

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

INVESTIGAÇÃO DE ANOMALIA HIDROGEOQUÍMICA DE BÁRIO EM UM  
AQUÍFERO RASO EM MATÃO - SP

Henrique Polido Tanganelli

Orientador: Prof. Dr. Reginaldo A. Bertolo

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA  
(TF-2011 / 22)

SÃO PAULO  
2011

TF  
T164  
HP.i

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DEDALUS - Acervo - IGC



30900030340

**INVESTIGAÇÃO DE UMA ANOMALIA  
HIDROGEOQUÍMICA DE BÁRIO EM UM AQUÍFERO  
RASO EM MATÃO - SP**



**Henrique Polido Tanganelli**

Orientador: Prof. Dr. Reginaldo A. Bertolo

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA  
(TF/2011-22)

São Paulo  
2011

TF  
T164  
HP. i

INSTITUTO DE GEOLOGIA  
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INVESTIGAÇÃO DE UMA ANOMALIA  
HIDROQUÍMICA DE BARRIO EM MATÃO - SP  
BASE EM MATÃO - SP



Henrique Roberto Langowski

Author of the Report

UNIVERSITY MICROFILMS  
SERIALS ACQUISITION  
300 N ZEEB RD  
ANN ARBOR MI 48106

1970

## AGRADECIMENTOS

Para que fosse possível terminar esse projeto, diversas pessoas estavam envolvidas direta e indiretamente, portanto, gostaria de expressar meus agradecimentos para cada uma delas.

Em primeiro lugar para o meu orientador, Reginaldo Bertolo, pela oportunidade de oferecida para participar desse projeto, pelos bons ensinamentos que me ajudaram a prever alguns equívocos durante as interpretações e, principalmente, pela paciência e disponibilidade de auxílio nos momentos que mais precisei.

À Tatiana Tavares, pela ajuda oferecida durante as etapas de amostragem, resolução de algumas dúvidas, aquisição de dados de análises, ajuda nas viagens de campo e muitos outros auxílios que foram essenciais para este projeto.

Aos meus pais que me deram a oportunidade de um dia estudar e ter moradia, algo que foi, sem dúvida, o fator mais essencial para conseguir qualquer coisa durante todo esse tempo que estive na faculdade.

Ao meu irmão, a todos os meus amigos e colegas pelo apoio psicológico nos momentos de dificuldades antes das provas. À minha namorada, Carmen, também pelo grande apoio dado durante todos esses anos.

A todos os funcionários e pessoas envolvidas nas metodologias descritas nesse projeto. Ao Instituto de Geociências da USP, pela oportunidade de fazer o curso de Geologia. Ao departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental (GSA), pelo uso de sua infra-estrutura e apoio técnico. À CNPQ por financiar os gastos desse projeto.

E por fim, a Deus pela grande oportunidade de estar vivenciando tudo isso.

## RESUMO

No município de Matão, situado à noroeste do Estado de São Paulo, próximo à uma indústria, têm ocorrido concentrações anômalas de bário, acima dos limites estabelecidos pela Cetesb. Este acontecimento também foi observado em outras regiões do Estado, como nos municípios de Gália e Salto de Pirapora, que fazem parte de um projeto maior de pesquisas semelhantes a do presente trabalho.

Foram avaliadas as possíveis origens da contaminação por bário ao redor dessa indústria, verificando se esta anomalia é natural ou antrópica. Um levantamento dos poços PMAB, PJ4 e PPAJ3, próximos da indústria, foi realizado através da coleta de amostras de água e solo para análises químicas, pesquisas por possíveis análises anteriores e uso de softwares para interpretação dos dados obtidos.

As análises demonstraram que o bário possui maiores concentrações no poço de montante, PMAB, onde há uma zona agrícola com cultivo de cítricos. Neste local, provavelmente o uso de fertilizantes aumentou as concentrações de nitrato na água subterrânea e diminuiu drasticamente o pH do solo e da água. O programa Phreeqc indicou que pode existir barita ( $BaSO_4$ ) em processo de dissolução na água, liberando íons  $Ba^{+2}$  que tendem a migrar para as zonas de descarga, no poço PJ4 deste local e próximo do afluente do Córrego da Cascavel. A Difração de raio-x indicou que existe caulinita e illita na fração argila do solo, além de hematita e goethita na fração silte+argila. A Fluorescência de raio-x detectou muitos óxidos e hidróxidos de metais no solo. O ICP-OES detectou que a concentração de bário aumenta com a profundidade: é provável que esse elemento tenha se originado a partir da dissolução de barita, presente nas rochas sedimentares mais profundas, e que, durante o seu transporte para juzante, os íons  $Ba^{+2}$  sofrem adsorções e substituições isomórficas com alguns íons, óxidos e hidróxidos de metais presentes nas partículas do solo, fixando o bário e aumentando suas concentrações na zona saturada.

## ABSTRACT

In Matão township, located to the northwest of São Paulo State, close to an industry, there has been high anomalous barium concentration, above the Cetesb limits. This event was also observed in others regions of this State, like in Gália and Salto de Pirapora township, which are part of another research project, like this one.

The possibles barium contamination origins were analysed around this industry, to verify if this anomaly is natural or anthropic. A sampling of the PMAB, PPAJ3 and PJ4 wells around the industry were made by collecting water and soil samples to make chemistry analisys, by making researchs for previous samplings and by using softwares to interpretate the adquired datas.

The analysis demonstrated that the barium has more concentrations in the PMAB well, where there is an agricultural zone with citrus cultivation. In this place, probably the use of fertilizers incresead the nitrate concentration in groundwater and drastically reduced the pH values in the soil and water. The Phreeqc software indicated that there can be barite ( $\text{BaSO}_4$ ) in the water in dissolution process, liberating  $\text{Ba}^{+2}$  ions that are migrating to the low altitude zones, next to the PJ4 well and close to the Córrego da Cascavel tributary. The X-ray Difracion indicated that there is kaolinite and illite in the clay fraction of soil, and also hematite and goethite in the silt+clay soil fraction. The Ray-x Fluorescence detected many metal oxides and hidroxides in the soil. The ICP-OES detected that barium concentration increase with high depths: its probably that this element has its origins by barite dissolution, which is present in high depths sedimentary rocks, and that, while it is being transported to low depths, the  $\text{Ba}^{+2}$  ions become adsorbed and suffers isomorfic substitutions with metal oxides and hidroxides in soil particules, which increase its concentration in the saturated zones.

# SUMÁRIO

<b>RESUMO</b>	<b>3</b>
<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>6</b>
<b>1 OBJETIVOS</b>	<b>8</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>8</b>
2.1 Geoquímica do Bário	8
2.2 Casos Históricos de Contaminação por Bário	10
2.3 Acidificação do Solo	11
2.4 Geologia Regional	17
2.5 Hidrogeologia Regional	19
<b>3 ÁREA DE ESTUDO</b>	<b>20</b>
3.1 Histórico de Contaminação na área	20
3.2 Geologia e Hidrogeologia Local	24
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>25</b>
4.1 Levantamento bibliográfico	25
4.2 Coleta de Solo	25
4.3 Análises Macroscópicas de solo	26
4.4 Análises Microscópicas de solo	27
4.5 Coleta de Água	30
4.6 Interpretação das Análises de água	31
<b>5 RESULTADOS OBTIDOS</b>	<b>33</b>
5.1 Análises de Solo	33
5.2 Análises de Água	37
<b>6 CONCLUSÕES</b>	<b>44</b>
<b>7 BIBLIOGRAFIA</b>	<b>46</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>52</b>

## INTRODUÇÃO

A água, sendo uma das substâncias mais abundantes na superfície do planeta, participa de diversos processos físico-químicos, como na dissolução de materiais (atuando como um solvente), no transporte de íons pelos rios, na erosão superficial para a modelagem do relevo, nas reações de hidrólise para formar outros minerais etc. É também graças à água que a vida se mantém ativa sobre a Terra, tanto através de reações de fotossíntese, quanto no metabolismo dos seres humanos. Com o consumo adequado de água, os índices de mortalidade diminuem em qualquer país (Leeuwen, 2000). Assim sendo, é fundamental ter a eficiência no aproveitamento, manejo e distribuição dos recursos hídricos existentes atualmente.

Para que uma região tenha um aproveitamento adequado de seus recursos hídricos é indispensável analisar possíveis fontes contaminantes, sendo que no processo de gerenciamento dessas áreas se objetiva minimizar os riscos a que estão sujeitos a população e o meio ambiente (Cesteb, 2001). Desde o início da década de 80 a Cetesb vem desenvolvendo o controle preventivo e corretivo de fontes potencialmente poluidoras do solo e atendendo a casos de áreas contaminadas. Um local contaminado pode ser definido como uma área ou um terreno no qual ocorre poluição pela introdução de quaisquer substâncias ou resíduos que nela tenham sido transportados de alguma forma, seja planejada, acidental ou até mesmo natural. Dessa forma, os poluentes ou contaminantes podem se concentrar no solo, nos sedimentos, nas rochas, nos materiais utilizados como aterro, na água subterrânea etc, oferecendo risco à saúde humana.

Na zona não saturada, diversos processos geoquímicos ocorrem de forma intensa (Bertolo, 2001), fazendo com que os minerais da rocha original sejam expostos às ações do intemperismo químico. Os solutos contidos na água são o resultado de uma série de reações químicas que dissolveram, alteraram, ou eliminaram materiais de outras fases (sólido, líquido ou gasoso) no sistema, seja por precipitação, seja por outros processos, como trocas iônicas (Hem, 1985). As reações químicas são fortemente influenciadas por ações do meio biológico e do meio físico natural, porém também podem ser de ordem antrópica.

No município de Matão (Figura 1), houve indícios de contaminação por bário acima dos limites de intervenção da Cetesb perto de uma indústria (Figura 2), localizada a 270 km da USP em uma zona agrícola de cítricos. Através de análises químicas de poços ao redor dessa indústria, nos anos de 2007 e 2008, foram elaboradas três hipóteses sobre a ocorrência do

bário no local: a primeira relaciona a presença do bário ao despejo de areia de fundição por esta indústria num aterro sanitário próximo do local, a segunda relaciona à dissolução de minerais devido à acidificação dos solos pela prática agrícola, a terceira relaciona à origem natural deste elemento na região.

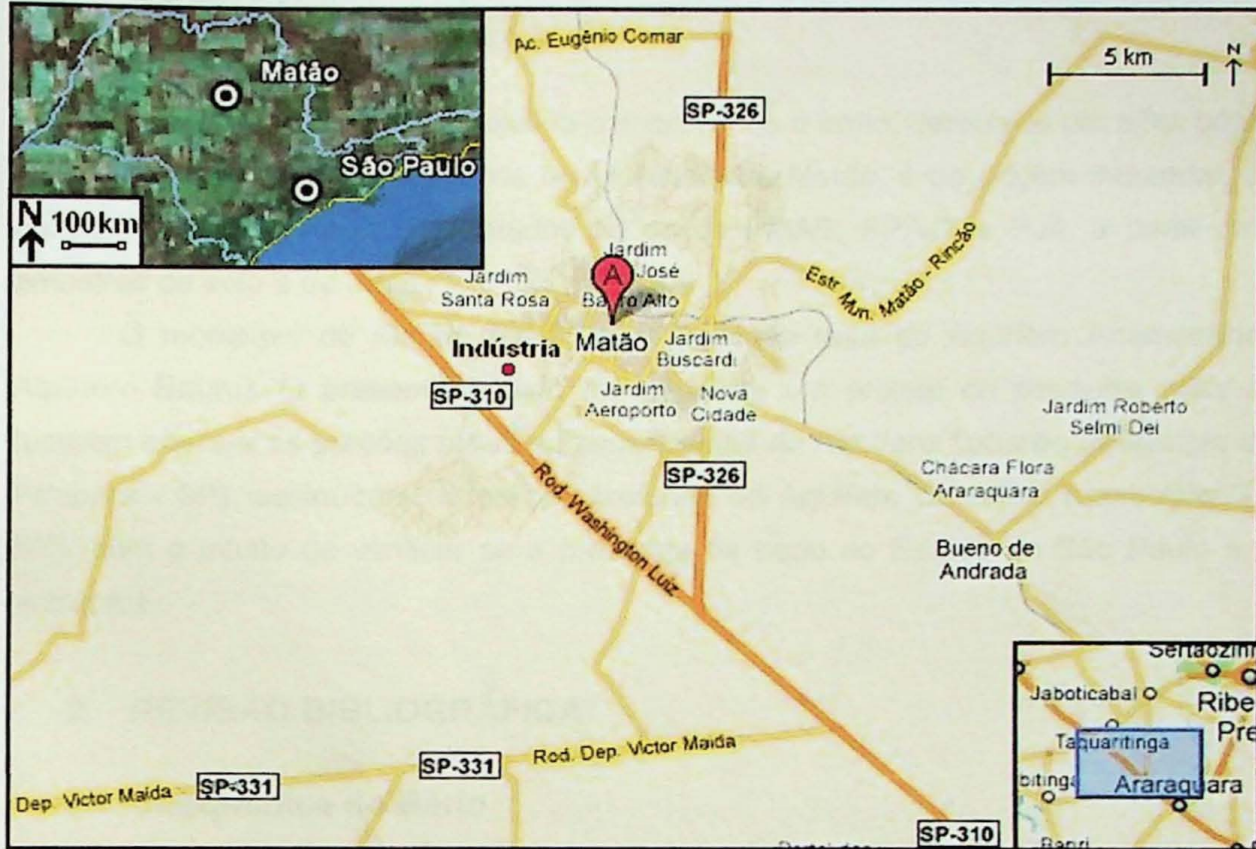


Figura 1: Município de Matão, próximo ao cruzamento da Rodovia Washington Luis com a SP-326. Destaque para a indústria, local em que foram realizadas as amostragens de água e solo. Fonte: Google Earth e Google Maps.



Figura 2 – Imagem de satélite em menor escala da indústria, com a localização dos poços PMAB, PPAJ3 e PJ4, Fonte: Google Earth.

## 1 OBJETIVOS

Esse projeto tem como objetivo comprovar se o bário, detectado em altas concentrações na região próxima a uma indústria no município de Matão, é de origem industrial, agrícola ou natural. Para isso serão monitorados os poços PMAB, PPAJ3 e PJ4, a partir da coleta de amostras de solo e de água.

O município de Matão pertencente à porção rasa do Aquífero Adamantina (Sistema Aquífero Bauru). O presente projeto faz parte de um projeto de pesquisa mais amplo que também envolve as porções rasas e intermediárias do Aquífero Tubarão (município de Salto de Pirapora - SP), assim como a porção profunda do Aquífero Cristalino (município de Barueri - SP), com o intuito de verificar se a presença de bário no Estado de São Paulo é natural ou antrópica.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Geoquímica do Bário

O bário é encontrado em águas naturais em concentrações que variam de 0,0007 a 0,9 mg/L, tendo como fonte natural principalmente o intemperismo de barita ou de feldspatos ricos em bário. Também pode ser introduzido ao meio pelas atividades humanas, a partir dos resíduos da produção de fogos de artifício, pigmentos, vidros, uso de defensivos agrícolas e uso de bário em lamas de perfuração de poços (Cetesb, 2007).

Como um elemento traço em águas subterrâneas, o bário tem como rocha de origem as rochas ígneas e sedimentares com minerais portadores deste elemento (Mokrik et. al. 2009). Ocorrências maiores na água subterrânea ocorrem pela baixa solubilidade desses minerais.

O cloreto de bário, nitrato de bário e hidróxido de bário são solúveis em água, já o sulfato de bário, carbonato de bário e alguns outros compostos são insolúveis, podendo assim persistir durante um longo período no meio ambiente. Normalmente sulfato de bário e carbonato de bário são mais encontrados no solo e na água.

A abundância em bário na água subterrânea é um fator geralmente ligado à disponibilidade do elemento numa rocha e à baixa concentração de sulfato, pois a barita, por exemplo, aumenta sua solubilidade na presença de cloretos e ânions como nitrato e carbonato

com pH em torno de 9. O bário é também fortemente adsorvido por minerais argilosos (Lagas et al. 1984, apud ATSDR, 2007), reagindo com óxidos e hidróxidos de metais no solo (Hem, 1959). Devido à valência  $Ba^{2+}$  é possível haver substituições isomórficas com estrôncio e potássio, porém o mesmo não é possível com sódio, ferro, manganês, alumínio e silício.

O bário é um metal alcalino, existente em geral no estado divalente na água ou em rochas (Hem, 1959). Em relação ao estrôncio, costuma ter maiores concentrações em rochas ígneas, porém nas rochas carbonáticas contém menores concentrações. Íons bário tem raio iônico maior, portanto tais íons não costumam entrar em sítios de carbonatos.

Para auxiliar na detecção de bário na água, é útil saber a solubilidade da barita ( $BaSO_4$ ), que possui um valor de  $10E-10$  mg/L. Porém, quando há sulfatos no meio, a solubilidade passa para  $10E-4$  mg/L e, se houver apenas íons  $Ba^{+2}$  sem sulfato, a solubilidade normalmente estará entre 0,014 mg/L. O bário normalmente se encontra reduzido e dissolvido quando há pouco sulfato no ambiente, principalmente quando ocorre junto com carbonato solúvel. A concentração de sulfatos na água é controlada pela dissolução da barita (Mokrik et al. 2009).

Quando o bário é adsorvido por óxidos de metais ou hidróxidos, sua concentração aumenta na água. Ele pode ser encontrado em nódulos de manganês em grandes profundidades do oceano ou em depósitos de água fresca com óxidos de manganês. Há pouca variação entre a concentração mínima e máxima no ambiente, visto que não há tanta disponibilidade desse elemento no meio. Todavia, em campos petrolíferos e salmouras ele costuma ter maiores concentrações.

O bário sofre diversas adsorções específicas e não específicas em óxidos presentes no solo (Cicad, 2001). As adsorções específicas ocorrem em óxidos de metais e hidróxidos, sendo que os óxidos de metais são muito importantes no controle da concentração de bário na água subterrânea. Já as não específicas ocorrem por forças eletrostáticas entre os elementos químicos, sendo também responsável pela adsorção de uma grande parte do bário.

Nas partículas do ar, o bário ocorre ocorrer como sulfato de bário e carbonato de bário, possuindo tempo de residência de poucos dias, dependendo do tamanho das partículas. A emissão industrial de bário ocorre pela combustão de carvão e óleo diesel, porém pode estar relacionada a fuligem proveniente da mineração. Na água pode ser removido por precipitação química, trocas iônicas com o solo ou outros processos. A maioria do bário da água superficial tende a atingir os oceanos, porém como há uma grande quantidade de sulfato neles, apenas uma pequena porção (0,006% do bário) permanece em solução. Em algumas algas marinhas da espécie *Scenedesmus Obliquus* o bário é incorporado pelas células, aumentando de quantidade quanto maior for o pH da água.

A partir de um atlas de estabilidade química para diversos elementos (Takeno, 2005), é possível visualizar o estado iônico no qual o bário se encontra na água subterrânea (Figura 3) de acordo com o pH e Eh:

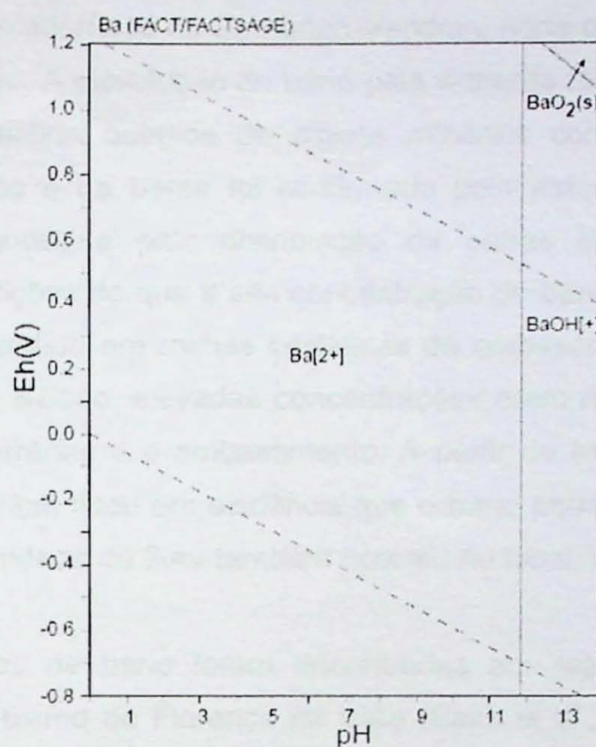


Figura 3 – estabilidade química do bário de acordo com o pH e Eh em águas subterrâneas.

Fonte: Takeno, 2005

## 2.2 Casos Históricos de Contaminação por Bário

A barita (mineral portador de bário) pode causar impacto ambiental, como observado em riachos em sedimentação a noroeste da bacia de drenagem Kupa River (Bilinski et al, 2005). Foi detectado que, muito provavelmente, as anomalias de bário se originaram da eliminação incorreta de resíduos provenientes de uma mina muito próxima ao local, que auxiliou no transporte de bário para o Kupa River. De acordo com o autor, o Ba<sup>+2</sup> pode ser transferido dos sedimentos aluviais para a fase aquosa. A solubilidade da barita é muito alta quando o pH do meio for baixo e houver condições anaeróbicas. Já em águas alcalinas, a solubilidade da barita costuma ser baixa, tanto em condições aeróbicas ou não. A bactéria *Desulfovibrio desulfuricans* pode dissolver a barita (Baldi et al., 1996, apud Bilinski, 2005).

O aumento das concentrações de bário (assim como de cádmio, cromo e chumbo) nas diferentes profundidades do solo também ocorre quando o lodo de esgoto é usado para substituir adubos minerais na prática agrícola (Merlino, 2010). Neste caso, o bário ocorre

principalmente na fração solúvel e trocável do solo, indicando uma preferência maior deste elemento para as plantas e pelos locais em que ocorram processos de lixiviação do solo.

O mineral witherita pode sofrer dissolução e liberar bário na água subterrânea (Mokrik et al., 2009). Nos sistemas de aquíferos de Cambrian-Vendian, norte da Estônia, foram detectadas altas concentração de bário. A dissolução de bário pela witherita foi a fonte primária, de acordo com as análises de equilíbrio químico de alguns minerais com bário. A dissolução e a redeposição de carbonatos e de barita foi confirmada pelo estado de saturação de alguns minerais em solução aquosa e pela distribuição de outras espécies minerais na água subterrânea. Houve suposições de que a alta concentração de bário era resultado da migração vertical deste, por estar contido em rochas cristalinas do embasamento profundo. Porém, em alguns locais da Bacia do Báltico, elevadas concentrações eram mantidas sem que houvesse ligações entre água subterrânea e o embasamento. A partir de estudos hidrogeoquímicos de minerais traços e majoritários, ficou em evidência que o bário pode ocorrer pela dissolução de witherita. Uma maior quantidade de flúor também ocorreu no local devido a maior dissolução da fluorita.

Altas concentrações de bário foram encontradas em resíduos de esgotos de uma estação de tratamento, próximo de Florença na Itália (Baldi et al., 1996). Observou-se que a concentração de bário em suspensão diminuía quando havia uma variação do Redox (Potencial de oxirredução) de valores negativos para valores positivos. Uma baixa concentração de bário em suspensão ocorreu quando o ambiente era aeróbico e em estado de oxidação, o que sugere que o bário é removido nesse caso. Através de algumas experiências, constatou-se que se forma witherita ( $BaCO_3$ ) a partir do  $CO_2$  envolvido na oxidação de compostos orgânicos. O bário também pode ser dissolvido da barita pela bactéria *D. desulfuricans* L. S, numa reação de redução em presença de sulfato.

A sudeste de Manitoba, na água subterrânea da Formação Winnipeg, o bário foi detectado em concentrações naturais que excedem o nível adequado para consumo humano (Underwood and Ferguson, 2007). Algumas teorias foram elaboradas, a primeira delas sugere que foi gerada uma pluma de contaminação por bário ao redor da sua área fonte e que, provavelmente, eram rochas encontradas na Formação Red River. A segunda teoria sugere que, através da dissolução de barita, o bário é lançado na água e permanece em concentração parecida com o sulfato; como há baixa taxa de oxigênio dissolvido no meio, ocorre a redução de sulfato para sulfito. A terceira sugere que, por trocas catiônicas em argilominerais, se alteram as distribuições de concentrações de cálcio e bário na água.

### 2.3 Acidificação do Solo

Diversos processos geoquímicos ocorrem de forma intensa na zona não saturada (Bertolo, 2001), isso devido ao fato de que a formação do solo ocorre após uma série de reações químicas dos minerais da rocha original que foi exposta às ações do intemperismo químico. Na região deste projeto, o solo foi intensamente acidificado.

Os solos ficam ácidos devido a algumas características principais (Carvalho et al. 2005), entre elas a absorção de elementos básicos pelas plantas (potássio, cálcio, magnésio, sódio); a lixiviação de cátions básicos; usos de sais nitrogenados, sais amoniacais (sulfato de amônio, nitrato de amônio, nitrocálcio) e sal amídico (uréia) nos solos; uso de adubos orgânicos ainda imaturos, nos quais a acidificação é causada por ácidos orgânicos, como o ácido cítrico.

Quando ocorre a acidificação dos solos há perda de elementos básicos e aumento de alumínio trocável, muito tóxico para as plantas. Além disso, outras características podem ocorrer, como baixa disponibilidade de fósforo, processos de humificação e mineralização de matéria orgânica, redução da população de micro e macroorganismos e diminuição da sensibilidade do solo aos fertilizantes, principalmente os manufaturados.

O nível do pH e a disponibilidade dos elementos químicos para as plantas pode ser visualizado na figura abaixo:

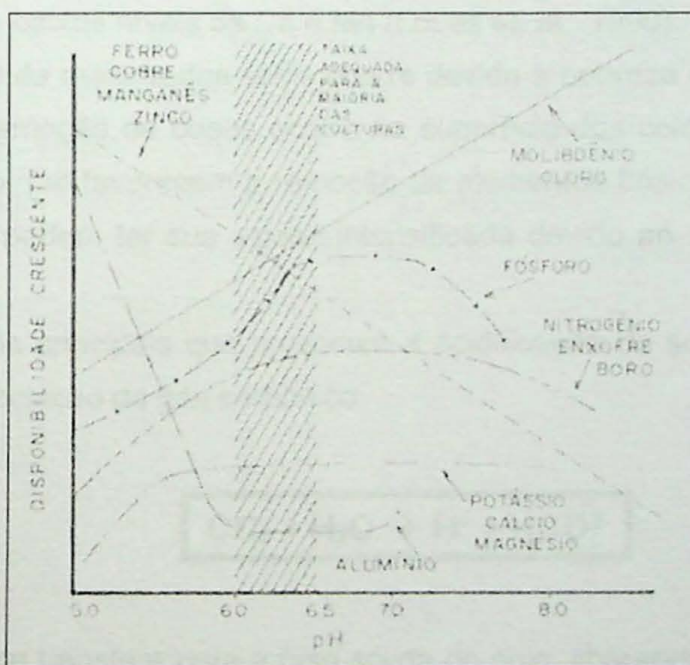


Figura 4 – pH e disponibilidade de nutrientes no solo. Fonte: Adaptado Lopes, 1989, apud Carvalho et. al., 2005

**Nitrogênio, boro e enxofre:** em pH baixo ou alcalino, a concentração desses elementos diminui devido à menor humificação da matéria orgânica, fonte natural desses elementos.

**Fósforo:** em pH ácido (abaixo de 5,0) ocorre a precipitação química do fósforo através de íons Fe, Al e Mn, formando fosfatos insolúveis. Em pH alcalino ocorre a precipitação química desse elemento pelo cálcio, formando fosfato bi e tricálcico.

**Cálcio, magnésio e potássio:** em pH acima de 5,5, a concentração desses elementos tende a aumentar no solo, porém, em pH muito baixo, ocorre um processo de lixiviação.

**Ferro, zinco, cobre e manganês:** esse elementos estão mais disponíveis em pH menor que 5,0, na forma iônica. Quando o pH é alto ocorre a insolubilização desses íons para óxidos e hidróxidos, diminuindo suas disponibilidades.

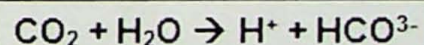
**Molibidênio e cloro:** em pH alto há um acréscimo na disponibilidade desses elementos na forma iônica, pois ocorrem descomplexações de compostos que os contém.

**Alumínio:** em pH alto o alumínio trocável é insolubilizado para hidróxido de alumínio, não sendo mais fixado nas plantas ao redor. Esse elemento prejudica na disponibilidade de nutrientes para as plantas.

A grande maioria dos solos brasileiros, principalmente aqueles nas regiões de expansão da fronteira agrícola (por exemplo, os solos dos cerrados), apresenta características de acidez, toxidez de Al e/ou Mn e baixos níveis de Ca e Mn (Lopes et. al.. 1990)

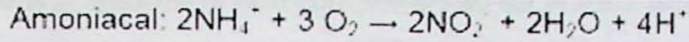
A acidez natural da maioria dos solos ocorre devido à pobreza em bases do material de origem, sendo que a remoção de bases ocorre na superfície dos colóides do solo. Há muitos processos de formação que favorecem a remoção de elementos básicos como Ca, Mg, Na, K, etc. Os solos também podem ter sua acidez intensificada devido ao cultivo e adubações que levam a tal processo.

Há três maneiras principais que provocam a acidificação do solo, a primeira ocorre de forma natural pela dissociação do gás carbônico:



O H<sup>+</sup> formado se transfere para a fase sólida do solo, liberando um cátion trocável que é lixiviado junto com o bicarbonato. Esse fenômeno é favorecido por valores de pH elevados, tornando-se menos importante em pH baixos. Em solos muito ácidos não é provável que ocorra uma grande acidificação através do bicarbonato.

A segunda causa da acidificação é ocasionada pelo uso de alguns fertilizantes (como os amoniacais e a uréia) durante a adubação do solo. Ocorrem transformações dessas substâncias pelos microrganismos:



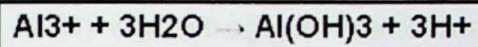
Uréia:  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (o  $\text{NH}_4^+$  formado reage no solo como explicado acima).

Esquema de reações químicas entre fertilizantes amoniacais e uréia que acidificam o solo.

Fonte: Lopes et. al., 1990

Novamente o  $\text{H}^+$  produzido libera um cátion trocável para a solução do solo, que será lixiviado junto com um ânion correspondente, intensificando a acidificação do solo.

Uma terceira causa importante da acidificação dos solos também poderia ser a hidrólise do alumínio, produzindo íons  $\text{H}^+$  de acordo com a reação:



A acidez do solo pode ser dividida em duas formas, acidez ativa e acidez potencial e, esta última, pode ser dividida em acidez trocável e acidez não trocável (Lopes et. al., 1990). Na acidez ativa parte do hidrogênio está dissociado no solo em forma de  $\text{H}^+$ , sendo expresso em valores de pH. A acidez trocável refere-se aos íons  $\text{H}^+$  e  $\text{Al}^{3+}$  retidos na superfície dos colóides por forças eletrostáticas devido à diferenças de cargas. A acidez não trocável é quando há hidrogênio em ligações covalentes e associado tanto aos colóides com carga negativa variável quanto aos compostos de alumínio. A acidez potencial é a soma da acidez trocável e da acidez não trocável do solo, sendo a mais prejudicial para o crescimento da maioria das plantas.

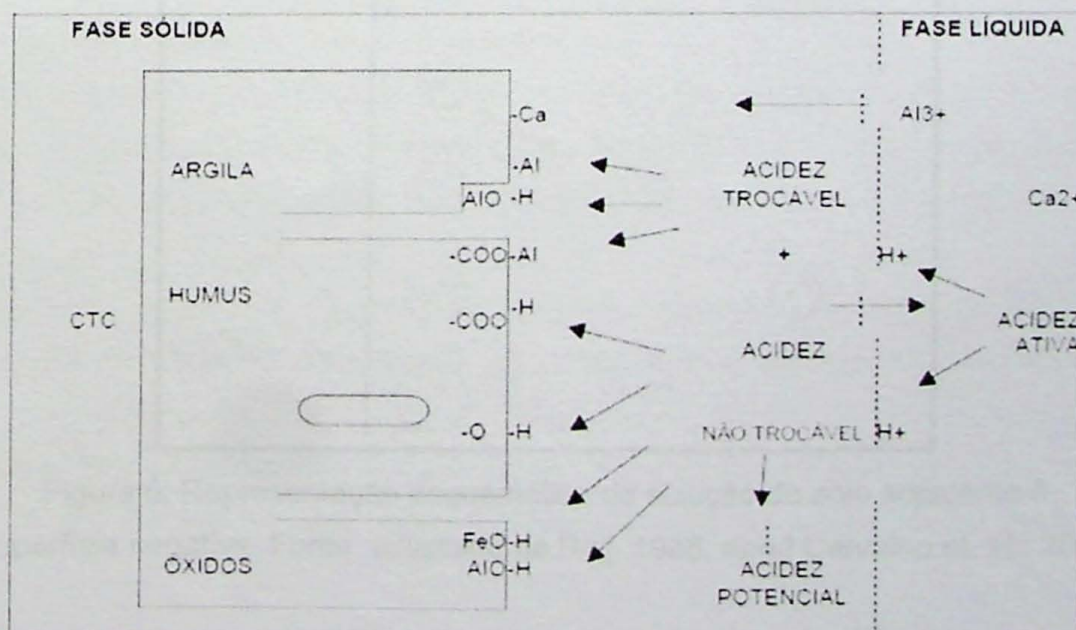


Figura 5: esquema dos componentes da acidez ativa e potencial. Fonte: Lopes et. al., 1990.

CTC = capacidade de troca de cátions

O uso de adubos nitrogenados apresenta alguns comportamentos no solo, como o aumento da pressão osmótica e a diminuição do pH (Carvalho et. al., 2005). Quando aplicado no solo com umidade suficiente, ocorrerá a descomplexação molecular e o nitrogênio será absorvido ou perdido por diferentes formas como desnitrificação e lixiviação. Na perda por lixiviação o nitrogênio nítrico se perde para subcamadas do solo, pois sendo um ânion, não haverá compensação eletrostática com as cargas das micelas (parte sólida do solo), que são em sua maioria negativas, fazendo com que ele seja lixiviado. Na desnitrificação ocorre um processo de redução biológica em que bactérias, em ambientes com baixa concentração de oxigênio, retiram parte do oxigênio transformando a forma nítrica ( $\text{NO}_3$ ) em duas formas gasosas, o nitrogênio gasoso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) e o nitrogênio elementar ( $\text{N}_2$ ), que se perdem para a atmosfera. O nitrogênio mineral e o nítrico raramente se perdem no solo por erosão, pois são bastante instáveis para se manter nas micelas.

Na figura abaixo é esquematizado o processo de adsorção de cátions básicos nas micelas. Na fase líquida (solução do solo), estão os ânions que são contrabalançados pelos cátions que sofreram dessorção (saída da superfície negativa para a solução do solo). A lixiviação de elementos básicos, como o potássio, cálcio e magnésio, é devido a dessorção maior desses íons para a solução do solo, que, não encontrando ânions como nitrato, sulfato e cloreto em proporções suficientes e não sendo absorvidos totalmente pelas plantas se perdem por lixiviação.

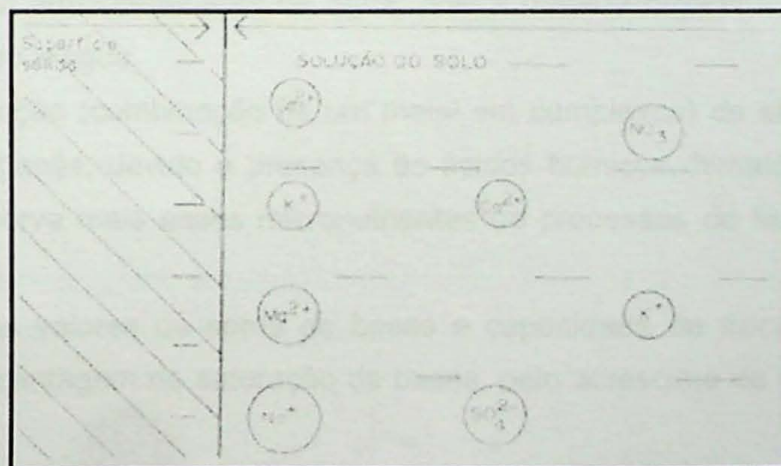
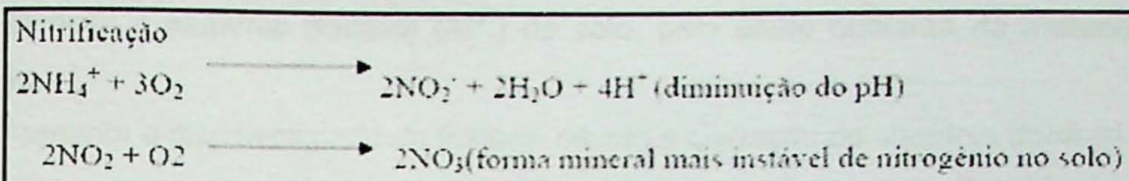


Figura 6: Representação esquemática da solução do solo adjacente à superfície negativa. Fonte: adaptado de Raij, 1988, apud Carvalho et. al., 2005



Reação de nitrificação que acarreta na diminuição do pH e formação de Nitrato no solo, Fonte: adaptado de Carvalho et. al., 2005

Na fazenda Cambuhy, município de Matão, foi realizada uma pesquisa sobre o comportamento químico do solo (Sanches et. al., 1998). Tal fazenda fica próxima dos poços de monitoramento do presente projeto. De acordo com os autores, o cultivo de laranja, abundante em todo o local, altera significativamente o solo de toda a região.

Com o cultivo de citrus (laranja, limão, tangerina, etc), elevaram-se os teores de fósforo e de cátions no solo e o pH diminuiu nos locais próximos das culturas, provavelmente devido à menor quantidade de cátions trocáveis e pela aplicação de corretivos e fertilizantes.

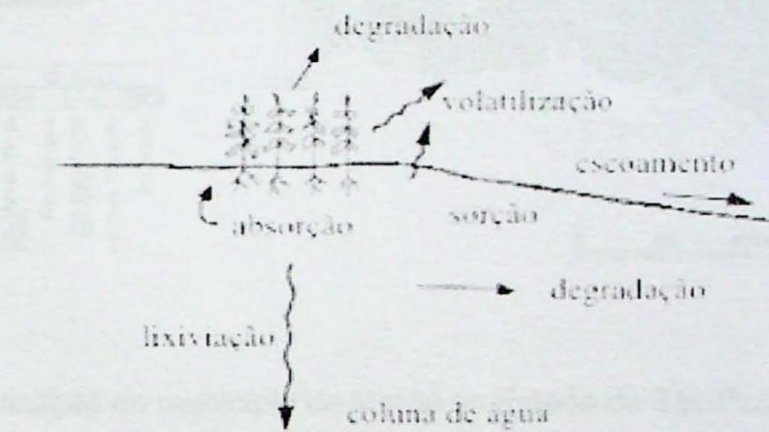
A adubação orgânica sempre foi muito eficiente para a melhoria das propriedades físicas, biológicas e químicas do solo (Carvalho et. al., 2005). A maioria dos solos brasileiros tem valores de CTC baixos, mas com a adição constante de matéria orgânica em quantidade suficiente esses valores serão aumentados, elevando a produtividade das culturas. Nessa adubação ocorre:

- Aeração do solo, facilitando a entrada de oxigênio (O<sub>2</sub>) e a saída de gás carbônico (CO<sub>2</sub>) e metano (CH<sub>4</sub>)
- A diminuição da densidade do solo.
- Aumento do armazenamento de água, pois a matéria orgânica humificada age como uma esponja, retendo a água.
- Faz a quelação (combinação de um metal em complexos) de elementos como: ferro, cobre, zinco e manganês, devido a presença de ácidos húmicos, himatomelânicos, fúlvicos e humina, o que preserva mais esses micronutrientes de processos de lixiviação e fixações no solo.
- Aumenta os valores de soma de bases e capacidade de troca de cátions do solo, repercutindo na percentagem de saturação de bases, pelo acréscimo de colóides orgânicos ao solo.
- Aumenta o poder tampão do solo, devido a adição de colóides orgânicos, diminuindo a oscilação do pH do solo, o que repercute positivamente na absorção de elementos pelas plantas.

- Diminui o alumínio trocável ( $Al^{3+}$ ) do solo, pelo efeito quelante da matéria orgânica humificada.

- Aumenta a disponibilidade do fósforo, devido a quelação do alumínio trocável.

Quanto aos pesticidas, 99,9% deles têm potencial para se mover para a água subterrânea e superficial (Ribeiro et. al., 2007). O processo natural que governa a velocidade e o transporte de pesticidas no ambiente pode ser agrupado como: lixiviação, volatilização, degradação, sorção e absorção pelas plantas. A perda por volatilização ocorre nas partículas do solo, das plantas e da umidade do solo. Quando os pesticidas são degradados no solo, geram produtos como amônia e dióxido de carbono. Quando ocorre a presença de fósforo na água, pode ser devido ao uso de pesticidas (Parron et. al., 2011).



*Processos determinantes da velocidade de pesticidas no solo e na zona não-saturada.*

Figura 7: esquema do transporte de pesticidas para a água e solo. Fonte: adaptado de Chilton et. al., 1998, apud Ribeiro et. al., 2007

## 2.4 Geologia Regional

A área de estudos abrange a porção oriental da Bacia Bauru, situada na Formação Vale do Rio do Peixe de acordo com a **Figura 8**:

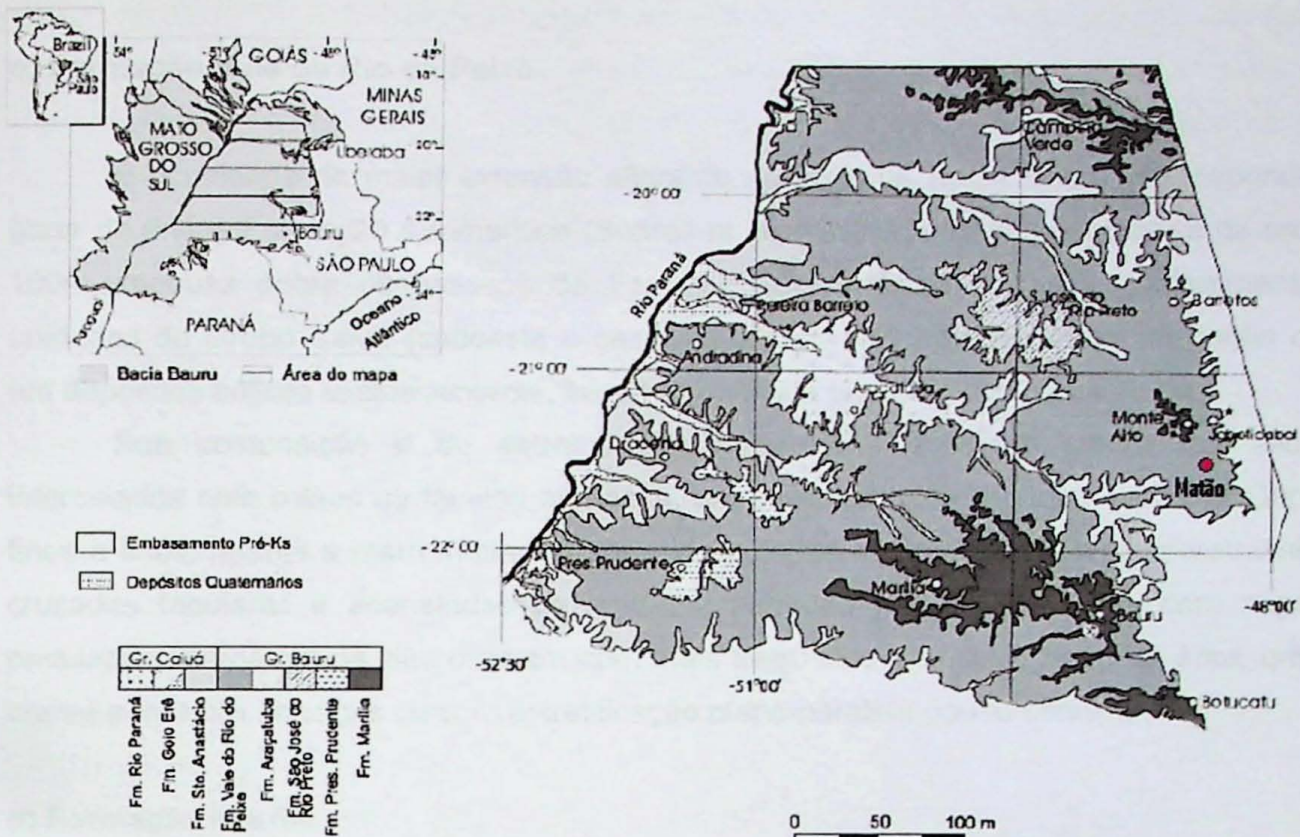


Figura 8 – Localização do município de Matão no Estado de São Paulo e estratigrafia do Grupo Bauru na região. Fonte: extraído de Fernandes e Coimbra, 2000.

### a) Bacia Bauru

Envolve a porção centro-sul da Plataforma Sul-Americana. Sua formação ocorreu durante o Neocretáceo, num evento de compensação isostática que ocorreu depois de um acúmulo de lavas basálticas no Cretáceo Inferior. Após a ruptura do Gondwana, desenvolveu-se uma bacia continental, que a partir de então acumulou uma sequência sedimentar arenosa, o Grupo Bauru, tendo como substrato os basaltos da Formação Serra Geral (Grupo São Bento), (Fernandes e Coimbra, 2000).

### b) Grupo Bauru

Assenta-se sobre basaltos do Grupo São Bento (Formação Serra Geral), sendo separado por não-conformidade. É constituído pelas formações Uberaba, Vale do Rio do Peixe, Araçatuba, São José do Rio Preto, Presidente Prudente e Marília. Apresenta passagem gradual, lateral e recorrente, para o Grupo Caiuá (Fernandes e Coimbra, 2000).

### **c) Formação Vale do Rio do Peixe**

É a unidade de maior extensão aflorante ao leste da Bacia Bauru, correspondendo a parte da antiga Formação Adamantina (Soares et al., 1980). Tem uma espessura da ordem de 100m, repousa sobre os basaltos da Formação Serra Geral e passa gradualmente para unidades do Grupo Caiuá (sudoeste e oeste da bacia). A deposição dessa formação ocorreu em depósitos eólicos exclusivamente, sendo acumulada em extensas áreas planas.

Sua composição é de estratos areníticos com espessura submétrica, tabulares, intercalados com siltitos ou lamitos arenosos, em contatos nada a pouco erosivos. São muito finos a finos, laranja a marrom-claro rosado, de seleção moderada a boa, com estratificações cruzadas tabulares e acanaladas de médio a pequeno porte ou maciças com superfícies onduladas. Camadas de silte ocorrem com mais frequência a oeste e norte da área, em cores creme a marrom, maciços ou com estratificação plano-paralela pouco definida.

### **d) Formação Marília**

Ocorre na porção centro sul do Estado de São Paulo, entre os médios vales dos rios Tietê e Paranapanema. Sua ocorrência é restrita em relação às demais formações do Grupo Bauru. Depositou-se em num processo de formação de bacia durante o término da deposição Bauru, em situação parcialmente marginal, repousando sobre a Formação Adamantina e sobre os basaltos Serra Geral para leste (Melo et. al., 1982, apud Barison, 2003).

## **2.5 Hidrogeologia Regional**

Matão se localiza no sistema de aquíferos Bauru, que são depósitos não confinados de água subterrânea, associados às rochas da Formação Vale do Rio do Peixe do Grupo Bauru e de algumas coberturas que estão sobrepostas aos basaltos da Formação Serra Geral (Oliveira e Campos, 2004).

O sistema de Aquífero Bauru regionalmente é do tipo livre, com espessura saturada média de 100m a 250m, com recarga natural dada diretamente pelas chuvas. Devido à natureza livre, esse aquífero possui superfícies potenciométricas com relação intrínseca à geometria da superfície do terreno, com águas subterrâneas que tem linhas de fluxo convergindo para as calhas dos rios e divisores das bacias hidrogeológicas coincidindo com divisores das bacias hidrográficas (Marcolan, 2009)

A porosidade efetiva desse aquífero varia de acordo com a composição das camadas, de 15% nas camadas arenosas a 5% nas camadas de arenitos calcíferos e siltosos. A transmissividade é da ordem de 10m<sup>2</sup>/dia a 50m<sup>2</sup>/dia com vazões estimadas entre 10 a 80m<sup>3</sup>/h. Sua recarga ocorre diretamente por precipitação pluvial, tendo como base de drenagens os rios Paranapanema, Tietê, Grande, Paraná e suas malhas de afluentes em toda a área de afloramento, sendo que o aquífero funciona como um reservatório regular do escoamento dessa rede fluvial.

A permeabilidade do aquífero também varia bastante, considerando-se a heterogeneidade litológica das camadas sedimentares, apresentando um valor médio de 0,5 m/dia que, multiplicado pela espessura do aquífero (entre 20 e 100 m), fornece valores da Transmissividade da ordem de m<sup>2</sup> /dia a 50 m<sup>2</sup> /dia e vazões estimadas entre 10 e 80 m<sup>3</sup> /h.

Como aquífero livre, a recarga é feita diretamente pela precipitação pluvial, sendo sua base de drenagem os rios Paranapanema, Tietê, Grande e Paraná, e suas malhas de afluentes em toda a área de afloramento. O aquífero funciona, em geral, como reservatório regulador do escoamento dessa rede fluvial.

Foi realizada uma rede de monitoramento dos aquíferos do Estado de São Paulo (Anexo 1, Cetesb, 2010), para representar as águas subterrâneas através de diagramas de Piper (Anexo 2). De acordo com o monitoramento, o aquífero Bauru possui águas de poços profundos do tipo bicarbonatadas cálcicas.

### **3 ÁREA DE ESTUDO**

#### **3.1 Histórico de Contaminação na área**

A indústria destacada na Figura 9 situa-se numa área cuja vizinhança é predominantemente de uso agrícola e localiza-se numa vertente voltada para um afluente do córrego da Cascavel. A indústria, cuja identificação deve ser mantida em sigilo, realiza atividades de fundição e teve a sua área classificada pela Cetesb como contaminada devido à ocorrência de bário dissolvido na água subterrânea acima dos padrões ambientais (0,7 mg/L – potabilidade Ministério da Saúde), apontando um aterro de resíduos de areia de fundição como o potencial causador desta anomalia geoquímica (Figura 10).

Essa indústria, entretanto, alega que não existe a possibilidade desta relação causal, pois ela não possui o bário como elemento constante da relação de matérias primas, produtos acabados, resíduos ou efluentes líquidos. Ademais, o bário foi detectado em poços de monitoramento localizados à montante e lateralmente à área de influência do aterro de resíduos (Figura 10), em áreas onde outras fontes estariam potencialmente presentes, como atividades

agrícolas. Ademais, havia ainda a possibilidade de haver uma contaminação por bário de origem geogênica.

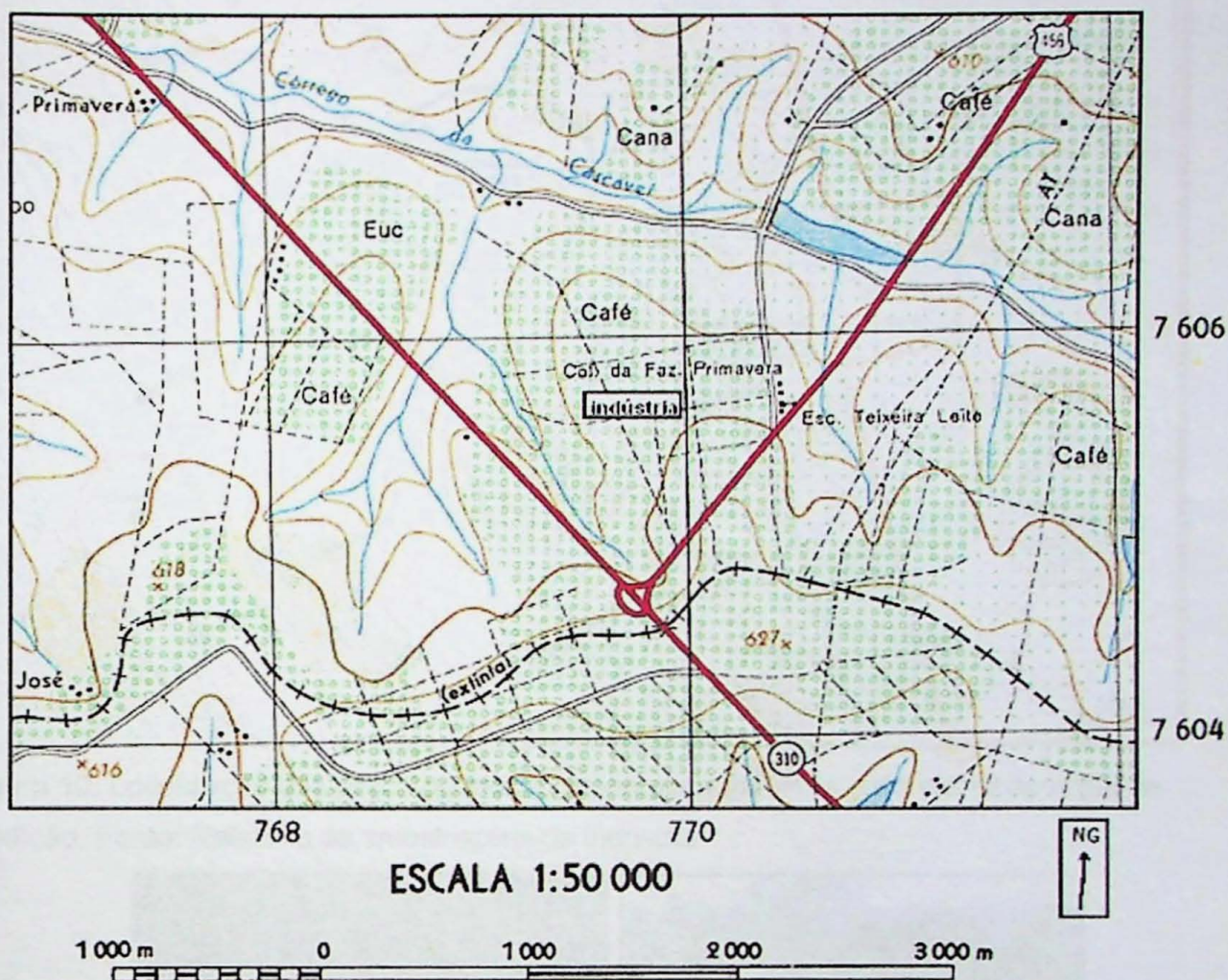


Figura 9: Mapa topográfico de Matão, mostrando onde fica a indústria e o provável fluxo de água indicado pelas setas. Fonte: Fôlha SF-22-x-D-VI-1, Fundação IBGE e Instituto Geográfico e Geológico do Estado de São Paulo, 1971.

Desde a identificação do problema, foram realizadas quatro etapas de coleta de amostras de água subterrânea (20/08/07, 22/11/07, 18/04/08 e 11/06/08), em quatro poços de monitoramento (PMAB, PPAJ3, PJ2 e PPAJ4), todos localizados na área de influência da empresa, visando a determinação dos parâmetros alumínio, bário, ferro e manganês.

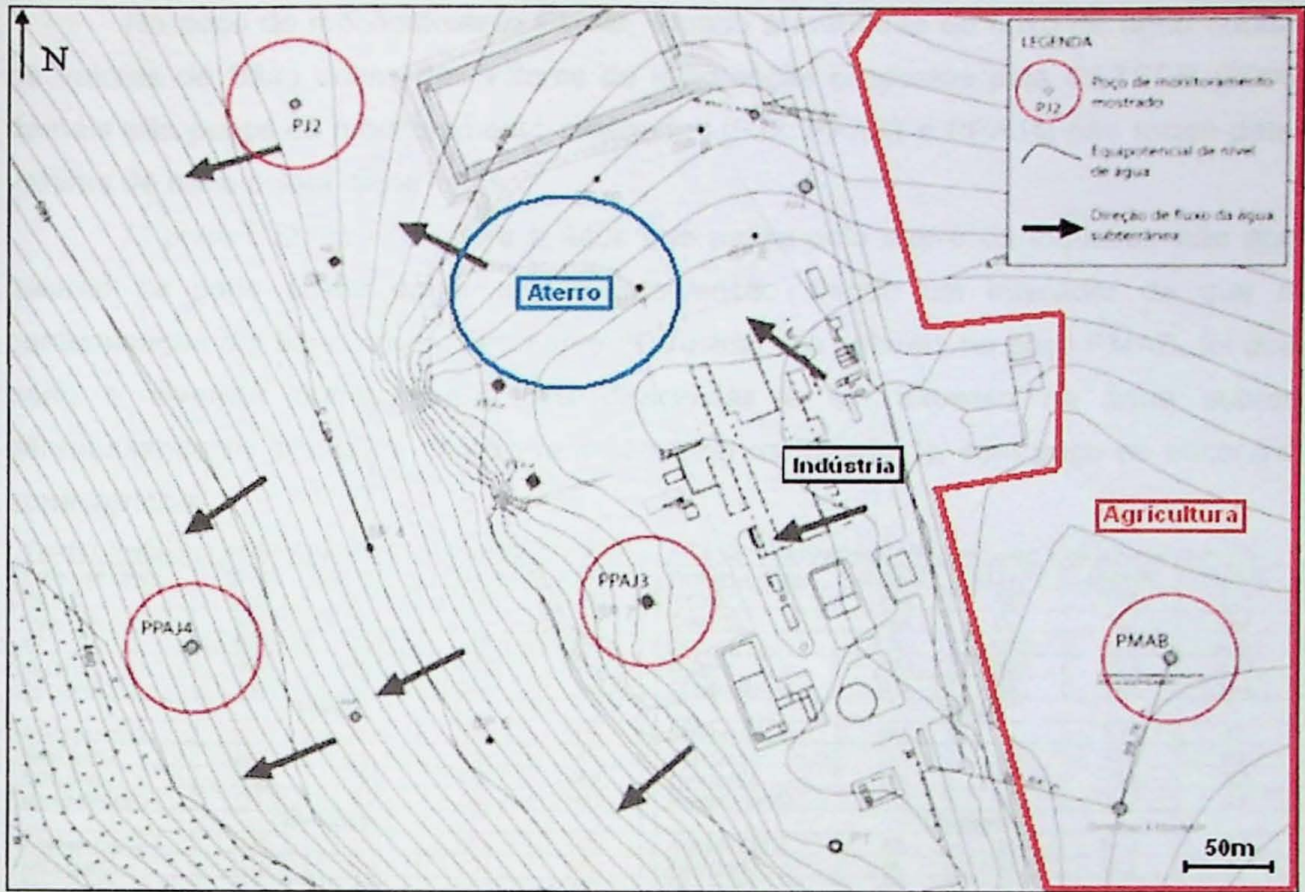


Figura 10: Localização dos poços de monitoramento, da indústria e do aterro de areia de fundição, Fonte: Relatório de amostragens da indústria



Figura 11 – Poços PMAB e PPAJ3

No poço de monitoramento PMAB, situado à montante do fluxo de água subterrânea, há valores de bário acima dos valores de intervenção propostos pela CETESB (2005). Nos demais três poços de monitoramento analisados (PJ2, PPAJ3 e PPAJ4) não foram detectados valores de bário acima deste limite.

O poço PJ2, que monitora a água que passa pelo aterro da indústria, não apresenta valores de bário acima do limites de intervenção, sendo um indicador de que não há contaminação por bário originada do aterro industrial. No entanto, no poço PMAB, foi detectado bário e diversas outras substâncias dissolvidas e em excesso na água subterrânea, ultrapassando os limites da Cetesb (em vermelho na Tabela 1), este poço se encontra numa zona agrícola.

Tabela 1. Parâmetros obtidos em campo e em laboratório do PMAB.

Parâmetro / Data	20.08.07	22.11.07	18.04.08	11.06.08
NA (m)	12,15	14,22	12,55	12,25
Temp (°C)	24,5	25,2	25	21,9
pH	3,877	4,551	3,92	3,99
Eh (mV)	399,3	376,8	399,2	391,9
CE (µS/cm)	230	197,1	284	216
<b>Filtrada</b>				
Alumínio (µg/L)	1211	265	1179	1960
Bário (µg/L)	1245	863	2269	1473
Ferro (µg/L)	<0,1	33	20,2	28,9
Manganês (µg/L)	545	602	1280	669,9
<b>Não filtrada</b>				
Alumínio (µg/L)	2140	307	1296	1100
Bário (µg/L)	1470	908	2286	1205
Ferro (µg/L)	4,1	46	11,3	<0,1
Manganês (µg/L)	800	626	1210	482,6
Em vermelho valores acima dos valores de intervenção da CETESB (2005). Valores de intervenção (µg/L): Al=200, Ba=700, Fe=300, Mn=100.				

Tabela 2. Parâmetros obtidos em campo e em laboratório do PPAJ3.

Parâmetro / Data	20.08.07	22.11.07	18.04.08	11.06.08
NA (m)	12,05	12,98	10,84	11,42
Temp (°C)	25,7	26,7	25,8	25,6
pH	4,42	4,726	4,34	4,55
Eh (mV)	343,3	330,1	489,5	362,8
CE (µS/cm)	288	242	281	283
<b>Filtrada</b>				
Alumínio (µg/L)	55	<10	492	56,4
Bário (µg/L)	555	347	73	525
Ferro (µg/L)	11	19	8,9	8
Manganês (µg/L)	255	242	323,1	334,6
<b>Não filtrada</b>				
Alumínio (µg/L)	200	211	111,5	57,5
Bário (µg/L)	2210	333	485,9	480,7
Ferro (µg/L)	94	145	24,4	<0,1
Manganês (µg/L)	450	237	362,1	355,1
Em vermelho valores acima dos valores de intervenção da CETESB (2005). Valores de intervenção (µg/L): Al=200, Ba=700, Fe=300, Mn=100.				

Tabela 3. Parâmetros obtidos em campo e em laboratório do PJ2.

Parâmetro / Data	20.08.07	22.11.07	18.04.08	11.06.08
NA (m)	8,66	9,62	7,75	8,17
Temp (°C)	24,6	25,2	24,7	24,8
pH	4,783	4,683	4,53	4,58
Eh (mV)	340,5	333,9	375,2	314,3
CE (µS/cm)	31,3	35	28,5	29,4
<b>Filtrada</b>				
Alumínio (µg/L)	<0,1	34	7,77	16
Bário (µg/L)	59,3	<10	85,6	101
Ferro (µg/L)	<0,1	23	<0,1	30,5
Manganês (µg/L)	19,6	27	21,3	31,7
<b>Não filtrada</b>				
Alumínio (µg/L)	7,9	64	145,5	16,6
Bário (µg/L)	88	80	83,3	98
Ferro (µg/L)	<0,1	62	20,2	<0,1
Manganês (µg/L)	45	24	26,7	23,4
Valores de intervenção CETESB (2005) (µg/L): Al=200, Ba=700, Fe=300, Mn=100.				

Tabela 4. Parâmetros obtidos em campo e em laboratório do PPAJ4.

Parâmetro / Data	20.08.07	22.11.07	18.04.08	11.06.08
NA (m)	7,04	7,32	6,51	7,07
Temp (°C)	23,1	24,9	25,6	25,4
pH	4,877	4,801	4,59	4,77
Eh (mV)	313	312,8	352,4	357,2
CE (µS/cm)	69,9	79,4	81,5	90,6
<b>Filtrada</b>				
Alumínio (µg/L)	0,96	<10	15	25
Bário (µg/L)	155	<10	158,8	222
Ferro (µg/L)	<0,1	70	6,48	<0,1
Manganês (µg/L)	14,9	10	17,2	18
<b>Não filtrada</b>				
Alumínio (µg/L)	<0,1	<10	38,4	26,2
Bário (µg/L)	100	115	167,2	118,7
Ferro (µg/L)	<0,1	19	5,18	16,9
Manganês (µg/L)	8,2	<10	17,6	12,2
Valores de intervenção CETESB (2005) (µg/L): Al=200, Ba=700, Fe=300, Mn=100.				

Tabela 1: Dados históricos de amostragens de água nos 4 poços, observa-se que o poço PJ2 não se encontra contaminado. Fonte: Relatório de amostragens da indústria.



Figura 12 – Área próxima do poço PMAB, em que se observa uma zona agrícola.

### 3.2 Geologia e Hidrogeologia Local

Com base em informações preliminares, originadas a partir dos poços de monitoramento previamente instalados, indicou-se que o aquífero local é de natureza livre e de porosidade primária, sendo o topo dos morros e as suas vertentes como as áreas de recarga do aquífero e as drenagens vizinhas como áreas de descarga de fluxos locais de água subterrânea. A figura 10 apresenta a configuração das linhas equipotenciais e de fluxo de água do aquífero raso, sendo que a indústria localiza-se na meia encosta voltada para um córrego da margem esquerda do córrego Cascavel (figura 13). A área de recarga do sistema de fluxos originados à montante da indústria estende-se até o topo daquele morro. A superfície do aquífero freático varia, em função da sazonalidade da recarga, entre 12,1 e 14,2 m de profundidade no topo do morro (PMAB) e entre 6,5 e 7,3 m de profundidade no poço PJ4, situado mais próximo do córrego que representa a área de descarga deste sistema raso.

A área da indústria situa-se num contexto de rochas da Formação Vale do Rio do Peixe, porém as informações específicas desta área foram obtidas nesta pesquisa a partir de três perfurações realizadas ao lado dos poços PMAB, PPAJ3 e PJ4, que situam-se aproximadamente na mesma linha de fluxo de água subterrânea do aquífero freático. Nestas perfurações, de uma forma geral, observou-se a ocorrência de um solo de alteração de rocha, contendo os níveis pedológicos A, B e C. O horizonte C relaciona-se à alteração de um arenito fino, correspondendo a uma areia fina desagregada, muito pouco argilosa e com mineralogia de quartzo predominante.

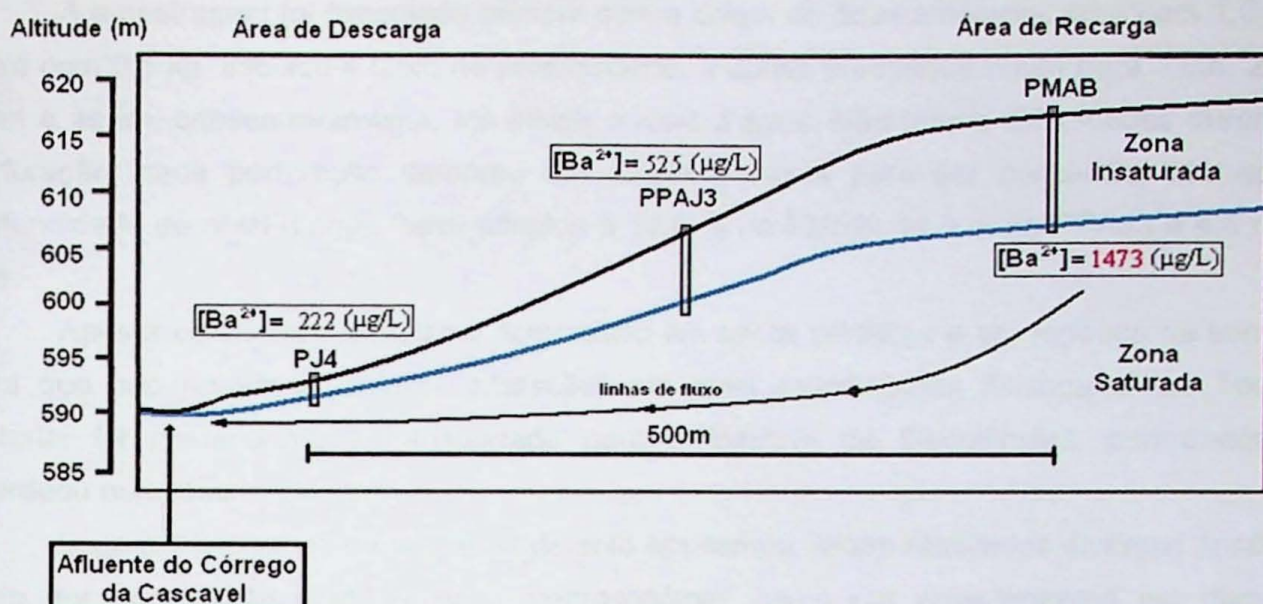


Figura 13 – modelo esquemático das zonas de recarga e descarga do aquífero, destacando as análises químicas de bário do dia 11/06/08. A indústria se encontra em PPAJ3.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Levantamento bibliográfico

Todas as referências bibliográficas foram obtidas através de consultas pela internet, pesquisas na biblioteca e na mapoteca do Instituto de Geociências. O mapa da Figura 10 foi obtido através de um relatório de amostragens de água subterrânea, fornecido pela indústria local durante as visitas de campo.

### 4.2 Coleta de Solo

Nos dias 13/12/10 e 14/12/10 foram realizadas sondagens a trado para investigação geológica do solo da região. A coleta de amostras de solo foi feita ao lado dos poços PMAB, PPAJ3 e PJ4.

Para execução da sondagem a trado foram necessários três operadores de sondagem, um amostrador de solo em formato de cunha (trado tipo concha), cruzetas com hastes para rotação do equipamento, haste principal longa onde se conecta o trado, tripé para equilibrar a haste principal, sacos plásticos com etiquetas de identificação para coletar amostras, carrinho de mão para transporte das amostras e um medidor de nível d'água.

A amostragem foi executada sempre com a coleta de duas amostras, uma com 1,0 kg e outra com 0,5 kg. Iniciada a 0,5m de profundidade, a coleta prossegue então para 1,0m, 2,0m, 3,0m e assim, consecutivamente, até atingir o nível d'água. Não houve dificuldades durante a perfuração, cada perfuração demorou em média 6 horas para ser concluída, até que a profundidade do nível d'água fosse atingida a 14,5 m no PMAB, 14,0 m no PPAJ3 e 4,5 m no PJ4.

Após a coleta todo o material ficou retido em sacos plásticos e em repouso na sombra, para que não houvesse maiores alterações em suas propriedades físicoquímicas. Todo o material foi posteriormente transportado para o Instituto de Geociências, permanecendo guardado num local protegido.

Logo após a coleta de amostras de solo em campo, foram realizadas diversas análises, tanto por observação direta (análise macroscópica), como por equipamentos em diversas etapas para observar as minúsculas frações da amostra (análise microscópica).



Figura 14 – Amostras de solo sendo coletadas do lado do poço PMAB

### 4.3 Análises macroscópicas de solo

As análises macroscópicas foram realizadas com lupa, nas 36 amostras de sondagem dos 3 poços (PMAB, com 16 amostras, PPAJ3, com 15 amostras e PJ4, com 5 amostras) cujas profundidades variaram de 5m a 15m aproximadamente, sendo que foram realizadas

amostragens de 0,5m de comprimento para cada 1m perfurados. Foram analisados parâmetros como presença de matriz, cor, granulometria, seleção, arredondamento, mineralogia, estruturas, cimentação.

#### **4.4 Análises Microscópicas de solo**

Através de análises mais minuciosas da amostra, é possível reconhecer feições que antes não eram visíveis por simples observação direta, sendo possível então obter indícios mais importantes sobre a origem do bário.

##### **4.4.1 Difração de Raio-X**

A difração de raio-x foi realizada em 1 amostra de solo (PPAJ3, 7m de profundidade), por ser considerada a mais representativa das amostras. Foram selecionados alguns critérios principais, como cor, granulometria, presença de minerais importantes (anfíbólio ou piroxênio por exemplo). As etapas "a", "b", "c" e "d" a seguir estão de acordo com Suguio, 1973 e Melo et. al., 2004.

##### **a) Preparação da amostra para análise**

É necessário preparar as amostras brutas para os diversos processos de separação (peneiramento, pipetagem, granulometria, etc), para que elas estejam com grãos isolados e não na forma de agregados. O procedimento envolve a secagem da amostra, remoção de matéria orgânica, determinação do teor de umidade e matéria orgânica e a remoção de sais solúveis através da sifonagem da amostra.

##### **b) Análise Granulométrica**

Essa análise mede o tamanho dos grãos da amostra, com isso é possível separar os argilominerais da fração mais grossa das amostras.

Primeiro foi realizado o método conhecido como "floculação de sedimentos argilosos e sílticos", que consiste na agregação de argila e silte no fundo de uma proveta, deixando um material desagregado em suspensão aquosa, que será posteriormente usado na pipetagem. A floculação dos sedimentos argilosos e sílticos ocorre devido à presença de íons de carga elétrica oposta, provocando a atração e aglutinação dessas substâncias.

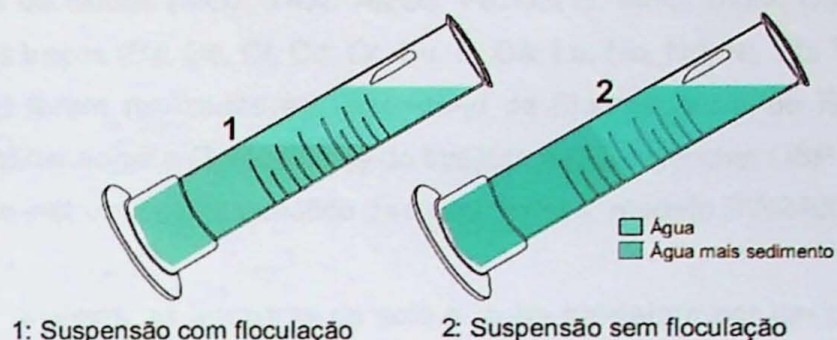


Figura 15 – Diferença entre suspensão com e sem flocculação, Fonte: Melo et. al., 2004

Segue então o método da pipetagem, que tem como objetivo classificar os diferentes tamanhos de partículas que são menores que 0,062 mm (silte e argila), de acordo com o seu tempo de decantação na proveta. Então é realizada elutriação e peneiramento da amostra, que consiste na coleta dos materiais decantados (alíquotas de silte e argila) para a separação do material fino em suspensão, usado para criar uma lâmina para a difração de raio-x.

#### c) Separação dos minerais pesados

Os minerais pesados (minerais que afundam no bromofórmio,  $\text{CHBr}_3$ , de densidade aproximada de 2,83 a 2,89  $\text{g/cm}^3$ ) ajudam a fornecer importantes informações sobre os sedimentos ou rochas sedimentares estudados, tais como proveniência, maturidade, relações entre sedimentação, tectônica, clima, etc.

Para a separação dos minerais pesados foi usada a separação densimétrica com o bromofórmio, separando o quartzo, feldspato, entre outros desses minerais.

#### d) Feixe de radiação em laboratório.

Após a coleta e laminação de uma fração fina de silte e de argila, esta fração foi encaminhada ao Laboratório de Difração de Raios X do IGc-USP.

Esse método consiste na incidência de um feixe de radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados por sua estrutura. Com um difratograma a amostra é analisada, tendo picos de valores (intensidade de radiação) que serão comparados com os de materiais conhecidos e tabelados, permitindo assim a identificação do material (Cebvátal, 2007).

#### 4.4.2 Fluorescência de raio-x

As análises de óxidos (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(T), MnO, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e elementos traços (Ba, Ce, Cl, Co, Cr, Cu, F, Ga, La, Nb, Nd, Ni, Pb, Rb, S, Sc, Sr, Th, U, V, Y, Zn, e Zr) foram realizadas no Laboratório de Fluorescência de Raios-X (FRX) do Departamento de Mineralogia e Geotectônica do Instituto de Geociências USP (GMG-IGc/USP), com o equipamento instrumental automático da marca Philips, modelo PW2400 em amostras de solo/rocha total.

Para essas análises, as amostras de solo e rocha passaram por um pré-tratamento no Laboratório de Tratamento de Amostras (LTA) do IGc-USP, que consiste nos processos de secagem das amostras numa estufa a 40 °C durante 24 horas, quarteamento e moagem em moinhos de anéis de carbeto de tungstênio durante 3 minutos. Então pesa-se 12g de cada amostra, sendo então colocadas num recipiente com pastilhas de ágata preenchido com álcool e deixadas por 30 minutos num micronizador. Logo a seguir as amostras são retiradas e colocadas na estufa novamente, em placas de Petri a 70 °C durante 20 horas, aguarda-se o dissecamento das amostras por meia hora e mistura-se manualmente 7,5 g de cada amostra com 1,5 g de parafina micropulverizada, usando uma balança eletrônica de precisão. Após essa mistura a amostra é prensada, durante 60 segundos, sob uma pressão em torno de 30 toneladas, criando pastilhas prontas para análises.

#### **4.4.3 ICP-OES**

ICP-OES significa espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente, é um equipamento que possibilita a determinação de vários elementos químicos em diferentes faixas de concentrações numa amostra (Trevisan et. al., 2006).

As análises químicas para detecção dos metais Alumínio (Al), Arsênio (As), Bário (Ba), Chumbo (Pb), Cobalto (Co), Ferro (Fe), Manganês (Mn), Níquel (Ni), Estrôncio (Sr), Cálcio (Ca), Magnésio (Mg) e Potássio (K) foram realizadas em amostras totais de solo/sedimento pelo método USEPA 3050B.

Esse método utiliza aproximadamente 1 g de material que sofreu a ação de 10 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado em um bloco digestor aberto por 10 minutos a 95±5°C. As amostras são resfriadas, adicionados em mais 5 mL de HNO<sub>3</sub> e denovo levadas ao bloco digestor para aquecimento a 95±5°C agora por 2 horas. Em seguida, são resfriadas novamente e adiciona-se 2 mL de água destilada e 3 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 30%. A seguir, foram novamente conduzidas ao bloco digestor por mais 2 horas a 95±5°C. Por fim, as amostras foram resfriadas e receberam 5 mL de HCl e 10 mL de água destilada e foram aquecidas por 5 minutos a 95±5°C. As alíquotas foram filtradas e armazenadas em recipiente de plástico (Pelozato et. al., 2010).

## 4.5 Coleta de Água

Nos dias 02/02/11 a 03/02/11 e 05/10/11 a 06/10/11 foram realizadas amostragens de água nos três poços desse projeto. Foram três etapas distintas, que constam de medições de parâmetros físico-químicos (pH, Eh, ORP e vazão), coleta de água nos poços e filtragem das amostras em um laboratório improvisado.



Figura 16 – Poço PMAB durante a etapa de amostragem

### 4.5.1 Amostragem de água nos poços

A técnica utilizada para a amostragem foi a de baixa vazão (low flow), de acordo com a norma ASTM D6671. Nesta técnica, utiliza-se uma bomba de bexiga que possui captação d'água instalada na posição frontal aos filtros dos poços, operando com vazões de cerca de 0,5 L/min. Durante o procedimento de purga, o rebaixamento do nível d'água do poço é controlado, também são monitorados os parâmetros físico-químicos de campo, como o pH, potencial de oxi-redução (ORP), temperatura, condutividade elétrica (CE), oxigênio dissolvido (OD) e turbidez. Através de equipamentos portáteis de campo estes parâmetros são medidos, previamente calibrados e acoplados em uma célula de fluxo. A purga de cada poço foi concluída com amostras representativas do aquífero, que foram coletadas após a estabilização da profundidade do nível d'água do poço e dos parâmetros físico-químicos de campo.

É necessário aplicar um processo de descontaminação no corpo metálico da bomba de bexiga e nos demais equipamentos de amostragem não descartáveis entre os pontos de amostragem, para evitar a ocorrência de contaminação nas análises. A descontaminação envolve uma lavagem dos equipamentos com solução ácida, seguida de um enxágue com água potável e com água deionizada. Os procedimentos de amostragem tiveram sua qualidade controlada através da coleta de uma amostra de branco de equipamento e outra amostra de branco de campo, para posterior análise em laboratório.

Os frascos utilizados em campo eram novos, limpos e corretos para os tipos de análises realizadas. Nas análises de metais as amostras de água utilizadas foram previamente filtradas com filtros de acetato celulose e posteriormente preservadas quimicamente em pH<2 com HNO<sub>3</sub> ultrapuro concentrado. Após a filtração todas as amostras foram lacradas e refrigeradas em temperaturas em torno de 40 °C, até o momento em que foram encaminhadas para o laboratório, em que todas as amostras deram entrada respeitando-se o prazo máximo de armazenagem.

#### **4.5.2 Análises Químicas**

Após a coleta, as amostras foram encaminhadas para os laboratórios CEPAS (Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas. IGc- USP) e Central Analítica (IQ-USP). No CEPAS, foi utilizada a Absorção Atômica para as análises de cátions (Al, Ba, Ca, Fe, Mg, Mn e Sr), com exceção do Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup>, analisados por Espectometria de Chama. Para os ânions foi feita a Cromatografia Iônica (Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, F<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e por último a sílica (Si) foi analisada na Central Analítica por ICP/OES.

Todas as análises foram executadas dentro do prazo de validade de cada parâmetro, de acordo com o Guia de Coleta e Preservação de Amostras, elaborado pela Bioagri.

### **4.6 Interpretação das Análises de água**

Foi realizado com o software AquaChem 5.1 (disponível no Laboratório de Informática Geológica), que gerencia banco de dados de análises químicas, realiza tarefas de validação de análises químicas, cálculos estatísticos, gráficos hidroquímicos e possui uma interface para modelagem hidroquímica com o programa PHREEQC. Os padrões ambientais da Cetesb foram comparados através de tabelas.

#### **4.6.1 Balanço Iônico ou erro analítico**

Antes de realizar as análises dos dados, é necessário fazer um balanço iônico das amostras, para saber se há erros de amostragem em laboratório (Hem, 1985), para isso utiliza-se os valores dos cátions e ânions em meq/L na fórmula a seguir:

$$e\% = \frac{(r\sum \text{cations} - r\sum \text{ânions})}{(r\sum \text{cations} + r\sum \text{ânions})} \times 100$$

Quando a água possui baixa condutividade elétrica, admite-se uma maior porcentagem de erro no balanço iônico. A relação entre o erro permitido e a condutividade elétrica está de acordo com a tabela a seguir:

Cond. Elétrica ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	50	200	500	2000	>2000
Erro permitido (%)	30	10	8	4	<4

Tabela 2 - Relação entre balanço iônico permitido e condutividade elétrica, Fonte: Custódio & Lhamas, 1976, apud Invernizzi, 2001.

#### 4.6.2 Coeficiente de correlação de Pearson

O coeficiente de correlação de Pearson mede o grau da correlação entre duas variáveis num diagrama de pontos. Este coeficiente, em alguns casos representados por R, assume apenas valores entre -1 e +1.

Quando  $R = +1$  têm-se uma correlação perfeita positiva entre as duas variáveis, quando o valor de uma variável aumenta, o valor da outra variável também aumenta.

Quando  $R = -1$  há uma correlação negativa perfeita entre as duas variáveis, isto é, se uma variável aumenta, a outra sempre diminui.

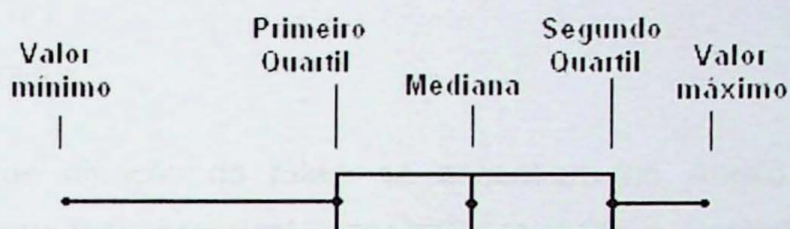
$R = 0$  significa que as duas variáveis não dependem linearmente uma da outra. No entanto, pode existir uma dependência não linear. Esse resultado deve ser investigado por outros métodos em alguns casos.

#### 4.6.3 Diagrama de Stiff

No diagrama de Stiff as concentrações iônicas em meq/L são representadas sobre linhas paralelas horizontais, sendo que, do lado direito ficam os ânions e do esquerdo os cátions, resultando numa figura geométrica característica para cada amostra de água analisada. Essa representação tem como objetivo facilitar a visualização da composição química das águas através dos seus íons dominantes. (Feitosa e Filho, 2000)

#### 4.6.4 Diagramas Box & Whisker

A composição das amostras pode ser caracterizada através dos diagramas Box & Whisker, são simples representações gráficas da porção mínima, quartil inferior, mediana, quartil superior, máxima de todos os valores de um determinado parâmetro de interesse.



Desenho esquemático da representação de valores no diagrama Box and Whisker

#### 4.6.5 Especificação química pelo PhreeqC

O software PHREEQC foi utilizado para a realização de cálculos de índices de saturação de minerais potencialmente presentes na fase sólida. Para determinar esse índice de saturação, o programa efetua cálculos da concentração molar, atividade iônica e coeficiente de atividade das espécies químicas encontradas na água subterrânea. Quando os valores são positivos, existem condições de supersaturação das espécies químicas, havendo assim a possibilidade de formação de fases sólidas de minerais a partir da solução aquosa, através de uma reação química inversa. Os valores negativos representam uma solução subsaturada, sem condições de formação da fase sólida mineral (Nascimento et. al., 2008). Quando os valores são iguais a zero, a solução está em equilíbrio químico, ou seja, a velocidade da reação direta (fase sólida mineral  $\rightarrow$  solução) é igual à reação inversa (solução  $\rightarrow$  fase sólida mineral).

## 5 RESULTADOS OBTIDOS

### 5.1 Análises de Solo

#### 5.1.1 Análise Macroscópica

Através de uma análise com lupa de mão, as amostras de sedimentos inconsolidados foram classificadas de acordo com os horizontes padrões de solo (Anexo 3). Em geral, foi observado que na superfície as amostras apresentavam mais matéria orgânica, tendendo a

desaparecer com a profundidade, a ficar gradualmente mais avermelhada e ter manchas brancas, um indício da proximidade com a rocha geradora desse solo.

A análise macroscópica também fornece indícios de que há alguns minerais de rochas sedimentares que sofrem intemperismo e lixiviação no horizonte C. A acidificação do solo pode aumentar a velocidade com que ocorre a solubilidade desses minerais e, se há barita nas rochas, ela será solubilizada também.

### **5.1.2 Difração de raio-x**

A análises de difração de raio-x se encontram no Anexo 4. Na fração Silte+Argila os minerais mais importantes encontrados foram a Goethita e Hematita e na fração argila foram a caulinita e a ilita.

A hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e a goethita ( $\text{FeOOH}$ ) da fração silte+argila são responsáveis pelos fenômenos de estruturação e agregação dos solos, conferindo lhes cor, CTC, fixação de fósforo, de metais pesado e etc (Correa et. al., 2008). As substituições isomórficas que ocorrem entre o Fe por Al nesses dois minerais é superior nas goethitas.

A Caulinita da fração argila é um argilomineral exclusivo de locais com intensa lixiviação, pH ácido e meio muito pobre em cátions (Suguio, 1973), comum em ambientes fluviais de clima tropical úmido. A estrutura da caulinita é de uma argila bilaminar, em que uma lâmina octaédrica se liga a uma lâmina tetraédrica gerando uma camada que se estende indefinidamente em uma sucessão de camadas, nas quais o  $\text{Al}^{+3}$  preenche 2/3 das posições octaédricas disponíveis (Suguio, 1973).

A ilita é um argilomineral comum em sedimentos marinhos, pois precisa de muitas quantidades de  $\text{K}^+$  para se formar. Também é comum em solos formados de rochas ígneas ricas em potássio, sendo considerado o mais abundante argilomineral da natureza (Milot, 1964, apud Garlipp, 2006), além disso, a ilita tem condições de se formar a partir de outro mineral, como a caulinita, desde que ocorra um suprimento adequado de K (Gonçalves, 2006). Sua estrutura é de uma argila trilaminar (com lâminas octaédricas entre duas tetraédricas) com  $\text{K}^+$  preso fortemente por cargas negativas entre suas lâminas (Suguio, 1973). A capacidade de troca catiônica (CTC) varia de acordo com o tipo de argilomineral, de acordo com a tabela 2, pode-se observar que a ilita possui um grande CTC.

ARGILOMINERAL	CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA (meq/100 g)
Esmectita	80 a 150
Caulinita	3 a 15
Haloisita 2H <sub>2</sub> O	5 a 10
Haloisita 4H <sub>2</sub> O	40 a 50
Ilita ou clorita	10 a 40
Vermiculita	100 a 150

Tabela 3 – CTC de alguns argilominerais. Fonte: Amorin, 2007

### 5.1.3 Fluorescência de raio x

A tabela de dados da Fluorescência de Raio-x se encontra no Anexo 5. Com essa tabela foram realizados calculos de coeficientes de correlação (Anexo 6) e a da relação bário x profundidade (Figura 17 abaixo).

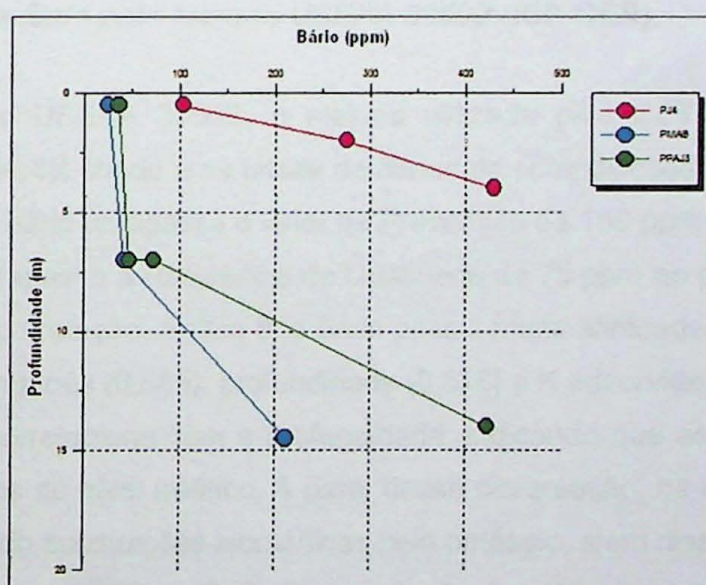


Figura 17 - Distribuição de Bário nos sedimentos em função da profundidade

É possível notar que, em todos os poços, o bário aumenta a sua concentração em ppm de acordo com a profundidade, pode ser devido à maior solubilidade de minerais portadores de bário em rochas sedimentares intemperizada mais profundas, lixiviando o bário para a água.

O poço PJ4 possui maior concentração de bário, além de se localizar próximo da zona de descarga da região, no afluente do Córrego da Cascavel. As concentrações de bário sofrem um aumento abrupto em PMAB e PPAJ3 logo após atingir o nível d'água, no horizonte C do solo, um local em que ainda há minerais sofrendo ação de intemperismo e lixiviação. É possível que a origem maior de bário seja a zona saturada do poço PMAB.

Dentre os coeficientes de correlação, o bário possui afinidades importantes com o MgO (0,804), MnO (0,68), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (-0,621), K<sub>2</sub>O (0,95), Cobalto (-0,734) e Estrôncio (0,944).

A afinidade do bário por alguns óxidos de metais, como o MgO, MnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O ocorre devido às adsorções específicas (Cicad, 2001), que controlam a concentração de bário no solo. Se o bário é adsorvido por esses óxidos de metais, sua concentração aumentará na água. (Mokrik et. al. 2009).

A alta correlação do estrôncio e do bário com óxidos de potássio pode ser devido às substituições isomórficas. De acordo (Who, 1990 apud Biondi, 2010) teores elevados de Ba podem ser explicados pela presença desse elemento como substituto do K na estrutura dos feldspatos. É provável que o argilomineral que esteja controlando as concentrações de bário seja a illita, portadora de potássio. Já o Estrôncio e o Chumbo, com frequência podem substituir o bário na estrutura bária (Crecelius et. al. 2007), formando Celestita (SrSO<sub>4</sub>) e Anglesita (PbSO<sub>4</sub>).

#### **5.1.4 Análises de Solo pelo Método USEPA 3050B (ICP-OES).**

Pelo método USEPA 3050B, o mesmo utilizado pela CETESB para definição dos padrões de qualidade, foi criada uma tabela de dados de composições químicas no solo (Anexo 7). Nesses dados, o bário ultrapassa o valor de Prevenção de 150 ppm (Cetesb, 2005) no poço PPAJ4, a 14m, e ultrapassa a Referência de Qualidade de 75 ppm no poço PJ4, a 4 m. Quanto aos coeficientes de correlação, Anexo 8, o bário possui muita afinidade com o Potássio (0,936), Cobalto (0,971), Manganês (0,865), profundidade (0,616) e K adsorvido no solo (0,904).

O CTC se correlaciona com a profundidade, indicando que as trocas entre os cátions são maiores próximos do nível freático. A partir dessa observação, há maiores chances de que o bário esteja sofrendo substituições isomórficas pelo potássio, além disso, a illita possui um CTC muito alto, de acordo com a tabela 3. A alta correlação do potássio com o cobalto também pode indicar substituições, auxiliando a liberar íons K<sup>+</sup> para água.

O pH é baixo em praticamente todos os poços, sendo levemente menor no poço PMAB e maior na porção rasa do poço PPAJ3, localizado no centro da indústria, ou seja, a acidez no solo deve ser devido ao cultivo de cítricos com uso de fertilizantes. O alumínio aumenta com a

acidez, o que pode liberar íons  $H^+$  para a fase sólida do solo, fazendo com que o Ca, Mg e Na sejam lixiviados junto com o  $HCO_3^-$ .

Pelas correlações percebe-se que chumbo, cobalto e bário estão com semelhantes comportamentos, todos correlacionados com a profundidade, potássio e manganês. Além disso, Chumbo, cobalto e manganês também possuem forma iônica divalente na água subterrânea (Hem, 1985). A figura 18 mostra que, nas análises de ICP-OES, o bário também aumenta com a profundidade, sofrendo picos quando atinge o nível d'água.

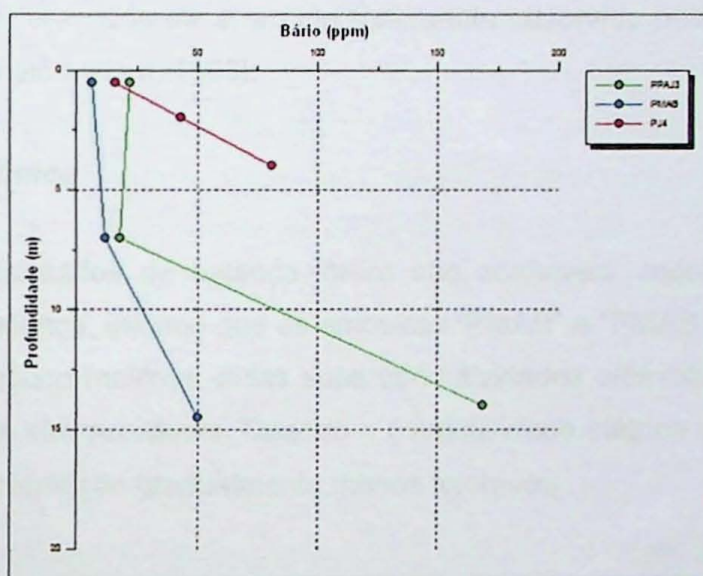


Figura 18 – Relação entre bário e profundidade para ICP-OES.

Esse aumento reforça a idéia de que há a dissolução de alguns minerais no horizonte C do solo. É um resultado parecido com a fluorescência de raio-x.

## 5.2 Análises de Água

No CEPAS (IGC - USP) e Central Analítica (IQ – USP) foram determinados os íons e os parâmetros físico-químicos da água em cada poço (Anexo 9), foram realizadas amostragens de água durante o mês de fevereiro (1ª) e setembro (2ª).

Agora o bário, em geral, tem maiores concentrações nos poços de montante e poucas no poço de juzante (PJ4), o oposto das análises de solo. A maior fonte de bário está a cerca de 15m de profundidade, no local onde há o poço PMAB. O bário é então dispersado para as zonas de descarga, nos poços PPAJ3 e PJ4.

O nitrato se encontra em concentrações muito altas e, como o município de Matão está distante, dificilmente essa substância seria devido às más instalações de esgotos ou fossas sépticas. Além disso, o nitrato na água é maior quando próximo da zona agrícola, perto do poço PMAB.

O sulfato está escasso na água e poderia auxiliar no processo de precipitação do bário, pois o  $BaSO_4$  (barita) é muito insolúvel. Não deve haver carbonato de bário ( $BaCO_3$ ) precipitado, pois o  $HCO_3^-$  foi totalmente lixiviado junto com alguns cátions retirados da fase sólida do solo pelos íons  $H^+$ , durante a acidificação do local.

O excesso de potássio no poço PMAB pode ser devido à trocas iônicas entre a illita (um argilomineral portador de  $K^+$ ) e o bário. Concentrações de potássio muito altas não são comuns na água subterrânea, visto que ele é um íon fortemente adsorvido pelas cargas negativas dos minerais alumino-silicatos (Hem, 1985).

### 5.2.1 Balanço iônico

Todos os resultados de balanço iônico são aceitáveis, mostrando que as análises químicas são de confiança. Mesmo que as amostras "PMAB" e "PMAB (2)" (1ª e 2ª campanha) tenham valores um pouco maiores, pelas suas condutividades elétricas ( $151,6 \mu S/cm$  e  $148,3 \mu S/cm$ ) esses valores são aceitáveis. Quando a condutividade elétrica ultrapassa valores muito altos, os balanços iônicos são gradualmente menos toleráveis.

PJ4 Balance	1,302061 %
PJ4 (2) Balance	2,905693 %
PMAB Balance	-11,1205 %
PMAB (2) Balance	-12,66965 %
PPAJ3 Balance	4,585547 %
PPAJ3 (2) Balance	3,659363 %

Tabela 4 - Balanços iônicos das amostras gerados pelo software Aquachem

### 5.2.2 Correlações de Pearson para água

No Anexo 9 se encontra a tabela de análises químicas de água e no Anexo 10 os coeficientes de correlação para as análises químicas de água, nelas o bário possui correlações importantes com o Potássio (0,679), Magnésio (0,758), Nitrato (0,806) e Alumínio (0,625).

A alta correlação de bário com nitrato é um forte indicativo de que, se há fertilizantes nitrogenados neste local, estão influenciando na dissolução de barita, caso ela exista.

Alumínio e potássio podem provocar substituições isomórficas e adsorções em diversos íons, inclusive no  $Ba^{+2}$  dissolvido na água, pois os argilominerais do solo possuem carga negativa em sua superfície, facilitando adsorções com cátions de cargas positivas. O potássio e alumínio se correlacionaram com bário, é provável esse seja o mecanismo que tenha fixado os íons  $Ba^{+2}$  no solo após, sofrer substituições e adsorções com esses elementos.

O bário possui alta correlação com o níquel, pois, provavelmente, também esteja sofrendo precipitações com o óxido de ferro e manganês. É importante observar que o nitrato também se correlaciona com o níquel, indicando uma provável influência de fertilizantes.

Fosfato e nitrato se correlacionam (0,806), fornecendo um bom indício do uso de fertilizantes nesse local. Estudos feitos por Gourgel (2007), observaram que, em lavouras de uma região, eram utilizados fertilizantes nas plantações, fazendo com que o fosfato e o nitrato aumentassem suas concentrações nas águas, além de acelerar nos processos de eutrofização. A presença de fósforo na água pode ser um indicativo do uso de fertilizantes e pesticidas (Parron et. al., 2011).

### **5.2.3 Diagrama de Stiff**

De acordo com esses diagramas (Figura 19), há muita semelhança entre a primeira e a segunda campanha de amostragens. Em todos os poços é possível observar que os valores de nitrato em meq/L são muito altos. Os valores de cloreto e sódio aumentam muito no poço PPAJ3, tendo, inclusive, maior condutividade elétrica que os demais poços, esses valores podem ter ligação com resíduos industriais (Hem, 1978), porém cloreto e sódio provavelmente não devem ter relação na dissolução de barita. Os teores de bário, apesar de pequenos em meq/L, já são tóxicos para nós, seres humano.

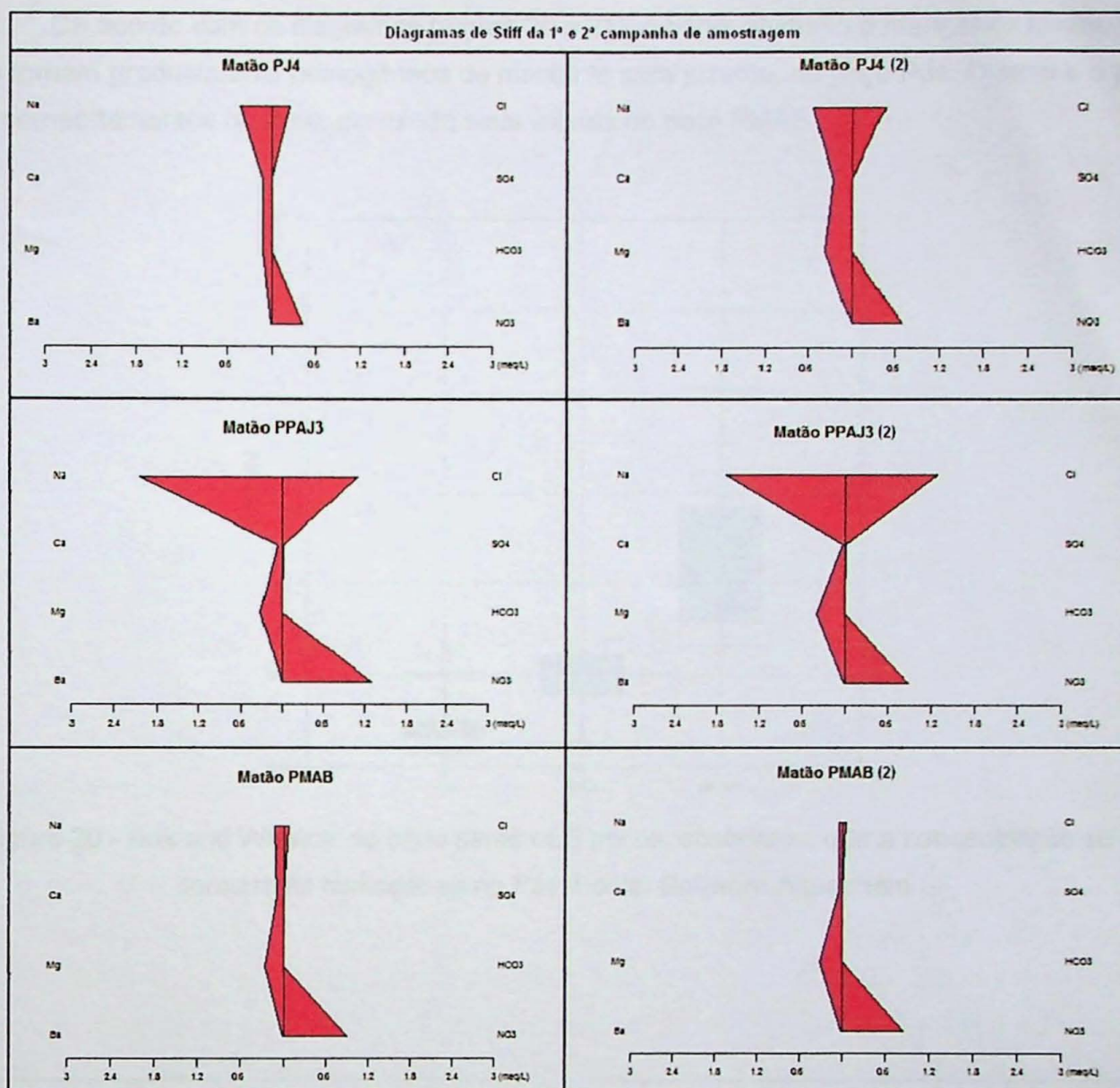


Figura 19 – Diagramas de stiff usados para observar as composições químicas dos poços de monitoramento. Fonte: Software Aquachem.

#### 5.2.4 Diagrama Box and Whisker

Nas análises de fluorescência de raio-x, o bário possuía boas correlações com alguns óxidos, como o óxido de ferro e manganês, já nas análises de água a correlação com alumínio predominou. Com esses 4 elementos citados e o pH há diversas análises químicas (tantos nas amostragens desse projeto como nas da indústria local), por isso foi possível criar diagramas box and whisker para cada poço.

De acordo com os diagramas (Figura 20 e 21), o bário, alumínio e manganês diminuem e se tornam gradualmente homogêneos de montante para jusante, no poço PJ4. O ferro e o pH tem comportamentos opostos, diminuindo seus valores no poço PMAB.

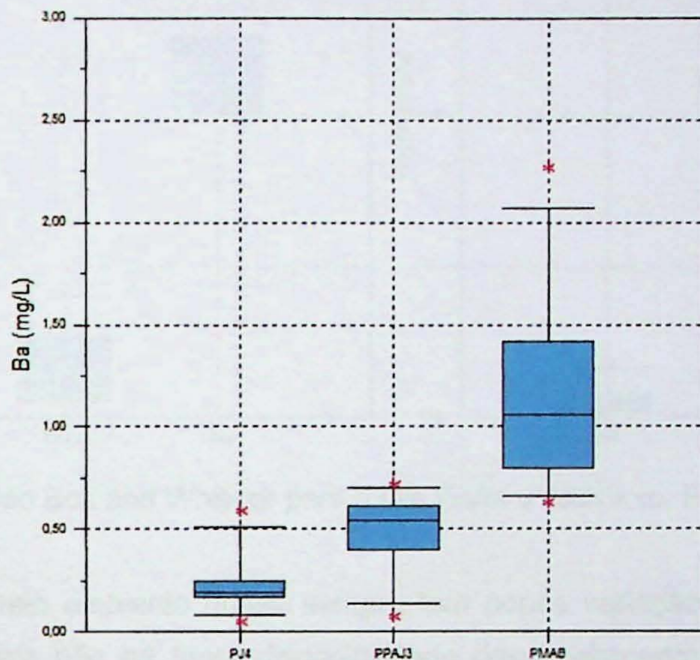
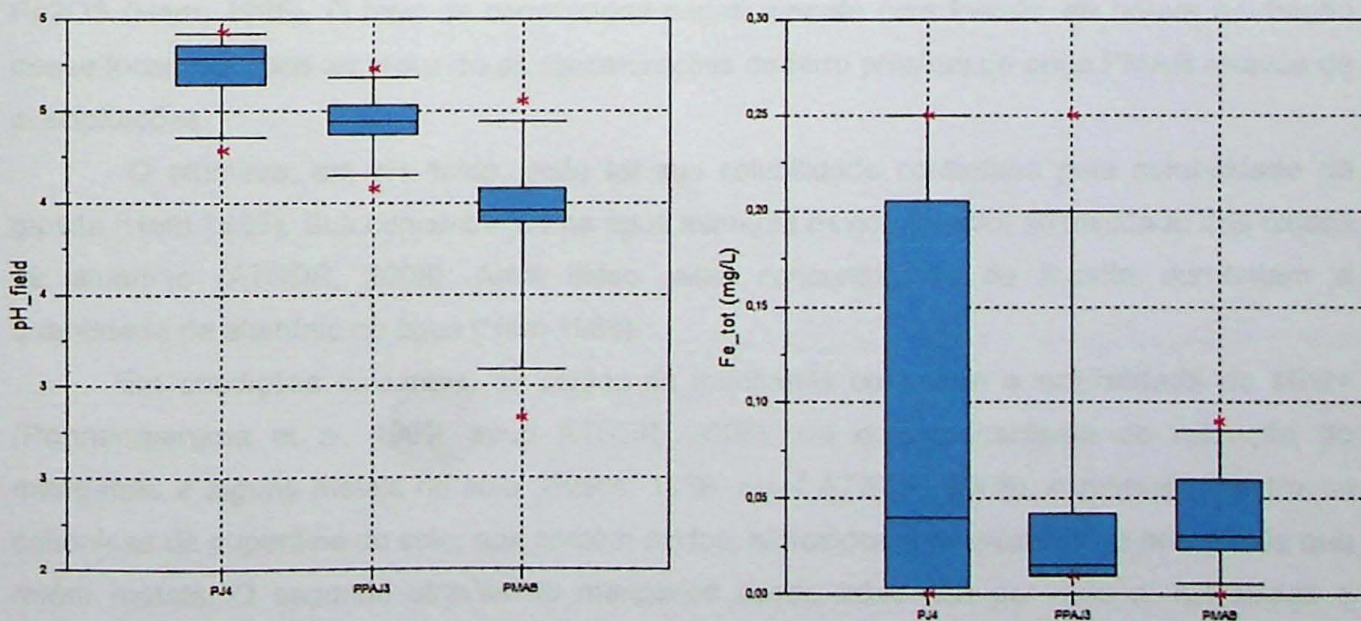


Figura 20 - Box and Whisker do bário para os 3 poços, observa-se que a concentração se torna mais homogênea no PJ4. Fonte: Software Aquachem



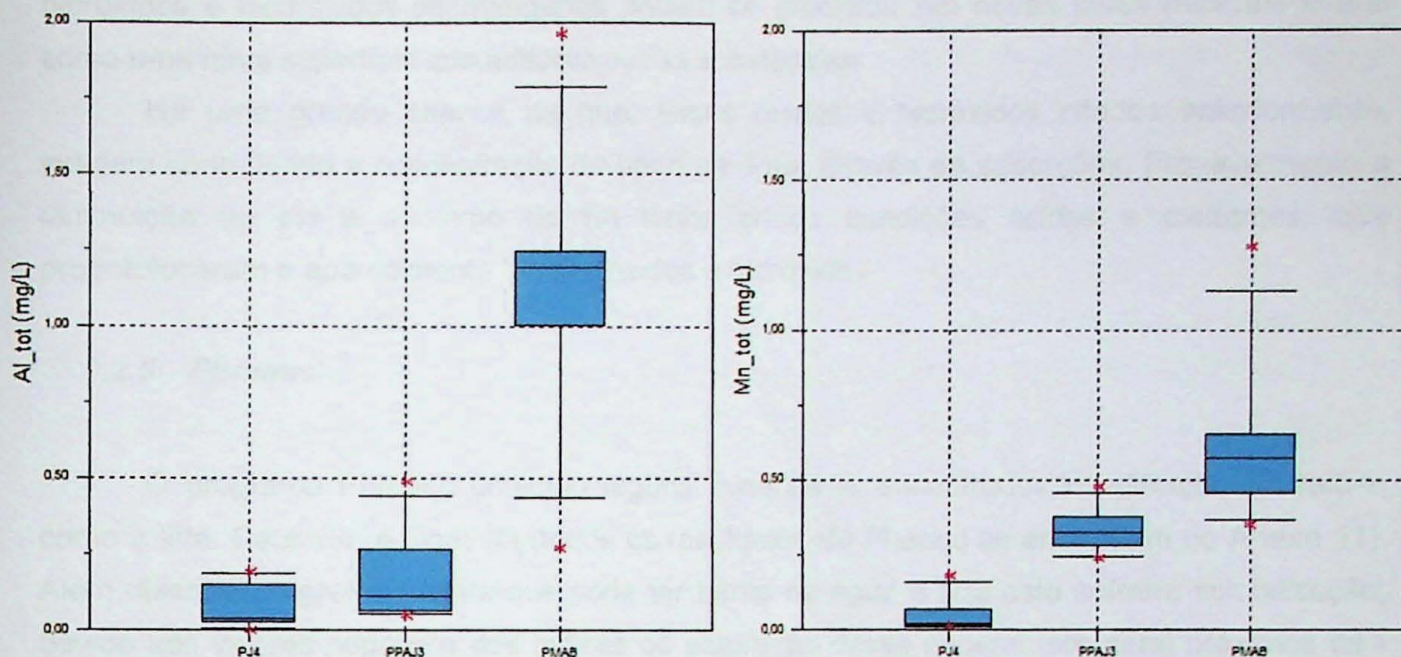


Figura 21 - Gráfico Box and Whisker para o pH, Ferro e Alumínio. Fonte: Software Aquachem.

O bário no meio ambiente quase sempre tem pouca variação entre a concentração mínima e máxima, pois não há tanta disponibilidade desse elemento (Mokrik et. al. 2009). Sendo assim, observa-se que a abundância de bário em PMAB possa ser devido à maior solubilidade desse elemento, principalmente devido à maior acidez nessa região.

O ferro, apesar de ter enormes concentrações na crosta terrestre, na água geralmente possui valores muito baixos. Como esse ambiente é oxidante, devido ao Eh positivo, é provável que o Ferro esteja se precipitando em óxidos e hidróxidos, como goethita (FeOOH) e hematita Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Hem, 1985). O ferro se correlaciona negativamente com fosfato, se houve adubação nesse local, ela pode ter reduzido as concentrações de ferro próximo do poço PMAB através de precipitações.

O alumínio, em pH ácido, pode ter sua solubilidade controlada pela solubilidade da gipsita (Hem 1985). Sua concentração na água aumenta devido à maior solubilidade dos óxidos de alumínio (ATSDR, 2008). Além disso, altas concentrações de fluorita aumentam a quantidade de alumínio na água (Hem 1985).

Em condições oxidantes, os óxidos de manganês controlam a solubilidade do Mn<sup>2+</sup> (Ponnamperuma et al. 1969, apud ATSDR, 2008). Há dois mecanismo de retenção do manganês e alguns metais no solo (Evans, 1989, apud ATSDR, 2008), o primeiro por trocas catiônicas da superfície do solo, que contém óxidos, hidróxidos e oxidróxidos de manganês que retêm metais. O segundo através do manganês sendo adsorvido por óxidos, hidróxidos e oxidróxidos através de reações de trocas. Após a solução do solo ficar saturada, esses óxidos,

hidróxidos e oxidróxidos de manganês podem se precipitar em novas fases minerais e agir como uma nova superfície que adsorve outras substâncias.

Há uma grande chance de que, esses óxidos e hidróxidos citados anteriormente, estejam controlando a concentração de bário na água através de adsorções. Provavelmente a diminuição do pH e aumento do Eh tenha criado condições ácidas e oxidantes, que proporcionaram o aparecimento desses óxidos e hidróxidos.

### 5.2.5 Phreeqc

O programa Phreeqc detectou alguns minerais já encontrados na difração de raio-x, como a Ilita, Caulinita e Goethita (todos os resultados do Phreeqc se encontram no Anexo 11). Além disso, o programa mostra que pode ter barita na água e que esta sofreria solubilização, devido aos valores negativos dos índices de saturação desse mineral (em geral próximos de -2,0). Caso a barita esteja dissolvida, irá liberar íons Ba<sup>+2</sup> no ambiente.

Poço	Fórmula	PMAB	PPAJ3	PJ4	PMAB (2)	PPAJ3 (2)	PJ4 (2)
L.S. Barita	BaSO <sub>4</sub>	-1.98	-1	-2.04	-1.26	-0.79	-1.75
L.S. Fluorita	CaF <sub>2</sub>	-9.13	-7.53	-7.64	-8.85	-7.39	-6.4
L.S. Ilita	K <sub>06</sub> MgO <sub>25</sub> Al <sub>2</sub> 3Si <sub>3</sub> 5O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	-20.06	-10.99	-13.38	-7.79	-7.23	-4.43
L.S. Caulinita	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	-9.48	-3.06	-3.89	-0.77	-0.75	-1.63
L.S. Pirita	FeS <sub>2</sub>	-235.82	-237.03	-239.08	-237.48	-237.84	-241.06
L.S. N <sub>2</sub> (g)	N <sub>2</sub>	-8.13	-10.33	-11.67	-10.73	-11.43	-12.5
L.S. H <sub>2</sub> S (g)	H <sub>2</sub> S	-136.95	-138.5	-139.54	-138.87	-139.02	-140.87
L.S. Celestita	SrSO <sub>4</sub>	-5.66	-4.93	-5.71	-5.44	-4.78	-5.89
L.S. Gipsita	Al(OH) <sub>3</sub>	-6.4	-5.57	-5.95	-6.01	-5.67	-5.68
L.S. Goethita	FeOOH	2.67	4.54	4.58	4.85	4.78	5.27
L.S. K-mica	KAl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	-16.47	-5.96	-7.63	-2.18	-1.9	1.68
L.S. Pyrolusita	MnO <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	0.56	3.09	2.88	3.21	3.97	4.46

Tabela 5 – Resultados mais importantes do modelo de especiação gerado pelo software Phreeqc.

L.S. = índice de saturação.

É possível observar que, em geral, só há valores negativos nos índices de saturação, sugerindo que o pH esteja baixo e influenciando na solubilização dos minerais. O sulfato é extremamente solubilizado, gerando hipóteses de que este íon esteja lixiviado e se distancie do bário, impedindo que este se precipite em BaSO<sub>4</sub>.

O nitrogênio gasoso (N<sub>2</sub>) pode ser devido ao uso de adubos nitrogenados, pois ocorre o processo de desnitrificação do nitrato (NO<sub>3</sub>) por bactérias em ambientes com pouca concentração de oxigênio. Além disso, percebe-se que o N<sub>2</sub> tem valores menos negativos no poço PMAB, com maior taxa de oxigênio dissolvido (O.D.), o que indica uma menor dissolução dessa substância.

De acordo com (Crecelius et. al. 2007), a barita pode ocorrer em depósitos de acamamentos sedimentares, sendo que nesses locais há maiores quantidade de carbonatos, óxidos de ferro e pequenas quantidades de pirita. As quantidades de cálcio na água, óxidos de ferro no solo, barita e pirita detectadas no Phreeqc, são um indício de que, provavelmente, existem esses depósitos de acamamentos sedimentares, sendo responsáveis pela fonte de bário dissolvido.

Quando o estrôncio reage com gipsita e anidrita forma o mineral celestita, a importância desse mineral diz respeito à sua provável relação de gênese com a barita (Bose, 2008). Tanto estrôncio como bário entram em contato com o sulfato e se precipitam como  $\text{SrSO}_4$  e  $\text{BaSO}_4$ . Provavelmente o fenômeno de dissolução mineral pela acidificação ocorreu de forma semelhante na celestita.

Gipsita, goethita e pirolusita indicam a existência de óxidos de alumínio, ferro e manganês respectivamente. Goethita e pirolusita estão com valores positivos, ou seja, precipitados, além disso, possuem boa correlação com o bário no solo, é uma grande evidência de que esses minerais estão influenciando nas concentrações de bário. Gipsita e caulinita tem valores negativo, além disso, o alumínio se correlaciona com o bário na água, um indicativo de que há íons de alumínio sendo liberados desses minerais e que estão controlando as concentrações de bário.

## 6 CONCLUSÕES

Existe uma grande possibilidade de que o bário, em maiores concentrações na água, seja oriundo da barita, que se solubiliza devido à acidificação da água pelo uso de fertilizantes nos solos. Dentre os maiores indícios encontrados, têm-se que:

- Os fertilizantes acidificaram os solos e a água, pois liberaram nitrato e fosfato no meio (ambos se autocorrelacionam e se correlacionam com bário).
- Há ilita nos solos, fazendo com que os íons  $\text{Ba}^{+2}$  sofram substituições com o potássio, que é liberado no meio e aumenta de concentração.
- A pirita, enxofre e gás sulfídrico se encontram muito solúveis e são a única fonte de enxofre para formar sulfato, que poderia precipitar o bário em barita.
- O bário migra da zona saturada do poço PMAB para as zonas saturadas dos poços PPAJ3 e PJ4 através do fluxo natural do lençol freático, em que a zona de descarga é o afluente do Córrego da Cascavel.

- As adsorções específicas que ocorrem com alguns óxidos de metais (Al, Mn e Fe) aumentaram as concentrações de bário na água fixando-o através de adsorções e substituições. A existência desses óxidos pode ser devido ao ambiente ácido e com Eh positivo. A difração de raio-x detectou goethita e caulinita, portadores de ferro e alumínio. O Phreeqc indicou que pode existir gipsita, caulinita, goethita e pirolusita, portadores de alumínio, ferro e manganês.

As chances de que o bário seja consequência do uso de fertilizantes é muito alto. A agricultura e a existência de óxidos de metais no solo podem ter sido as maiores causas das dissoluções de barita, das retenções de bário e consequentemente das altas concentrações desse elemento na água subterrânea.

A figura 22 representa um fluxograma que resume todas as metodologias relacionadas com os altos teores de bário encontrados.

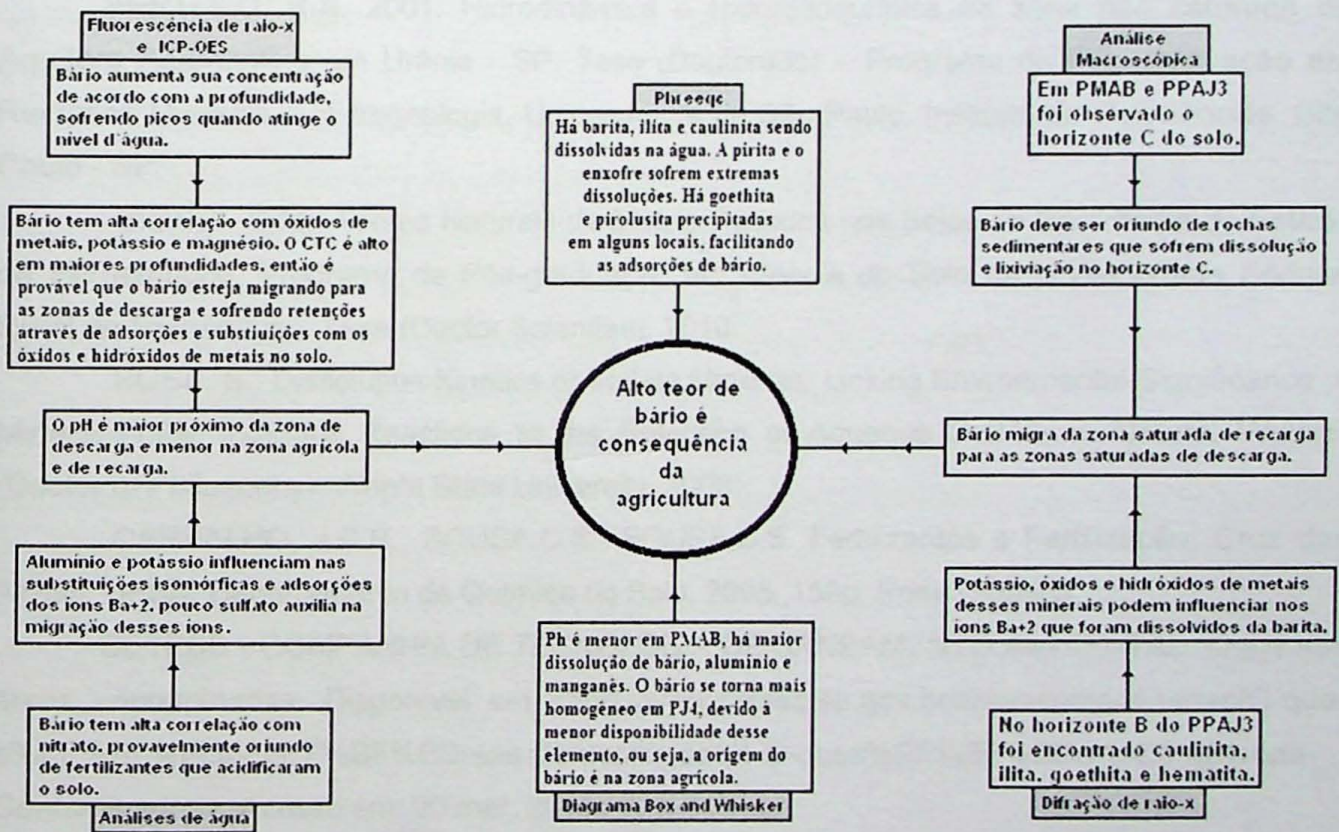


Figura 22 - Fluxograma esquemático sobre a origem de bário na água subterrânea.

DE ACORDO  
Miquel  
07/11/2011  
Therique Polite Sargento

## 7 BIBLIOGRAFIA

AMORIN, C.L.G.; Estudo do Efeito das Interações Água-Argila no Inchamento de Argilominerais Através da Difração de Raios X. Rio de Janeiro, 2007.

ASTM D6671. Disponível em: <[www.astm.org/Standards/D6671.htm](http://www.astm.org/Standards/D6671.htm)> Acesso em: Outubro 2011.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). 2007. Toxicological Profile for Barium and Barium Compounds. Public Health Service. U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES.

BALDI, F.; PEPI, M.; BURRINI, D.; KNIEWALD, G.; SCALI, D.; LANCIOTTI, E.; Dissolution of Barium from Barite in Sewage Sludges and Cultures of *Desulfovibrio desulfuricans*. Applied and Environmental Microbiology, July 1996, vol. 62, n. 7.

BARISON, M.R.; 2003. Estudo Hidrogeoquímico da porção meridional do Sistema Aquífero Bauru no Estado de São Paulo. (Tese de Doutorado). Rio Claro – SP.

BERTOLO, R.A. 2001. Hidrodinâmica e Hidrogeoquímica da zona não saturada do Aquífero Adamantina em Urânia - SP. Tese (Doutorado) – Programa de Pós graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia. Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências. São Paulo - SP.

BIONDI, C.M.; Teores Naturais de Metais Pesados nos Solos de Referência do Estado de Pernambuco. Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal Rural de Pernambuco. Tese (Doctor Scientiae). 2010.

BOSE, S.; Dissolution Kinetics of Sulfate Minerals: Linking Environmental Significance of Mineral-Water Interface Reactions to the Retention of Aqueous CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in Natural Waters. (Doctor of Philosophy). Wright State University. 2008.

CARVALHO, J.C.R.; SOUSA, C.S.; SOUSA, C.S. Fertilizantes e Fertilização, Cruz das Almas, UFBA, Departamento de Química do Solo, 2005, 159p. Série Didática.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. O que são áreas contaminadas. Disponível em <[http://www.cetesb.sp.gov.br/areascontaminadas/O-que-s%EF%BF%BDo-%EF%BF%BDreas-Contaminadas/1-O-ques%EF%BF%BDo-%C3%81reas-Contaminadas](http://www.cetesb.sp.gov.br/areascontaminadas/O-que-s%C3%A9reas-Contaminadas/1-O-que-s%C3%A9reas-Contaminadas)>. Acesso em: 20 mar. 2011.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (2001). Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas. 2001. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/manual-de-gerenciamento-de-ACs/7->>> Acesso em 20 mar. 2011

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (2005). Valores orientativos para solos e águas subterrâneas o Estado de São. Disponível em:

[http://www.cetesb.sp.gov.br/media/files/Solo/relatorios/tabela\\_valores\\_2005.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/media/files/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf) acesso em: 10 de março de 2011.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (2007). Relatório de qualidade de águas subterrâneas no Estado de São Paulo 2004-2006. São Paulo, 2007.

CETESB. 2007-2009. Relatório de qualidade das águas subterrâneas de São Paulo. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/publica%C3%A7%C3%B5es-e-Relat%C3%B3rios/1-Publica%C3%A7%C3%B5es-/Relat%C3%B3rios>> Acesso em: Novembro 2011.

CICAD 33, 2001. Barium and Barium Compounds. Concise International Chemical Assessment Document 33. Disponível em: <<file:///E:/TF/PDFS/BARIUM%20AND%20BARIUM%20COMPOUNDS%20%28CICAD%2033,%202001%29.htm>>. Acesso em Julho 2011.

CHILTON, P.J.; LAURENCE, A.R.; STUART, M. E. P. Em Groundwater Contaminants and their migration; Mather, J.; Banks, D.; Dumbleton, S.; Fermor, M., eds.; The Geological Society: London, 1998.

CHVÁTAL, Marek. Mineralogia para principiantes: Cristalografia. Rio de Janeiro: Editado pela Sociedade Brasileira de Geologia, 2007. 232p.

CORREA, M.M.; KER, J.C.; BARRÓN, V.; FONTES, M.P.F.; TORRENT, J.; CURI, N.; 2008. Caracterização de óxidos de ferro de solos do ambiente tabuleiros costeiros. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Viçosa – UFV. Revista Brasileira Ci. Solo, 32:1070-1031.

CRECELIUS, E.; J.; TREFRY, J. McKinley, B. Lasorsa, and R. Trocine. 2007. Study of barite solubility and the release of trace components to the marine environment. U.S. Dept. of the Interior, Minerals Management Service, Gulf of Mexico OCS Region, New Orleans, LA. OC5 Study MMS 2007 - 061. 176 pp.

CUSTÓDIO, E. & LLAMAS, R. 1976. Hidrología Subterranea. Omega S/A, Barcelona.

EVANS LJ. 1989. Chemistry of metal retention by soils: Several processes are explained. Environ Sci Technol 23:1046-1056.

FEITOSA, F.A.C.; MANOEL FILHO, J. (Coord.). Hidrogeologia: conceitos e aplicações. 2.ed. Fortaleza: CPRM: UFPE, 2000. 391p.

FERNANDES, L. A.; COIMBRA, A. M. Revisão estratigráfica da parte oriental da Bacia Bauru (Neocretáceo). Revista Brasileira de Geociências, V. 30, p. 723-734, 2000.

Fôlha SF-22-x-D-VI-1. Disponível em: <[mapoteca.igc.usp.br](http://mapoteca.igc.usp.br)> Acesso em: Outubro 2011.

FRANCISCOVIC-BILINSKI, 2005. Barium anomaly in Kupa River drainage basin. Journal of Geochemical Exploration 88 (2006) 106–109.

GARLIPP, A.B. 2006. Variação espacial e sazonal de elementos maiores e traços no estuário do Rio Curimataú (RN), através de dados geoquímicos e de sensoriamento remoto. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Natal – RN.

Google Maps. Disponível em: <<http://maps.google.com.br/maps?hl=pt-BR&tab=wl>>  
Acesso em: Outubro, 2011.

Google Earth. Disponível em: <<http://www.google.com/intl/pt-PT/earth/index.html>>  
Acesso em: Outubro, 2011.

GONÇALVEZ, D.F.; ROSSETTI, D.F.; TRUCKENBRODT, W. MENDES, A.C.; Argilominerais da Formação Codó (Aptiano Superior), Bacia de Grajaú, nordeste do Brasil. 2006. Universidade Federal do Pará – Centro de Geociências CPGG/UFGA. Belém-PA. Lat. Am. j. sedimentol. basin anal., Jul 2006, vol.13, no.1, p.59-75. ISSN 1851-4979

GURGEL, B.S. 2007. Avaliação de Impactos Ambientais por estudo Geoquímico na Bacia do Córrego Rico, Paracatu – MG. Dissertação de Mestrado, Nº 228. Dept. De Geoquímica e Recursos Minerais, Laboratório de Geoquímica. Universidade de Brasília – UNB, Instituto de Geociências. Brasília – DF.

HEM, J.D. (1959). Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. US Geological Survey sampling data. Water Supply Paper 1473, US Government Printing Office, Washington, DC.

HEM, J. D. (1985) Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. U. S. Geological Survey Water Supply Paper, v.2254, p. 138-139.

INVERNIZZI, A.L. 2001. Caracterização Hidrogeoquímica do Aquífero Botucatu, no Setor Médio d Bacia Hidrográfica Mogi-Pardo. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Geoquímica e Geotectônica, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo - SP

LAGAS, P.; LOCH, .J.P.G.; BORN, C.M. (1984). The behavior of barium in a landfill and the underlying soil. Water, Air, Soil Pollut, 22:121–129.

LEEJWEN, V. R. X. F. Safe drinking water: the toxicologist's approach. Food and Chemical Toxicology. v. 38, 2000.

LOPES, A.S. Manual de fertilidade do solo. São Paulo: ANDA/POTAFOS, 1989. 153p.

LOPES, A. S., Acidez do solo e calagem. 3ª ed. São Paulo, ANDA 1990. 22 p.

MARCOLAN, L.N.O. 2009. Investigação Hidrogeoquímica do Cromo no Aquífero Adamantina no município de Urânia – SP. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo – SP.

MELO, M.S.; STEIN, D.P. & Almeida, M.A. Aspectos litoestratigráficos do Grupo Bauru. In: ENCONTRO DE GEOLOGIA E HIDROGEOLOGIA, 1982, São Paulo. Atas... São Paulo: SBG/ABAS, 1982, n°9, p. 01-19.

MELO, M.S.; SINFRÔNIO, E.A.S.; GIANNINI, P.C.F.; FACHINI, M.; VICTORINO, M.C. Manual de Procedimentos Analíticos. São Paulo: Instituto de Geociências da USP. Laboratório de Sedimentologia, 2004. 45p.

MERLINO, L.C.S. (2010) Bário, Cádmio, Cromo e Chumbo em plantas de milho e em latossolo que recebeu lodo de esgoto por onze anos consecutivos. Tese (Mestrado) – Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

MILLOT, G. 1964. Géologie des Argiles. Masson et Cie, Paris, 499p.

MOKRIK, R.; KARRO, E.; SAVITSKAJA, L.; DREVALIENE, G.; The origin of barium in the Cambrian-Vendian aquifer system, North Estonia. Estonian Journal of Earth Sciences, 2009, 58, 3, 193.208

NASCIMENTO, S.A.M.; BARBOSA, J.S.F.; Cruz, M.J.M.; LIMA, C.M. Hidrogeoquímica e índice de saturação dos minerais no sistema aquífero do Alto Cristalino de Salvador, Bahia. Revista Brasileira de Geociências. Junho, 2008.

OLIVEIRA, L. A.; CAMPOS, J. E. G. Parâmetros hidrogeológicos do sistema aquífero Bauru na região de Araguari/MG: fundamentos para a gestão do sistema de abastecimento de água. Revista Brasileira de Geociências. 2004.

PARRON, L.M.; MUNIZ, D.H.F.; PEREIRA, C.M.; Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água. Embrapa Florestas. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Colombo, PR. ISSN 1980-3958, Agosto, 2011.

PELOZATO, M.; HUGEN, C.; CAMPOS, M.L.; ALMEIDA, J.A.; SILVEIRA, C.B.; MILEQUELLUTI, D.J.; SOUZA, M.C.; Comparação entre métodos de extração de cádmio, cobre e zinco de solos catarinenses derivados de basalto e granito-migmatito. 2010.

PONNAMPERUMA FN, LOY TA, TIANCO EM. 1969. Redox equilibria in flooded soils: II. The manganese oxide systems. Soil Science 108:48-57.

RAIJ, B.V. Gesso agrícola na melhoria do ambiente radicular. São Paulo: Associação Nacional para Difusão de Adubos e Corretivos Agrícola. 1988. 88p.

RIBEIRO, M. L.; LOURENCETTI, C.; PEREIRA, Y. S.; RODRIGUES DE MARCHI, M. R.; 2007. Contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: avaliação preliminar. Química Nova, vol. 30, n. 3.

Relatório de coleta e preservação de amostras, Bioagri. Disponível em : <[http://siscom.ibama.gov.br/licenciamento\\_ambiental/Dutos/Mineroduto/Mineroduto%20Ferrous%20-%20julho%202010/RTC%2006/RTC%2006.pdf](http://siscom.ibama.gov.br/licenciamento_ambiental/Dutos/Mineroduto/Mineroduto%20Ferrous%20-%20julho%202010/RTC%2006/RTC%2006.pdf)> Acesso em: Outubro 2011.

SANCHES, A. C. ; SILVA, A. P. ; TORMENA, C. A. ; RIGOLIN A. T.; Impacto do Cultivo de citros em propriedades químicas, densidade do solo e atividade microbiana de um podzólico vermelho-amarelo. 1998. Rio de Janeiro (RJ). Parte da Tese de Mestrado apresentada pelo primeiro autor ao Curso de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz - ESALQ/USP.

SOARES, P. C.; LANDIM, P. M. B.; FÚLFARO, V. J.; SOBREIRO NETO, A. F. 1980. Ensaio de caracterização estratigráfica do Cretáceo no Estado de São Paulo: Grupo Bauru. Revista Brasileira de Geociências, v.10, n.3, p. 177-185.

Software                      Aquachem.                      Disponível                      em:                      <  
<http://www.swstechnology.com/groundwatersoftware/groundwater-data-management/aquachem>> Acesso em Julho 2011.

Software                      Phreeqc.                      Disponível                      em:  
<[http://www.brr.cr.usgs.gov/projects/GWC\\_coupled/phreeqc/](http://www.brr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/)>. Acesso em Julho 2011.

SUGUIO, K. 1973. Introdução à sedimentologia. São Paulo, Ed. Edgard Blücher/EDUSP. 317p.

TAKENO, N.; Atlas of Eh-pH diagrams Intercomparison of the Thermodynamic databases. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Research Center for 26 Deep Geological Environments. Geological Survey of Japan Open File Report No. 419. 2005.

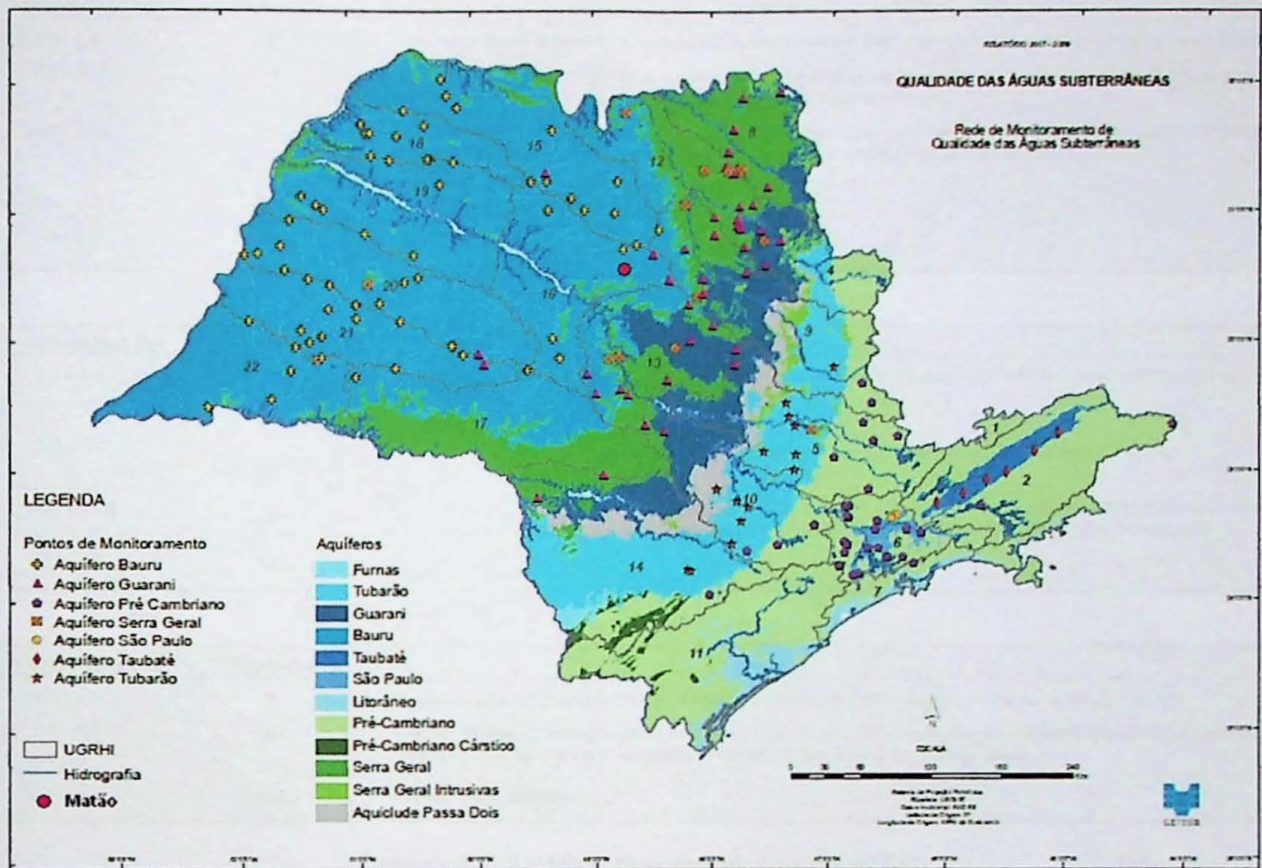
TREVISAN, L.C.; GARCIA, E.E.; NÓBREGA, J.A.; NÓBREGA, Joaquim A.; ARAÚJO Nóbrega, Joaquim; NOBREGA, Joaquim. Análise direta de bebidas alcoólicas por ICP OES com configuração axial. Ln: 29ª. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia. 29ª. RASBQ. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2006. v. 29. p. QA-102.

UNDERWOOD, E.C. AND FERGUSON, G. 2007. Contamination of Groundwater by Geogenic Barium. Atlantic Geoscience Society Colloquium, Moncton, NB, Feb. 2007.

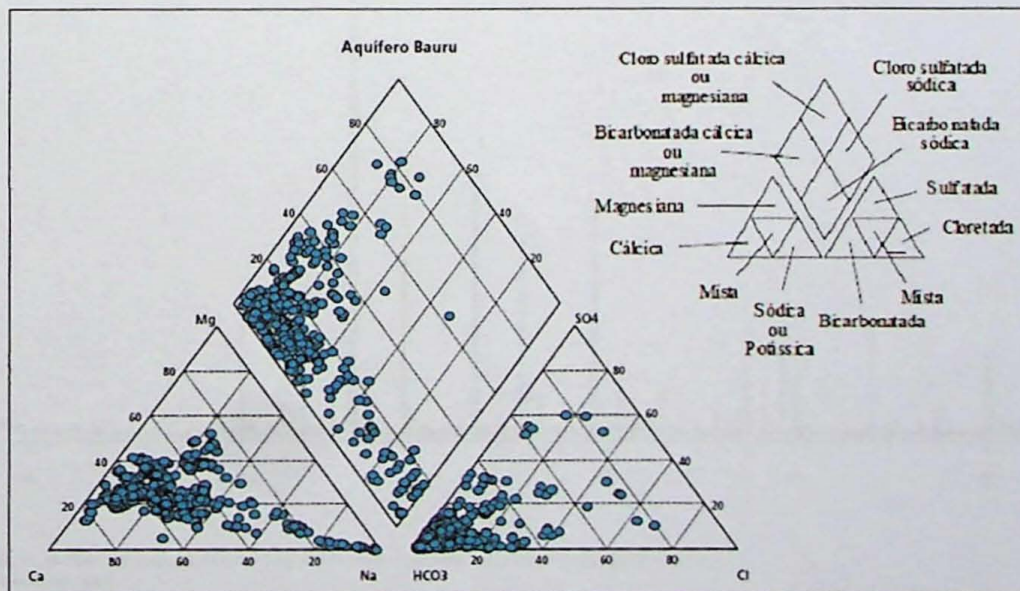
USEPA. Method 3050B. 1998. Disponível em: <<http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/3050b.pdf>> Acesso em: Outubro 2011.

WHO (World Health Organization). Barium. Environmental Health Criteria 107, Geneva. 1990. 148p

## ANEXOS



Anexo 1: Aquíferos do Estado de São Paulo, com pontos de monitoramento e a localização do município de Matão, Fonte: adaptado de Cetesb, 2007-2009.



Anexo 2: Classificação das águas do aquífero Bauru, de acordo com o diagrama de Piper. Fonte: Cetesb, 2007-2009.

PMAB

Profundidade (m)	Horizonte	Descrição
0,5 - 7,0	A	Cor vermelho + marrom, granulação fina, bem selecionada, que aparenta ser arredondada e com esfericidade.
7,0 - 10,0	B	Cor vermelho, granulação fina, poucos grãos de quartzo sub-angulosos de 5mm e algumas manchas brancas, ambos aumentam de tamanho e quantidade com a profundidade.
10,0 - 14,5	C	Cor vermelho, granulação fina, com grãos que aparentam ser quartzo e plagioclásio e manchas brancas de 1cm que aumentam com a profundidade, chegando a cobrir até 10% da amostra.
>14,5	N.A.	Nível d'água atingido

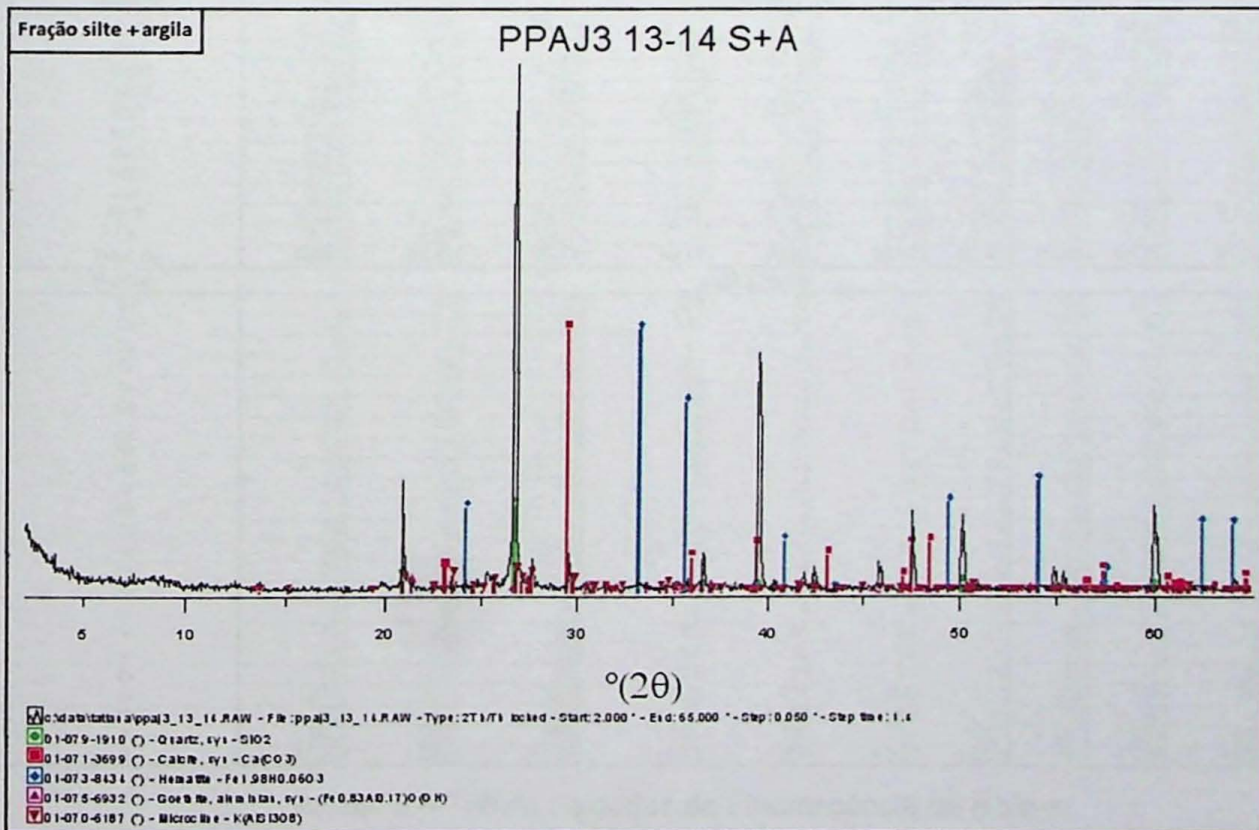
PPAJ3

Profundidade (m)	Horizonte	Descrição
0,5 - 3,0	A	Cor marrom escuro, muita matéria orgânica, granulação fina e bem selecionada, quartzo visível, pequenas manchas avermelhadas.
3,0 - 9,0	B	Cor vermelho, poucas manchas escuras, granulação fina não visível e bem selecionada.
9,0 - 14,0	C	Cor vermelho com poucas manchas brancas, alguns minerais escuros, outros com 2mm x 2mm que aparentam ser quartzo e plagioclásio. As manchas brancas aumentam com a profundidade.
>14,0	N.A.	Nível d'água atingido

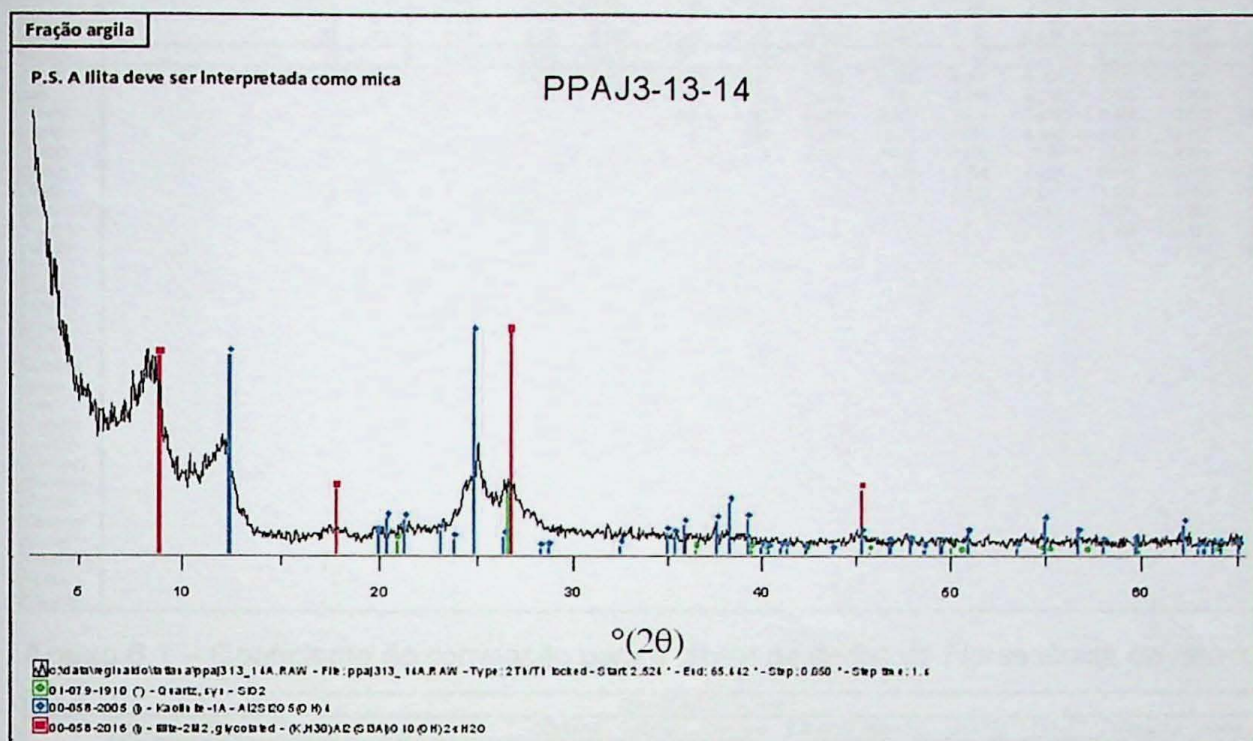
PJ4

Profundidade (m)	Horizonte	Descrição
0,5 - 2,0	A	Cor vermelho, granulação fina e não visível, muito poucas manchas brancas de 1mm x 1mm
2,0 - 4,0	B	Cor vermelho, granulação fina e não visível, um pouco mais de manchas brancas, em 3% da amostra. Alguns grãos aparentam ser quartzo e plagioclásio, todos bem selecionados.
>4,0	N.A.	Nível d'água atingido

Anexo 3 – Análise macroscópica de solo.



Anexo 4.1 – Difração de raio-x para a Fração silte+argila do solo em PPAJ3, 7,0m.



Anexo 4.2 – Difração de raio-x para a fração argila do solo em PPAJ3, 7,0m.

Tabela X - Resultados da Fluorescência de Raio-X

Peço/Prof. da amostra (m)	PMAB/14,5	PMAB/7	PMAB/0,5	PPAJ3/14	PPAJ3/7	PPAJ3/0,5	PJ4/4	PJ4/2	PJ4/0,5
Unidade	Porcentagem (%)								
SiO2	82,86	77,65	77,77	80,67	77,39	77,47	85,24	84,18	84,68
TiO2	1,486	1,137	1,213	1,966	1,622	1,625	0,170	0,926	0,886
Al2O3	7,80	11,21	10,92	7,39	10,58	10,66	1,96	6,73	7,36
Fe2O3	3,60	4,46	4,42	4,54	4,98	5,01	8,33	2,55	2,58
MnO	0,066	0,030	0,032	0,094	0,037	0,039	0,046	0,065	0,031
MgO	0,25	0,14	0,07	0,46	0,13	0,12	0,27	0,49	0,22
CaO	0,01	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,14	0,08	0,03
Na2O	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,13	< 0,02	< 0,02
K2O	0,59	0,07	0,05	1,49	0,07	0,07	0,06	1,73	1,15
P2O5	0,027	0,026	0,038	0,028	0,022	0,022	0,020	0,018	0,022
Loi	3,14	4,68	5,23	2,75	4,80	4,83	3,10	2,52	2,79
Total (%)	99,83	99,43	99,77	99,41	99,65	99,87	99,47	99,29	99,75
Unidade	mg/kg (ppm)								
Ba	212	42	< 37	423	47	73	36	430	275
Ce	83	91	80	345	81	95	41	167	80
Co	8	< 6	< 6	11	< 6	< 6	< 6	13	< 6
Cr	83	69	86	123	115	114	67	57	52
Cu	7	6	7	12	8	10	17	7	5
Ga	12	15	15	10	15	15	< 9	< 9	10
La	57	39	38	105	39	33	< 28	38	< 28
Nb	58	41	39	61	54	54	< 9	27	28
Nd	< 14	15	< 14	59	< 14	14	< 14	< 14	< 14
Ni	13	19	19	18	25	26	11	15	9
Pb	17	< 4	< 4	10	5	4	< 4	13	10
Rb	19	6	4	42	5	5	5	47	31
Sc	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14
Sr	22	11	8	36	8	8	9	43	27
Th	7	< 7	9	8	7	7	< 7	7	< 7
U	5	6	6	6	6	6	3	5	5
V	76	90	99	87	98	90	27	46	44
Y	15	13	13	27	16	16	6	14	8
Zn	18	19	20	29	20	21	14	18	11
Zr	277	277	294	323	401	400	522	202	198
Cl	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50
F	< 500	< 500	802	596	585	534	1017	< 500	< 500
S	< 550	< 550	< 550	< 550	< 550	< 550	< 550	< 550	< 550

Anexo 5 – Tabela de dados da Fluorescência de Raio-x.

Correlação de Pearson																		
	CaO	Cromo	Cério	Bário	Total	Loi	P2O5	Gálio	Na2O	Cobre	MgO	MnO	Fe2O3	Al2O3	TiO2	SiO2	K2O	
CaO	1	-0.529	-0.295	-0.049	-0.506	-0.385	-0.244	0.914	-0.872	0.571	0.338	-0.027	0.553	-0.611	-0.854	0.615	0.037	
Cromo		1	0.508	-0.153	0.228	0.41	0.229	-4.89	0.277	0.308	-0.159	0.328	0.223	0.417	0.826	-0.65	-0.235	
Cério			1	0.614	-0.431	-0.33	0.048	-0.208	0.334	0.189	0.607	0.797	-0.215	0.027	0.607	-0.079	0.59	
Bário				1	-0.355	0.692	0.0085	0.077	0.34	-0.223	0.804	0.68	-0.621	-0.222	0.152	0.448	0.95	
Total					1	0.436	0.186	-0.58	0.245	-0.252	-0.689	-0.401	-0.082	0.382	0.259	-0.277	-0.462	
Loi						1	0.459	-0.379	0.238	0.162	-0.65	-0.624	0.214	0.763	0.292	-0.894	-0.814	
P2O5							1	-0.293	0.162	-0.093	-0.252	0.026	0.073	0.357	0.232	-0.445	-0.286	
Gálio								1	-0.66	0.426	0.45	0.073	0.342	-0.678	-0.727	0.55	0.162	
Na2O									1	-0.783	-0.092	0.056	-0.83	0.801	0.739	-0.491	0.266	
Cobre										1	0.212	0.328	0.858	-0.619	-0.204	0.192	-0.189	
MgO											1	0.816	-0.213	-0.584	-0.062	0.625	0.877	
MnO												1	-0.099	-0.351	0.392	0.294	0.655	
Fe2O3													1	-0.408	-0.331	-0.046	-0.606	
Al2O3														1	0.659	-0.879	-0.326	
TiO2															1	-0.64	0.065	
SiO2																1	0.563	
K2O																	1	
Tório																		1
Fluor																		
Zircônio																		
Zinco																		
Ítrio																		
Cobalto																		
Urânio																		
Lantânio																		
Estrôncio																		
Rubídio																		
Chumbo																		
Níquel																		
Neodímio																		
Nióbio																		
Vanádio																		

Anexo 6.1 – Coeficiente de correlação para a tabela de dados da Florescência de raio-x.

Correlação de Pearson																
	Tório	Fluor	Zircônio	Zinco	Ítrio	Cobalto	Urânio	Lantânio	Estrôncio	Rubídio	Chumbo	Níquel	Neodímio	Nióbio	Vanádio	
CaO	0.283	-0.07	0.39	-0.392	-0.547	0.088	-0.798	0.465	0.071	0.034	0.46	-0.499	0.209	-0.387	-0.793	
Cromo	-0.401	-0.589	0.436	0.738	0.738	-0.012	0.479	-0.335	-0.292	-0.219	-0.616	0.79	-0.144	0.834	0.723	
Cério	-0.187	-0.06	-0.165	0.71	0.82	-0.488	0.288	0.017	0.544	0.608	-0.359	0.207	0.079	0.331	0.238	
Bário	-0.364	0.177	-0.65	0.289	0.439	-0.734	0.116	0.183	0.944	0.949	-0.019	-0.389	0.357	0.242	-0.228	
Total	-0.178	-0.164	0.059	-0.192	-0.147	0.257	0.213	-0.132	-0.495	-0.48	-0.239	0.187	-0.062	0.26	0.336	
Loi	-0.078	-0.367	0.285	0.162	-0.0095	0.642	0.526	-0.636	-0.82	-0.816	-0.094	0.744	-0.434	0.21	0.747	
P2O5	-0.362	-0.355	-0.025	0.467	0.287	-0.082	0.399	-0.303	-0.243	-0.276	0.486	0.155	0.027	0.233	0.562	
Gálio	0.07	0.046	0.239	-0.307	-0.43	-0.076	-0.677	0.154	0.213	0.162	0.336	-0.342	0.214	-0.426	-0.705	
Na2O	-0.408	0.216	-0.696	0.36	0.523	-0.216	0.852	-0.585	0.247	0.265	-0.408	0.41	-0.186	0.024	0.648	
Cobre	0.181	-0.461	0.843	0.152	0.022	0.069	-0.587	0.409	-0.206	-0.175	-0.0047	0.021	0.102	0.42	-0.289	
MgO	-0.194	0.172	-0.259	0.247	0.354	-0.754	-0.264	0.323	0.899	0.89	0.019	-0.424	0.304	-0.096	-0.492	
MnO	-0.392	-0.04	-0.068	0.603	0.706	-0.851	-0.045	0.143	0.674	0.68	-0.107	-0.115	0.268	0.435	-0.056	
Fe2O3	0.268	-0.534	0.948	0.011	-0.213	0.387	-0.492	0.277	-0.597	-0.595	0.192	0.107	-0.075	0.387	-0.132	
Al2O3	-0.261	-0.048	-0.289	0.34	0.342	0.259	0.89	-0.762	-0.339	-0.327	-0.309	0.72	-0.453	0.147	0.682	
TiO2	-0.481	-0.201	-0.124	0.73	0.848	-0.263	0.755	-0.489	0.031	0.079	-0.606	0.679	-0.177	0.648	0.616	
SiO2	0.232	0.381	-0.162	-0.517	-0.41	-0.39	-0.771	0.713	0.576	0.555	0.298	-0.693	0.508	-0.408	-0.932	
K2O	-0.218	0.305	-0.623	0.15	0.345	-0.689	-0.0078	0.281	0.988	0.999	-0.117	-0.44	0.322	-0.3	-0.386	
Tório	1	0.461	0.121	-0.596	-0.582	0.538	-0.49	0.47	-0.256	-0.225	0.196	-0.315	-0.05	-0.333	-0.392	
Fluor		1	-0.613	-0.521	-0.339	0.196	-0.224	-0.02	0.326	0.304	0.197	-0.42	-0.109	-0.469	-0.313	
Zircônio			1	0.081	-0.095	0.384	-0.385	0.149	-0.633	-0.614	-0.096	0.313	-0.071	0.533	-0.0035	
Zinco				1	0.942	-0.41	0.615	-0.344	0.168	0.177	-0.207	0.532	-0.253	0.631	0.641	
Ítrio					1	-0.532	0.632	-0.267	0.342	0.369	-0.387	0.469	-0.141	0.622	0.601	
Cobalto						1	0.02	0.0038	-0.751	-0.711	-0.119	0.31	-0.255	-0.235	0.1	
Urânio							1	-0.613	-0.014	-0.0035	-0.325	0.62	-0.433	0.212	0.845	
Lantânio								1	0.234	0.271	0.174	-0.727	0.34	-0.139	-0.697	
Estrôncio									1	0.991	-0.015	-0.471	0.284	-0.288	-0.391	
Rubídio										1	-0.108	-0.432	0.308	-0.273	-0.374	
Chumbo											1	-0.587	0.058	-0.3	-0.285	
Níquel												1	-0.419	0.478	0.601	
Neodímio													1	-0.146	-0.344	
Nióbio														1	0.533	
Vanádio															1	

Anexo 6.2 – Coeficiente de correlação para a tabela de dados da Florescência de raio-x.

Poço/Prof da amostra (m)	PMAB/14,5	PMAB/7	PMAB/0,5	PPAJ/14	PPAJ/7	PPAJ/0,5	PJ4/4	PJ4/2	PJ4/0,5
% Sólidos	98,8	87	98,7	98,3	95,8	94,8	98,9	98,7	98,4
Arsênio (ppm)	<0,4	<0,5	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,3
Alumínio (ppm)	1357	2132	9920	4019	14418	1529	2195	4992	5203
Ferro (ppm)	14120	17474	16784	17053	19498	25111	8988	11589	15857
Manganês (ppm)	325	124	146	723	155	287	168	116	126
Cálcio (ppm)	96	211	208	103	159	941	655	321	108
Potássio (ppm)	122	<23	55	929	61	119	680	374	174
Sódio (ppm)	<19	<23	<18	<20	<21	375	<20	<18	<17
Magnésio (ppm)	351	80	131	1306	284	1206	1142	727	235
Bário (ppm)	50	12	6,1	169	18	22	81	43	16
Estrôncio (ppm)	0,7	0,6	<0,4	2,1	0,9	2,6	4,2	1,9	<0,3
Chumbo (ppm)	16	9,2	6,9	28	8,7	2,8	4,2	8,1	9,1
Cobalto (ppm)	5,5	1,4	1,9	14	2,2	2,4	5,8	1,9	2,4
Níquel (ppm)	34	34	3,2	16	9,2	13	8,5	7,5	7,2
pH H2O	4,4	4,5	4,6	7,3	5,5	9,8	5,7	5,3	6,4
pH KCl	3,5	3,7	3,7	3,6	4,5	7,4	3,8	3,8	3,8
pH	3,5	3,8	3,7	3,7	4,1	6,9	3,9	3,8	3,7
M.O (g dm-3)	1	1	5	0	1	5	1	1	1
P (mg dm-3)	3	4	3	3	4	5	2	3	5
K (mmolc. dm-3)	1,8	0,9	1,8	4,5	2	1,9	2,5	1,5	2
Ca (mmolc. dm-3)	10	10	6	23	25	58	3	17	6
Mg (mmolc. dm-3)	8	4	3	4	15	30	2	10	5
Al (mmolc. dm-3)	30	26	16	28	1	9	20	24	
H+Al (mmolc. dm-3)	125	74	51	99	22	6	26	49	76
SB (mmolc. dm-3)	19,8	14,9	10,8	31,5	42	89,9	7,5	28,5	13
CTC (mmolc. dm-3)	144,8	88,7	61,8	130,6	64,4	96,2	33,2	77,4	89,2
V (%)	14	17	17	24	65	93	23	37	15
m (%)	60	63	60	47	2	1	56	41	64

Anexo 7 – Dados de ICP-OES para solo, os elementos químicos com valores em mmolc.dm-3 são aqueles que foram adsorvido nos colóides do solo.

	Potássio	% Sólidos	Arsênio	Alumínio	Ferro	Cálcio	Sódio	Magnésio	Bário	Estrôncio	Chumbo	Cobalto	Níquel	pH H2O
Potássio	1	0.336	-0.047	-0.305	-0.426	0.042	-0.204	0.751	0.936	0.567	0.559	0.874	-0.129	0.217
% Sólidos		1	-0.732	0.152	-0.415	-0.071	-0.25	0.304	0.339	0.415	0.169	0.336	-0.559	0.042
Arsênio			1	-0.174	0.088	0.088	0.061	-0.078	-0.019	-0.2	0.0033	-0.062	0.582	-0.275
Alumínio				1	0.161	-0.373	-0.307	-0.417	-0.285	-0.251	-0.089	-0.247	-0.527	-0.246
Ferro					1	0.252	0.735	0.0092	-0.264	-0.299	-0.063	-0.149	0.061	0.615
Cálcio						1	0.806	0.601	-0.096	0.683	-0.606	-0.184	-0.225	0.652
Sódio							1	0.45	-0.169	0.235	-0.363	-0.158	-0.0013	0.823
Magnésio								1	0.713	0.721	-0.201	0.622	-0.206	0.705
Bário									1	0.353	0.773	0.971	0.055	0.228
Estrôncio										1	-0.284	0.247	-0.543	0.404
Chumbo											1	0.844	0.337	-0.043
Cobalto												1	0.12	0.228
Níquel													1	-0.263
pH H2O														1
m(%)														
Manganês														
Prof. (m)														
V(%)														
CTC														
SB														
H+Al														
M O														
pH KCL														
pH														
Al														
P														
K														
Ca														
Mg														

Anexo 8.1 – Coeficientes de correlação para o método ICP-OES

Correlação de Pearson															
	mi(%)	Manganês Prof (m)	V(%)	CTC	SB	H+Al	M O	pH KCL	pH	Al	P	K	Ca	Mg	
Potássio	0.179	0.663	0.364	-0.221	0.062	-0.158	0.162	-0.362	0.267	-0.207	0.223	-0.546	0.82	-0.099	-0.357
% Sólidos	0.076	0.21	-0.015	-0.138	-0.006	-0.149	0.093	0.055	-0.19	-0.207	0.0026	-0.402	0.458	-0.176	-0.142
Arsênio	0.01	-0.0026	0.292	0.018	-0.0036	0.019	-0.013	0	-0.02	0.024	0.045	-0.247	-0.276	0.059	-0.028
Alumínio	-0.353	-0.246	-0.181	0.168	-0.393	-0.055	-0.317	0.067	-0.118	-0.209	-0.406	0.067	-0.019	-0.075	-0.013
Ferro	-0.645	0.18	-0.114	0.693	0.27	0.786	-0.284	0.597	0.755	0.724	-0.388	0.762	-0.033	0.796	0.738
Cálcio	-0.479	-0.126	-0.479	0.658	0.358	0.617	0.727	0.464	0.79	0.83	0.671	0.108	-0.164	0.604	0.629
Sódio	-0.653	0.096	-0.301	0.818	0.093	0.904	-0.518	0.629	0.974	0.99	-0.551	0.528	-0.063	0.9	0.886
Magnésio	-0.334	0.602	0.108	0.387	0.065	0.463	-0.249	0.205	0.403	0.456	-0.244	-0.232	0.664	0.497	0.306
Bário	0.114	0.865	0.616	-0.191	0.354	0.059	0.355	-0.415	-0.246	-0.199	0.317	-0.493	0.904	0.0024	-0.275
Estrôncio	-0.046	0.077	-0.36	0.142	-0.52	0.063	-0.504	0.258	0.226	0.281	-0.412	-0.403	0.367	0.071	0.0038
Chumbo	0.241	0.852	0.615	-0.374	0.718	-0.166	0.749	-0.511	-0.441	-0.429	0.649	-0.23	0.723	-0.107	-0.353
Cobalto	0.138	0.93	0.688	-0.222	0.467	-0.056	0.454	-0.285	-0.242	-0.203	0.352	-0.412	0.934	0.0043	-0.276
Níquel	0.258	0.205	0.671	-0.243	0.629	-0.066	0.506	-0.325	-0.149	-0.12	0.524	0.015	-0.205	-0.051	-0.068
pH H2O	-0.601	0.401	-0.227	0.714	0.141	0.821	-0.421	0.498	0.824	0.838	-0.44	0.498	0.39	0.837	0.714
mi(%)	1	-0.054	0.146	-0.963	0.096	-0.865	0.663	-0.296	-0.776	-0.721	0.795	-0.392	-0.039	-0.845	-0.866
Manganês Prof (m)		1	0.68	-0.0055	0.656	0.225	0.436	0.276	0.0024	0.034	0.313	-0.169	0.87	0.288	-0.0031
V(%)			1	-0.29	0.682	-0.143	0.703	0.505	-0.387	-0.382	0.504	-0.35	0.456	-0.122	-0.248
CTC				1	-0.11	0.936	-0.722	0.423	0.91	0.874	-0.806	0.475	-0.053	0.916	0.945
SB					1	0.2	0.758	-0.056	-0.023	-0.014	0.617	0.193	0.261	0.223	0.116
H+Al						1	-0.487	0.499	0.933	0.917	-0.578	0.54	0.054	0.995	0.964
M O							1	-0.409	-0.641	-0.622	0.935	-0.19	0.214	-0.463	-0.539
pH KCL								1	0.607	0.623	-0.407	0.218	0.067	0.517	0.458
pH									1	0.993	-0.692	0.58	-0.105	0.917	0.939
Al										1	-0.65	0.537	-0.086	0.907	0.908
P											1	-0.199	0.124	-0.542	-0.638
K												1	-0.284	0.524	0.584
Ca													1	0.108	-0.165
Mg														1	0.935

### Anexo 8.2 – Coeficientes de correlação para o método ICP-OES.

Análises químicas da 1ª campanha de amostragem				Análises químicas da 2ª campanha de amostragem			
Poço	PMAB	PPAJ3	PJ4	Poço	PMAB	PPAJ3	PJ4
Data de Análise	11/2/2011	11/2/2011	11/2/2011	Data de Análise	5/9/2011	6/9/2011	6/9/2011
Cond. Elétrica	151,6	308	84	Cond. Elétrica	148,3	295,2	146,6
pH	2,83	4,08	4,28	pH	4,11	4,47	4,93
Oxigênio Dissolvido	4,4	0,9	2,1	Oxigênio Dissolvido	4,48	0,36	3,27
Temp. Água	25,6	29,6	27,9	Temp. Água	27,6	24,9	23,7
Temp. Ar	35	25	23	Temp. Ar	35	28	30
Eh	652,1	547,2	524,7	Eh	131,3	136,9	23,4
pE calculado	10,9	9,08	8,06	pE calculado	2,19	2,31	0,39
Cl	2,8464	38,6039	8,6574	Cl	1,5738	45,8421	16,4931
Na	2,7	47,5	9,8	Na	1	39	12,2
Ca	1,7455	1,388	2,254	Ca	0,971	0,567	4,972
K	12,2	5,4	1,2	K	10,8	8,6	3,1
SO4	0,04701	0,3761	0,0742	SO4	0,1662	0,64585	0,06906
Mg	3,127	3,989	1,361	Mg	3,762	4,834	4,6
Fe	0,071	0,05	<0,05	Fe	0,093	<0,05	<0,05
Mn	0,346	0,39	0,086	Mn	0,416	0,476	0,175
NO2	0,0188	0,0859	0,0254	NO2	0,007	0,02108	0,00745
NO3	56,6195	80,3118	26,2426	NO3	52,929	55,0934	44,0614
Br	0,0084	0,0361	0,0025	Br	0,01738	0,34358	0,01238
HPO4	0,0557	0,0767	0,0377	HPO4	0,1649	0,04483	0,0371
Al	1,26	0,3005	0,191	Al	0,938	0,156	0,183
Ba	0,632	0,715	0,255	Ba	0,762	0,627	0,665
Sr	0,183	0,1155	0,0755	Sr	0,071	0,091	0,057
Ni	0,04	0,081	0,0295	Ni	n.d.	n.d.	n.d.
Pb	n.d.	n.d.	n.d.	Pb	n.d.	n.d.	n.d.
Cr	n.d.	n.d.	n.d.	Cr	n.d.	n.d.	n.d.
Fe	0,1371	0,1266	0,0652	Fe	0,1649	0,08708	0,0867
Si	0,807	0,231	2,188	Si	4,23	6,02	4,32

Anexo 9 – Análises químicas de água, íons e oxigênio dissolvido em mg/L, Eh em mV, temperatura em °C, condutividade elétrica em µS/cm.

Correlação de Pearson														
	Calcio	Silica	Oxigênio	Temp. Águ	Temp. Ar	C <sup>+</sup>	pE	Sódio	Potássio	Sulfato	Magnésio	Ferro	Fluor	Cloro
Calcio	1	0.024	0.266	-0.494	-0.059	-0.295	-0.294	-0.569	-0.581	0.04	0.429	-0.407	-0.255	
Silica		1	-0.121	-0.603	0.151	-0.896	-0.03	0.042	0.404	0.492	0.592	-0.287	0.215	
Oxigênio Dissolvido (mg/L)			1	-0.198	0.793	-0.0041	-0.907	0.416	-0.791	-0.197	-0.415	0.54	-0.917	
Temp. Água C <sup>+</sup>				1	-0.381	0.534	0.267	-0.109	0.043	-0.442	-0.048	0.316	0.028	
Temp. Ar C <sup>+</sup>					1	-0.175	-0.591	0.823	-0.278	0.31	-0.505	0.722	-0.523	
pE						1	0.048	0.101	-0.224	-0.598	-0.48	0.171	-0.142	
Sódio							1	-0.203	0.819	0.439	0.084	-0.206	0.952	
Potássio								1	0.157	0.313	-0.644	0.777	-0.167	
Sulfato									1	0.563	0.142	-0.101	0.896	
Magnésio										1	-0.014	0.211	0.556	
Ferro											1	-0.936	0.265	
Fluor												1	-0.314	
Cloro													1	
Manganês														1
Níquel														
Estrôncio														
Bário														
HPO4														
Bromo														
Nitrato														
Alumínio														
Nitrito														
Cond. El														
Eh														
pH														

Anexo 10.1 – Coeficientes de correlação para as análises químicas de água.

Coeficiente de Correlação													
	Manganês	Níquel	Estrôncio	Bário	HPO4	Bromo	Nitrato	Alumínio	Nitrito	Cond. El	Eh	pH	
Calcio	-0.718	-0.91	-0.319	-0.289	-0.408	-0.461	-0.387	-0.287	-0.264	-0.452	-0.283	0.418	
Silica	0.204	-0.845	-0.669	0.075	-0.0019	0.631	-0.339	-0.33	-0.663	0.051	-0.891	0.62	
Oxigênio D	-0.162	-0.627	0.152	-0.159	0.477	-0.661	-0.241	0.778	-0.572	-0.702	-0.014	-0.421	
Temp. Águ	-0.12	0.697	0.118	-0.193	0.446	-0.315	0.34	-0.108	0.734	0.17	0.312	-0.147	
Temp. Ar C <sup>+</sup>	0.419	-0.176	0.28	0.599	0.528	-0.149	0.141	0.831	-0.576	-0.204	-0.212	-0.462	
pE	-0.093	0.024	0.813	-0.221	-0.141	-0.345	0.226	0.371	0.566	-0.017	0.998	-0.775	
Sódio	0.402	0.943	0.014	0.22	-0.28	0.576	0.616	-0.596	0.732	0.908	0.036	0.291	
Potássio	0.776	0.054	0.544	0.679	0.505	0.197	0.436	0.816	-0.239	0.204	0.057	-0.665	
Sulfato	0.695	0.97	-0.079	0.337	-0.091	0.901	0.476	-0.415	0.313	0.876	-0.239	0.26	
Magnésio	0.633	0.862	-0.151	0.758	0.079	0.518	0.563	-0.137	-0.055	0.666	-0.639	0.333	
Ferro	-0.189	-0.66	-0.581	-0.192	-0.695	0.398	-0.671	-0.287	-0.36	-0.169	-0.405	0.228	
Fluor	0.61	0.549	0.4	0.789	0.828	-0.287	0.604	0.798	0.079	0.135	0.131	-0.565	
Cloro	0.433	0.942	-0.081	0.204	-0.368	0.751	0.5	-0.647	0.519	0.886	-0.154	0.391	
Manganês	1	0.743	0.281	0.185	0.444	0.573	0.732	-0.066	0.137	0.612	0.089	-0.471	
Níquel		1	0.075	0.783	0.945	0.998	0.919	-0.238	0.948	0.994	-0.166	0.204	
Estrôncio			1	0.176	-0.116	-0.102	0.438	0.629	0.306	0.166	0.781	-0.918	
Bário				1	0.598	0.149	0.806	0.625	0.114	-0.107	-0.058	0.0061	
HPO4					1	-0.282	0.299	0.531	-0.052	-0.04	-0.156	-0.17	
Bromo						1	0.157	-0.371	-0.064	0.647	-0.356	0.254	
Nitrato							1	0.184	0.65	0.814	0.18	-0.267	
Alumínio								1	-0.256	-0.133	-0.0076	0.087	
Nitrito									1	0.591	0.56	-0.104	
Cond. El										1	0.094	0.231	
Eh											1	-0.604	
pH												1	

Anexo 10.2 – Coeficientes de correlação para as análises químicas de água.

Phreeqc	Índices de Saturação					
	Fases	PMAB	PPAJ3	PJ4	PMAB (2)	PPAJ3 (2)
Al (OH) 3 (a)	-6,95	-4,17	-3,61	-3,31	-3,46	-2,12
Albite	-16,55	-9,99	-12,83	-9,91	-7,66	-6,8
Alunite	-12,08	-5,96	-6,8	-3,8	-4,27	-3,96
Anhydrite	-6,62	-5,79	-6,17	-6,23	-5,89	-5,9
Anorthite	-26,47	-17,68	-17,84	-15,45	-14,95	-10,73
Barite	-1,98	-1	-2,04	-1,26	-0,79	-1,75
Ca-Montmorillonite	-16,49	-8,04	-10,21	-5	-4,7	-1,81
Celestite	-5,66	-4,93	-5,71	-5,44	-4,78	-5,89
Chalcedony	-1,32	-0,89	-1,86	-0,6	-0,45	-0,59
Chlorite (14A)	-66,99	-47,24	-49,12	-44,36	-40,14	-33,42
Chrysotile	-36,97	-28,35	-30,35	-27,6	-24,87	-22,46
Fe (OH) 3 (a)	-3,23	-1,35	-1,31	-1,04	-1,11	-0,62
FeS (ppt)	-147,09	-146,75	-147,76	-146,83	-147,04	-148,41
Fluorite	-9,13	-7,53	-7,64	-8,85	-7,39	-6,4
Gibbsite	-4,26	-1,48	-0,92	-0,62	-0,77	0,57
Goethite	2,67	4,54	4,58	4,85	4,78	5,27
Gypsum	-6,4	-5,57	-5,95	-6,01	-5,67	-5,68
H2 (g)	-41,59	-41,59	-41,59	-41,59	-41,59	-41,59
H2O (g)	-1,51	-1,51	-1,51	-1,51	-1,51	-1,51
H2S (g)	-136,95	-138,5	-139,54	-138,87	-139,02	-140,87
Halite	-9,66	-7,3	-8,6	-10,35	-7,3	-8,24
Hausmannite	-18,39	-10,81	-11,43	-10,45	-8,18	-6,7
Hematite	7,34	11,09	11,17	11,7	11,57	12,54
Illite	-20,06	-10,99	-13,38	-7,79	-7,23	-4,43
Jarosite-K	-10,83	-7,4	-9,81	-6,91	-7,14	-9,38
K-feldspar	-13,56	-8,6	-11,4	-6,54	-5,97	-5,06
K-mica	-16,47	-5,96	-7,63	-2,18	-1,9	1,68
Kaolinite	-9,48	-3,06	-3,89	-0,77	-0,75	1,63
Mackinawite	-146,35	-146,02	-147,03	-146,1	-146,31	-147,67
Manganite	-4,19	-1,67	-1,88	-1,55	-0,79	-0,3
Melanterite	-16,07	-15,74	-16,74	-15,81	-16,02	-17,39
N2 (g)	-8,13	-10,33	-11,67	-10,73	-11,43	-12,5
O2 (g)	0	0	0	0	0	0
Pyrite	-235,82	-237,03	-239,08	-237,48	-237,84	-241,06
Pyrochroite	-14,85	-12,32	-12,53	-12,2	-11,45	-10,95
Pyrolusite	0,56	3,09	2,88	3,21	3,97	4,46
Quartz	-0,91	-0,48	-1,46	-0,2	-0,04	-0,19
Sepiolite	-27,06	-20,59	-23,55	-19,61	-17,53	-16,17
Sepiolite (d)	-29,96	-23,49	-26,45	-22,51	-20,43	-10,07
SiO2 (a)	-2,16	-1,73	-2,7	-1,44	-1,29	-1,43
Sulfur	-101,24	-102,78	-103,83	-103,16	-103,31	-105,16
Talc	-35,91	-26,43	-30,38	-25,1	-22,06	-19,95

Anexo 11 – Especificação química dos poços das duas campanhas de amostragem através do software Phreeqc.



