



35^o
Bonito - MS

ANAIS do 35^o Congresso Brasileiro de Espeleologia
19 - 22 de julho de 2019 - ISSN 2178-2113 (online)



O artigo a seguir é parte integrando dos Anais do 35^o Congresso Brasileiro de Espeleologia disponível gratuitamente em www.cavernas.org.br.

Sugerimos a seguinte citação para este artigo:

MORITA, T.D.M. et al. Ácido sulfúrico como agente corrosivo no sistema cárstico de Iraquara (Grupo Una, BA). In: ZAMPAULO, R. A. (org.) CONGRESSO BRASILEIRO DE ESPELEOLOGIA, 35, 2019. Bonito. *Anais...* Campinas: SBE, 2019. p.45-51. Disponível em: <http://www.cavernas.org.br/anais35cbe/35cbe_045-051.pdf>. Acesso em: *data do acesso*.

Esta é uma publicação da Sociedade Brasileira de Espeleologia.
Consulte outras obras disponíveis em www.cavernas.org.br

ÁCIDO SULFÚRICO COMO AGENTE CORROSIVO NO SISTEMA CÁRSTICO DE IRAQUARA (GRUPO UNA, BA)

SULFURIC ACID AS CORROSIVE AGENT IN IRAQUARA (BA) KARST SYSTEM (GROUP UNA, BA)

Tom Dias Motta MORITA (1); Ivo KARMANN (1); Renato Gamba ROMANO (2); Vivian Helena PELIZZARI (2); Murilo Andrade VALLE (3); Lucas Padoan de Sá GODINHO (1)

(1) Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.

(2) Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP

(3) Faculdade de Engenharia Eng. Celso Daniel – FAENG, Fundação Santo André.

Contatos: tomdmmorita@gmail.com; ikarmann@usp.br; renatogromano@gmail.com; vivianp@usp.br; murilovalle@hotmail.com; lucaspsgodinho@gmail.com.

Resumo

O estudo do ácido sulfúrico como agente corrosivo em sistemas cársticos teve início na década de 1980. Na década seguinte os estudos apontaram para a origem do H₂SO₄ em profundidade a partir da ação do metabolismo de micro-organismos. No Brasil a investigação da possível origem biogênica de ácido sulfúrico em aquíferos cársticos foi iniciada nos anos 2000, com os resultados de Valle (2004) indicando a que os altos teores de SO₄²⁻ nas águas freáticas de Iraquara, BA teriam sua origem ligada a produção de ácido sulfúrico a partir da ação microbiana em sulfetos. Os dados hidroquímicos e a identificação microbiológica preliminar de Valle op cit foram a base para o presente trabalho que utilizou métodos de sequenciamento de DNA associados a análises hidroquímicas, apontando que os altos teores de sulfato presentes em águas freáticas da região de Iraquara, devem estar relacionados a presença e metabolismo de micro-organismos dos gêneros Thiobacillus e Thiothrix. Estes micro-organismos foram identificados em abundâncias relativas expressivas nos locais onde ocorrem as maiores concentrações de SO₄²⁻ na água, o que permite propor que o metabolismo destes organismos seja responsável pela sintetização do ácido sulfúrico em profundidade a partir da oxidação e redução de enxofre de sulfetos disponíveis na rocha encaixante.

Palavras-Chave: espeleogênese; ácido sulfúrico; hipogênese; geomicrobiologia; geoespeleologia; hidrogeoquímica.

Abstract

The research of sulfuric acid as a corrosive agent in karst systems started in the 80's decade. In the following decade the studies pointed to the origin of the H₂SO₄ in depth from the action of the metabolism of microorganisms. In Brazil, the investigation of a possible biogenic source of sulfuric acid started in the 00's with results from Valle (2004) suggesting that high sulfate content in phreatic waters from Iraquara, BA, would have its origin related to the production of sulfuric acid by microbial action on sulfides. The hydrochemical data and the preliminary microbiological identification of Valle op cit were the basis for the present study that used DNA sequencing methods associated with hydrochemical analyzes, pointing out that the high sulfate contents in groundwater of the Iraquara region should be related to the presence and metabolism of microorganisms of the genus Thiobacillus and Thiothrix. These microorganisms have been identified in significant relative abundances at the sites where the highest concentrations of SO₄²⁻ occur in phreatic waters, which allows to propose that the metabolism of these organisms is responsible for the synthesis of sulfuric acid in depth from the oxidation and reduction of sulfur in sulphides available in the carbonatic host rock.

Keywords: speleogenesis; sulfuric acid; hypogenesis; geomicrobiology; cave geology; hydrogeochemistry.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Agentes corrosivos em sistemas cársticos

O desenvolvimento de sistemas de cavernas em ambientes cársticos tradicionalmente foi atribuída à dissolução de rochas carbonáticas pela

ação do ácido carbônico (BÖGLI, 1980). O ácido carbônico é formado pela interação entre a água meteórica e o CO₂ na atmosfera, mas principalmente no solo em subsuperfície. O H₂CO₃ em solução, infiltra na rocha carbonática pela porosidade secundária, promovendo a dissolução do carbonato

de cálcio (CaCO_3) presente na rocha gerando a porosidade terciária e as feições cársticas (Figura 1).

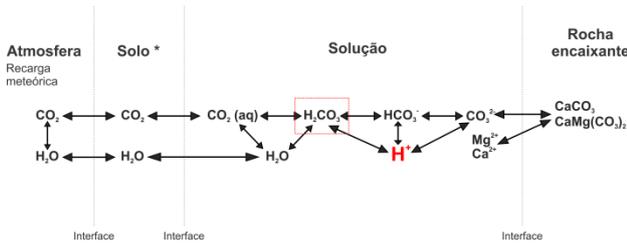


Figura 1: Fluxograma representando o sistema químico $\text{CaCO}_3 - \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$. Modificado de Bögli (1980). Solo * - CO_2 presente no solo abrange CO_2 de origem atmosférica, da degradação de matéria orgânica e respiração de vegetais.

A Figura 1 representa o modelo hidroquímico em que a acidez gerada pelo ácido carbônico na água de infiltração é rapidamente neutralizada através da dissolução de CaCO_3 , nos primeiros metros de percolação na rocha carbonática. Este modelo, portanto, não explica a origem de acidez no aquífero cárstico em grandes profundidades, evidenciada pela presença de porosidade terciária associada ao aquífero de condutos.

Na década de 80 surgem os primeiros modelos hidroquímicos em sistemas cársticos que abordam um ácido alternativo como agente corrosivo, o ácido sulfúrico, que seria gerado em profundidade (FORD; WILLIAMS, 2007) e atuaria no sistema em conjunto com o ácido carbônico.

A presença de H_2SO_4 no sistema cárstico configura um novo modelo hidroquímico (Figura 2) em que se faz necessária uma fonte de enxofre que podem ser depósitos de hidrocarbonetos e/ou sulfetos metálicos como galena, pirita, esfalerita e calcopirita (PbS , FeS_2 , ZnS e FeCuS_2) disseminados ou concentrados em níveis na rocha carbonática.

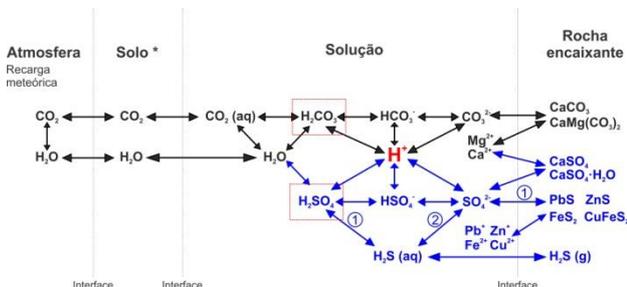


Figura 2: Fluxograma representando o sistema químico $\text{CaCO}_3 - \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{S} - \text{MS}$, sendo MS os sulfetos metálicos. Modificado de Bögli (1980). Solo * - CO_2 presente no solo abrange CO_2 de origem atmosférica, da degradação de matéria orgânica e respiração de vegetais; (1) Reações de oxidação (2) Reação de redução, ambas através de metabolismo microbiano.

A ação do ácido sulfúrico como agente corrosivo em sistemas cársticos, pode ser sugerida por padrões morfológicos de cavernas, mineralogia de espeleotemas, e características hidroquímicas, como já foi proposto por Auler e Smart (2003) para cavernas localizadas em calcários do Grupo Una. Auler (1999) também menciona a provável ação de ácido sulfúrico na espeleogênese de cavernas de Iraquara, indicando a possibilidade de uma iniciação hipogênica anterior ao desenvolvimento paragenético das cavernas.

Valle (2004) procurou estabelecer relações entre os cátions ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) e o ânion (HCO_3^- ou SO_4^{2-}). Com base entre a alta correlação entre SO_4^{2-} e CaCO_3 dissolvido, demonstrou que o sistema químico necessita de um agente corrosivo a mais que somente o ácido carbônico, no caso, sugerindo o ácido sulfúrico de origem biogênica.

Hill (1995) demonstrou no sistema de cavernas de Carlsbad, (EUA) que o ácido sulfúrico presente no sistema cárstico é produzido a partir da ação de micro-organismos que metabolizam o enxofre presente em depósitos de hidrocarbonetos em estratos inferiores aos calcários encaixantes das cavernas.

No Brasil, poucos estudos hidroquímicos no carste visaram identificar os agentes corrosivos e a possível ação do ácido sulfúrico como agente corrosivo principal. Um sistema que se destaca, apresentando diversas evidências deste tipo de gênese, são as cavernas de Iraquara, Bahia, localizadas na região da Chapada Diamantina. Assim como Hill (1995) em Carlsbad, Valle (2004) procurou descrever a formação do H_2SO_4 em profundidade, aplicado à realidade do carste de Iraquara. Assim foi identificada a presença de micro-organismos oxidantes e redutores de enxofre em amostras de água coletas do freático a partir de poços de abastecimentos e do freático aflorante em cavernas da região.

Tendo Valle (2004) como referência, o presente trabalho busca explicar como a atividade de micro-organismos ligados ao ciclo do enxofre influencia na composição hidrogeoquímica da água no sistema cárstico de Iraquara.

1.2 Geologia regional de Iraquara

As cavernas da Chapada Diamantina estão inseridas em calcários neoproterozoicos do Grupo Una que consiste de uma sequência sedimentar majoritariamente carbonática pertencente ao

Supergrupo São Francisco e compõe a cobertura sedimentar neoproterozoica do Cráton do São Francisco (Figura 3)

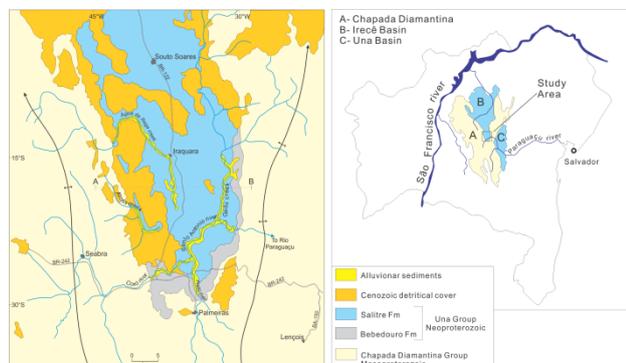


Figura 3: Mapa geológico simplificado da área de estudo em Iraquara, BA. Extraído de Laureano (2014).

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

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

Associados aos carbonatos do Grupo Una encontram-se diversas ocorrências de sulfetos, tais como galena, pirita, calcopirita, esfalerita e covelita disseminados (MISI; SOUTO, 1975), os quais são possíveis fontes de enxofre para a formação do ácido sulfúrico em profundidade.

1.3 Depósitos de gipsita em cavernas de Iraquara

O carste de Iraquara apresenta alguns indicativos de SAS (*Sulfuric-acid Speleogenesis*), sendo o mais evidente, a grande quantidade e variedade morfológica de espeleotemas de gipsita (CaSO₄·H₂O).

Valle (2004) identificou sete tipos principais de depósitos de gipsita em cavernas do sistema cárstico de Iraquara (gipsita aciculares – agulhas; cristais de gipsita; gipsita fibrosa; estalactites; filamentos de gipsita; gipsita maciça e tabular e gipsita em pó).

A grande quantidade de espeleotemas constituídos por gipsita levanta a questão da origem do enxofre necessário para cristalização deste mineral. Considerando que não ocorrem sulfatos na rocha encaixante das cavernas estudadas por Valle (2004), sugere-se que a origem do enxofre é o próprio agente corrosivo, como é o caso das cavernas de Carlsbad, EUA (HILL, 1987)

2. METODOLOGIA

Foram utilizados dados hidroquímicos e físico-químicos de Valle (2004) e amostragens de poços de abastecimento público (CPRM, 2018).

Valle (2004) realizou análises de variadas fácies hidroquímicas. Para este trabalho foi feita uma seleção na qual foram interpretados apenas os valores hidroquímicos referentes à amostras de águas do freático do sistema cárstico, correspondendo a coletas de poços e afloramentos do freático em cavernas. A partir dos dados disponíveis na literatura foram elaborados gráficos e diagramas por meio dos *softwares* AquaChem e OriginLab. Para estabelecer relações entre íons, foi calculado o Coeficiente de Correlação Linear de Pearson.

O trabalho de campo consistiu em medições de parâmetros físico-químicos e coletas de amostras de água para análise de cátions e ânions. As coletas foram feitas em 7 pontos de região de Iraquara, Bahia (Tabela 1)

Tabela 1: Dados analíticos de HCO₃⁻, SO₄²⁻ e Ca²⁺ + Mg²⁺ de Valle (2004).

Ponto	Localidade	Município	Amostragem
IR1	Lapa Doce II (Antiga bomba de água)	Iraquara, BA	Água (cátions e ânions) / Microbiologia
IR2	Cochô do Malheiros (Residência)	Seabra, BA	Água (cátions e ânions) / Microbiologia
IR3	Gruta Azul (Pratinha)	Iraquara, BA	Água (cátions e ânions) / Microbiologia
IR4	Lapa Doce II (Lago)	Iraquara, BA	Água (cátions e ânions) / Microbiologia
IR5	Lagoa Preta	Mulungu do Morro, BA	Água (cátions e ânions) / Microbiologia
IR6	Lagoa Preta	Mulungu do Morro, BA	Água (cátions e ânions) / Microbiologia
IR7	Cochô do Malheiros (Poço)	Seabra, BA	Microbiologia

As coletas para microbiologia foram feitas a partir da coleta e filtragem de 5 litros de água em filtros de 0,22µm. Os filtros foram armazenados a temperatura inferior a -20° C. O material genômico foi extraído a partir de kits de extração, e posteriormente foi sequenciado o gene RNA ribossomal 16S utilizando a plataforma Illumina MiSeq 2500.

O processamento computacional dos dados oriundos do sequenciamento, assim como as inferências estatísticas, foram realizados através do uso de técnicas de bioinformática e os gráficos e estatísticas foram feitos a partir do *software* R.

3. RESULTADOS

3.1 Análise hidroquímica

Ao analisar os dados apresentados em Valle (2004) foi possível observar que as águas do freático do carste na região de Iraquara apresentam uma composição diversa, podendo ser classificadas como bicarbonatadas cálcicas e bicarbonatadas sulfatadas a partir do Diagrama de Piper (Figura 4)

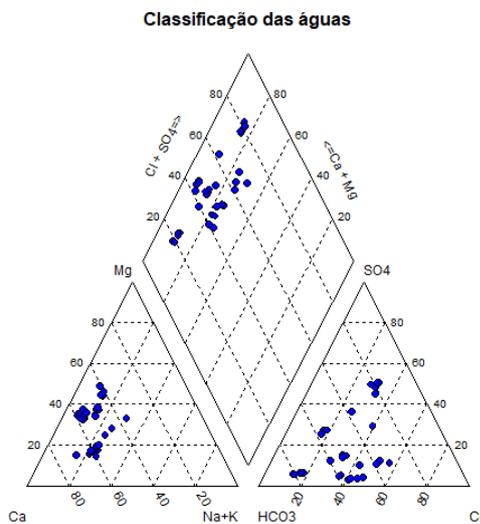


Figura 4: Diagrama de Piper para os dados hidroquímicos de Iraquara, BA. Dados de Valle (2004) e CPRM (2018).

Para visualizar a relação entre as concentrações dos principais cátions e ânions das águas freáticas foram gerados os gráficos das Figuras 5 a 8).

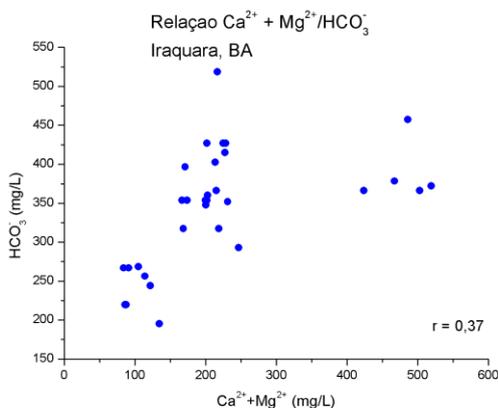


Figura 5: Relação entre HCO_3^- e a somatória de Ca^{2+} e Mg^{2+} para a região de Iraquara, BA. Dados de Valle (2004) e CPRM (2018).

A Figura 5 demonstra graficamente que a correlação entre o ânion HCO_3^- e a somatória dos cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} não é tão significativa, o que é confirmado pelo coeficiente de correlação Linear, apresentando valores de $R = 0,37$. Considerando o hidrogenocarbonado como um ânion ligado ao ácido carbônico, é possível inferir que o H_2CO_3 não deve ter atuado como agente corrosivo exclusivo, sendo necessária a ação de outro agente para solubilizar a quantidade de CaCO_3 exibida pelas concentrações de cátions no conjunto de pontos no campo superior direito figura 5.

A mesma análise foi feita comparando os cátions com o sulfato (Figura 6), o qual tem relação genética com o ácido sulfúrico, demonstrada na Figura 2. Obteve-se uma forte correlação indicada pelo coeficiente de correlação linear $R = 0,97$.

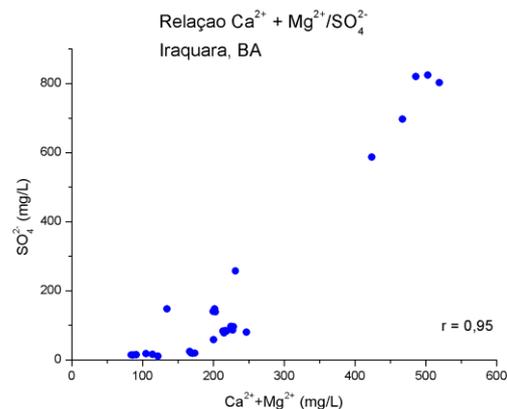


Figura 6: Relação entre SO_4^{2-} e a somatória de Ca^{2+} e Mg^{2+} para a região de Iraquara, BA. Dados de Valle (2004) e CPRM (2018).

Para efeitos comparativos entre sistemas cársticos distintos, foram feitas estas análises utilizando dados hidroquímicos de Karmann (1994) coletadas do freático do carste da bacia do rio Betari, (Iporanga, SP) em cavernas e poço de abastecimento do Bairro da Serra (Figuras 7 e 8), onde atua um sistema hidroquímico cárstico com o ácido carbônico como agente corrosivo principal. Como resultado foi observada uma forte correlação no gráfico $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} \times \text{HCO}_3^-$ ($R = 0,93$) e uma correlação baixa no gráfico $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} \times \text{SO}_4^{2-}$ ($R = 0,49$).

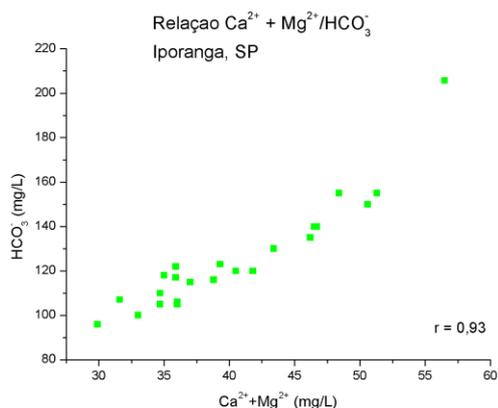


Figura 7: Relação entre HCO_3^- e a somatória de Ca^{2+} e Mg^{2+} para a região de Iporanga, SP. Dados de Karmann (1994) e CPRM (2018).

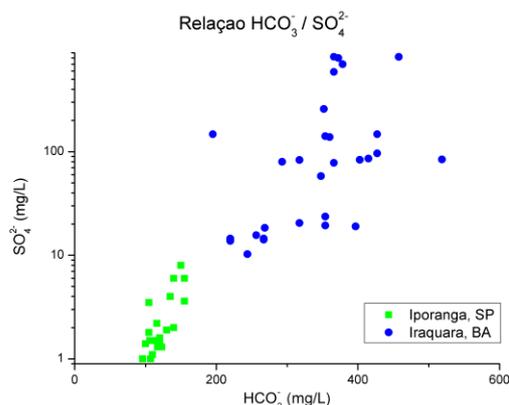


Figura 9: Relação entre SO_4^{2-} e HCO_3^- para as regiões de Iporanga, SP e Iraquara, BA. Dados de Karmann (1994), Valle (2004) e CPRM (2018).

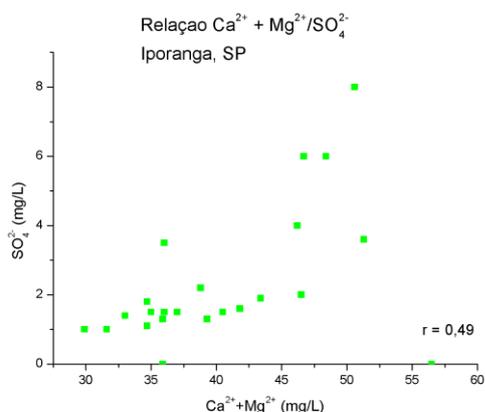


Figura 8: Relação entre SO_4^{2-} e a somatória de Ca^{2+} e Mg^{2+} para a região de Iporanga, SP. Dados de Karmann (1994) e CPRM (2018).

Valle (2004) atribui as altas concentrações de sulfato presentes nas águas freáticas de Iraquara a ação de bactérias identificadas por meio de cultivo microbiológico com amostras destas águas. No presente estudo, avançou-se essa identificação utilizando o sequenciamento genético.

3.2 Microbiologia

A partir do DNA extraídos das amostras de água, foi gerada uma listagem de Unidades Operacionais Taxonômicas (OTUs), sendo cada OTU um tipo (espécie) de organismo encontrado. A partir da listagem total foram observados apenas os micro-organismos do Filo Proteobacteria, uma vez que dentro deste filo que estão contidos a maior parte dos micro-organismos com metabolismo ligado ao ciclo do enxofre e ferro e, portanto, apresentam maior relevância na formação do ácido sulfúrico no sistema cárstico.

A Figura 10 demonstra a diversidade dos micro-organismos do Filo Proteobacteria identificados no sequenciamento e a abundância relativa de cada uma das OTUs apresentadas.

Seguindo o modelo de classificação hidroquímica de águas cársticas, proposto por Worthington e Ford (1995), foi elaborado um gráfico da relação $\text{HCO}_3^- \times \text{SO}_4^{2-}$ (Figura 9) com os dados hidroquímicos de Valle (2004) e Karmann (1994), demonstrando que as águas freáticas do sistema cárstico de Iraquara apresentam concentrações iônicas mais altas, principalmente nos teores de sulfato, atingindo valores acima de 800 mg/L, como no Povoado de Lagoa Preta, município de Mulungu do Morro (Tabela 2).

Tabela 2: Dados analíticos de HCO_3^- , SO_4^{2-} e $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ de Valle (2004).

Ponto de coleta microbiológica (atual)	Localidade	Dados analíticos (VALLE, 2004) (mg/L)		
		HCO_3^-	SO_4^{2-}	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$
IR5 e IR6	Lagoa Preta, Mulungu do Morro - BA	378,32	696,97	467
		366,12	824,06	503
		372,22	802,4	519
		366,12	587,2	423,63
		457,65	819,7	486

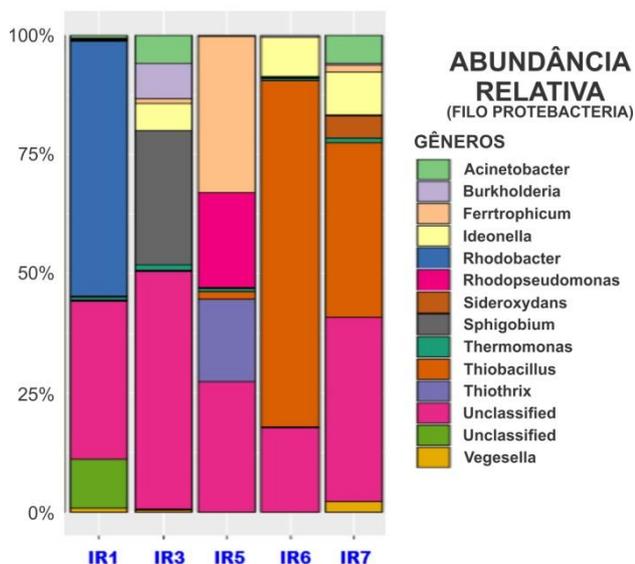


Figura 20: Abundância relativa, a nível taxonômico de gênero, dos micro-organismos sequenciados por amostra. Cada cor nas barras representa um gênero diferente. No eixo x estão representados os pontos amostrados. No eixo y, a escala das porcentagens de abundância relativa.

Dentre as OTUs identificadas nas amostras, foram observados com maior detalhe os gêneros *Thiothrix* e *Thiobacillus* cujos metabolismos relacionam-se ao ciclo do enxofre e ferro, portanto mais relevantes na formação do H_2SO_4 (HILL, 1985; VALLE, 2004; KONHAUSER, 2007; ENGEL *et al.*, 2010). No ponto de coleta IR5 o gênero *Thiothrix* apresentou uma abundância relativa de 20% enquanto o gênero *Thiobacillus*, apresentou abundância relativa de 70% e 35% do total, nos pontos IR6 e IR7, respectivamente.

Os gêneros *Thiobacillus* e *Thiothrix* correspondem a grupos taxonômicos, os quais abrangem bactérias relevantes à pesquisa por realizarem a oxidação do enxofre a partir do enxofre elementar, sulfitos e sulfetos (ENGEL *et al.*, 2010; FIKE *et al.*, 2015), com destaque para um organismo específico, *Thiobacillus ferrooxidans* que promove a oxidação do sulfeto de ferro (pirita) sintetizando sulfato de ferro II ($FeSO_4$) e ácido sulfúrico (EHRlich, 2015; VALLE, 2004).

Os pontos IR5, IR6 e IR7, nos quais foram encontrados as maiores abundâncias relativas das OTUs de interesse para o trabalho (Figura 10), correspondem aos poços do Povoado de Lagoa Preta, no município de Mulungu do Morro (IR5 e IR6) e ao poço do Povoado de Cochó do Malheiros, no município de Seabra (IR7).

Os pontos dos povoados de Lagoa Preta, também correspondem aos maiores valores de concentração de SO_4^{2-} (Tabela 2) analisados por Valle (2004), sugerindo uma relação entre a presença dos micro-organismos dos gêneros *Thiobacillus* e *Thiothrix* com os altos valores de sulfato encontrados sugerindo, portanto, a formação do ácido sulfúrico na própria rocha encaixante (*bedrock acidity*) e sua participação na espeleogênese como agente corrosivo.

4. CONCLUSÕES

No estudo da espeleogênese por ácido sulfúrico (*Sulfuric-Acid Speleogenesis – SAS*) no Brasil, o aquífero cárstico e as cavernas da região de Iraquara, juntamente com os sistemas de cavernas, como a Toca da Boa Vista e Toca da Barriguda da região de Campo Formoso, todas desenvolvidas nas rochas carbonáticas do Grupo Una, destacam-se por apresentarem evidências da ação do ácido sulfúrico como agente corrosivo. tais como ocorrências de depósitos significativos de gipsita, morfologias de cavernas e altos teores de sulfato nas águas (AULER; SMART, 2003; VALLE, 2004).

Associando os dados hidroquímicos da literatura (VALLE, 2004; CPRM, 2018) com o sequenciamento do DNA, foi possível avançar com a pesquisa de Valle (2004), fazendo uso de métodos atuais de pesquisa da microbiologia e inferir que as altas concentrações de sulfato presentes em águas freáticas de Iraquara apresentam relação genética com os micro-organismos identificados (gêneros *Thiobacillus* e *Thiothrix*).

Dessa forma, é reforçada a proposta de que o carste de Iraquara conta com a ação do ácido sulfúrico como agente corrosivo na formação de cavidades em profundidade, sendo este um caso de *Sulfuric-Acid Speleogenesis* (SAS) e de *Bedrock-acidity* em que a acidez é formada no próprio estrato rochoso no qual a cavidade se desenvolve.

5. AGRADECIMENTOS

Trabalho de campo com apoio financeiro, CNPq Processo: 404606/2016-4 e FAPESP processo 2016/00299-4.

REFERÊNCIAS

- AULER, A. S. **Karst evolution and paleoclimate of eastern Brazil**. 1999. 264p. Tese (Doutorado), University of Bristol.
- AULER, A., SMART, P. L. The influence of bedrock-derived acidity in the development of surface and underground karst: evidence from the Precambrian carbonates of semi-arid northeastern Brazil. **Earth surface processes and landforms**, 28, p.157-168, 2003
- BÖGLI, A. **Karst hydrology and physical speleology**. Berlin, New York: Springer-Verlag, 1980. 284 p.
- COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS. CPRM. **Sistema de Informações de Águas Subterrâneas**. SIAGAS. Brasília: CPRM, 2018. Disponível em: <<http://siagasweb.cprm.gov.br/layout/index.php>>. Acesso em: 01 de agosto de 2018.
- EHRlich, H. L. Geomicrobial Processes. In: Ehrlich, H. L.; Newman, D. K.; Kappler, A. (eds.). **Ehrlich's Geomicrobiology**. Boca Raton: Taylor and Francis Group, 2016. p.139-155.
- ENGEL, A. S.; MEISINGER, D. B.; PORTER, M. L.; PAYN, R. A.; SCHMID, M.; STERN, L. A.; SCHLEIFER, K. H.; LEE, N. M. Linking phylogenetic and functional diversity to nutrient spiraling in microbial mats from Lower Kane Cave (USA). **The ISME journal**, 4(1), p.98, 2010.
- FIKE, D. A.; BRADLEY, A. S.; LEAVITT, W. D. Geomicrobiology of Sulfur. In: Ehrlich, H. L.; Newman, D. K.; Kappler, A. (eds.). **Ehrlich's Geomicrobiology**. Boca Raton: Taylor and Francis Group, 2016. p.479-515.
- FORD, D.; WILLIAMS, P. **Karst Hydrogeology and Geomorphology**. 2.ed. rev. e atual. West Sussex: Wiley, 2007. 562 p.
- HILL, C. A. Geology of Carlsbad Cavern and other caves in the Guadalupe Mountains, New Mexico and Texas. **New Mexico Bureau of Mines & Mineral Resources**, Bulletin 117, 1987.
- HILL, C. A. Sulfur redox reactions: hydrocarbons, native sulfur, Mississippi Valley-type deposits, and sulfuric acid karst in the Delaware Basin, **New Mexico and Texas**. **Environmental Geology**, Albuquerque v.25 n.1, p.16-23, 1995.
- KARMANN, I. **Evolução e dinâmica atual do sistema cárstico do alto Valle do Rio Ribeira de Iguape, sudeste do Estado de São Paulo**. 1994. 228p. Tese (Doutorado), Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- KONHAUSER, K. **Introduction to geomicrobiology**. Malden: Blackwell Publishing, 2007. 425p.
- LAUREANO, F. V. **Idades de Soterramento $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$ em grãos de quartzo e o assoreamento de sistemas de cavernas na região de Iraquara, (BA): 2 milhões de anos de registro sedimentar no Quaternário**. 2014. 86p. Tese (Doutorado), Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- MISI, A.; SOUTO, P. Controle estratigráfico das mineralizações de chumbo, zinco, flúor e bário no Grupo Bambuí—parte leste da Chapada de Irecê (BA). **Brazilian Journal of Geology**, v.5, n.1, p.30-45, 1975.
- MISI, A. **O Grupo Bambuí no estado da Bahia. Geologia e recursos minerais do estado da Bahia. Textos básicos**. Salvador: CPM. v.1, 1979, p.119-154.
- MISI, A; KYLE, J. R. Upper Proterozoic carbonate stratigraphy, diagenesis, and stromatolitic phosphorite formation, Irecê Basin, Bahia, Brazil. **Journal of Sedimentary Research**, v.64, n.2, p.299-310, 1994.
- VALLE, M. A. **Hidrogeoquímica do Grupo Una (Bacias de Irecê e Salitre): um exemplo da ação de ácido sulfúrico no sistema cárstico**. 2004. 122p. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo
- WORTHINGTON, S. R. H.; FORD, D. C. High sulfate concentrations in limestone springs: An important factor in conduit initiation? **Environmental Geology**, v.25, n.1, p.9-15, 1995.