <sub>3</sub>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
	S	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	Fe (OH) <sub>3</sub>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup> e MgSO <sub>4</sub>	Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> e CaSO <sub>4</sub>
	SJ	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	Fe (OH) <sub>3</sub>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
	P	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	Fe (OH) <sub>3</sub> e Fe (OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
II (Eq 3:1)	M	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup> e CaSO <sub>4</sub>	F <sup>-</sup>	Fe (OH) <sub>3</sub>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> e CaSO <sub>4</sub>
	S	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	Fe (OH) <sub>3</sub>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup> e CaSO <sub>4</sub>	Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
	SJ	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	Fe (OH) <sub>3</sub> e Fe (OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
	P	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	Fe (OH) <sub>3</sub>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
III (Eq. 1:3)	M	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup> e CaSO <sub>4</sub>	F <sup>-</sup>	Fe (OH) <sub>3</sub>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup> e MgSO <sub>4</sub>	Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> e CaSO <sub>4</sub>
	S	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup> e CaSO <sub>4</sub>	F <sup>-</sup>	Fe (OH) <sub>3</sub>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup> e MgSO <sub>4</sub>	Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> e CaSO <sub>4</sub>
	SJ	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup> e CaSO <sub>4</sub>	F <sup>-</sup>	Fe (OH) <sub>3</sub>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
	P	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	Fe (OH) <sub>3</sub> e Fe (OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>

d) Índices de Saturação (IS) para as espécies minerais presentes nos lixiviados das amostras de rochas carbonáticas dos pontos amostras de Melancias (M), Faz. Segredo (S), São José (SJ) e Palmeiras (P).

Ensaio	Amostra	IS Fe (OH) <sub>3</sub>	IS Goethita FeOOH	IS Hematita Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	IS Calcita CaCO <sub>3</sub>	IS Aragonita CaCO <sub>3</sub>	IS Dolomita CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	IS Gipsita CaSO <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	IS Anidrita CaSO <sub>4</sub>	IS Fluorita CaF <sub>2</sub>
I (24 h; 3:1)	M	1,89	7,70	17,40	-1,00	-1,14	-2,47	-2,60	-2,83	-2,67
	S	0,93	6,75	15,50	-1,38	-1,52	-3,82	-1,42	-1,65	-1,94
	SJ	0,97	6,79	15,58	-1,62	-1,76	-3,46	-3,66	-3,89	Não detectado
	P	1,72	7,53	17,05	-1,78	-1,93	-3,80	-3,55	-3,78	Não detectado
II (Eq 3:1)	M	1,59	7,52	17,06	0,43	0,28	0,62	-0,60	-0,81	-0,80
	S	1,39	7,32	16,66	0,26	-0,11	-0,28	-0,98	-1,20	-0,80
	SJ	0,55	6,48	14,97	0,15	0,00	0,51	-2,15	-2,37	-2,86
	P	1,11	7,04	16,09	0,15	0,00	0,38	-2,02	-2,24	-2,78
III (Eq. 1:3)	M	1,92	7,83	17,68	0,81	0,67	1,48	-0,05	-0,17	-0,30
	S	1,92	7,83	17,67	1,17	1,02	1,87	-0,00	-0,22	-0,09
	SJ	1,16	6,97	15,95	0,86	0,71	2,08	-1,18	-1,40	-1,89
	P	1,35	7,26	16,52	0,96	0,82	2,03	-0,89	-1,11	-1,55

Fonte: Elaborado pelos autores.

As soluções lixiviadas das amostras Melancias e Faz. Segredo apresentaram altos teores de  $\text{Ca}^{2+}$  e de  $\text{SO}_4^{2-}$  (S6) nos três *Ensaio*s com *Reatores Fechados*, o que talvez possa ser atribuído a uma maior contribuição da dissolução da gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Neste âmbito, aponta-se duas hipóteses para a origem do sulfato nas soluções lixiviadas das amostras Melancias e Faz. Segredo, sendo que a primeira hipótese estaria associada a oxidação dos sulfetos, principalmente, pelos minerais esfalerita ( $\text{ZnS}$ ), galena ( $\text{PbS}$ ) e pirita ( $\text{FeS}_2$ ). Enquanto que a hipótese alternativa estaria relacionada ao processo de dissolução de fases minerais ricas em sulfatos, a exemplo da barita ( $\text{BaSO}_4$ ), copiapita ( $(\text{Fe},\text{Mg})\text{Fe}_4^{3+}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Com isso, ressalta-se que a primeira hipótese aventada sobre a origem do sulfato nas soluções lixiviadas não foi corroborada pelos resultados dos íons  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  da quantificação total das amostras de Melancias e Segredo, onde a baixa quantificação desses íons nas soluções sugeriu que a contribuição de sulfetos não seria relevante e, por isso, não podem explicar os altos teores de sulfato nas soluções (Tabela 3).

Na hipótese alternativa sobre a origem do sulfato nas soluções lixiviadas, verificou-se que a fase mineral barita foi muito pouco solúvel e a sua solubilidade foi reprimida na presença de sulfato dissolvido, por conta do efeito do íon comum. Ademais, os teores de bário quantificados foram baixos e, por isso, estima-se que a contribuição da barita, em termos de aumento nos teores de sulfato seria muito difícil. Em adição, a copiapita, um mineral secundário da pirita, foi detectado apenas pelo método MEV, de forma pontual, o que indicou que o intemperismo químico dos minerais copiapita ou da barita não poderiam explicar os altos níveis do sulfato nas soluções. Assim, infere-se que os altos valores do sulfato nas soluções lixiviadas originaram-se, provavelmente, da dissolução da gipsita, que é mineral mais solúvel que os minerais copiapita e barita.

Observou-se que a concordância entre os teores de bário e potássio nas soluções lixiviadas das amostras Segredo, São José e Palmeiras sugere que estes elementos foram lixiviados do mineral feldspato alcalino, um silicato, cuja geoquímica não sofre interferência do íon comum (Tabela 4). Adiciona-se que o bário foi detectado nos três ensaios, advindo da dissolução do mineral barita nas soluções da amostra Melancias e do mineral feldspato alcalino, rico em celsiana, nas soluções das demais amostras.

Propõe-se que a dissolução da fase mineral gipsita poderia contribuir para os altos teores de cálcio nas lixiviações das amostras de Melancias e Faz. Segredo quando comparadas às lixiviação das amostras de São José e Palmeiras. O mineral gipsita não foi identificado nas amostras de rochas Melancias e Segredo no presente estudo, contudo este mineral foi identificado em estudos anteriores das rochas carbonáticas da Bacia

Sedimentar de Irecê, realizados por Souza *et al.* (1993) e Misi *et al.* (2012).

As lixiviações das amostras de Melancias e da Faz. Segredo revelaram altos teores de fluoreto nos *Ensaio*s II e III (Tabela 4a). As lixiviações das amostras de Melancias mostram-se em equilíbrio para a fluorita. Ademais, a fluorita e a fluorapatita não foram identificados na amostra Segredo (Tabela 3b), contudo Misi e Souto (1975), Misi *et al.* (2005), Nossa (2011) e Melfi *et al.* (2016) encontraram tais minerais na Bacia de Irecê.

Os teores de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  nas lixiviações das amostras de São José e Palmeiras foram, no geral, muito baixos em comparação às amostras de Melancias e da Faz. Segredo, onde esta diferença pode ser explicada pela maior relevância de silicatos (feldspato alcalino, willemita e quartzo) nas amostras de São José e de Palmeiras (Tabela 4a).

Observa-se que não foram, no geral, identificadas espécies minerais solúveis de sódio e que os teores de sódio foram baixos nas lixiviações (Tabelas 3b e 4a). Identificou-se o mineral albita na amostra de Palmeiras. Aponta-se que o intemperismo químico do feldspato alcalino deve ter contribuído para os teores de potássio das lixiviações.

Inferiu-se, também, que o zinco foi mais lixiviado na amostra de Melancias porque originou-se da esfalerita (0,77%) (Tabelas 3b e 4). Enquanto que o zinco nas lixiviações da amostra de São José originou-se da dissolução dos minerais willemita (10,88%) e smithsonita (3,27%), que são minerais menos solúveis do que a esfalerita.

#### 4.3. Análise Integrada e Abordagem Estatística Multivariada

A Análise Fatorial permitiu a identificação de variáveis hidroquímicas responsáveis pela variabilidade dos dados e propiciou a redução da dimensão dos dados e a síntese dos resultados analíticos (Tabela 5). Adotou-se o método de extração por Análise da Componente Principal (ACP), com auxílio do método de rotação *Varimax*. Excluiu-se os fatores situados abaixo do ponto definido pelo autovalor  $<1$ , quando se obtêm uma redução significativa na inclinação da reta, e, com isso, pôde-se agrupar as variáveis hidroquímicas nos lixiviados dos *Ensaio*s com *Reatores Fechado* em três fatores.

Neste âmbito, a Análise Fatorial contemplou 15 variáveis, cujos fatores F1, F2 e F3 explicaram respectivamente 52,87%, 23,65% e 11,16% da variância acumulada das variáveis hidrogeoquímicas mensuradas nas soluções lixiviadas das amostras a partir dos *Ensaio*s com *Reatores Fechado* (Tabela 5). Com isso, observa-se que o Fator 1 explica 52,87% da variância total do conjunto de dados e apresenta cargas fatoriais consideradas excelentes para as variáveis TDS,  $\text{SO}_4^{2-}$ , F,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup>.

**Tabela 5** - Matriz das cargas fatores extraídas pela Análise da Componente Principal (ACP) e rotação Varimax das variáveis hidrogeoquímicas mensuradas nas soluções lixiviadas das amostras de rochas carbonáticas de Melancias (M), Faz. Segredo (S), São José (SJ) e Palmeiras (P), a partir dos métodos cinéticos dos Ensaios com Reatores Fechado

Variáveis Hidroquímicas	Análise de Componentes Principais (ACP)		
	Fator 1	Fator 2	Fator 3
TDS	<b>0.95<sup>A</sup></b>	0.26	-0.01
pH	0.22	<b>0.79<sup>A</sup></b>	-0.23
ORP	-0.19	<b>-0.89<sup>A</sup></b>	0.14
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<b>0.98<sup>A</sup></b>	0.10	-0.11
F <sup>-</sup>	<b>0.89<sup>A</sup></b>	0.09	0.14
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.19	<b>0.94<sup>A</sup></b>	0.20
Alcalinidade Total (AT)	-0.15	<b>0.95<sup>A</sup></b>	0.18
Mg <sup>+</sup>	<b>0.90<sup>A</sup></b>	0.33	0.22
Ca <sup>+</sup>	<b>0.97<sup>A</sup></b>	0.06	0.03
Na <sup>+</sup>	<b>0.90<sup>A</sup></b>	0.33	0.04
K <sup>+</sup>	<b>0.74<sup>A</sup></b>	0.55	-0.15
Pb <sup>2+</sup>	0.04	0.01	<b>-0.95<sup>A</sup></b>
Zn <sup>2+</sup>	<b>0.69<sup>A</sup></b>	-0.03	<b>-0.63<sup>A</sup></b>
Fe Total	<b>0.88<sup>A</sup></b>	-0.16	0.03
Ba <sup>2+</sup>	<b>-0.54<sup>A</sup></b>	-0.09	<b>-0.53<sup>A</sup></b>
<b>Auto Valor</b>	<b>8.46</b>	<b>3.78</b>	<b>1.79</b>
<b>Variância Total (%)</b>	<b>52.87</b>	<b>23.65</b>	<b>11.16</b>
<b>Variância Acumulada (%)</b>	<b>52.87</b>	<b>76.51</b>	<b>87.68</b>

<sup>A</sup> Valores em negrito indicam as cargas fatoriais principais mais significativas.

Observa-se que a lixiviação do ferro apenas foi significativa na amostra de Melancias (Tabela 5), contudo este resultado acompanha uma maior incerteza analítica devido a carência de dados deste elemento, porque apenas foi possível a extração do ferro na primeira solução. Além disso, assinala-se que a presença de Ba<sup>2+</sup> nos Fatores F1 e F3 das soluções lixiviadas dos *Ensaios com Reatores Fechados* reporta-se às diferentes origens do bário, seja pela dissolução da barita ou de feldspatos alcalinos.

Observa-se que o Fator 2 corresponde a 23,65% da variância total dos dados e mostra cargas fatoriais excelentes para as variáveis hidroquímicas onde a hidrogeoquímica reporta-se ao tempo de residência da água: ORP, pH e alcalinidade (Tabela 5). Enquanto que o Fator 3 mostra a variável Pb<sup>2+</sup> como única variável de excelente carga fatorial, porque a presença de maiores teores do sulfato na solução inibe a oxidação da galena, pelo efeito do íon comum, e a blinda pela formação de sulfato de chumbo.

Em adição, as espécies químicas Ba<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> nas soluções lixiviadas apresentam cargas fatoriais muito boa e boa quando são considerados os Fatores F1 e F3 (Tabela 5). A presença do Ba<sup>2+</sup> deve-se as lixiviações dos feldspatos alcalinos, ricos em celsiana (BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), e do mineral barita (BaSO<sub>4</sub>) e o Zn<sup>2+</sup> origina-se das lixiviações dos minerais smithsonita (ZnCO<sub>3</sub>) e esfalerita (ZnS) das amostras de rochas. Além disso, a presença de sulfato no Fator 1 sugere que as espécies químicas Ba<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> seriam mais bem representadas no Fator 3 em função da inibição da solubilidade dos minerais barita e esfalerita promovidas pelos níveis do sulfato na solução lixiviada.

Em síntese, observou-se a partir da análise da carga do Fator 1 tanto para os lixiviados dos *Ensaios com Reatores Fechados* que os teores de TDS estariam relacionados aos teores de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e Ca<sup>2+</sup> nas lixiviações e que a proximidade do comportamento

hidrogeoquímico do F<sup>-</sup>, do Ca<sup>2+</sup> e do Mg<sup>2+</sup> pode ser justificada devido a formação dos complexos de CaF<sup>+</sup> e MgF<sup>+</sup>, que são indicados na especiação com ordens de magnitude inferiores à molaridade do fluoreto (Tabela 5). Em altos teores de cálcio, o fluoreto precipita junto a fluorita, mas a fluorita não foi notada nos *Ensaios* porque as lixiviações estavam subsaturadas ou em equilíbrio entre a fluorita e as soluções.

Com isso, frente ao que foi exposto, observou-se que as lixiviações das amostras de Segredo e São José foram mais ricas em carbonatos, o que permitiu a formação de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, cujos teores mantiveram-se constantes na lixiviação. O intemperismo químico dos minerais das amostras de Palmeiras e São José forneceram os menores teores de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> para as lixiviações porque possuem maiores teores de silicatos (Tabela 3b).

Verificou-se a presença de comportamentos hidrogeoquímicos inversos entre os íons Ba<sup>2+</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, de modo que à medida que o sulfato é eliminado, por lixiviação, estabeleceu-se as condições para o aumento da solubilidade da fase mineral barita. Destaca-se que estes comportamentos entre os íons Ba<sup>2+</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> corroboraram aos resultados das soluções lixiviadas encontrados nos *Ensaios com Reatores Fechados*.

Na amostra São José, o sódio e o potássio, revelaram comportamentos diferentes, sendo lixiviados respectivamente até a segunda e quinta semanas, mesmo possuindo teores similares nas rochas originais (0,01% de Na<sub>2</sub>O e 0,04% de K<sub>2</sub>O) (Tabela 3b), porque o sódio possui maior mobilidade geoquímica e forma compostos mais solúveis. Ademais, verificou-se que o Mg<sup>2+</sup> foi lixiviado a uma maior velocidade do que o Ca<sup>2+</sup>.

Em adição, estabeleceu-se a comparação entre os resultados obtidos pelas pesquisas hidrogeoquímicas de Gasser (2017), Salles (2017) e Santos (2017) e os resultados das análises hidroquímicas das lixiviações das amostras de rochas (Tabela 6).

Verificou-se que apenas os resultados das lixiviações no *Ensaio I* foram concordantes com os resultados do pH nos estudos anteriores e os menores teores das variáveis e Na<sup>+</sup> e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Os procedimentos adotados no *Ensaio I* simularam um menor contato entre a água e a rocha e indicam uma menor interferência da dissolução dos minerais carbonáticos. Enquanto que os

resultados analíticos das lixiviações no *Ensaio II* foram concordantes com os resultados de estudos anteriores para as seguintes variáveis: STD, CE, ORP, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, F<sup>-</sup> e Ba<sup>2+</sup>. Concluiu-se que as amostras de rocha mineralizadas em galena acarretam altos teores de chumbo nas soluções lixiviadas.

**Tabela 6** – Sumário estatístico descritivo (mínimo, média, mediana) dos resultados das variáveis hidroquímicas mensuradas nas soluções lixiviadas das amostras de Melancia, Segredo, São José e Palmeiras a partir dos *Ensaios com Reatores Fechados* (RF) (atual) e de estudos anteriores de Gasser (2017), Salles (2017) e Santos (2017) na Bacia de Irecê, no Centro-Norte da Bahia, Brasil.

Variável <sup>A</sup>	RF (M, S, SJ, P) (Presente Estudo)			Gasser (2017) (n=31) (Chuvoso)			Salles (2017) ("Geral") (n=34)			Santos (2017) ("Geral") (n=57)		
	Mín.	Máx.	Med.	Mín.	Máx.	Med.	Mín.	Máx.	Med.	Mín.	Máx.	Med.
pH	7.34	8.40	8.02	5.83	8.78	6.93	6.65	8.03	7.31	6.41	7.57	7.24
ORP	160.0	221.0	182.0	9.00	298	187	-21	410.0	189.0	-72.0	263.0	164.003
CE	57.40	3330	345.5	752.0	2320	1130.0	24.00	3720	740.0	500.00	5526.0	1500
STD	28.70	1670	273.0	481.0	1490	723.0	20.00	2380	470.0	322.00	3492.0	975
F	<0.02	1.64	0.39	0.03	2.03	0.40	<0.25	<0.25	<0.25	<0.02	0.98	0.42
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4.17	2300	242.5	29.75	400.0	92.36	0.40	202.0	10.30	1.80	307.5	81.14
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	8.48	230.9	63.41	45.00	76.00	67.00	2.30	237.0	154.0	84.99	320.60	227.34
Ca <sup>2+</sup>	6.91	687.0	74.55	91.00	212.5	117.0	1.80	131.80	31.60	55.73	457.70	152.22
Mg <sup>2+</sup>	1.90	216.0	25.10	33.00	131	46.25	0.50	38.40	11.10	17.11	93.33	33.54
Na <sup>+</sup>	0.20	22.10	2.42	5.30	93.50	22.75	0.60	64.00	6.40	7.51	180.70	54.37
K <sup>+</sup>	0.53	19.50	2.75	2.75	8.95	4.45	0.30	3.00	1.50	4.02	7.66	4.39
Zn <sup>2+</sup>	0.004	0.522	0.009	<0.01	0.29	0.01	-	-	-	0.002	0.050	0.014
Pb <sup>2+</sup>	0.003	0.135	0.055	-	-	-	-	-	-	<0.001	0.004	0.002
Fe Total	0.006	0.131	0.0375	-	-	-	-	-	-	0.003	0.182	0.011
Ba <sup>2+</sup>	0.008	0.106	0.021	0.100	0.255	0.100	-	-	-	0.015	1.037	0.059

<sup>A</sup>: Os valores das variáveis ORP e CE foram expressos respectivamente nas unidades de medida mV e  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  e as variáveis hidroquímicas estão expressas na unidade de medida em  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , exceto o pH.

Fonte: Elaborado pelos autores.

Gasser (2017) classificou as águas subterrâneas do município de Cafarnaum, Bahia, em cloretadas (50%), sulfatadas (32,1%) e mistas (17,9%), sendo as classificadas quanto aos cátions principais em cálcicas (82,1%) e mistas (17,9%). Ademais, as lixiviações da amostra Melancias, coletadas no município de Cafarnaum, pertencem as águas sulfatadas cálcicas (Tabela 4). Destaca-se que nos *Ensaios* utilizou-se a água ultrapura nas lixiviações, os teores de cloreto foram inferiores ao limite de quantificação (<1  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) do método e não foram identificados minerais de cloro.

Gasser (2017) classificou as suas amostras nas classes das águas doces (7,14%), salobras (85,71%) e salgadas (7,14%) em função do teor dos STD. Na presente pesquisa, verificou-se que as soluções lixiviadas da amostra Melancias no *Ensaio I* (24h 3:1) foram classificadas como doce, porque referem-se uma drenagem recente, enquanto que as lixiviações no *Ensaio II* (Eq. 3:1) foram classificadas como salobra e as lixiviações no *Ensaio III* (Eq. 1:3), que simula o nível máximo de saturação do aquífero, na presente pesquisa, foram classificadas na classe das águas salgadas.

Com isso, selecionou-se os resultados analíticos das amostras de água de 10 poços tubulares dos municípios de Cafarnaum, Souto Soares, Iraquara e de Palmeiras da pesquisa de Santos (2017) sobre a hidrogeoquímica do Aquífero Salitre, na Bahia. As águas do Aquífero Salitre foram classificadas em cloretadas cálcicas (50%), mistas cálcicas (30%), bicarbonatadas

cálcicas (10%) e sulfatadas cálcicas (10%) na estiagem. No período chuvoso, as amostras foram classificadas em águas mistas (50%), cloretadas (20%) e bicarbonatadas (30%), divididas nas classes das águas cálcicas (60%) e mistas (40%). Estas amostras pertencem, com base no teor dos STD, às classes das águas salobras (70%), doces (20%) e das águas salgadas (10%). Salles (2017) classificou as águas subterrâneas dos municípios de Iraquara, Seabra, Souto Soares e Barro Alto em bicarbonatadas cálcicas (76%), mistas (14%) e cloretadas (50%), sendo consideradas, quanto aos cátions, cálcicas (57%) e mistas (38%). As lixiviações de amostras rochas carbonáticas nos *Ensaios com Reatores Fechados* foram classificadas como sulfatadas cálcicas ou magnesiana (58%) e bicarbonatadas cálcica ou magnesiana (25%) e sulfatadas mistas (17%) (Tabela 4).

Salles (2017) classificou as amostras segundo o teor dos STD nas classes das águas doces (52,4%), salobras (33,3%) e salgadas (14,3%). No presente estudo, as lixiviações abrangem as águas doces (66,7%), salobras (22,2%) e salgadas (11,1%). Estes resultados puderam ser comparados as lixiviações do *Ensaio I* (24h 3:1), com menor tempo de residência, enquanto que os resultados das pesquisas de Santos (2017) puderam ser comparados as lixiviações das rochas do *Ensaio II* (Eq. 1:3).

Verificou-se que os valores das medianas do pH ( $p < 0,001$ ), HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ( $p < 0,001$ ) e do Na<sup>+</sup> ( $p < 0,001$ ) diferiram significativamente quando comparados os resultados de Gasser (2017) ou de Santos (2017) e os das lixiviações dos *Ensaios com Reatores*

*Fechados*, realizados em ambiente fechado, e baixos teores de sódio nas rochas.

Os baixos teores do  $Zn^{2+}$  obtidos por Gasser (2017) podem refletir a inexistência de sulfetos na área estudada ou o efeito da diluição nas áreas de recarga, cujas medianas de  $Zn^{2+}$  diferiram ( $p=0,0002$ ) entre os dados de campo e os experimentais. Observou-se diferenças entre as medianas de  $Ba^{2+}$  nas amostras de campo e os experimentais ( $p=0,0001$ ), que podem decorrer da presença da gipsita na amostra Melancias, porque este mineral controla a solubilidade do mineral barita, uma relevante fonte do  $Ba^{2+}$ .

Além disso, assinala-se que o nitrato não foi detectado nas soluções lixiviadas obtidas nos *Ensaios com Reatores Fechados* ( $< 0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e não foram identificadas espécies minerais que apresenta o elemento químico nitrogênio na sua composição, o que corroborou com a hipótese proposta por Gasser (2017) e Santos (2017) que presume uma origem antropogênica aos altos níveis do nitrato nas águas do Aquífero Salitre.

## 5. CONCLUSÕES

A integração das abordagens metodológicas permitiu a quantificação de 25 minerais nas amostras de rochas carbonáticas da Formação Salitre, onde predominaram os seguintes minerais: calcita, dolomita, barita, o quartzo, willemita e feldspato alcalino. Em adição, quantificou-se os minerais secundários nas amostras ( $< 0,1\%$ ): berlinita, copiapita, fluorita, gipsita, jamesonita, óxidos de zinco e chumbo e o manganês. Discriminou-se as amostras mineralizadas em sulfatos e sulfetos de Melancias e São José, onde identificou-se os minerais barita (21,64%), piritita (até 1,44%), esfalerita (até 0,77%) e galena (até 0,41%) e as amostras de Segredo e Palmeiras, onde identificou-se os minerais calcita (até 85,61%), silicatos (até 26,55%) e piritita (até 1,14%).

Observou-se que as lixiviações das rochas carbonáticas de Melancias, Segredo, São José e Palmeiras passaram de subsaturadas nos minerais aragonita e calcita no *Ensaio I* para o equilíbrio no *Ensaio II*, atingindo a supersaturação no *Ensaio III*. Obteve-se soluções lixiviadas subsaturadas em dolomita no *Ensaio I* e supersaturadas em dolomita nos *Ensaios II e III*. As lixiviações da amostra de rochas de Melancias mostraram-se subsaturadas, ou em equilíbrio, ou supersaturadas nos minerais calcita, aragonita e dolomita. Destacou-se a condição de equilíbrio para os minerais calcita, aragonita e dolomita nas lixiviações da amostra de rocha de Segredo, Souto Soares.

As soluções lixiviadas das amostras de rochas dos *Ensaios com Reatores Fechados* estiveram subsaturadas nas espécies minerais gipsita, anidrita e fluorita (100%) e supersaturadas nas espécies minerais hematita, goetita e  $Fe(OH)_3$  (100%). No entanto, as lixiviações da amostra de Segredo estavam subsaturadas ou em equilíbrio entre a fase mineral e a solução

nos minerais gipsita, anidrita e fluorita.

Verificou-se as seguintes espécies químicas nas soluções lixiviadas das amostras de rochas pelos métodos cinéticos:  $HCO_3^-$  (C4),  $Ca^{2+}$  (Ca),  $Mg^{2+}$  (Mg),  $Na^+$  (Na),  $K^+$  (K),  $Fe(OH)_3$  (Fe3),  $Fe(OH)_2^+$  (Fe3) e  $SO_4^{2-}$  (S6). Observou-se que as soluções desviaram-se da idealidade devido a presença de altos teores de sulfato,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  e  $SO_4^{2-}$ .

A análise multivariada explicitou as origens do bário a partir do intemperismo químico das espécies minerais barita ou de feldspatos alcalinos. Indicou, ademais, a relevância das espécies químicas  $SO_4^{2-}$  e  $Ca^{2+}$  para a mineralização das soluções lixiviadas, da gipsita como fonte de  $Ca^{2+}$  e  $SO_4^{2-}$  para as lixiviações e o controle geoquímico que os teores do sulfato exercem sobre a dissolução da barita ou da oxidação da galena.

As soluções lixiviadas das amostras de rochas extraídas pelos *Ensaios com Reatores Fechados* abrangeram as águas sulfatadas cálcicas ou magnesianas (58%), bicarbonatadas cálcica ou magnesianas (25%) e as águas sulfatadas mistas (17%). Ademais, as soluções lixiviadas da amostra de Melancias no *Ensaio I* (24h 3:1), que simulam a drenagem recente, pertenceram as águas doces e as lixiviações no *Ensaio II* (Eq. 3:1) as águas salobras, enquanto que as lixiviações no *Ensaio III* (Eq. 1:3), que simulam o nível máximo de saturação do aquífero, pertenceram às águas salgadas.

Concluiu-se que as soluções lixiviadas na modelagem hidrogeoquímica diferiram dos resultados hidroquímicos do Aquífero Salitre de pesquisas anteriores em relação aos teores dos ânions. Isto porque na modelagem foi usada água ultrapura nas lixiviações, os teores de cloreto foram inferiores ao limite de quantificação do método analítico e não foi discriminado o elemento cloro nos minerais, além da influência do clima. Em adição, o nitrato não foi detectado nas soluções lixiviadas das amostras de rochas e não foi identificado o nitrogênio nos minerais, o que corroborou com a hipótese de origem antropogênica dos níveis do nitrato encontrados nas águas do Aquífero Salitre.

## 6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Grupo de Geoquímica das Interfaces da UFBA pela colaboração, sugestões e correções apresentadas durante a realização da pesquisa.

## REFERÊNCIAS

BAHIA. Seplantec/Superintendência de Estudos Econômicos (SEI). *Análise dos Atributos Climáticos do Estado da Bahia*, Salvador, 1998.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de

- lançamento de efluentes, e dá outras providências. *Diário Oficial da União*, n. 53, p. 58-63, 2005.
- COLLON, P. P. *Evolution de la qualité de l'eau dans les mines abandonnées du bassin ferrifère Lorrain : de l'expérimentation en laboratoire à la modélisation in situ*. 2003. 247 f. Thesis (Doctorate) - Ecole Nationale Supérieure de Géologie de Nancy, Institut National Polytechnique de Lorraine, França, 2003. Disponível em: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00004521/document>. Acesso em: 30 abr. 2022.
- COMREY, A.L.; LEE, H. B. *A first course in factor analysis*. 3th ed. Hillsdale. NJ: Lawrence Erlbaum, 1992.
- 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*. 2018. 186 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufba.br/handle/ri/28936>. Acesso em: 30 abr. 2022.
- CUNHA M. P.; GONÇALVES, M.V.P.; CRUZ, M.J.M. Contribuição ao entendimento dos processos naturais de dissolução de rochas carbonáticas na bacia sedimentar de Irecê, Bahia, Nedo Brasil. *Geochimica Brasiliensis*, v. 26, e-2202, 2022. <https://doi.org/10.21715/GB2358-2812.202236002>
- FAIRCHILD, I. J.; BORSATO, A.; TOOTH, A. F.; FRISIA, S.; HAWKESWORTH, C. J.; HUANG, Y.; MCDERMOTT, F.; SPIRO, B. Controls on trace element (Sr-Mg) compositions of carbonate cave waters: implications for speleothem climatic records. *Chemical geology*, v. 166, n.3-4, p.255-269, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00216-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00216-8)
- GASSER, R.S. *Vulnerabilidade do aquífero cárstico salitre no município de Cafarnaum, Bahia*. 2017. 97f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2017. Disponível em: <https://repositorio.ufba.br/handle/ri/26242>. Acesso em: 30 abr. 2022.
- GUERRA, A. M. *Processos de carstificação e hidrogeologia do Grupo Bambuí na região de Irecê-Bahia*. 1986. 148. Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo, São Paulo, 1986. Disponível em: <https://repositorio.ufba.br/handle/ri/26242>. Acesso em: 30 abr. 2022.
- HAIR, J.; BLACK, W.; BABIN, B.; ANDERSON, R.; TATHAM, R. *Multivariate data analysis*. 6th ed. Upper Saddle River. NJ: Pearson Prentice Hall, 2006.
- Instituto Nacional de Meteorologia (INMET). *Balanço hídrico e dados climatológicos*. Disponível em: [www.inmet.gov.br](http://www.inmet.gov.br). Acesso em: 15 jan. 2022.
- KÖPPEN, W. *Climatologia tradicional*. 3 ed. México: Fondo de Cultura Económica, 1948.
- MELFI, A.J.; MISI, A.; CAMPOS, D. A.; CORDANI, U. G. *Recursos Minerais no Brasil: problemas e desafios*. Rio de Janeiro: Academia Brasileira de Ciências, 2016.
- MEND PROGRAM. *Prediction manual for drainage chemistry from sulphidic geologic materials*. MEND Report 1.20.1., 2009.
- MERKEL, B. J.; PLANER-FRIEDRICH, B. *Geoquímica de águas subterrâneas: um guia prática de modelagem de sistemas aquáticos naturais e contaminados*. Campinas, SP: Ed. Unicamp, 2012. 244 pp
- MISI, A.; SOUTO, P. 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, n. 1, p. 30-45, 1975.
- MISI, A.; IYER, S. S.; COELHO, C. E. S.; TASSINARI, C. C.; FRANCA-ROCHA, W. J.; DE ABREU CUNHA, I.; GOMES, A. S. R.; OLIVEIRA, T. F.; BATISTA, J. B.; MÔNACO, V.; C FILHO, V. M. Sediment Hosted Lead Zinc Deposits of the Neoproterozoic Bambui Group and Correlative Sequences, Sao Francisco Craton, Brasil: A review and a possible metallogenic evolution model. *Ore Geology Reviews*, Amsterdam, v. 26, p. 263-304, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2004.12.004>
- MISI, A.; IYER, S. S., COELHO, C. E. S.; TASSINARI, C. C. G.; FRANCA-ROCHA, W. J. S.; GOMES, A. S.; CUNHA, I. A.; TOULKERIDIS, T.; SANCHES, A. L. A metalogenic evolution model for the lead-zinc deposits of the Meso and Neoproterozoic sedimentary basins of the São Francisco Cráton, Bahia and Minas Gerais, Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 30, n. 2, p. 302-305, 2000. <https://doi.org/10.25249/0375-7536.2000302302305>
- MISI, A.; TEIXEIRA, J.B.G.; SA, J.H.S. (Orgs.). *Mapa Metalogênico Digital do Estado da Bahia e Principais Províncias Minerais*. 1. ed. Salvador: CBPM/Serie Publicações, 2012. 244 p.
- 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*, v. 360, n. 1-4, p. 281-296, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2008.07.012>
- NOSSA, T.C.B. *Avaliação da vulnerabilidade do Aquífero Cárstico Salitre - Bahia, através de análises hidroquímicas, isotópicas e aplicação da metodologia COP*. 2011. 226 f. (Tese de Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011. Disponível em: <https://repositorio.ufba.br/handle/ri/21489>. Acesso em: 30 abr. 2022.
- PARKHURST, D. L.; APPELO, C. A. J. *Description of input and examples for PHREEQC version 3-A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, Chap. A43*, 2013. 497 p. Disponível em: <http://pubs.usgs.gov/tm/06/a43>. Acesso em: 25 jul. 2022. <https://doi.org/10.3133/tm6A43>
- PIPER, A. M. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, v. 25, n. 6, p. 914-928, 1944. <https://doi.org/10.1029/TR025i006p00914>
- PLUMMER, L.N.; WIGLEY, T.M.L. The dissolution of calcite in CO<sub>2</sub>-saturated solutions at 25 °C and 1 atmosphere total pressure, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.40, p.191-202, 1976. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(76\)90176-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(76)90176-9)

- PLUMMER, L.N.; WIGLEY, T.M.L.; PARKHURST, D.L. The kinetics of calcite dissolution in CO<sub>2</sub>-water systems at 5° degrees to 60° C and 0.0 to 1.0 atm CO<sub>2</sub>. *American Journal of Science*, v.278, n.2, p. 179-216, 1978. <https://doi.org/10.2475/ajs.278.2.179>
- PLUMMER, L.N.; PARKHURST, D.L.; WIGLEY, T.M.L. Critical review of the kinetics of calcite dissolution and precipitation. In: E.A. Jenne (Editor), *Chemical Modeling in Aqueous Systems - Speciation, Sorption, Solubility, and Kinetics. American Chemical Society Acs Symposium Series*, v.93, p.537-573, 1979. <https://doi.org/10.1021/bk-1979-0093.ch025>
- RIETVELD, H.M. Line profile of neutron powder diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica*, v. 22, p. 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*. 2017. 87f. Dissertação (Mestrado), Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2017.
- Disponível em: <https://repositorio.ufba.br/handle/ri/32079>. Acesso em: 30 abr. 2022.
- SANTOS, F.B. D. dos. *Dissolução do calcário no processo de desulfurização de gases de combustão - experimental e numérica*. 2007. 128f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/90103>. Acesso em: 30 abr. 2022.
- SANTOS, R. A. *Hidrogeoquímica dos domínios cársticos de Irecê, Bahia-Brasil*. 2017. 82 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2017. Disponível em: <https://repositorio.ufba.br/handle/ri/25830>. Acesso em: 15 abr. 2022.
- 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.