

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**ESTUDO HIDROGEOQUÍMICO DA ZONA NÃO
SATURADA DO AQUÍFERO ADAMANTINA EM
URÂNIA (SP)**

Cristiano Mazur Chiessi

Orientador: Prof. Dr. Ricardo C. A. Hirata

Co-orientador: Dr. Reginaldo Bertolo

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA
(TF-2001/11)

SÃO PAULO
2001

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**ESTUDO HIDROGEOQUÍMICO DA ZONA NÃO SATURADA DO
AQÜÍFERO ADAMANTINA EM URÂNIA (SP)**

CRISTIANO MAZUR CHIESI



DISCIPLINA 0440500 - TRABALHO DE FORMATURA

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ricardo Cesar Aoki Hirata

Prof. Dr. Jorge Hachiro

Prof. Dr. Fábio Ramos Dias de Andrade

Three handwritten signatures are placed over three horizontal lines. The top signature is "Ricardo Cesar Aoki Hirata". The middle signature is "Jorge Hachiro". The bottom signature is "Fábio Ramos Dias de Andrade".

SÃO PAULO
2001

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DEDALUS - Acervo - IGC



30900009436

**ESTUDO HIDROGEOQUÍMICO DA ZONA NÃO
SATURADA DO AQUÍFERO ADAMANTINA EM
URÂNIA (SP)**

Cristiano Mazur Chiessi



Orientador: Prof. Dr. Ricardo C. A. Hirata

Co-orientador: Dr. Reginaldo Bertolo

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA
(TF-2001/11)

SÃO PAULO
2001

TF
C 533
C M. e

ОКАЗ ОДНОГО ВЪЗДЕХА
ДЛЯ ВСЕХ ВЪ СТИЛЕМ

СИ АНОС ДО ВЪЗДЕХА ПОДЪЕЗД
САНКТПЕТЕРБУРГА ОВЪЗДЕХЪ ДО АКАРУАС
(ФОТОГРАФИИ)



РЕЛИГИЯ И ОБЩЕСТВО В АЗИАТИСКОМ ВЪЗДЕХЕ

DOAÇÃO	COMISSÃO DE
TRABALHO	DE FORMAÇÃO
Data: 15 / 02 / 02	

ОКАЗ ОДНОГО ВЪЗДЕХА

Aquele que perscruta a Terra pode ser comparado a um pequeno inseto que observa o corpo de um homem morto. Uma descrição minuciosa de cada pequeno detalhe deste corpo não teria grande valor se o inseto não conseguisse vislumbrar, além de uma ordem estruturada, os processos que o integravam.

Walther Kloss (*The Living Earth*)

SUMÁRIO

RESUMO	III
ABSTRACT.....	IV
AGRADECIMENTOS.....	V
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	1
3. ÁREA DE ESTUDO E CARACTERÍSTICAS REGIONAIS DO MEIO FÍSICO.....	2
3.1. LOCALIZAÇÃO	2
3.2. ASPECTOS FISIOCLIMÁTICOS	2
3.3. GEOLOGIA.....	3
3.4. HIDROGEOLOGIA.....	5
3.5. HIDROQUÍMICA.....	6
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
4.1. ASPECTOS TEÓRICOS	7
4.1.1. <i>Hidrogeoquímica da Zona Não Saturada</i>	7
4.1.2. <i>Modelos Hidrogeoquímicos</i>	12
4.2. TRABALHOS ANTERIORES	13
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	15
5.1. DESCRIÇÃO DA ESTAÇÃO DE MONITORAMENTO	15
5.2. ANÁLISES DE AMOSTRAS DE SOLO	19
5.2.1. <i>Análises Mineralógicas</i>	20
5.2.2. <i>Análises Químicas</i>	21
5.3. COLETA E ANÁLISES QUÍMICAS DE AMOSTRAS DE ÁGUA.....	23
5.3.1. <i>Procedimentos de Amostragem</i>	23
5.3.2. <i>Análises Realizadas e Controle de Qualidade dos Resultados</i>	24
5.4. TRATAMENTO DE DADOS: CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA DA ZONA NÃO SATURADA E MODELAGEM MATEMÁTICA.....	27
6. DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO.....	27

7. MINERALOGIA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA FASE SÓLIDA DA ZONA NÃO SATURADA.....	29
7.1. ANÁLISES DE AMOSTRAS DE SOLO.....	29
7.1.1. <i>Microscopia Ótica</i>	29
7.1.2. <i>Análises Mineralógicas por Difração de Raio X (DRX)</i>	30
7.1.3. <i>Análises Químicas por ICP/AES-Plasma</i>	31
7.1.4. <i>Análises de Capacidade de Troca de Cátions, pH e Matéria Orgânica</i>	34
7.1.5. <i>Análises em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)</i>	39
7.2. CORRELAÇÕES ENTRE MINERALOGIA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO SOLO	41
8. HIDROGEOQUÍMICA DA ZONA NÃO SATURADA.....	42
8.1. EVOLUÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA ÁGUA.....	42
8.1.1. <i>Resultados das Análises</i>	42
8.1.2. <i>Classificação Hidroquímica</i>	47
8.1.3. <i>Variações da Composição Química com a Profundidade</i>	49
8.2. MODELO HIDROGEOQUÍMICO CONCEITUAL	55
8.2.1. <i>Cálculo de Índices de Saturação através de Modelo de “Especiação”</i>	55
8.2.2. <i>Diagramas de Estabilidade de Aluminossilicatos</i>	58
8.2.3. <i>Relações entre Capacidade de Troca de Cátions e Composição Química da Água</i>	61
9. CONCLUSÕES	63
10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	66
11. ANEXOS.....	70
1. Fotos da estação de monitoramento	70
2. Resultados das análises químicas de água	72
3. Síntese das análises mineralógicas por microscopia ótica	78
4. Análises químicas do solo por ICP/AES (Plasma)	79
5. Análises da capacidade de troca de cátions	82
6. Análises químicas e mapeamentos compostionais executados no MEV	82
7. Índices de saturação obtidos pelo modelamento matemático (MinteqA2) para alguns minerais reativos	86

Resumo

Esta pesquisa, desenvolvida no âmbito da disciplina 044-500 – Trabalho de Formatura, tem como objetivo principal caracterizar a evolução hidrogeoquímica da água subterrânea ao longo da zona não saturada do Aquífero Adamantina na região de Urânia (SP). Para tal, foram analisadas amostras de solo e água provenientes de uma estação de monitoramento da zona não saturada situada na cidade de Urânia, extremo noroeste do Estado de São Paulo a 600 km da capital. Nesta cidade afloram os sedimentos da Formação Adamantina, pertencentes ao Grupo Bauru.

Verificou-se que a zona não saturada encontra-se num avançado estágio de intemperismo, sendo que a mineralogia principal é composta por quartzo e secundariamente caulinita. De uma forma geral, a água é pouco mineralizada, classificada como bicarbonatada cárcea com elevadas concentrações de nitrato. As concentrações de diversos parâmetros químicos apresentam variações com a profundidade permitindo a estratificação da zona não saturada em três zonas principais.

A composição química da água e da fase sólida mineral além das propriedades fisiocoquímicas observadas permitiram identificar a atuação dos seguintes processos hidrogeoquímicos: (1) ações antropogênicas, devido à poluição por nitrato; (2) ação de evaporação, até a profundidade de 2 m, devido às maiores concentrações dos parâmetros químicos e maiores variações temporais das concentrações destes parâmetros; (3) ação de evapotranspiração e respiração vegetal, até a profundidade de 7 m, devido às variações temporais nas concentrações das principais espécies químicas, além do pH e CO₂; (4) condições propícias para a dissolução dos principais minerais primários e formação do argilomineral caulinita além de formas secundárias de sílica; e (5) condições propícias para a ocorrência de fenômenos de adsorção e troca iônica, cujas análises de capacidade de troca de cátions indicaram os minerais ferruginosos como as principais superfícies adsorventes e que os cátions de base adsorvidos constituem um importante estoque de íons que interagem com a água.

Observou-se, entretanto, que as concentrações dos cátions de base na fase sólida são pequenas e próximas do limite de detecção dos métodos analíticos, mas ainda assim suficientes para justificar as composições químicas da água em pelo menos duas ordens de grandeza. Neste caso, é possível que pequenos distúrbios no equilíbrio químico produzam mudanças significativas e locais na composição química da água.

Abstract

The main purpose of this work is to characterize the hydrogeochemical evolution of the water infiltrating through the vadose zone of the Adamantina Aquifer (Adamantina Formation, Bauru Group) in Urânia (SP). To achieve this aim, samples of soil and water from a monitoring station have been analyzed.

Quartz and kaolinite are the most common minerals in the unsaturated zone, denoting advanced weathering stage. Water presents low mineralization and it is possible to classify it as calcium bicarbonate. Nitrate, with concentration up to 219 mg/L-NO₃⁻, can be found close to surface. Water quality varies in time and space, both laterally and in depth. Piper diagram may permit to classify the water in three different chemical zones.

The following hydrogeochemical processes are identified in the unsaturated zone: (1) water contamination by nitrate pollution due to human activities; (2) water evaporation that reach up to 2 m in depth; (3) plant transpiration that goes up to 7 m in depth; (4) dissolution of main primary minerals with subsequent formation of kaolinite and amorphous silica; and (5) adsorption and cation exchange. Specific analysis indicates that the ferrous minerals, more than clays, may be associated to adsorption phenomena.

Despite of the low total cation concentration available in the soil-solid phase, it is high enough to permit an increase on the interstitial water concentration in two times. Therefore, little modifications of the liquid-solid chemical equilibrium can produce significant changes on water composition.

Agradecimentos

Expresso o meu profundo agradecimento a diversas pessoas e instituições que auxiliaram na elaboração deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Ricardo C. A. Hirata, pela orientação, cuja grande experiência foi fundamental na elaboração deste trabalho.

Ao Dr. Reginaldo Bertolo, muito mais do que um co-orientador, um grande amigo com quem pude aprender muito.

Ao Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (IGc – USP), em especial ao Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental (DGSA), pela utilização da infraestrutura.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo financiamento da pesquisa (processo 97/13879-6) e fornecimento de bolsa (processo 00/03091-7).

À Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP), em especial à equipe do escritório de Urânia (SP).

À toda equipe dos seguintes laboratórios: Centro de Ciências Agrárias da UFSCar (Araras, SP), Microscopia Eletrônica de Varredura do DGSA / IGc / USP (São Paulo, SP), Microscopia Eletrônica de Varredura da Engenharia de Minas / Poli / USP (São Paulo, SP) e Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas do IGc / USP (São Paulo, SP).

Aos colegas do Laboratório de Modelos Físicos, Alessandro Cesarino, Alexandra Suhogusoff, Angélica Gutierrez, Claudia Varnier, Fabiana Cagnon, Jeane Santos, Luiz Ferrari e Marcos Mondin.

Aos grandes amigos Alex Hübner e Pablo Yoshikawa, além de todos os colegas da graduação.

Aos sempre presentes Angela, Luiz e Thiago Chiessi.

À Maite Proutiere, pelo incomensurável aprendizado.

1. Introdução

A água da chuva ao infiltrar-se no solo, atravessa a zona não saturada e sofre uma intensa modificação na sua composição química antes de atingir o aquífero freático. Isto ocorre devido às interações conjuntas da água com os minerais das rochas em processo de intemperismo, com o meio gasoso nos poros da zona não saturada, com a matéria orgânica e com o meio biótico, presente principalmente nos primeiros metros de profundidade do solo.

O entendimento mais aprofundado destes processos bio-físico-químicos, juntamente com a hidráulica da infiltração, é importante na avaliação da vulnerabilidade natural de um aquífero à poluição, que pode ser definida como sendo uma interação entre o grau de acessibilidade hidráulica da zona não saturada à penetração de contaminantes e a capacidade de attenuação dos contaminantes pelos materiais da zona não saturada, como resultado de sua retenção física e reações químicas com as substâncias infiltradas (FOSTER & HIRATA, 1988).

A tese de doutorado "Hidrodinâmica e Hidrogeoquímica da Zona Não Saturada do Aquífero Adamantina em Urânia - SP" de BERTOLO (2001) objetivou caracterizar a hidráulica de infiltração e a evolução hidrogeoquímica da água da zona não saturada do Aquífero Adamantina em Urânia (SP), com vistas a avaliar o seu grau de vulnerabilidade natural em escala de detalhe. O presente trabalho de formatura, insere-se neste contexto, correspondendo à etapa de caracterização hidrogeoquímica da zona não saturada. Desta forma, o principal objetivo deste trabalho é caracterizar os fenômenos químicos que ocorrem entre as fases sólida e líquida durante o processo de intemperismo.

2. Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é caracterizar a evolução hidrogeoquímica da água subterrânea ao longo da zona não saturada no Aquífero Adamantina na região de Urânia (SP). Para tanto os seguintes objetivos específicos foram atingidos:

- Produção de dados hidroquímicos através da coleta e análises químicas de amostras de água da zona não saturada;
- Tratamento dos dados hidroquímicos da água subterrânea em programas de modelamento matemático e gráficos específicos;

- Caracterização dos minerais em processo de intemperismo químico e os minerais secundários na zona não saturada, definindo a sua contribuição à composição da água subterrânea;
- Verificação dos resultados do modelamento matemático hidrogeoquímico com os resultados da caracterização da fase sólida.

3. Área de Estudo e Características Regionais do Meio Físico

3.1. Localização

A área do projeto localiza-se no município de Urânia, na região noroeste do Estado de São Paulo, a 600 km da capital (Figura 1). A partir da cidade de São Paulo, o acesso a este município se dá pela Rodovia Anhanguera até Limeira, seguindo pela Rodovia Washington Luís até Mirassol e continuando até Urânia através da Rodovia Euclides da Cunha.

Esta região foi escolhida devido às concentrações anômalas de cromo encontradas na água subterrânea que motivaram a execução de um projeto de pesquisa financiado pela FAPESP (HIRATA 2000). Este Trabalho de Formatura corresponde a um dos desdobramentos deste projeto original.

3.2. Aspectos Fisioclimáticos

O clima tropical úmido da região de estudo é controlado pela interação entre as massas equatorial continental, continental tropical e polar. Esta interação termina por produzir um clima com duas estações bem definidas: verão, mais úmido, com temperaturas médias mensais superiores a 20°C (dezembro a março) e inverno, mais seco, com temperaturas médias inferiores a 19°C (abril a setembro) (DAEE, 1976). A pluviometria média anual, medida durante o período de 1959 a 1999 no posto pluviométrico B7-006 do DAEE em Urânia, foi de 1271 mm sendo observada marcante concentração de precipitação no verão.

Os dados hidrometeorológicos mais próximos da região de estudo são do posto 8B-002, Rio São José dos Dourados (DAEE, 1976). Este posto apresenta dados que podem ser extrapolados para a região de Urânia, uma vez que se situa no mesmo contexto geológico, geomorfológico e climático, além de monitorar o Ribeirão do Coqueiro, cujas nascentes estão no município de Jales, junto à divisa de Urânia.

Segundo os dados de balanço hídrico deste posto, a chuva na região foi de 1430,0 mm em 1974, sendo que deste total, 83,6% participou dos processos de evapotranspiração, 7,4% corresponde ao escoamento superficial e apenas 9,0% corresponde à recarga subterrânea.

Os solos da região são classificados como argilossolos vermelho-amarelos (ou podzólicos vermelho-amarelos) (EMBRAPA/IAC, 1999). São superficialmente arenosos com nítida diferenciação textural entre os horizontes A e B, apresentando sub-horizonte A2 e transição abrupta a clara entre os horizontes.

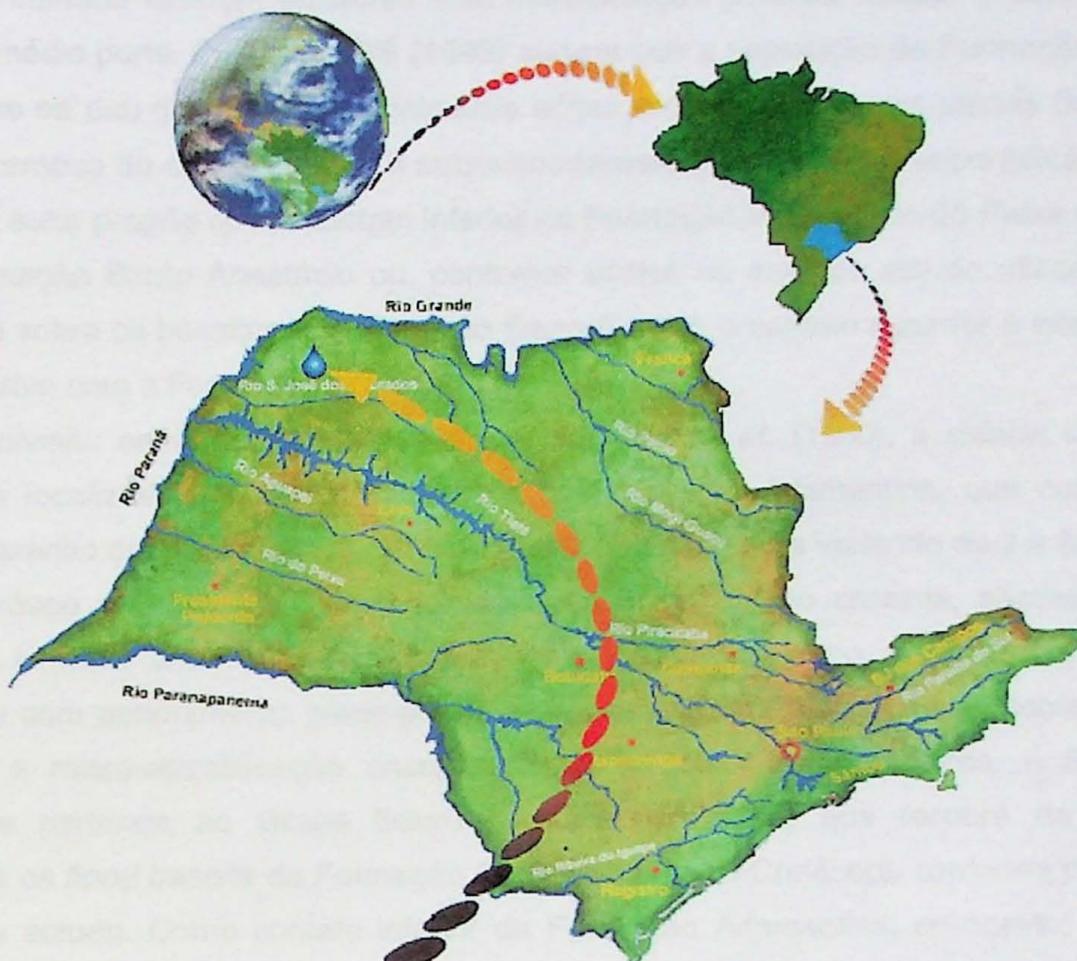


Figura 1 – Localização do município de Urânia

3.3. Geologia

A estratigrafia da porção nordeste da Bacia Bauru foi recentemente revista por FERNANDES (1998). Nesta nova concepção estratigráfica duas unidades geológicas cronocorrelatas são identificadas como formadoras desta bacia, a saber: Grupos Caiuá e Bauru. Estes dois sistemas deposicionais teriam se formado sob condições geológicas semelhantes com clima semi-árido nas bordas passando a desértico no interior da bacia. O Grupo Caiuá é subdividido nas Formações Rio Paraná, Goio-Êre e Santo Anastácio ocorrendo no extremo oeste do Estado de São Paulo. Já o Grupo Bauru, predominante no Estado de São Paulo, é observado nos domínios orientais da mesma bacia e é subdividido nas seguintes Formações: Vale do Rio do Peixe, Araçatuba, São José do Rio Preto, Presidente Prudente e Marília e analcimitos Taiúva.

Neste contexto, afloram na cidade de Urânia os sedimentos da Formação Vale do Rio do Peixe. Esta unidade estratigráfica é constituída por arenitos muito finos a finos de cores marrom-claro, rosado a alaranjado, seleção moderada a boa, com intercalações de siltitos de cores creme e marrom. A geometria dos arenitos é predominantemente tabular submétrica de aspecto maciço com zonas de estratificação/laminação plano-paralela grosseira e estratos também tabulares com estratificação cruzada tabular e acanalada de pequeno a médio porte. FERNANDES (1998) sugere que a deposição da Formação Vale do Rio do Peixe se deu por ação principalmente eólica em extensas áreas planas (lençóis de areia com campos de dunas baixas) e subordinadamente por torrentes esporádicas (loesse e wadis). O autor propõe que o contato inferior da Formação Vale do Rio do Peixe é gradual com a Formação Santo Anastácio ou, conforme ocorre na área de estudo, discordante e diretamente sobre os basaltos da Formação Serra Geral e o contato superior é interdigitado e transgressivo com a Formação Araçatuba.

Na divisão estratigráfica proposta por SOARES et al. (1980), a cidade de Urânia encontra-se localizada sobre os sedimentos da Formação Adamantina, que consiste de bancos de arenito de granulação fina a muito fina com espessura variando de 2 a 20 metros, coloração róseo a castanho e com presença de estratificação cruzada, alternados com bancos de lamitos, siltitos, e arenitos lamíticos, de cor castanho avermelhado a cinza, maciços ou com acamamento plano-paralelo grosseiro apresentando, usualmente, marcas de ondas e micro-estratificação cruzada. Segundo os mesmos autores, a Formação Adamantina pertence ao Grupo Bauru (Cretáceo Superior) que recobre da maneira discordante os *flood basalts* da Formação Serra Geral (Juro-Cretáceo), conforme observado na área de estudo. Como contato inferior da Formação Adamantina, entretanto, tem sido observada a passagem transicional e interdigitada para a Formação Santo Anastácio (IPT, 1981). Já o seu contato superior, é transicional com a Formação Marília ou em discordância erosiva com os depósitos de coberturas de idade cenozóica.

Observa-se nas porções ocidentais dos espiões entre os grandes rios as maiores espessuras da Formação Adamantina, atingindo 190 metros entre os rios Santo Anastácio e Paranapanema adelgazando-se em direção a leste e noroeste (SOARES et al., 1980). Na região de Urânia, os sedimentos da Formação Adamantina estão depositados diretamente sobre os basaltos da Formação Serra Geral. Nesta cidade a maior espessura da Formação Adamantina foi estabelecida em aproximadamente 160 metros (ALMODOVAR, 1995).

COIMBRA (1976), analisando a distribuição granulométrica e a freqüência relativa de minerais pesados, determina como principais áreas fonte dos sedimentos da Formação Adamantina os sedimentos fanerozóicos preexistentes a NW e SW, rochas básicas do Grupo São Bento, metamórficas dos Grupos Araxá e Canastra e alcalinas do Triângulo Mineiro.

Finalmente, SOARES *et al.* (1980) indica que o topo das colinas do denominado Planalto Ocidental podem apresentar Coberturas Cenozóicas, que são compostas por sedimentos arenosos, aluviais e coluviais e que foram erroneamente interpretadas como solos, apresentando espessuras variáveis e contato basal por superfícies de erosão bem marcadas.

3.4. Hidrogeologia

Os sedimentos do Grupo Bauru formam o Sistema Aqüífero Bauru que ocupa uma área de cerca de 40% do território paulista sobre a qual se localiza o município de Urânia. O Sistema Aqüífero Bauru é regionalmente do tipo livre, localmente semiconfinado, com espessura saturada média de 100 m e podendo chegar até 250 m, tendo as rochas basálticas da Formação Serra Geral como o seu divisor inferior (DAEE, 1976 e 1988).

A recarga natural do Sistema Aqüífero Bauru é dada diretamente pelas chuvas. A natureza essencialmente livre do aqüífero faz surgir superfícies potenciométricas com formas que acompanham a geometria da superfície do terreno, com linhas de fluxo de água subterrânea convergindo para as calhas dos rios, e com os divisores das bacias hidrogeológicas coincidindo com os divisores das bacias hidrográficas.

O Sistema Aqüífero Bauru é normalmente subdividido em unidades hidrogeológicas independentes que são correlacionadas com as respectivas formações geológicas que compõe o Grupo Bauru. Desta forma, atribui-se o nome de Aqüífero Adamantina à unidade aqüífera composta pelos sedimentos da Formação Adamantina de SOARES *et al.* (1980) (HIRATA *et al.*, 1997). Ao longo deste trabalho, a denominação Aqüífero Adamantina será considerada por ser um termo consagrado no meio hidrogeológico. A nova subdivisão estratigráfica desenvolvida por FERNANDES (1998), que faz tornar inexistente a Formação Adamantina, poderá implicar em mudanças na denominação desta unidade aqüífera no futuro. IRITANI *et al.* (2000) já puderam constatar de forma preliminar, inclusive, uma marcante correlação entre a nova subdivisão estratigráfica proposta por FERNANDES (1998) e os parâmetros hidrodinâmicos obtidos de poços tubulares profundos locados nos Grupos Bauru e Caiuá.

O Aqüífero Adamantina possui extensão regional e tem comportamento livre a semi-confinado. A recarga ocorre naturalmente pela infiltração da chuva e as superfícies potenciométricas são fortemente influenciadas pela geomorfologia da área, onde os divisores de água subterrâneas coincidem com os divisores das bacias hidrográficas. As linhas de fluxo convergem para os rios, tendo desta forma um caráter efluente. É provável, embora não tenha sido comprovado, que exista um sistema de circulação regional de maior profundidade, com tempos de trânsito maiores e que poderia transpor várias bacias hidrográficas (HIRATA *et al.*, 1997).

Quanto à sua produtividade, ROCHA *et al.* (1982), observou que valores de capacidade específica entre 0,5 a 1,0 m³/h/m são os mais freqüentes nos domínios da Formação Adamantina. A transmissividade apresenta distribuição similar à variação da capacidade específica, com valores entre 3,0E-4 e 6,0E-4 m²/s e os valores de condutividade hidráulica variam de 1,0E-6 a 1,0E-3 m/s.

Do ponto de vista hidrogeológico local, os poços tubulares de Urânia, Aspásia e Santa Salete mostram espessura saturada média de 100 m, capacidade específica de 0,24 m³/h/m, transmissividade de 6,31 m²/dia, nível estático variando de 4,5 a 50 m e vazão entre 2,2 e 18,8 m³/h (HIRATA & RODOLFI, 1993; ALMODOVAR, 1995). Estes valores são condizentes com os resultados apresentados por IRITANI *et al.* (2000).

3.5. Hidroquímica

Quanto à qualidade das águas do Sistema Aquífero Bauru, DAEE (1976), estudando a região de Bauru, São José do Rio Preto, Araçatuba, Presidente Prudente e Marília, identificou-se dois grupos hidrogeoquímicos principais: rCa>rMg>rNa e rHCO₃>>rCl, para as águas pertencentes ao Bauru Superior e rNa>rCa>rMg e rHCO₃>>rCl, refletindo um enriquecimento em sódio, provenientes de um aquífero mais profundo. ROCHA *et al.* (1982) sugerem um zoneamento hidrogeoquímico deste sistema aquífero. Dois domínios são indicados: águas bicarbonatadas cárnicas e águas bicarbonatadas cálcio-magnesianas. Nos espiões e planaltos, correspondentes aos arenitos da parte superior da Formação Adamantina e Formação Marília, as águas apresentam concentrações salinas mais elevadas, fortemente bicarbonatadas cárnicas. A partir dos espiões, nos vales, as concentrações salinas diminuem, às vezes na mesma formação, e as águas são do tipo bicarbonatadas cálcio-magnesianas. Nesta progressão, a ocorrência de águas bicarbonatadas sódicas no extremo sudoeste sugere uma evolução hidrogeoquímica no sentido Ca→Mg→Na, de montante para jusante dos principais rios interiores que percolam o Grupo Bauru.

No estudo da bacia do rio São José dos Dourados, realizado por MEZZALIRA *et al.* (1979), foram analisados ¹⁸O, D, P, Cl, Mg, NH₄ e NO₃. A conclusão destes autores foi de que as águas não apresentam fortes sinais de evaporação durante a recarga, o que indica um sistema de rápida infiltração e de alta condutividade hidráulica.

Segundo CAMPOS (1987 e 1993), as águas do Sistema Aquífero Bauru apresentam dois tipos químicos dominantes: águas bicarbonatadas cálcio-magnesianas e águas bicarbonatadas cárnicas. Os estudos estatísticos mostram que os íons HCO₃⁻, Ca²⁺ e Mg²⁺ são os principais responsáveis no processo de enriquecimento salino das águas. A composição mineralógica dos sedimentos das distintas formações do Grupo Bauru (com exceção da Formação Caiuá) parece contribuir significativamente para a predominância destes íons maiores. O carbonato de cálcio (calcrete) e os argilominerais, constituintes do

cimento das litofácies, devem ser as principais fontes de enriquecimento iônico do meio aquífero.

A hidrogeoquímica das águas subterrâneas dos poços cacimba e tubulares profundos da cidade de Urânia foram também abordadas por HIRATA (2000). Este estudo apresenta uma evolução química da água de fluxos mais rasos para os mais profundos de nitratada cárnea (poços cacimba – pH médio de 5,3) para bicarbonatada cárnea (poços tubulares de particulares, com média de 80 m de profundidade – pH médio de 6,4) e depois para bicarbonatada sódica (poços profundos da SABESP, com média de 140 m de profundidade – pH médio de 7,3). O nitrato dos poços cacimba é considerado um poluente associados aos sistemas de saneamento *in situ* e/ou à aplicação de fertilizantes. Com a profundidade, ocorre a dispersão do nitrato e o ânion dominante passa a ser o bicarbonato. Dentre os cátions, o cálcio predomina em superfície e diminui gradativamente em profundidade, enquanto o sódio vai se enriquecendo, também de forma gradativa. Os prováveis mecanismos hidrogeoquímicos que ocorrem em maiores profundidades e que explicam o comportamento dos cátions maiores são a dissolução de minerais com sódio e/ou a troca iônica do sódio pelo cálcio e magnésio na fase sólida (HIRATA 2000).

HIRATA & RODOLFI (1993) constataram a ocorrência de concentrações anômalas e acima dos limites de potabilidade de cromo na água subterrânea do Sistema Aquífero Bauru em vários municípios do oeste paulista. ALMODOVAR (2000), continuando esta investigação, realizou um estudo de maior detalhe em Urânia a fim identificar as causas da origem do cromo na água subterrânea naquele município. Como resultado, identificou-se que a origem do cromo é natural e não está ligada a nenhum evento de poluição de origem antrópica. Constatou adicionalmente que os sedimentos apresentam elevadas concentrações do elemento em relação a outros contextos geológicos e que as águas de circulação mais profunda e de maior tempo de trânsito no aquífero são aquelas que apresentam as maiores concentrações de cromo.

4. Revisão Bibliográfica

4.1. Aspectos Teóricos

4.1.1. Hidrogeoquímica da Zona Não Saturada

Praticamente toda a água que atinge o aquífero freático percola inicialmente a zona não saturada. Durante este caminho, a composição química da água é fortemente alterada em função das interações entre a própria água e as fases sólida, líquida, gasosa e biológica que frequentemente compõe a zona não saturada. Todos estes processos contribuem na alteração da mineralogia primária das rochas e formação do solo, que é regida,

principalmente, pelos princípios do intemperismo químico. A diferença entre o ambiente termodinâmico original de formação das rochas e aquele observado próximo da superfície torna instável grande parte do arcabouço mineralógico original, permitindo que o intemperismo reequilibre as fases mineralógicas às novas condições termodinâmicas. Neste novo ambiente, além da pressão e temperatura mais baixas, a rocha encontra-se exposta a uma maior quantidade de água e compostos químicos provenientes das ações do clima, vegetação e atividade biológica.

De uma forma geral, os seguintes fatores controlam a composição química da água subterrânea, em particular a da zona não saturada (APPELO & POSTMA, 1993):

a) Evaporação e evapotranspiração:

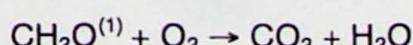
A quantidade de sólidos dissolvidos na água da chuva é substancialmente menor que a da água em trânsito pela zona não saturada. Um dos processos que leva ao aumento de concentração de íons é a evaporação e evapotranspiração da água na zona não saturada. Este aumento é proporcional à quantidade de água evaporada e o íon cloreto, que é bastante conservativo, pode ser utilizado para estimar a intensidade destes fenômenos, a menos que haja contaminação de origem antrópica por este elemento.

b) Ação da biomassa viva:

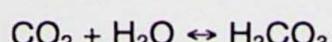
A captura e estocagem de componentes químicos pela biomassa (raízes de vegetação, microorganismos, etc.) na zona não saturada pode influenciar profundamente as suas concentrações na água. De acordo com LIKENS *et al.* (1977, *apud* APPELO & POSTMA, 1993), os fluxos de praticamente todos os elementos que entram no solo por precipitação ou que saem do aquífero como fluxo de base representam apenas uma pequena parcela do fluxo de elementos presentes na biomassa. Neste estudo, os elementos mais intensamente reciclados pela biomassa em relação ao fluxo de base do aquífero são, pela ordem, o fósforo (900 vezes), potássio (34 vezes), nitrogênio (20 vezes), e o sódio e cálcio (aproximadamente 4,5 vezes).

c) Degradação de matéria orgânica:

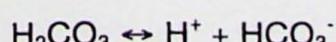
A degradação da matéria orgânica juntamente com a respiração das raízes das plantas são os dois principais processos responsáveis pelo alto teor de gás carbônico na zona não saturada. Por outro lado, a degradação da matéria orgânica é o processo inverso da captura e estocagem de elementos pela biomassa, correspondendo a uma reação de óxido-redução que utiliza oxigênio dissolvido na água, ou outro receptor de elétron, para produzir gás carbônico (Reação 1). O gás carbônico produzido reage com a água aumentando a acidez do meio (Reações 2 e 3):



Reação 1



Reação 2



Reação 3

(1) Fórmula química simplificada de um composto orgânico

Outros constituintes menores da matéria orgânica como fósforo, potássio, nitrogênio e enxofre são também liberados durante a degradação. A pressão parcial do gás carbônico na fase gasosa da zona não saturada é muitas vezes maior que a sua pressão parcial na atmosfera.

d) *Reações de dissolução e precipitação de minerais:*

A elevada oferta de acidez da água gerada pelas reações 2 e 3, atua na dissolução de minerais primários do perfil de alteração do solo. Este processo de dissolução causa o consumo de acidez e a liberação de elementos químicos para a água; porém, a oxidação da matéria orgânica e a respiração das raízes constituem uma fonte de reposição de gás carbônico e consequentemente acidez. A zona não saturada pode ser visualizada como uma bomba geradora de acidez acelerando a adaptação dos materiais geológicos originais às condições termodinâmicas vigentes próximo à superfície (FREEZE & CHERRY, 1979).

Alguns minerais, como os carbonatos e evaporitos, dissolvem-se rapidamente e mudam significativamente a composição da água, enquanto outros, como os silicatos, dissolvem-se lentamente alterando muito pouco a composição da água (APPELO & POSTMA, 1993).

As reações de dissolução de minerais primários podem ser congruentes (isto é, a reação pode ser reversível, como no caso dos minerais carbonáticos) ou incongruentes (ou seja, a reação é irreversível, como no caso dos minerais silicáticos primários). As reações congruentes, geram, tipicamente, produtos dissolvidos na fase líquida, enquanto que as reações incongruentes podem gerar, além dos produtos dissolvidos, uma fase sólida secundária (argilominerais).

O intemperismo de minerais aluminossilicáticos normalmente conduz à formação de argilas, cujos tipos dependem da composição da rocha original e das condições do intemperismo. Normalmente, quanto mais avançado o estágio de intemperismo, mais lixiviado em cátions e sílica se torna o argilomineral, até que restam somente as formas de óxido e hidróxido de alumínio. Em regiões de clima árido, o processo de evaporação pode levar à precipitação uma série de minerais no solo, que incluem a calcita, gipsita e outros sais menos solúveis.

A Tabela 1 apresenta uma listagem de algumas reações congruentes e incongruentes mais comuns que podem ocorrer em uma zona não saturada arenosa sob clima tropical (FREEZE & CHERRY, 1979 e APPELO & POSTMA, 1993):

Tabela 1 – Algumas reações de dissolução/precipitação de minerais que podem ocorrer na zona não saturada de aquíferos sedimentares arenosos em clima tropical

2NaAlSi ₃ O ₈ + 2H ⁺ + 9H ₂ O → Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ + 2Na ⁺ + 4H ₄ SiO ₄ Albita Caulinita	Reação 4
CaAlSi ₃ O ₈ + 2H ⁺ + H ₂ O → Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ + Ca ⁺² Anortita Caulinita	Reação 5
2KAISi ₃ O ₈ + 2H ⁺ + 9H ₂ O → Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ + 2K ⁺ + 4 H ₄ SiO ₄ K-feldspato Caulinita	Reação 6
2K[Mg ₂ Fe ₃][AlSi ₃]O ₁₀ (OH) ₂ + 10H ⁺ + .5O ₂ + 7H ₂ O → Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ + 2K ⁺ + 4Mg ⁺² + 2Fe(OH) ₃ + 4 H ₄ SiO ₄ Biotita Caulinita	Reação 7
CaCO ₃ + H ⁺ = Ca ⁺² + HCO ₃ ⁻ Calcita	Reação 8
CaMg(CO ₃) ₂ + 2H ⁺ = Ca ⁺² + Mg ⁺² + 2HCO ₃ ⁻ Dolomita	Reação 9
CaSO ₄ .2H ₂ O = Ca ⁺² + SO ₄ ⁻² + 2H ₂ O Gipsita	Reação 10
CaF ₂ = Ca ⁺² + 2F Fluorita	Reação 11

e) Reações de adsorção e troca iônica:

As reações de adsorção e troca iônica são reconhecidas como os fenômenos químicos mais importantes que ocorrem no solo, principalmente pela sua relevância nos processos de nutrição vegetal (WUTKE & CAMARGO, 1972), e nos processos de retenção de contaminantes orgânicos e de metais pesados (APPELO & POSTMA, 1993).

Adsorção corresponde a um fenômeno de aderência de íons ou moléculas presentes numa solução à uma fase sólida que apresenta elevada superfície específica. Os materiais do solo que possuem esta característica (argilas, matéria orgânica e óxidos e hidróxidos) costumam apresentar carga elétrica superficial negativa, atraindo cátions para a sua superfície, a fim de que ocorra a estabilização elétrica. A situação inversa, menos comum nos ambientes naturais, também pode ocorrer.

A troca iônica corresponde ao processo reversível em que íons adsorvidos numa fase sólida são substituídos em quantidade equivalente por outros que se encontram em solução. Como os materiais do solo exibem com maior freqüência os fenômenos de adsorção e troca catiônica, um conceito importante é o da capacidade de troca de cátions (CTC), que corresponde à medida quantitativa da capacidade de retenção de cátions por diferentes materiais, normalmente expresso em equivalentes de cargas positivas por massa de material adsorvente. Os valores de CTC variam de material para material, em função das suas diferentes superfícies específicas (Tabela 2):

Tabela 2 – Capacidades de troca de cátions de alguns materiais comuns

Material	CTC (meq/100 g)
Caulinita	3 a 15
Montmorilonita	80 a 120
Goethita	até 100
Materia orgânica (pH=8)	150 a 400

Extraído de APPELO & POSTMA (1993)

A reação de troca catiônica ocorre numa situação de não equilíbrio químico, quando a solução disponibiliza cátions que substituem aqueles que ocupavam o espaço sobre a superfície de adsorção da fase sólida. Os principais cátions que participam das reações de troca catiônica são o cálcio, magnésio, potássio, sódio, hidrogênio e alumínio, sendo que a soma da concentração destes íons em situação de adsorção representa uma boa aproximação da medida de capacidade de troca de cátions (CTC) (HOUNSLOW, 1994; WUTKE & CAMARGO, 1972).

Além da quantidade de íons disponibilizados na solução, os fatores que promovem a ocorrência de uma reação de troca iônica são a valência e os raios iônicos hidratados dos cátions envolvidos. Normalmente, os materiais do solo retém com maior intensidade os íons de maior valência e menor raio iônico hidratado. A afinidade pela adsorção decresce na seguinte ordem (sem considerar os metais pesados, que se apresentam em pequenas quantidades no material do solo): $\text{Al}^{+3} > \text{Ca}^{+2} > \text{Mg}^{+2} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$. O hidrogênio tem comportamento especial, assemelhando-se ao de um cátion divalente fracamente hidratado, sendo mais fortemente retido pela caulinita que o cálcio, ocorrendo o inverso com a montmorilonita (WUTKE & CAMARGO, 1972).

No ambiente do solo, o hidrogênio é a principal espécie que desencadeia as reações de troca iônica, promovendo o efeito de acidez do solo, que é um processo que se desenvolve à medida que os cátions básicos adsorvidos (cálcio, magnésio, potássio e sódio) são deslocados para a solução do solo pelos íons H^+ . Além das principais fontes de acidez (ou de hidrogênio) do solo deve-se considerar também a ocorrência de chuva ácida, e a utilização de fertilizantes a base de amônio (principalmente o nitrato de amônio), que sofre oxidação.

f) *Ações antropogênicas:*

As atividades humanas podem mudar completamente a qualidade da água, ocasionando a sua contaminação. Estas mudanças podem ocorrer como efeito das atividades de urbanização (sistemas de saneamento *in situ*, lixões, vazamentos em aterros sanitários, vazamento de tanques de combustíveis, etc.), industrial (derrames acidentais de produtos químicos, disposição inadequada de resíduos industriais, existência de lagoas de infiltração, ocorrência de chuva ácida, etc.), agrícola (aplicação de fertilizantes, adubos orgânicos e defensivos agrícolas, irrigação, atividades pecuárias, etc.), e de mineração (lixiviação de bota-foras, etc.). Todos estes processos devem ser considerados, portanto, durante a investigação da hidrogeoquímica da água subterrânea, incluindo também a da zona não saturada.

4.1.2. Modelos Hidrogeoquímicos

Os modelos matemáticos hidrogeoquímicos podem ser compreendidos como tentativas de explicação das características químicas de um certo sistema em termos das interações entre as fases aquosa, mineral e gasosa nele presentes (DEUTSCH, 1997). Estes modelos também realizam previsões de respostas do sistema a partir de mudanças nas condições químicas do meio.

Três tipos de modelos hidrogeoquímicos são mais comumente utilizados: os de “especiação”, os inversos (ou de balanço de massa) e os de previsão, dos quais o primeiro é de especial interesse para este estudo.

Os modelos de “especiação” calculam, a partir do resultado da composição química de uma amostra de água, a distribuição e as atividades das espécies dissolvidas entre íons livres e os seus diferentes complexos, assim como o índice de saturação de diferentes minerais, levando-se em conta a força iônica da solução. Para a execução dos cálculos das concentrações (atividades) das várias espécies químicas e dos índices de saturação dos minerais, os programas baseiam-se no princípio geral da lei de ação de massas e utilizam-se de extensos bancos de dados de termodinâmica e de constantes de equilíbrio das principais reações químicas.

O índice de saturação para cada mineral é um parâmetro calculado a partir do produto das atividades dos íons do mineral (obtido com os resultados das análises químicas da água) e a sua constante de equilíbrio.

Este parâmetro indica o desequilíbrio existente entre a solução e os minerais da rocha. Valores positivos do índice de saturação indicam que a solução está supersaturada com relação a determinado mineral, o que o leva à precipitação. Valores negativos sinalizam que o mineral encontra-se em processo de dissolução e valores próximos de zero indicam que a solução está em equilíbrio químico com o mineral.

Dentre os programas de modelagem hidroquímica disponíveis, destaca-se o MinteqA2 (ALLISON *et al.*, 1991), desenvolvido pelo USEPA. Ele executa modelos de “especiação” e de previsão e conta com um extenso banco de dados termodinâmicos de reações, especialmente de metais potencialmente poluentes.

Uma das maiores limitações de um modelo geoquímico em simular de forma precisa os sistemas naturais consiste na aplicação do princípio do equilíbrio químico para todas as reações geoquímicas. A marcante diferença na cinética entre as reações congruentes (mais rápidas) e incongruentes (mais lentas) compromete a validade dos resultados dos modelos hidrogeoquímicos, principalmente para águas de fluxo rápido, como observado na zona não saturada.

Considerando os efeitos da cinética das reações geoquímicas dos aluminossilicatos, a abordagem através da utilização de diagramas de estabilidade (cujos limites de campos

foram construídos a partir de equações de equilíbrio químico entre fases), representa apenas uma primeira aproximação sobre a dinâmica destas reações, devendo os resultados serem interpretados com circunspeção.

Os processos de adsorção e troca iônica podem ser explicados pelo princípio da lei da ação de massas. A troca iônica pode ser descrita como uma reação com constante de equilíbrio, normalmente designada como coeficiente de equilíbrio (APPELO & POSTMA, 1993). Infelizmente os valores dos coeficientes de equilíbrio não são constantes, pois o cátion a ser trocado não se comporta idealmente, sendo necessária a aplicação de coeficientes de atividade para superfícies de troca, semelhantes àqueles que são aplicados para íons na água, mas que ainda não são conhecidos para sólidos. Tais dificuldades restringem as tentativas de se executar modelagens envolvendo troca iônica dos principais cátions em modelos hidrogeoquímicos.

4.2. Trabalhos Anteriores

A hidroquímica da zona não saturada é tradicionalmente objeto de estudo da área das ciências do solo e muito do desenvolvimento do conhecimento das relações entre as frações sólida, líquida, gasosa e biológica nesse compartimento aconteceu para a aplicação na agronomia.

Observou-se, nas últimas décadas, um crescente interesse na hidrogeoquímica da zona não saturada por parte dos hidrogeólogos, devido aos problemas engendrados pela poluição do solo e da água subterrânea.

Neste contexto e considerando os objetivos deste trabalho uma síntese dos principais artigos publicados no País são apresentados:

- Resultados sobre a hidrogeoquímica da zona não saturada são descritos em SZIKSZAY & TOLEDO-GROKE (1989) e SZIKSZAY et al. (1990). Observou-se que a água do solo, da superfície até a profundidade de 1,5 m, apresenta concentrações mais elevadas de sólidos dissolvidos, ocorrendo um decréscimo nos valores até a zona saturada por processos de diluição. As concentrações mais elevadas de sais na água do solo mais superficial está ligada aos eventos contínuos de evaporação e infiltração na porção do solo definida pela linha de evaporação. Quanto à composição iônica, observou-se que a água passa de predominantemente cárquica até 4,0 m para sódica e potássica até o aquífero freático, onde volta a predominar o cálcio novamente. Este fenômeno está ligado aos mecanismos de troca iônica do cálcio pelo sódio e pela caulinitização de muscovitas e feldspatos na zona não saturada, que liberam o potássio que posteriormente será adsorvido em profundidades maiores. Quanto aos ânions, o bicarbonato, originado a partir da

oxidação da matéria orgânica e de reações bioquímicas, predomina a partir da linha de evaporação até o aquífero freático. Observou-se que não ocorreram variações pronunciadas na composição química das amostras de água coletadas ao longo dos anos, em função da sazonalidade das chuvas.

- GLOEDEN *et al.* (1991) realizou um monitoramento da qualidade da água das zonas saturada e não saturada do Aquífero Botucatu em uma área de fertirrigação com vinhaça. O autor constatou que os sedimentos arenosos apresentam baixa capacidade de retenção de água na zona não saturada e elevada capacidade de transporte dos constituintes da vinhaça. As análises químicas da água do aquífero freático indicaram que as concentrações de cloreto, carbono orgânico, amônio e nitrogênio orgânico, aumentaram e diminuíram drasticamente e retornaram às suas concentrações originais em apenas dois meses após a disposição da vinhaça em superfície.
- ALEXANDRE (1995) investigou o comportamento geoquímico de metais pesados originários de pesticidas agrícolas nas zonas saturada e não saturada do manto de intemperismo de terrenos cristalinos pré-cambrianos sob clima úmido. Apesar da falta de uma maior massa de dados, a autora verificou que a água passa de cárquica-magnesiana até 4 m para magnesiana-cálcica a partir de então até o aquífero freático e que a água é fortemente nitratada após os 3 m de profundidade até o aquífero freático devido à ação de fertilizantes. Apesar de terem sido detectadas ocorrências dos metais pesados em concentrações muito baixas na água, o que evidencia retenção pelo material sólido, os solos estudados não apresentam características que favorecem a retenção dos metais pesados estudados, devido às baixas concentrações de matéria orgânica, predominância de caulinita entre os minerais de argila e devido às condições de permeabilidade e gradientes hidráulicos.
- SURITA (1999) avaliou a contaminação da água da zona não saturada de sedimentos da então denominada Formação Adamantina em Monte Aprazível (a aproximadamente 120 km de Urânia) devido à disposição de efluentes de curtimento de couro. Observou-se que da superfície até a região da franja capilar o pH e a condutividade elétrica apresentam queda nos valores. A água é magnesiana-cálcica após os 3 m de profundidade até o aquífero freático e o nitrato apresenta-se também com elevadas concentrações na zona não saturada (até 85 mg/L), decrescendo em profundidade no sentido do aquífero. Como resultado principal, o estudo mostra que o solo e a água foram intensamente impactados pela infiltração dos efluentes.

5. Materiais e Métodos

5.1. Descrição da Estação de Monitoramento

A estação de monitoramento está instalada na área urbana do município de Urânia (SP) conforme pode ser observado na Figura 2. BERTOLO & HIRATA (2000) descrevem que o principal critério para a locação da estação deveria ser a sua proximidade com um poço profundo da SABESP com histórico de ocorrência de elevados índices de cromo na sua água. Desta forma, a estação foi escavada ao lado do poço PP-06 no interior da área cercada que protege o poço. Este local foi o escolhido por ser de propriedade da SABESP, o que facilitaria o monitoramento dos equipamentos instalados por longos períodos e por atender a questões de logística e segurança. Algumas fotos da estação de monitoramento se encontram no Anexo 1.

Esta estação compreende um poço com diâmetro de 1,75 m e profundidade de 11,0 m revestido por anéis de concreto, conforme pode ser observado na Figura 3. O anel superior foi colocado 0,5 m acima da superfície do solo para permitir a fixação de uma tampa de ferro.

O espaço anelar entre a parede da perfuração e o anel de revestimento no trecho acima do nível d'água foi preenchido com uma mistura de bentonita e o próprio solo escavado. Tal procedimento evita que a água da zona não saturada possa entrar dentro do poço pelo espaço existente entre um anel e outro, o que promoveria interferências nas leituras dos tensiômetros e perdas da água de amostragem dos lisímetros de sucção.

Abaixo do nível d'água, o preenchimento do espaço anelar se deu com o próprio material da perfuração. Próximo à superfície, o último 0,5 m de espaço anelar foi preenchido com uma mistura de solo, bentonita e cimento, garantindo uma boa vedação e resistência mecânica junto à boca do poço.

No interior do poço foram instalados 12 tensiômetros e 12 lisímetros de sucção a partir de 0,5 m até 9,0 m de profundidade. Outros 6 tensiômetros e 6 lisímetros de sucção foram instalados a partir da superfície a 0,5 m e 1,0 m de profundidade, distando cerca de 3 m do poço. A instalação destes equipamentos foi executada conforme metodologia descrita em ASTM (1996). Um poço de monitoramento do aquífero freático, constituído por um tubo de PVC de $\frac{3}{4}$ " com ponteira, 2,5 m de comprimento e 0,5m de seção filtrante, foi colocado na profundidade de 11,5 m.

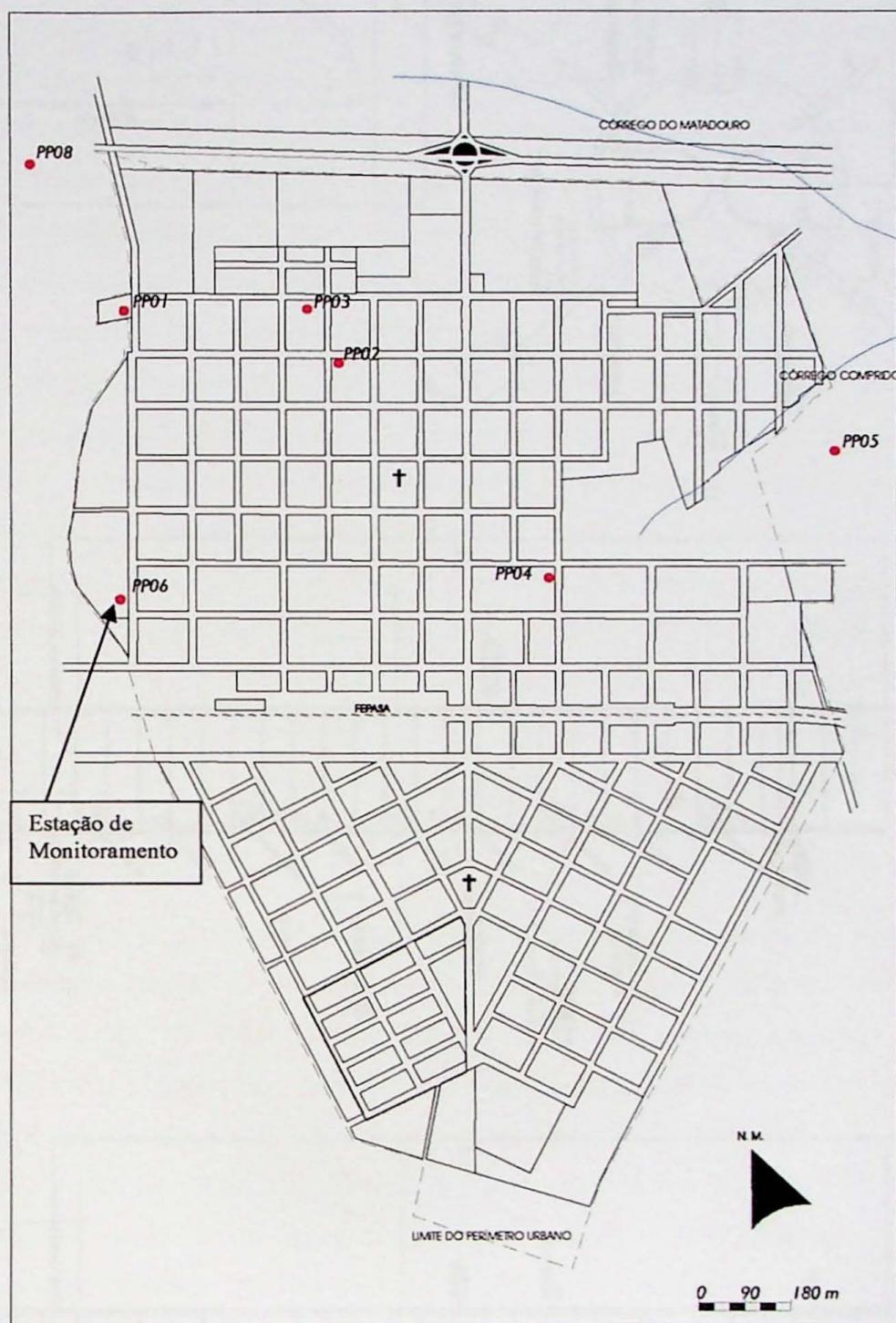


Figura 2 – Localização da estação de monitoramento na área urbana de Urânia

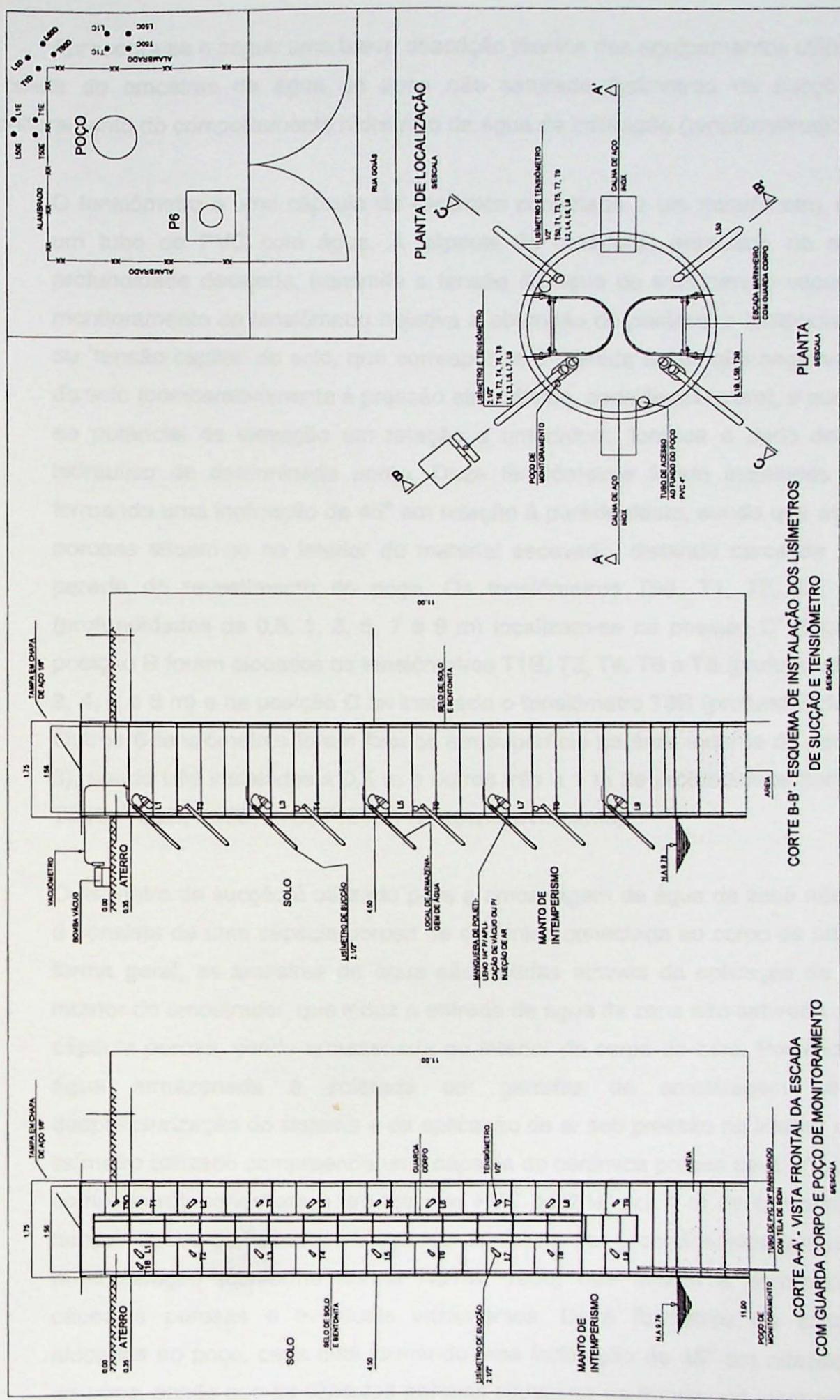


Figura 3 – Planta construtiva da estação de monitoramento da zona não saturada (Extraído de BERTOLO & HIRATA, 2000)

Apresenta-se a seguir uma breve descrição técnica dos equipamentos utilizados para a coleta de amostras de água da zona não saturada (lisímetros de sucção) e para monitoramento do comportamento hidráulico da água de infiltração (tensiômetros):

- O tensiômetro é uma cápsula de cerâmica conectada a um vacuômetro através de um tubo de PVC com água. A cápsula de cerâmica, enterrada no solo até a profundidade desejada, transmite a tensão da água do solo para o vacuômetro. O monitoramento do tensiômetro objetiva a obtenção do parâmetro ‘potencial matricial’ ou ‘tensão capilar’ do solo, que corresponde à medida da tensão negativa da água do solo (comparativamente à pressão atmosférica, considerada zero), e que, somado ao potencial de elevação em relação a um *datum*, fornece o dado de potencial hidráulico de determinado ponto. Doze tensiômetros foram instalados no poço, formando uma inclinação de 45° em relação à parede deste, sendo que as cápsulas porosas situam-se no interior do material escavado, distando cerca de 60 cm da parede do revestimento do poço. Os tensiômetros T50, T1, T3, T5, T7 e T9 (profundidades de 0,5, 1, 3, 5, 7 e 9 m) localizam-se na posição C` (Figura 3); na posição B foram alocados os tensiômetros T1B, T2, T4, T6 e T8 (profundidades de 1, 2, 4, 6 e 8 m) e na posição C foi instalado o tensiômetro T3B (profundidade de 3 m). Outros 6 tensiômetros foram fixados em superfície na área externa do poço (Figura 3), sendo três instalados a 0,5 m e outros três a 1 m de profundidade (tensiômetros T50C, T50D, T50E, T1C, T1D e T1E, respectivamente).
- O lisímetro de sucção é utilizado para a amostragem de água da zona não saturada e consiste de uma cápsula porosa de cerâmica conectada ao corpo de um tubo. De forma geral, as amostras de água são obtidas através da aplicação de vácuo no interior do amostrador, que induz a entrada da água da zona não saturada através da cápsula porosa, sendo armazenada no interior do corpo do tubo. Posteriormente, a água armazenada é coletada em garrafas de amostragem através da despressurização do sistema e da aplicação de ar sob pressão no interior do tubo. O lisímetro utilizado comprehende uma cápsula de cerâmica porosa de 2½" por 6 cm de comprimento conectada a um tubo de PVC de 2½" por 1 m de comprimento com tampa. Todos os lisímetros utilizados passaram por procedimentos laboratoriais de pré-instalação (conforme norma ASTM, 1996) que evitam a contaminação das cápsulas porosas e eventuais vazamentos. Doze lisímetros de sucção foram alocados no poço, cada qual formando uma inclinação de 45° em relação à parede do poço, sendo que as cápsulas porosas situam-se no interior do material escavado e distando cerca de 60 cm da parede do revestimento do poço. As posições B, C', B'

e C do poço (Figura 3) foram utilizadas para a locação dos lisímetros de sucção. Na posição B, foram fixados os lisímetros L1, L3, L5, L7 e L9 nas profundidades de 1, 3, 5, 7 e 9 m; na posição C' foram instalados os lisímetros L2, L4, L6 e L8 nas profundidades de 2, 4, 6 e 8 m; na posição B' foi alocado o lisímetro L50 na profundidade de 0,5 m; e na posição C foram instalados os lisímetros L1B e L5B nas profundidades de 1 e 5 m. Os lisímetros foram colocados de forma intercalada nas posições B e C' (e não exatamente um sob o outro numa única fila), devido à probabilidade de haver interferências entre os cones de sucção, o que diminuiria o volume de água de amostragem já naturalmente escasso de cada lisímetro. Outros 6 lisímetros de sucção foram instalados em superfície e na área externa do poço, sendo três instalados a 0,5 m e outros três a 1 m de profundidade (lisímetros L50C, L50D, L50E, L1C, L1D e L1E). A alocação destes lisímetros objetivou complementar a investigar a variação lateral da qualidade da água do solo, bem como a influência do material de aterro existente ao redor do poço sobre a qualidade da água do solo nestas profundidades.

Maiores detalhes construtivos e de instalação da estação de monitoramento encontram-se em BERTOLO (2001).

5.2. Análises de Amostras de Solo

A totalidade da coleta e parte das análises de amostras de solo já tinham sido executadas pela equipe envolvida no projeto (ALMODOVAR, 2000; BERTOLO, 2001) antes do início do desenvolvimento desta pesquisa. Desta forma, serão descritos apenas os procedimentos relativos aos ensaios dos quais o aluno participou ativamente. Entretanto, todos os dados químicos, mineralógicos e granulométricos disponíveis serão apresentados e interpretados, aumentando as evidências empíricas das conclusões propostas.

Do total de 19 amostras de solo, 13 foram coletadas durante a perfuração do poço e 6 durante a instalação dos equipamentos de monitoramento externos ao poço. A Tabela 3 apresenta o tipo de análise, número de amostras, o método da análise realizada e o laboratório utilizado para as análises:

As análises químicas por ICP-AES e mineralógicas por difração de raio X foram executadas em todas as amostras de solo total e em três amostras da fração fina, três amostras dos minerais leves e três amostras dos minerais pesados. O tratamento das amostras de solo para a obtenção da fração fina, dos minerais leves e dos minerais pesados foi realizado por ALMODOVAR (2000), através de peneiramento via úmido.

Tabela 3 – Análises realizadas em amostras deformadas de solo

Análise	Número de Amostras	Método	Laboratório
Granulometria ⁽¹⁾	19	Espectroscopia por correlação de fótons	Escola Politécnica LCT- Eng Minas - USP
Granulometria ⁽¹⁾	4	Peneiramento e pipetagem	DGSA/IGc/USP
Análise Mineralógica ⁽²⁾	13	Microscopia Ótica	DMG/IGc/USP
Análise Mineralógica ⁽¹⁾	23	Difração de raio X	Lab. Difração Raio X DMG/IGc/USP
Análise Química ⁽¹⁾	30	ICP-AES Plasma	Lab. Química e ICP-AES – DMG/IGc/USP
Análise Química de Nitrato ⁽²⁾	19	Kit RqFlex – análise reflectométrica (Hanke, 1998)	DGSA/IGc/USP
Análise Química ⁽²⁾	3	Microscopia Eletrônica de Varredura	DGSA/IGc/USP e Esc. Politécnica Eng Minas - USP
Capacidade de Troca de Cátions, pH do solo e teor de matéria orgânica ⁽²⁾	15	Vários (Raij & Quaggio, 1983)	Lab. Centro Ciências Agrárias – UFSCar – Araras – SP

⁽¹⁾ Ensaios executados antes do início da vigência desta pesquisa.

⁽²⁾ Ensaios dos quais o aluno participou ativamente.

5.2.1. Análises Mineralógicas

Foram confeccionadas 10 seções delgadas de solo com dimensões 4,8 vs. 2,8 mm e 70 μ m de espessura com o material coletado durante a execução do poço da estação de monitoramento, referentes às profundidades de 0,2; 3; 5; 7; 7,2; 8; 9; 10; 10,5 e 11,5 m. Como o material analisado é friável e deformado foi necessária impregnação deste com uma resina formada por uma mistura de araldite, endurecedor e acetona comercial. Não foi colocada lamínula uma vez que as mesmas lâminas passariam por determinações ao microscópio ótico e eletrônico.

Estas lâminas de solo, juntamente com outras já existentes das profundidades de 1; 3 e 9,5 m, foram estudadas ao microscópio ótico petrográfico Olimpus BX-40 do Laboratório de Microscopia do Instituto de Geociências – USP. Tais estudos foram efetuados exclusivamente sob luz transmitida. A partir da descrição ótica das lâminas de solo, foram marcados alguns pontos para a investigação semi-quantitativa ao microscópio eletrônico de varredura (MEV). O alvo principal das análises no MEV foram os minerais primários (feldspatos) no intuito de traçar a origem do cálcio, magnésio, potássio e sódio na água de infiltração.

5.2.2. Análises Químicas

a) Análise Química de Nitrato:

Análises químicas de nitrato do solo foram realizadas com o *kit RqFlex*, que corresponde a um reflectômetro portátil para análises em campo, objetivando caracterizar a contaminação do solo por nitrato e correlacionar os resultados com as análises de água. As análises foram realizadas em duas ocasiões: a primeira nas amostras de solo coletadas durante a escavação do poço, e a segunda a partir de coleta das amostras com trado manual. Na primeira ocasião, as análises se deram meses após a coleta; na segunda, as análises ocorreram imediatamente após as amostragens. O método de extração do nitrato do solo (HANKE, 1998), consiste em se pesar 25 g de solo seco, adicionar 25 mL de H₂SO₄ 0,01N, agitar por 2 minutos, filtrar e analisar a solução com o reflectômetro.

b) Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV):

O MEV foi utilizado com o objetivo de se caracterizar quimicamente os minerais primários e secundários observados na etapa de microscopia ótica, notadamente com relação à localização dos elementos Na, K, Ca e Mg no solo.

O MEV é composto por detector de elétrons secundários (morfologia dos grãos), detector de elétrons retro-espalhados (contraste dos grãos), catodoluminescência e espectrômetro de energia dispersiva EDS (Energy Dispersive System). O princípio de funcionamento consiste em se fazer atingir um feixe de elétrons através de um mineral, cujos átomos ionizam-se e ejetam elétrons de suas camadas internas. Para recuperar a estabilidade, os elétrons de outras camadas substituem os espaços gerados, emitindo determinadas quantias de energia, cuja medida permite identificar os elementos presentes no material analisado.

Os microscópios utilizados foram os do DGSA/IGc/USP e do LCT/Poli-Minas/USP. Antes do início das seções no MEV, as lâminas de solo sofreram tratamento através de recobrimento com um filme de carbono. No microscópio do DGSA/IGc/USP foram realizadas, na lâmina de solo da profundidade de 10,0 m, análises semi-quantitativas pontuais em cinco minerais. No microscópio do LCT/Poli-Minas/USP, foram analisadas as lâminas de amostras de solo das profundidades de 3,0, 5,0 e 7,0m. A técnica de investigação utilizada foi o “dot map”, que consiste na varredura de determinados elementos selecionados (no caso, o Na, K, Ca, Mg e Al) ao longo de uma área.

As condições analíticas de operação foram de 20kV de voltagem de trabalho, 25 mm de distância de trabalho, calibração das energias em cobalto e tempo de exposição ao feixe de 100 segundos. A avaliação dos resultados do EDS é dada pelos valores de correlação interna, que devem situar-se próximos de 1. De uma forma geral, esses valores foram próximos de 0,7 para o oxigênio, cloreto e ferro nos pontos 1.1, 6.1 e 6.3, e variando entre 0,85 e 1 para todos os demais elementos em todas as lâminas.

c) Capacidade de Troca de Cátions, pH do Solo e Teor de Matéria Orgânica:

Foram executadas análises químicas em 15 amostras de solo total, a fim de se determinar os parâmetros capacidade de troca de cátions (CTC), os principais cátions formadores do CTC (Na, K, Ca, Mg, H, e Al), o pH do solo em solução de CaCl_2 , e os teores de matéria orgânica do solo. O conjunto dessas análises é normalmente referido pelos cientistas do solo como “análises químicas do solo para fins de fertilidade”. O método de análise utilizado neste trabalho corresponde ao descrito em RAIJ & QUAGGIO (1983), com adaptações, que foram verbalmente descritas pelo técnico responsável pelas análises no Laboratório de Análise Química de Solo e Planta da UFSCar (Araras - SP).

Inicialmente as amostras são secas, desagregadas e homogeneizadas. O pH do solo é medido misturando-se 10 cm^3 de solo em 25 ml de solução 0,01 M de CaCl_2 , que é utilizado pois o pH resultante é mais próximo daquele existente no ambiente radicular das plantas. O teor de matéria orgânica é obtido através da oxidação completa da matéria orgânica contida em determinado volume de amostra de solo com mistura de dicromato e ácido sulfúrico, seguida de titulação da solução resultante com uma solução 0,4 N de sulfato ferroso amoniacial, após adição de H_3PO_4 .

O parâmetro capacidade de troca de cátions (CTC) representa a somatória das concentrações dos principais cátions trocáveis e que estão adsorvidos no solo (Na, K, Ca, Mg, Al e H). Outros cátions encontram-se adsorvidos, porém em menores concentrações que estes principais, cuja somatória representa uma boa aproximação do CTC total.

A determinação do Al trocável é feita através de uma solução do solo analisado com KCl 1N. Após determinado período, o extrato sobrenadante é titulado com uma solução 0,025N de NaOH, cujo volume é utilizado para o cálculo da concentração (em meq/kg) de Al trocável. O H^+ trocável é determinado através da solução tampão SMP, que consiste de uma mistura de sais neutros com vários tampões. A análise é realizada adicionando-se a solução SMP à suspensão onde foi determinado o pH em CaCl_2 . Após um tempo de agitação e repouso, é realizada a leitura do pH da nova suspensão tampão, denominado pH_{smp} . A concentração de $(\text{H}^+ + \text{Al})$ é obtida a partir da leitura de uma curva de regressão, dado o pH_{smp} . A determinação do H^+ trocável é feita pela subtração do Al calculado pelo método anterior da soma ($\text{H}^+ + \text{Al}$).

O processo de extração do cálcio e magnésio se dá através de uma solução do solo com KCl 1N. Após determinado tempo de contato para a ocorrência da troca iônica do cálcio e magnésio pelo potássio, a solução sobrenadante é separada e analisada por espectrofotometria de absorção atômica. A determinação do sódio é feita através de uma solução do solo com ácido clorídrico 0,1N. Após a ocorrência da troca iônica do sódio pelo hidrogênio, a solução é separada e analisada por espectrofotometria de chama. A extração de potássio da amostra se dá com uma resina trocadora de cátions. O solo é misturado com a resina saturada em sódio, que permanece em agitação por 16 horas, até que todos os

cátions do solo se transfiram para a resina. A resina é separada da argila e do solo por lavagem com água deionizada e atacada com uma solução de 50 mL de NH₄Cl (0,8N) e HCl (0,2N). O extrato resultante é analisado para potássio por espectrofotometria de chama.

Os resultados de controle de qualidade das análises não estão disponíveis, apesar de existirem. O Laboratório de Análise Química de Solo e Planta da UFSCar (Araras - SP) é membro do programa de Laboratórios de Análises de Solos do Estado de São Paulo, que é coordenado pelo Instituto Agronômico de Campinas (IAC). O IAC fornece amostras padrão para os laboratórios membros para serem analisadas mensalmente, sem que os laboratórios saibam a composição química. O IAC recebe os resultados e, caso estes sejam reproduutíveis, fornece um selo de qualidade que é colado em todos os laudos emitidos pelo laboratório, certificando que as análises são exatas e precisas.

5.3. Coleta e Análises Químicas de Amostras de Água

5.3.1. Procedimentos de Amostragem

Das cinco campanhas de amostragem de água dos lisímetros de sucção e do poço de monitoramento realizadas (abril e agosto/99 e janeiro, abril e setembro/2000) o aluno teve chance de participar das duas últimas. A campanha realizada em setembro de 2001 não foi considerada uma vez que não foi possível amostrar água de nenhum lisímetro de sucção devido à grande magnitude da estação seca deste ano. O Anexo 2 apresenta a relação das amostras coletadas por evento de amostragem e alguns dados que representam as condições de amostragem (potencial matricial do solo na data da coleta, tempo de sucção dos lisímetros durante a coleta, volume de amostra coletada e fator de diluição da amostra realizada em campo). Em algumas campanhas, determinados lisímetros não puderam ser amostrados devido, principalmente, à estação seca e, subordinadamente, à problemas de instalação do equipamento.

O método de coleta de água nos lisímetros consiste em aplicar uma sucção de -650 mmHg em cada lisímetro, através de uma bomba a vácuo de bancada operada por energia elétrica. A sucção aplicada nos lisímetros era monitorada através de vacuômetros e a eventual perda de sucção era reposta com uma bomba a vácuo manual. O tempo em que cada lisímetro era submetido à sucção até o momento da amostragem era função da disponibilidade de água do solo, que era avaliada a partir das leituras de potencial matricial dos tensiômetros. O tempo médio de sucção individual dos lisímetros foi de 50,6 horas (e desvio padrão de 23 horas). Após o período de sucção, a coleta das amostras de água dos lisímetros era complementada com a utilização de uma bomba pressurizadora manual que promovia a extração da água de dentro do lisímetro para os vidros das amostras através da pressurização com ar da câmara armazenadora de água do lisímetro. Os vidros das

amostras foram limpos com água e sabão, descontaminados com HCl concentrado (1:1) e enxaguados com água deionizada por várias vezes antes de cada evento de amostragem.

5.3.2. Análises Realizadas e Controle de Qualidade dos Resultados

São obtidos em campo os parâmetros temperatura, pH, Eh, condutividade elétrica, alcalinidade total e, dependendo do volume de amostra, os parâmetros nitrato, nitrito, amônio, ferro II e cromo hexavalente, através de kits de campo. Os seguintes equipamentos foram utilizados em campo: medidor de pH e de Eh 330/SET-1-WTW; condutivímetro WTW modelo LF330/SET; kit RqFlex de análises de nitrato, nitrito, amônio e ferro por análise reflectométrica. O medidor de Eh utilizado possui eletrodo de cloreto de mercúrio e não de hidrogênio. Neste caso, às medidas de Eh acrescentou-se 250 mV para correção.

A alcalinidade total foi executada em campo e o resultado todo atribuído à concentração do íon HCO_3^- , já que os baixos valores de pH obtidos em campo isentaram da necessidade de se analisar a alcalinidade parcial. A análise da alcalinidade total foi feita por titulação, utilizando-se de 10, 25, 50 ou 100 mL da amostra (dependendo da disponibilidade), indicador misto, ácido sulfúrico 0,01 N (padronizado previamente no laboratório com Na_2CO_3) e bureta com escala de 0,01 mL de precisão.

Também em campo, as amostras foram filtradas em 0,45 μm em membrana de acetato-celulose e preservadas para análises em laboratório. Esta foi feita com HNO_3 ($\text{pH}<2$) para a amostra de cátions e H_2SO_4 ($\text{pH}<2$) para a amostra de Na e K. A amostra de ânions dispensa preservação química, sendo apenas congelada.

Em laboratório foram obtidos os teores dos cátions e ânions maiores, metais pesados, alumínio, sílica e carbono orgânico dissolvido. Os laboratórios utilizados foram os do CEPAS e Alfa. A Tabela 4 resume os parâmetros analisados em cada laboratório e o método de análise utilizado.

O volume de amostra mínimo necessário para a análise nos laboratórios para cada ponto somou 160 mL, sendo 50 mL apenas para a análise de sílica. Por ser muito escasso o volume de água obtido de alguns lisímetros de sucção, houve a necessidade, em determinadas ocasiões, de não se analisar algum parâmetro químico ou de se recorrer à diluição da amostra até que fosse atingido o volume mínimo para a execução das análises.

Quanto às amostras diluídas analisadas, as diluições foram realizadas em água deionizada de acordo com os fatores apresentados nas tabelas do Anexo 2. Os resultados apresentados destas amostras já se encontram corrigidos em função do fator de diluição utilizado. Nas amostras diluídas, o limite de detecção do parâmetro analisado foi considerado como sendo n vezes maior que o limite de detecção do método de análise, sendo n o fator de diluição. Em nenhuma das análises realizadas o novo limite de detecção

calculado foi maior que o resultado do parâmetro. Os parâmetros de campo, entretanto, foram sempre obtidos a partir da amostra original, sem serem diluídas.

Tabela 4 – Parâmetros químicos analisados em amostras de água, preservação, laboratório e método de análise

Parâmetros	Preservação	Laboratório	Método de Análise
Na, K	H ₂ SO ₄	CEPAS/IGc/USP	Espectrofotometria de Chama
Ca, Mg, Ba, Sr, Al, Fe, Mn, Ag, Cr ^t , Cu, Ni, Pb, Zn, SO ₄ , Cl, Br, F, PO ₄ , NO ₂ , NO ₃	HNO ₃	CEPAS/IGc/USP	Espectrofotometria de Absorção Atômica
SiO ₂	Congelamento	CEPAS/IGc/USP	Cromatografia Líquida
COD	Nenhum/ Resfriamento	ALFA	Colorimetria
	Nenhum/ Resfriamento	ALFA	Digestão com tiosulfato e quantificação de CO ₂ por colorimetria

Os resultados das análises químicas foram submetidos a dois tipos de controle de qualidade: a realização de cálculos de balanço iônico (Equação 1, com íons expressos em meq/L), a fim de se quantificar possíveis erros na execução das análises, e a execução de análises em amostras duplicatas, objetivando quantificar a reprodutibilidade dos resultados.

$$E = \frac{\sum \text{cátions} - \sum \text{ânions}}{\sum \text{cátions} + \sum \text{ânions}} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Os resultados de balanço iônico das amostras de água dos lisímetros e do poço de monitoramento, apresentados no Anexo 2, indicam que as análises químicas apresentaram erro relativo variando entre -12,6% (L7 - abr/99) e +13,85% (PM2 - set/00), com média de 3,93% e desvio padrão de 4,07%, sendo que praticamente todas as análises apresentaram desvios menores que 10%, o que pode ser considerado favorável para a execução de estudos hidrogeoquímicos.

Considerando o módulo do desvio de 10% como limite de aceitação das análises, foram descartados, dentre todas as análises, apenas os resultados da amostra duplicata PM2 (set/00). Houve uma tolerância um pouco maior com os dados das análises L3 (abr/99), L7 (abr/99 e set/00) e PM (jan/00, abr/00 e set/00), que apresentaram desvios ligeiramente superiores a 10% e mesmo assim foram considerados nos estudos hidroquímicos.

As três amostras de água da chuva, por serem muito diluídas, apresentaram erro relativo variando de -19% a +10%. Estes elevados desvios estão provavelmente relacionados à dificuldade em se estabelecer as concentrações de alcalinidade (Chuva 1 - jan/00) e cálcio (set/00). Considerando estes fatores, os resultados dos demais parâmetros químicos foram considerados nos estudos hidroquímicos.

Os resultados das análises químicas dos lisímetros L1, L1B e L2 da campanha de setembro/2000 devem ser considerados com reservas. Estes três pontos, nesta ocasião, tiveram um volume de amostra muito reduzido, o que impediu a realização do parâmetro alcalinidade total em campo. Este parâmetro foi calculado fazendo-se o raciocínio inverso, ou seja, considerou-se o desvio relativo da análise igual a zero e calculou-se a quantidade de bicarbonato suficiente para manter a solução eletricamente neutra. Os resultados obtidos se mostraram próximos daqueles produzidos durante as outras campanhas de amostragem e apesar da ausência de controle de qualidade estes dados foram utilizados nos estudos hidrogeoquímicos.

Os resultados da reproduzibilidade das análises são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Reproduzibilidade⁽¹⁾ das análises de amostras de água duplicata do lisímetro L9 e do poço de monitoramento PM.

	L9 - Abr/99	L9 - Ago/99	L9 - Jan/00	L9 - Abr/00	L5 - Set/00	L8 - Set/00	PM - Set/00
Bicarbonato	-	29,2	11,1	7,8	-	0,7	2,2
Sulfato	12,5	9,1	3,7	4,8	33,3	0,0	0,6
Cloreto	4,4	0,6	1,5	8,3	6,5	9,3	7,0
Nitrato	0,9	0,2	0,2	0,2	0,0	1,4	0,1
Nitrito	nd ⁽²⁾	nd	nd	nd	100,0	nd	nd
Fluoreto	14,3	12,0	9,1	33,3	1,8	33,3	0,0
Fosfato total	20,0	14,3	42,9	30,4	20,0	27,3	85,7
Brometo	9,1	42,9	nd	55,5	100,0	nd	nd
Sódio	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,4
Potássio	3,7	3,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Cálcio	1,3	1,3	25,9	3,4	12,0	0,7	0,6
Magnésio	0,8	0,0	26,5	0,0	10,0	0,6	0,0
Estrôncio	0,0	0,0	9,1	0,0	0,0	0,0	1,0
Bário	0,0	15,2	44,4	20,0	100,0	0,0	25,0
Ferro total	100,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Manganês	0,0	nd	nd	nd	nd	0,0	nd
Alumínio	23,1	nd	29,4	nd	100,0	nd	100,0
Cromo total	nd	33,3	nd	nd	nd	100,0	nd
Chumbo	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Cobre	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Zinco	14,3	nd	0	0	nd	0,0	nd
Cádmio	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Níquel	100	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Prata	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Sílica	3,3	3,4	0,0	1,5	-	-	1,1
COD	nd	9,8	0,0	16,5	-	-	1,5

⁽¹⁾ A reproduzibilidade da análise é dada pela medida do desvio dos resultados e expressa em porcentagem: (diferença)/(soma) x 100; resultado expresso em módulo.

⁽²⁾ Representa parâmetro não detectado nos dois eventos de análises.

Observa-se que a maior parte dos resultados se encontram abaixo ou ao redor de 10%, conferindo reproduzibilidade às análises. Observam-se, entretanto, valores freqüentemente acima de 20% para os parâmetros fosfato, brometo, bário e alumínio, principalmente devido às baixas concentrações detectadas para estes parâmetros em todos os eventos de amostragem (valores em negrito na Tabela 5). Neste caso, as interpretações hidroquímicas que consideram esses elementos devem ser consideradas com prudência.

O controle de qualidade das análises a partir da análise de uma solução padrão ocorreu apenas com os parâmetros sílica e carbono orgânico dissolvido (COD), analisados pelo laboratório Alfa. Os desvios máximos observados em todas as campanhas de amostragem foram de 7,3% para sílica e de 7,5% para o COD. Esses valores são inferiores a 10% e, portanto, satisfatórios para a execução de interpretações.

5.4. Tratamento de Dados: Caracterização Hidrogeoquímica da Zona Não Saturada e Modelagem Matemática

Os resultados das análises químicas e mineralógicas do solo e das análises químicas da água foram tratados de forma a ser possível definir quais são os mecanismos geoquímicos que justificam a composição química da água da zona não saturada no espaço.

Para tanto, os resultados das análises químicas por ICP/AES do solo, de capacidade de troca de cátions e MEV, as análises mineralógicas por difração de raio - X e os resultados de análises de água (após a validação dos dados com base nas análises de controle de qualidade), foram organizados em planilhas eletrônicas onde foram realizados vários diagramas de correlação e gráficos caracterizando o seu comportamento no espaço.

Os dados das análises de água também foram tratados no modelo matemático MinteqA2 (ALLISON et al., 1991) a fim de se calcular a “especiação” iônica e o índice de saturação dos principais minerais, que depois foram tratados em gráficos em função da profundidade para cada evento de amostragem. Os resultados de análises de água foram também tratados em gráficos de estabilidade de silicatos, a fim de se determinar quais são os minerais aluminossilicáticos mais estáveis em cada profundidade de amostragem. A determinação das principais relações iônicas também auxiliam na interpretação dos dados.

6. Desenvolvimento do trabalho

As principais atividades realizadas no âmbito desta pesquisa durante o primeiro e o segundo semestre de 2001 encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6 - Cronograma de atividades realizadas

ATIVIDADE	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV
1 – Programa de estudos	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		
2 – Campanha de campo							✓		
3 – Análises químicas e mineralógicas da fase sólida		✓	✓	✓					
5 – Tratamento dos dados e modelamento matemático					✓	✓	✓		
6 – Integração dos dados e redação de relatórios			✓	✓				✓	✓

Conforme descrito no relatório de progresso datado de julho de 2001, durante o primeiro semestre de 2001 o aluno deu especial atenção para a análise da fase sólida (microscopia ótica e eletrônica, capacidade de troca de cátions, pH do solo e teor de matéria orgânica no solo) e tratamento preliminar dos resultados obtidos. Na segunda etapa de desenvolvimento desta pesquisa foi dada ênfase no: (1) tratamento dos dados hidroquímicos em programa de modelamento matemático específico (*MinteqA2*, ALLISON *et al.* 1991); (2) execução de gráficos e planilhas apropriadas para a visualização e interpretação dos resultados hidroquímicos; (3) verificação dos resultados do tratamento hidroquímico com os resultados da caracterização da fase sólida; (4) execução do modelo hidrogeoquímico conceitual; e (5) elaboração da monografia.

A maior dificuldade enfrentada pelo aluno foi, sem dúvida, a prolongada e marcante estação seca ocorrida no inverno de 2001 que inviabilizou a amostragem de água em grande parte dos lisímetros de sucção na campanha de campo de setembro de 2001. Este longo período sem chuvas significativas esturricou a zona não saturada na estação de monitoramento impedindo a coleta de água. A Tabela 7 apresenta os valores de potencial matricial observado em diversas profundidades ao longo da zona não saturada da estação de monitoramento em dois períodos distintos: setembro de 2000 e setembro de 2001. Os valores muito mais baixos observados na coluna referente a setembro de 2001 comprovam a marcante seca ocorrida neste ano.

Tabela 7 Potenciais matriciais⁽¹⁾ da zona não saturada na estação de monitoramento

profundidade (m)	0,50	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00	8,00	9,00	NA ⁽²⁾
24/09/2000	-100	-120	-280	-460	-320	-270	-200	-190	-110	-50	9,79
26/09/2001	-380	-380	-480	-590	-460	-400	-320	-300	-220	-160	11,38

(1) em mmHg

(2) em m abaixo da superfície

No entanto, das 5 campanhas de amostragem de água dos lisímetros de sucção e do poço de monitoramento realizadas antes do início deste trabalho (abril e agosto de 1999 e janeiro, abril e setembro de 2000) o aluno teve a oportunidade de participar das duas últimas, familiarizando-se com as tarefas de amostragem, acondicionamento e preservação de amostras além da determinação de alguns parâmetros físico-químicos *in situ*.

Desta maneira, as principais atividades previstas no cronograma do plano inicial de trabalho puderam ser satisfeitas.

7. Mineralogia e Composição Química da Fase Sólida da Zona Não Saturada

7.1. Análises de Amostras de Solo

7.1.1. Microscopia Ótica

No período foram confeccionadas 13 lâminas de solo relativas a profundidades variando entre 0,2 e 11,5 m abaixo da superfície. Aquelas que correspondem às menores profundidades, ou seja 0,2; 3; 5; 6 e 7 m, apresentam-se muito alteradas, dificultando a identificação de qualquer outro mineral que não sejam opacos, rutilo, zircão e quartzo, este último se apresenta muito fragmentado e fraturado (ver Anexo 3). Os demais minerais são produto de alteração (minerais argilosos), não sendo possível determinar as suas características ao microscópio ótico.

Nas demais lâminas (das amostras mais profundas, de 8 a 11,5 m) as condições de preservação da mineralogia primária são ligeiramente melhores permitindo identificar de forma esparsa, além dos minerais acima citados, microclínio. Na lâmina da profundidade de 0,2 m (aterro), foram observados diversos fragmentos de rocha contendo predominantemente plagioclásio e piroxênio, o que foi interpretado como sendo de diabásio.

7.1.2. Análises Mineralógicas por Difração de Raio X (DRX)

Os resultados das análises por difração de raio X são apresentados na Tabela 8. Todas as amostras de solo total indicam a ocorrência de quartzo; caulinita foi observada nas profundidades de 1, 2, 3 e 8 m; feldspato ocorre nas profundidades de 9,5; 10,5 e 11,5 m; e saponita foi observada apenas na profundidade de 11,5 m.

A elevada quantidade de quartzo mascara a eventual presença de outros minerais que ocorrem em pequenas quantidades. Neste caso, os resultados apresentados nos difratogramas de solo total são apenas indicativos, havendo a necessidade de se proceder a separação de frações granulométricas e dar mais ênfase àquelas menos quartzosas.

**Tabela 8 - Resultados de análises mineralógicas por difração de raio X
do solo do poço - frações fina, flutuado e afundado**

Amostra	Prof. (m)	Fração	Mineralogia
PC0,4T	0,4	total	quartzo
PC1,0T	1	total	quartzo e caulinita
PC2,0T	2	total	quartzo e caulinita
PC3,0T	3	total	quartzo e caulinita
PC4,0T	4	total	quartzo
PC5,0T	5	total	quartzo
PC6,0T	6	total	quartzo
PC7,0T	7	total	quartzo
PC7,2T	7,2	total	quartzo
PC8,0T	8	total	quartzo e caulinita
PC9,0T	9	total	quartzo
PC9,5T	9,5	total	quartzo, feldspato
PC10,5T	10,5	total	quartzo, feldspato
PC11,5T	11,5	total	quartzo, saponita, feldspato
PC1,0F	1	fina	quartzo e caulinita
PC6,0F	6	fina	caulinita, quartzo, goethita
PC1,0FL	1	flutuado	quartzo
PC6,0FL	6	flutuado	quartzo
PC9,5FL	9,5	flutuado	quartzo
PC1,0A	1	afundado	ilmenita, rutilo, magnetita, zircão e hematita
PC6,0A	6	afundado	quartzo, ilmenorutilo (?), hematita
PC9,5A	9,5	afundado	quartzo, hematita, rutilo, goethita, magnesita

Os demais minerais foram identificados através de picos bastante sutis nos difratogramas, com valores próximos da curva de *background*. Além do quartzo, foram identificados, em algumas ocasiões, a caulinita, apresentando picos em 3,53 Å; o feldspato

(provavelmente microclínio), com picos em 3,24 Å; e a saponita, que corresponde a uma argila do grupo da montmorilonita, com picos em 15,57 e 4,48 Å.

Os difratogramas das amostras de fração fina (PC1F e PC6F) apresentam menor quantidade de quartzo, destacando os picos de minerais presentes em menores proporções como caulinita e goethita. As análises da fração leve (PC1,0FL, PC6,0FL e PC9,5FL) indicaram a presença de quartzo na sua totalidade. O padrão das curvas são semelhantes àqueles das amostras de solo total, com os picos de quartzo predominando sobre um *background* de contagem baixa. As análises da fração pesada (PC1,0A, PC6,0A e PC9,5A), por sua vez, indicaram a ocorrência de uma série de minerais pesados, tais como ilmenita, rutilo, magnetita, zircão, hematita, goethita e magnesita.

7.1.3. Análises Químicas por ICP/AES-Plasma

Os resultados das análises químicas das amostras de solo por ICP/AES (frações total, fina, leve e pesada) são apresentados no Anexo 4. A Figura 4 apresenta os resultados das análises das amostras totais em função da profundidade. Observa-se nesta figura que a sílica predomina largamente ao longo do perfil, com média de 83% em massa, seguida dos óxidos de alumínio (média 6,7%), ferro (3,9%), potássio (0,6%), magnésio (0,5%), cálcio (0,1%) e sódio (0,03%). As concentrações dos cátions de base (K, Mg, Ca e Na) são, inclusive, muito baixas e, em algumas situações, próximos do limite de detecção da análise.

O material de aterro (0,2 m) apresenta composição ligeiramente diferenciada em relação à primeira amostra de solo (0,5 m), que é mais quartzosa e com menos óxidos de ferro, alumínio, cálcio, magnésio, potássio e sódio. A 1 m de profundidade, o solo volta a apresentar maiores quantidades de todos os elementos e redução de sílica.

As amostras dos níveis 7,2; 9,5 e 11,5 m são mais arenosas, o que refletiu em mais elevadas porcentagens de sílica e menores de óxidos de ferro, alumínio, cálcio, magnésio, potássio e sódio nas análises químicas. A amostra de 10,5 m, já no contexto do aquífero freático, é a que apresenta as maiores quantidades relativas de todos os elementos, com exceção da sílica, o que indica que esta amostra pode ser quimicamente parecida com a rocha sedimentar original.

Quando não se leva em consideração os resultados das profundidades de 7,2, 9,5 e 11,5 m, observa-se, a partir de 1 m até 10,5 m, a ocorrência de uma contínua queda nas concentrações de sílica (principalmente a 9 e 10,5 m), um aumento de óxido de ferro a partir dos 6 m de profundidade, uma queda nas concentrações do magnésio, cálcio e potássio até aproximadamente 3 m, seguido de elevação na concentração destes elementos e do sódio a partir dos 6 m. O óxido de alumínio não exibe um padrão característico de mudança de concentração ao longo do perfil do solo. Este padrão de distribuição dos elementos químicos

tem relação com o perfil de alteração do solo, sendo que ocorre uma maior probabilidade de se encontrar minerais primários em profundidades mais elevadas.

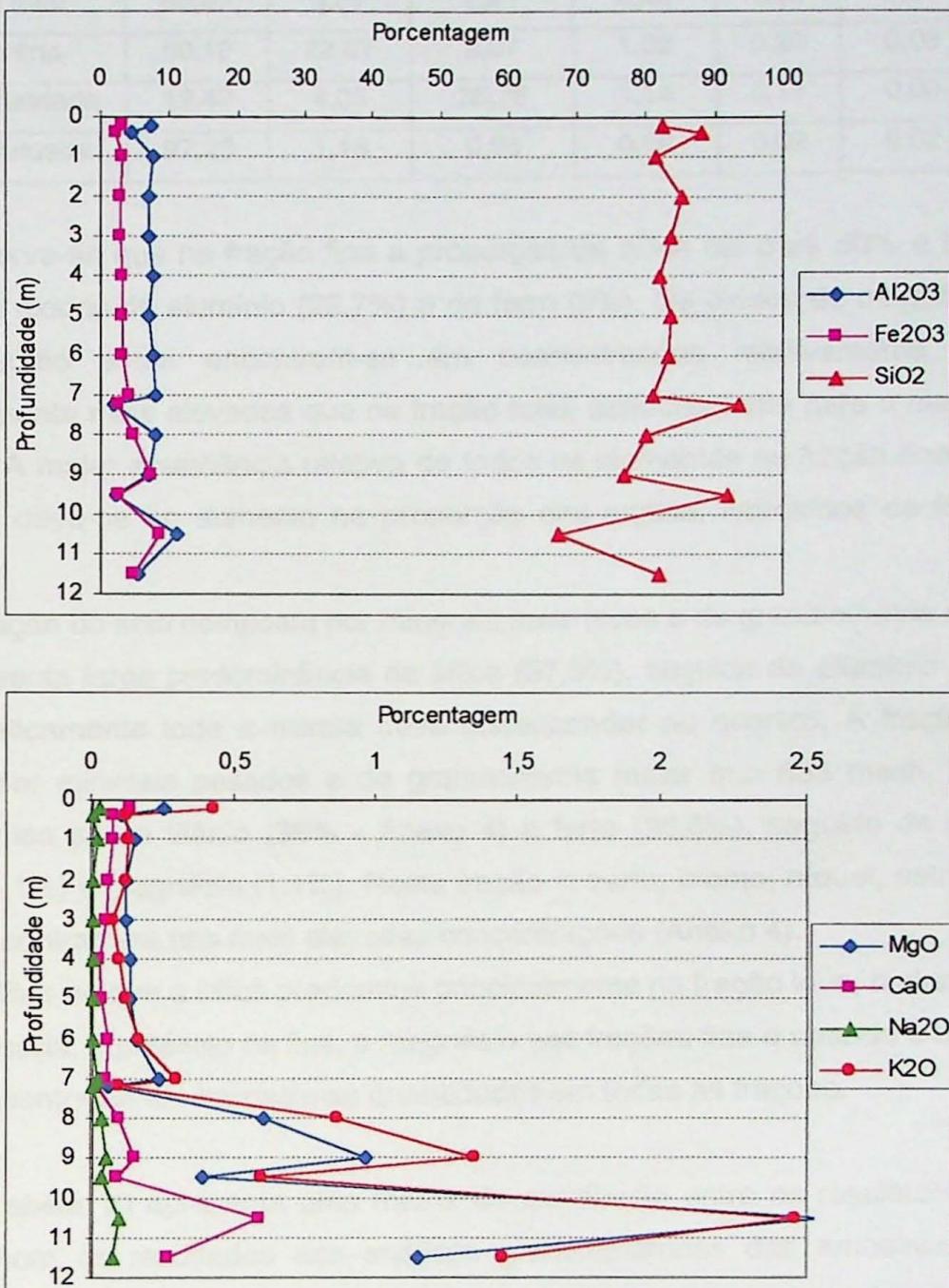


Figura 4 – Variação da composição química das amostras de solo total com a profundidade

A Tabela 9 apresenta a composição química média das frações total, fina, afundada e flutuada das amostras de solo das profundidades de 1; 6 e 9,5m.

Tabela 9 – Composição química média das frações total, fina, afundada e flutuada das amostras de solo das profundidades de 1, 6 e 9,5 m.

	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	MgO %	CaO %	Na ₂ O %	K ₂ O %
Fração total	85,57	5,89	2,91	0,23	0,08	0,02	0,30
Fração fina	50,19	22,67	9,07	1,03	0,26	0,03	0,63
Fração afundada	12,48	4,05	36,76	1,14	0,11	0,09	0,16
Fração flutuada	97,26	1,15	0,86	0,09	0,02	0,02	0,16

Observa-se que na fração fina a proporção de sílica cai para 50% e há expressivo aumento de óxidos de alumínio (22,7%) e de ferro (9%). Os óxidos de magnésio, potássio, cálcio e sódio ainda encontram-se em concentrações relativamente baixas, mas expressivamente mais elevadas que na fração total, especialmente para o magnésio, cálcio e potássio. A maior abundância relativa de todos os elementos na fração fina, excetuando-se a sílica, deve-se ao aumento na proporção das argilas, hidróxidos de ferro e cátions adsorvidos.

A fração do solo composta por minerais mais leves e de granulometria maior que 635 mesh apresenta larga predominância de sílica (97,3%), seguida de alumínio (1,2%) e ferro (0,9%). Praticamente toda a massa deve corresponder ao quartzo. A fração afundada é composta por minerais pesados e de granulometria maior que 635 mesh. Os elementos predominantes são o titânio (39% - Anexo 4) e ferro (36,8%), seguido da sílica (12,5%), alumínio (4,1%) e magnésio (1,1%). Nesta fração, o bário, cromo, níquel, estrôncio, vanádio e zircão encontram-se nas mais elevadas concentrações (Anexo 4).

Verifica-se que a sílica predomina principalmente na fração leve, o alumínio na fina, o ferro na pesada, o potássio na fina, o magnésio nas frações fina e pesada e o cálcio na fina. O sódio encontra-se em baixíssimas quantidades em todas as frações.

A Tabela 10 apresenta uma matriz de correlação entre os resultados das análises químicas com os resultados das análises granulométricas das amostras de solo total coletadas na zona não saturada. Nesta matriz não foram consideradas as amostras de dentro do aquífero freático, dos lisímetros de fora do poço e as amostras das frações fina, afundada e flutuada.

Tabela 10 – Matriz de correlação das análises químicas do solo total por ICP/AES e ensaios de granulometria

	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MgO	CaO	Na2O	K2O	MnO	TiO2	Ba	Cr	Ni	Sr	Arg+Sil	Are F	Are M	Are Gr
SiO2	1,00	-0,69	-0,87	-0,79	-0,46	-0,80	-0,77	-0,62	-0,86	-0,76	-0,50	0,38	-0,75	-0,65	0,28	0,81	0,68
Al2O3		1,00	0,28	0,16	-0,06	0,26	0,16	-0,06	0,62	0,15	0,50	-0,76	0,13	0,77	-0,67	-0,56	-0,49
Fe2O3			1,00	0,97	0,61	0,88	0,95	0,82	0,83	0,94	0,45	-0,10	0,93	0,46	-0,04	-0,76	-0,63
MgO				1,00	0,72	0,93	0,99	0,85	0,77	0,98	0,32	0,04	0,98	0,40	0,02	-0,74	-0,58
CaO					1,00	0,85	0,78	0,81	0,36	0,82	-0,06	0,44	0,83	0,00	0,32	-0,42	-0,11
Na2O						1,00	0,96	0,86	0,70	0,97	0,29	0,10	0,97	0,42	-0,02	-0,74	-0,52
K2O							1,00	0,86	0,76	1,00	0,31	0,09	1,00	0,41	0,02	-0,75	-0,57
MnO								1,00	0,49	0,88	0,27	0,40	0,88	0,04	0,38	-0,53	-0,39
TiO2									1,00	0,74	0,69	-0,45	0,73	0,79	-0,37	-0,93	-0,82
Ba										1,00	0,30	0,13	1,00	0,38	0,06	-0,74	-0,54
Cr											1,00	-0,36	0,29	0,64	-0,38	-0,65	-0,72
Ni												1,00	0,14	-0,69	0,77	0,28	0,28
Sr													1,00	0,36	0,07	-0,74	-0,54

Obs 1: população de 11 amostras, de 0,2 a 9m, do poço da estação de monitoramento

Obs 2: correlações com intervalo de confiança de 95%. Números em vermelho e azul: correlações negativas e positivas, respectivamente.

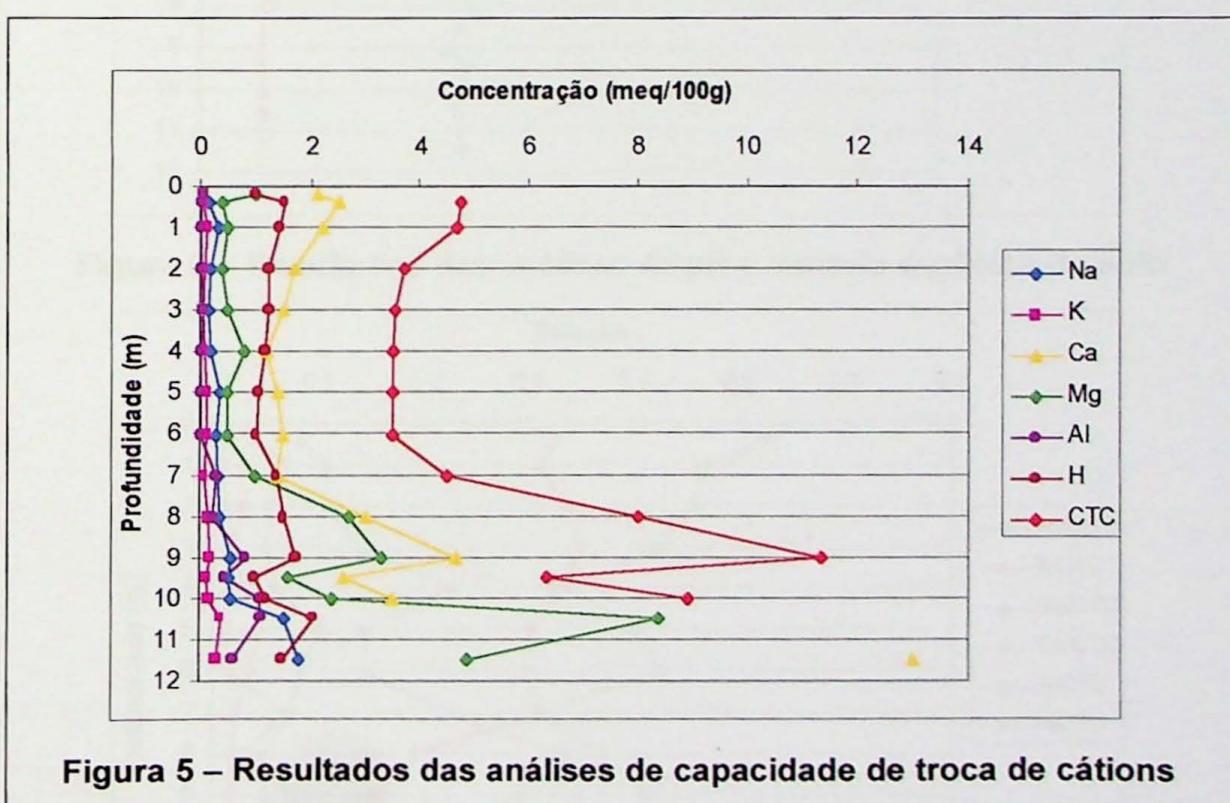
Nesta matriz de correlação, destacam-se: (1) as correlações negativas entre as concentrações de sílica com o alumínio, ferro, cátions de base e fração argila + silte, indicando que os estratos mais quartzosos são mais pobres nestes elementos; (2) a boa correlação entre o alumínio e a fração fina, indicando a existência de argilominerais; (3) a ausência de correlação nítida entre o alumínio com os cátions de base, de onde se conclui que os argilominerais talvez não sejam os minerais que participam exclusivamente dos processos de adsorção; (4) as correlações positivas entre o óxido de ferro com os cátions de base, indicando que os óxidos e hidróxidos de ferro podem desempenhar papel determinante na sua adsorção; (5) as fortes correlações entre os cátions de base, manganês, bário, estrôncio e titânio; (6) a ausência de correlação entre a fração argila + silte com o óxido de ferro e os cátions de base (Tabela 10), o que parece ser paradoxal, já que as análises da fração fina indicaram quantidades expressivas de óxidos de ferro e dos principais cátions de base (Tabela 9).

7.1.4. Análises de Capacidade de Troca de Cátions, pH e Matéria Orgânica

Os resultados das análises de capacidade de troca de cátions (CTC) e dos principais cátions formadores da CTC são apresentados no Anexo 5 e na Figura 5. Observa-se que a

CTC total aumenta com a profundidade, principalmente após 6 m. Todos os cátions formadores da CTC, com exceção do H⁺, apresentam maiores concentrações adsorvidas com a profundidade. Em termos quantitativos, até 7 m de profundidade, o cálcio é o principal cátion adsorvido, seguido do hidrogênio, magnésio, sódio, potássio e alumínio. Na base da zona não saturada, a 9 m de profundidade, esta relação é modificada para Ca⁺²>Mg⁺²>H⁺>Al⁺³>Na⁺>K⁺.

Desconsiderando-se os resultados de CTC das profundidades de 0,2 m (aterro) e de 10,5 m, que apresentaram concentrações anômalas de sódio e cálcio, respectivamente, provavelmente devido a algum problema analítico, observa-se que os valores de CTC variam ao redor de 4,0 meq/100 g nas profundidades de 1 a 7 m até 22 meq/100 g a 11 m. Levando-se em conta que a totalidade da CTC seja atribuída à fração fina do solo, e que esta seja aproximadamente 20% da massa total do solo, calcula-se que a ordem da CTC na fração fina varie de 20 a 110 meq/100 g. Comparando-se estes valores com aqueles da Tabela 2, conclui-se que a caulinita não deve ser o material adsorvente exclusivo da zona não saturada, pois a sua faixa dos valores teóricos é menor. Neste caso, considerando-se que as análises de CTC possuam um mínimo de exatidão, deduz-se que os minerais de ferro devem também desempenhar papel importante na adsorção de cátions.



A Figura 6 apresenta os resultados de concentração de matéria orgânica e pH do solo. A matéria orgânica apresenta pequenas concentrações no material do aterro e concentrações relativamente elevadas a 0,5 e 1 m, diminuindo intensamente até 3 m e então até 11,5 m. Nota-se que a CTC é ligeiramente maior nestas profundidades, provavelmente devido às maiores concentrações de matéria orgânica nesta faixa. O pH do

solo, medido em solução de cloreto de cálcio, é normalmente baixo (média = 5,0), porém observa-se uma intensa queda nos valores a partir de 7 m de profundidade.

A Figura 7 apresenta uma normalização das concentrações dos cátions adsorvidos em relação à CTC. Observa-se que a relação Ca/CTC diminui até 7 m, sendo que o contrário vai ocorrendo com a relação Mg/CTC. A relação H/CTC permanece relativamente estável até 7m quando cai a partir de então, enquanto que há novo aumento da relação Ca/CTC nesta faixa de profundidade. As relações Na/CTC e K/CTC são relativamente baixas e constantes ao longo do perfil.

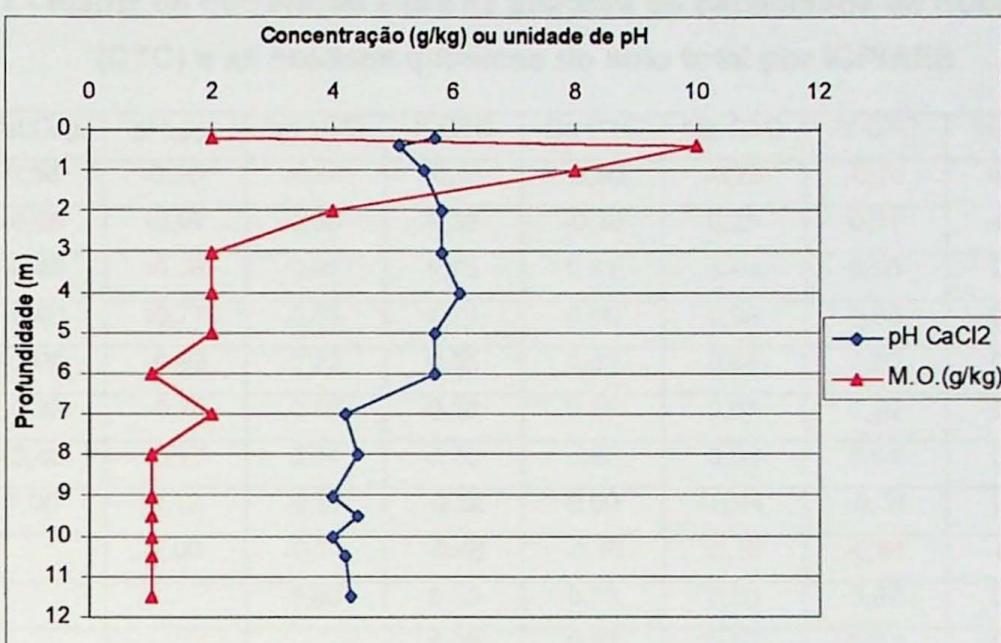


Figura 6 – Resultados das análises de pH e matéria orgânica do solo

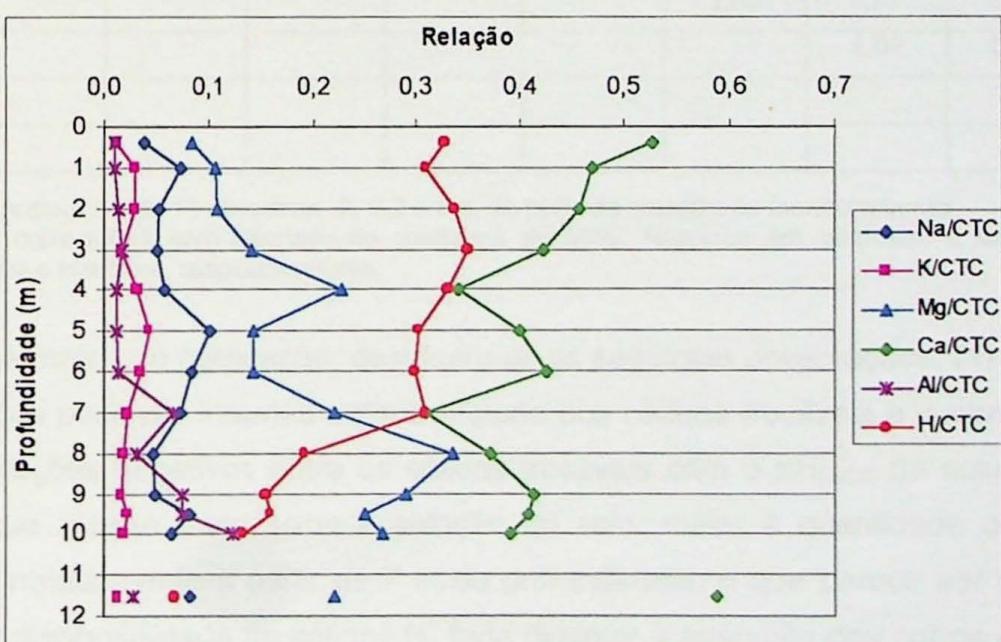


Figura 7 – Relações entre cátions adsorvidos e capacidade de troca de cátions

O comportamento das curvas do gráfico sugere a ocorrência de um fenômeno de troca catiônica envolvendo o cálcio e o magnésio até 7 m e a ocorrência de um ambiente hidroquímico diferente a partir de então, com a brusca diminuição das quantidades relativas de hidrogênio e a elevação da quantidade de cálcio.

A Tabela 11 apresenta uma matriz de correlação entre os resultados das análises de CTC com as análises de solo total por ICP/AES. Da mesma forma que a matriz de correlação da Tabela 10, foram consideradas apenas as análises das amostras de solo total coletadas na zona não saturada do poço da estação até a profundidade de 9 m.

Tabela 11 - Matriz de correlação entre as análises de capacidade de troca de cátions (CTC) e as análises químicas do solo total por ICP/AES									
	Mat.Org.	pH _{CaCl₂}	Na CTC	K CTC	Ca CTC	Mg CTC	Al CTC	H CTC	CTC
SiO ₂	0,58	0,56	-0,84	-0,73	-0,55	-0,79	-0,76	-0,37	-0,71
Al ₂ O ₃	-0,65	-0,07	0,38	0,38	-0,18	0,22	0,11	-0,24	0,02
Fe ₂ O ₃	-0,49	-0,76	0,88	0,75	0,81	0,94	0,96	0,61	0,92
MgO	-0,40	-0,77	0,85	0,71	0,90	0,98	0,93	0,67	0,98
CaO	-0,05	-0,49	0,73	0,25	0,83	0,68	0,62	0,44	0,73
Na ₂ O	-0,33	-0,74	0,86	0,58	0,86	0,94	0,82	0,60	0,91
K ₂ O	-0,40	-0,77	0,84	0,65	0,90	0,98	0,91	0,64	0,97
Mat.Org.	1,00	0,12	-0,37	-0,32	0,00	-0,44	-0,34	0,29	-0,20
pH _{CaCl₂}		1,00	-0,71	-0,48	-0,70	-0,76	-0,81	-0,80	-0,80
Na CTC			1,00	0,90	0,73	0,80	0,82	0,52	0,82
K CTC				1,00	0,57	0,67	0,63	0,44	0,68
Ca CTC					1,00	0,85	0,84	0,79	0,96
Mg CTC						1,00	0,87	0,65	0,95
Al CTC							1,00	0,69	0,91
H CTC								1,00	0,80
CTC									1,00

Obs 1: população de 11 amostras, de 0,2 a 9m, do poço da estação de monitoramento

Obs 2: correlações com intervalo de confiança de 95%. Números em vermelho e azul: correlações negativas e positivas, respectivamente.

Nesta matriz de correlação, destacam-se as seguintes observações: (1) a ocorrência de correlações positivas internas entre a maioria dos cátions trocáveis e o parâmetro CTC; (2) as correlações negativas entre os cátions trocáveis com o pH_{CaCl₂} da solução do solo, indicando que quanto mais ácida a solução do solo, maior a quantidade de elementos adsorvidos, notadamente a partir de 7 m de profundidade, o que parece ser paradoxal, já que a maior disponibilidade de cátions H⁺ faria diminuir a adsorção dos outros cátions; (3) a ausência de correlação significativa entre ocorrência de matéria orgânica e a quantidade de elementos adsorvidos; (4) a correlação negativa entre ocorrência de sílica e a CTC, bem como da maioria dos cátions trocáveis, sugerindo que os estratos mais quartzosos possuem

menor capacidade de adsorção de elementos; (5) a ausência de correlação entre a ocorrência de óxido de alumínio com a CTC e elementos adsorvidos, permitindo sugerir, novamente, que os argilominerais possam ter participação secundária nos processos de adsorção; (6) as elevadas correlações positivas entre o óxido de ferro com a CTC e os cátions trocáveis, favorecendo a hipótese de que estes materiais participem ativamente dos processos de adsorção; e (7) as elevadas correlações positivas entre os óxidos de magnésio, cálcio, sódio e potássio com a maior parte dos cátions trocáveis.

Para melhor avaliar esta última observação, comparou-se as quantidades dos cátions de base trocáveis com os mesmos cátions analisados por ICP/AES, após a devida uniformização das unidades de expressão. Os resultados, expressos em porcentagem de cátions trocáveis sobre cátions totais, são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Relação entre cátions adsorvidos sobre cátions totais no solo da zona não saturada (em %)

Prof. (m)	Mg	Ca	Na	K
0,2	8,06	42,06	295,98	0,66
0,4	7,33	87,63	56,05	2,36
1	6,72	77,11	53,42	5,07
2	6,72	79,45	60,63	4,32
3	8,40	84,12	56,05	3,53
4	11,52	112,16	62,92	5,18
5	7,20	98,14	109,14	5,89
6	6,30	70,10	90,54	3,32
7	8,40	78,51	51,07	1,57
8	8,92	84,12	29,61	0,87
9	6,86	87,86	34,28	0,70

Da Tabela 12, verifica-se que o cálcio encontra-se em elevadas proporções na fração adsorvida, muitas vezes próximas de 100%, o que faz crer que este elemento encontra-se no solo quase que exclusivamente na forma adsorvida, a não ser na camada de 0,2 m (aterro). O sódio encontra-se quase sempre em porcentagens mais elevadas que 50%, mas as concentrações medidas são muito baixas e próximas ao limite de detecção do método analítico do ICP/AES, o que faz com que imprecisões importantes possam estar embutidas nestes resultados. A maior probabilidade é a de que este elemento esteja todo adsorvido. O magnésio (5 a 12%) e principalmente o potássio (1 a 6%) apresentam-se adsorvidos em baixas proporções, fazendo crer que eles estejam, em sua maior parte, fazendo parte da estrutura cristalina de algum mineral. Pode também contribuir para a pequena proporção de potássio adsorvido, a possibilidade do elemento estar irreversivelmente adsorvido em

minerais de argila (APPELO & POSTMA, 1993), o que pode ser a razão de sua baixa detecção nas análises de CTC.

A Tabela 13 apresenta uma matriz de correlação entre as análises de capacidade de troca de cátions (CTC) e os ensaios de granulometria, também considerando apenas as análises das amostras de solo total coletadas na zona não saturada do poço da estação até 9 m.

Tabela 13 - Matriz de correlação entre as análises de capacidade de troca de cátions (CTC) e os ensaios de granulometria

	Argila e Silte	Areia Fina	Areia Média	Areia Grossa
Mat. Org.	-0,83	0,68	0,64	0,54
pH	-0,36	0,00	0,63	0,58
Na CTC	0,41	0,05	-0,80	-0,62
K CTC	0,36	0,02	-0,64	-0,58
Ca CTC	0,00	0,37	-0,46	-0,28
Mg CTC	0,51	-0,10	-0,78	-0,64
Al CTC	0,29	0,12	-0,65	-0,55
H CTC	-0,06	0,29	-0,24	-0,25
CTC	0,25	0,16	-0,64	-0,50

Obs 1: população de 11 amostras, de 0,2 a 9m, do poço da estação de monitoramento

Obs 2: correlações com intervalo de confiança de 95%. Números em vermelho e azul: correlações negativas e positivas, respectivamente.

Da Tabela 13 observa-se que não existe correlação entre ocorrência de fração fina e elementos adsorvidos, o que parece contraditório, já que os materiais adsorventes (caulinita, hidróxidos de ferro, etc.) fazem principalmente parte desta fração granulométrica. Nota-se, porém, a correlação negativa entre a fração areia média com os elementos adsorvidos.

7.1.5. Análises em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Os resultados das análises semi-quantitativas realizadas em alguns minerais no microscópio eletrônico de varredura (MEV), bem como as imagens disponíveis de alguns desses minerais estão no Anexo 6.

Os pontos 1.1 e 6.1 da lâmina de 10 m foram interpretados como sendo feldspato potássico através de microscopia ótica e depois confirmados nas análises no MEV, em que as relações entre potássio, alumínio e silício são praticamente idênticas às da fórmula química do mineral. O ponto 6.3 é um mineral que possui uma maior quantidade de magnésio, ferro e titânio, e cuja soma é pouco maior que três vezes a quantidade de potássio. O silício é três vezes maior que o alumínio. Essas características sugerem que o mineral corresponde a uma biotita, apesar desta não ter sido observada por nenhum outro método de análise.

A técnica de *line scan* foi utilizada em um perfil formado por um grão de quartzo envolto por argilomineral na lâmina de 10 m, conforme indicado pela figura do Anexo 6. Os elementos potássio, cálcio e ferro foram varridos nesta seção e os demais cátions de base não foram rastreados por não terem sido detectados. Como resultado, obteve-se três curvas, cujos picos indicam uma maior concentração do elemento analisado. Pelas curvas do potássio e do ferro é possível delimitar a localização do argilomineral e do quartzo, sendo que as maiores concentrações nestes elementos encontram-se no argilomineral. O cálcio não apresenta picos de concentração, parecendo distribuir-se de maneira uniforme e em pequenas concentrações.

Foram realizadas análises semi-quantitativas em dois pontos ao longo da seção que apresentam maiores concentrações de potássio e ferro no argilomineral (pontos 6.3 e 6.4). Os resultados indicam uma relação silício/alumínio de 3:2 e 2:1, respectivamente. Interpreta-se que o argilomineral corresponde à uma massa disforme composta por caulinita e quartzo microcristalino, que faz elevar a quantidade de silício na relação com o alumínio.

O Anexo 6 apresenta, ainda, as imagens obtidas com as análises do MEV pela técnica de *dot map*, que rastreou os elementos Na, K, Ca, Mg e Al em áreas específicas das lâminas das profundidades de 3; 5 e 7 m. Na lâmina da profundidade de 7 m, imagens foram obtidas em duas áreas, sendo a área 7 m-B uma ampliação da primeira área. Duas imagens são disponíveis por área rastreada, sendo a primeira imagem a original em preto e branco e a segunda com os pontos de localização do alumínio, potássio, magnésio, cálcio e sódio. As imagens originais dos *dot maps* foram tratadas no programa Corel Draw, executando-se uma ampliação dos pontos para facilitar a sua visualização.

Nas imagens em preto e branco, os minerais em cinza claro são o quartzo, envoltos por uma massa mais escura, que são os argilominerais. Os minerais brancos são opacos ricos em metais. Nas imagens *dot maps*, nota-se que as áreas mais brancas correlacionam-se com a presença do quartzo e que as áreas azuis (alumínio) relacionam-se com a ocorrência de argilominerais. Somente nas áreas A e B da lâmina de 7 m observou-se uma maior concentração de potássio (amarelo) num feldspato potássico e de magnésio em um mineral opaco.

De uma forma geral, avalia-se que os resultados obtidos com o MEV foram relativamente limitados, tendo sido identificados apenas os elementos que fazem parte da estrutura dos minerais, tais como o alumínio nos argilominerais, o potássio no feldspato e o magnésio em mineral opaco. Observa-se que o método não detectou, por exemplo, elementos que se encontram adsorvidos. Entretanto, os elementos analisados são leves e se encontram em pequenas concentrações nas amostras dificultando suas detecções pelo espectrômetro do MEV.

7.2. Correlações entre Mineralogia e Composição Química do Solo

Em síntese, as seguintes correlações podem ser feitas entre a mineralogia observada e as análises químicas realizadas:

1 – A sílica deve corresponder quase que exclusivamente ao mineral quartzo na faixa granulométrica maior que 635 mesh. Na fração fina, a sílica deve fazer parte principalmente da estrutura dos argilominerais, podendo também fazer parte de um mineral secundário microcristalino (por exemplo, sílica amorfa ou calcedônia).

2 – O alumínio encontra-se principalmente na fração fina, fazendo parte da estrutura de argilominerais. A relação molar entre sílica e alumínio na fração fina das amostras das profundidades de 1 e 6m é característica da caulinita. Embora em quantidade pequena, o alumínio também deve fazer parte do argilomineral saponita (montmorilonita), que foi detectado em maiores profundidades.

3 – O ferro encontra-se predominantemente na forma de hematita, ilmenita e magnetita na fração mais densa e na forma de goethita na fração fina. Minerais de ferro como a ferridrita, de estrutura cristalina pouco desenvolvida, devem estar presentes na fração fina, não sendo detectados pelas análises de difração de raio X em função de sua baixa cristalinidade.

4 – O magnésio deve encontrar-se em maiores quantidades fazendo parte da estrutura cristalina de minerais opacos, que são correlacionados com os minerais metálicos mais densos da fração afundada (detectado no MEV). Ainda nesta fração, o magnésio também pode se encontrar em minerais como a magnesita (detectada pelo DRX) e biotita (detectada pelo MEV). Na fração fina, o magnésio deve encontrar-se adsorvido nos minerais ferruginosos e na caulinita.

5 – O potássio foi verificado adsorvido em quantidades relativamente pequenas, apesar das análises químicas indicarem haver maiores concentrações do elemento na fração fina, o que pode indicar a ocorrência de alguma adsorção irreversível. O potássio também está presente no feldspato potássico, detectado em microscopia ótica e MEV.

6 – O cálcio encontra-se fortemente associado à fração fina e as análises químicas e a CTC indicam que o elemento encontra-se praticamente todo adsorvido em minerais ferruginosos e caulinita.

7 – O sódio foi detectado em baixas concentrações e próximo do limite de detecção nas análises químicas, o que dificulta as correlações. Acredita-se, entretanto, que o sódio existente no perfil encontra-se praticamente todo adsorvido.

Investigações mais aprofundadas devem ser realizadas com relação aos mecanismos que definem a adsorção. As correlações estatísticas realizadas e os valores de CTC obtidos em relação aos tabelados pela literatura, fazem crer que os minerais

ferruginosos participam mais ativamente dos processos de adsorção que a caulinita, principal argilomineral.

Entretanto, verifica-se na literatura que os valores de pH_{zpc} de alguns minerais ferruginosos são relativamente elevados (por exemplo, entre 7 e 8 para a goethita) em relação ao pH da água, que varia aproximadamente entre 5 e 7, como será observado nos itens posteriores. Esta característica faz crer que haja condições químicas mais propícias para a ocorrência de adsorção de ânions no perfil do solo, e não de cátions.

A aparente contradição pode ser abordada considerando-se as seguintes observações: (1) é possível que haja no perfil do solo minerais ferruginosos de baixo grau de organização cristalina e que não apresente características de pH_{zpc} como aqueles publicados para minerais específicos, como a goethita. A princípio, inclusive, quanto maior o grau de desorganização cristalina, maior a superfície específica e, portanto, maior a capacidade de troca iônica; (2) segundo DEUTSCH (1997), é comum ocorrer adsorção de cátions em ambientes de pH inferiores ao pH_{zpc} de minerais, pois a afinidade química de um sólido por um soluto pode ser forte o suficiente para permitir a adsorção, mesmo ocorrendo repulsão eletrostática do soluto pela superfície; (3) as principais observações teóricas são baseadas em experimentos de laboratório e com grande parte das variáveis controladas, ao contrário das condições de campo da presente pesquisa, que foi desenvolvida em sistema aberto e sujeita a influências das quais não há controle, tal como a ocorrência de microambientes e ação de vegetação e microorganismos.

Avalia-se que investigações mais aprofundadas no intuito de melhorar a caracterização das propriedades químicas e mineralógicas das frações fina e pesada, ou seja, aquelas que não contenham quantidades elevadas de quartzo e o estabelecimento das propriedades de troca catiônica por parte de fases ferruginosas permitam refinar as correlações propostas.

8. Hidrogeoquímica da Zona Não Saturada

8.1. Evolução da Composição Química da Água

8.1.1. Resultados das Análises

Os resultados das análises químicas da água são apresentados no Anexo 2. As tabelas deste anexo apresentam ainda os seguintes dados: volume de água obtido em cada amostragem, potencial matricial do dia da amostragem e tempo (dias) decorrido desde a passagem da última frente de molhamento.

O volume de água disponível nos lisímetros internos do poço até a profundidade de 7 m foi geralmente baixo (média de 120 mL). Volumes bem maiores (>1500 mL) foram obtido nos lisímetros L8 e L9, localizados próximo do nível d'água.

Devido à localização da estação de monitoramento e da disposição interna dos equipamentos de monitoramento, foi possível observar, além do efeito da estação seca a interferência das raízes na disponibilidade de volume de amostras. Assim, os lisímetros ímpares localizados na posição B (mais próximos da mangueira sacrificada) apresentaram, em geral, menores volumes de água do que os lisímetros pares, diametralmente opostos (ver resultados da campanha de Agosto de 1999 no Anexo 2).

Observa-se na tabela do Anexo 2 que as temperaturas das amostras de água são, em geral, elevadas. Para os pontos situados dentro do poço da estação, as temperaturas apresentam-se mais elevadas nos meses mais quentes (média de 27,1°C nas campanhas dos meses de janeiro e abril) que nos meses mais frios (média de 24,4°C nas campanhas de agosto e setembro). Nos lisímetros externos, a média de temperatura é ainda maior nos meses mais quentes (29,1°C). Vale notar que as temperaturas das amostras não refletem a temperatura da zona não saturada, pois as leituras são tomadas após a água entrar dentro do vidro amostrador, que sofria rápida elevação da temperatura devido ao pouco volume de amostra e à elevada temperatura do ar.

Quanto ao Eh medido em campo, observou-se valores médios em torno de 480 mV, refletindo condições oxidantes para o meio em todo o período monitorado. Excetuando-se os valores das profundidades de 6 e 7 m da campanha de abril/2000, que se apresentaram anormalmente baixos (333 mV) e os elevados valores da água da chuva (673 mV), nota-se a predominância de valores variando entre 400 e 600 mV, mas sem apresentar tendências no tempo e no espaço que façam caracterizar algum ambiente hidroquímico diferenciado.

Os comportamentos dos parâmetros pH e condutividade elétrica serão analisados nos próximos itens. Observou-se, porém (Anexo 2), valores médios de pH em torno de 6,5 e valores mínimos e máximos relativos ao desvio padrão de 5,9 e 7,1. Variações expressivas de pH num mesmo ponto ao longo das campanhas de amostragem foram notadas nos lisímetros L50 (desvio padrão = 0,57 unidade de pH), L1B (dp = 0,53) e L8 (dp = 0,50). A condutividade elétrica média é de 150 µS/cm, refletindo, de uma forma geral, pequenas concentrações de sais dissolvidos na água, e valores mínimos e máximos relativos ao desvio padrão de 54 e 264 µS/cm.

As variações das concentrações dos principais parâmetros químicos detectados nas amostras são observadas nas Figuras 8-A a 8-R, que apresentam gráficos contendo os valores médios mais ou menos o desvio padrão dos parâmetros analisados nas cinco campanhas de amostragem realizadas.

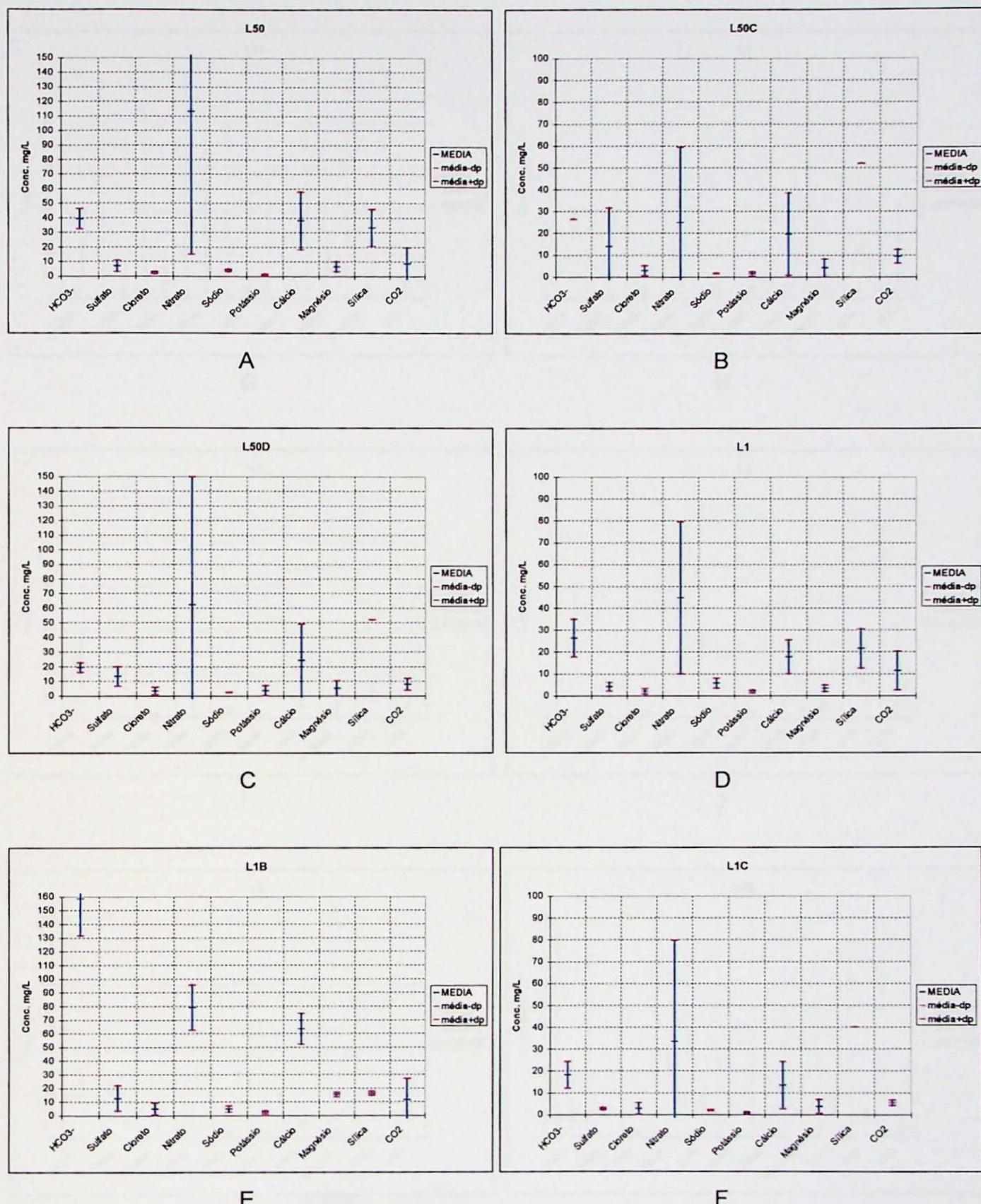


Figura 8 – Faixa de concentrações dos parâmetros químicos em relação ao desvio padrão em torno da média

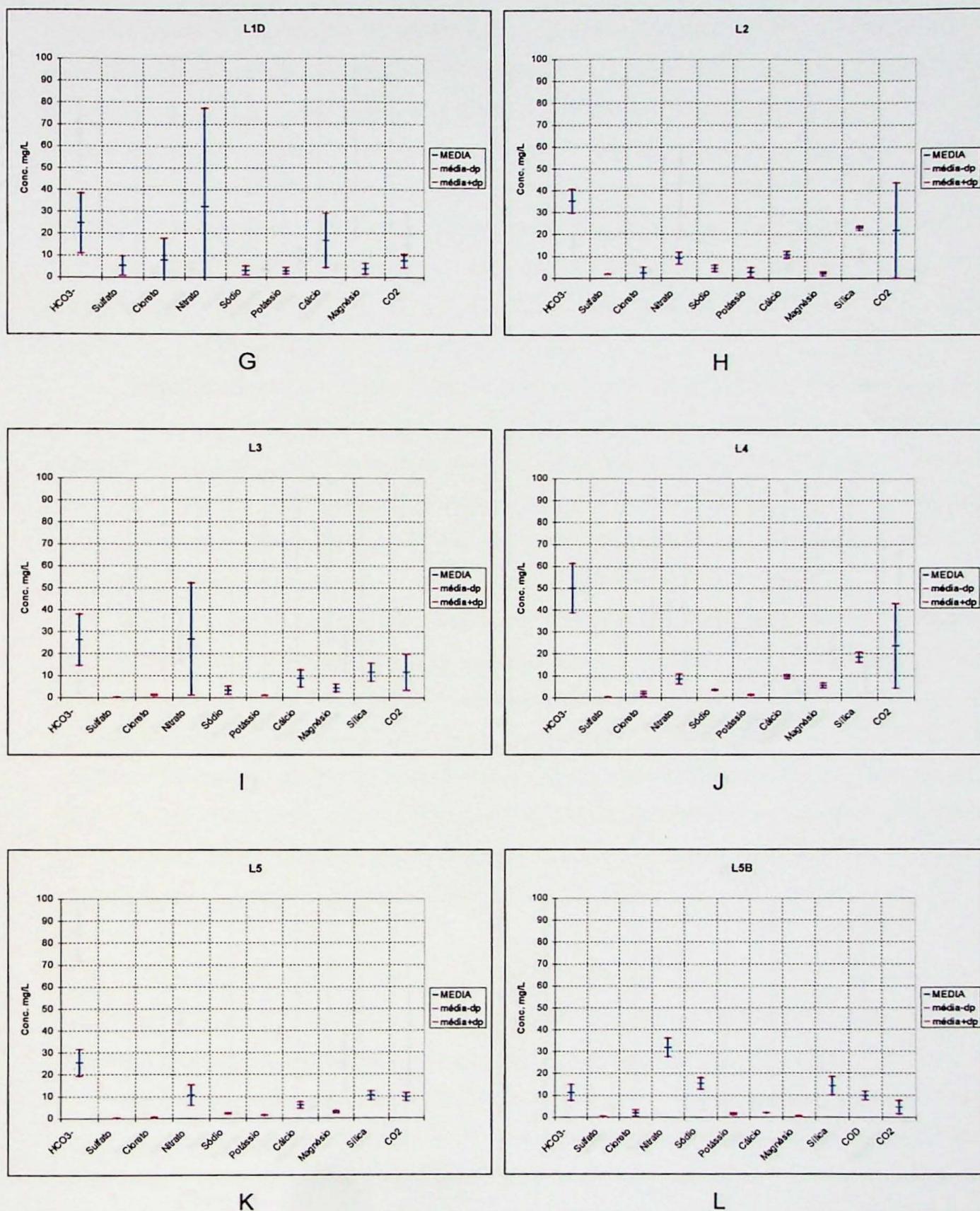
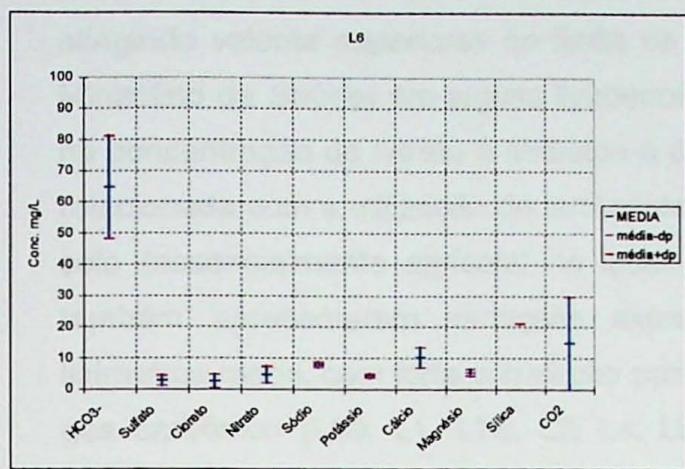
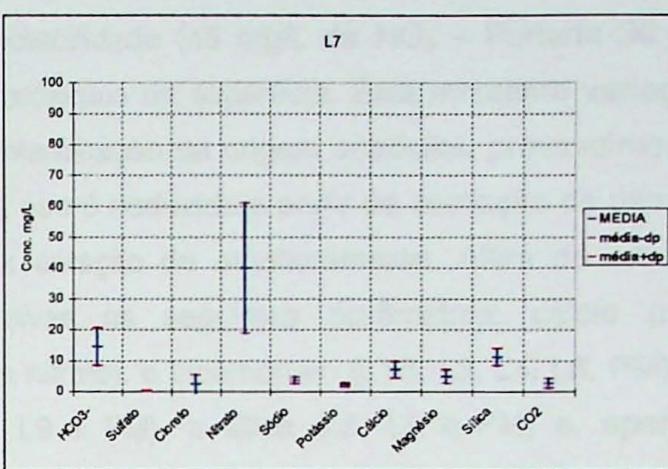


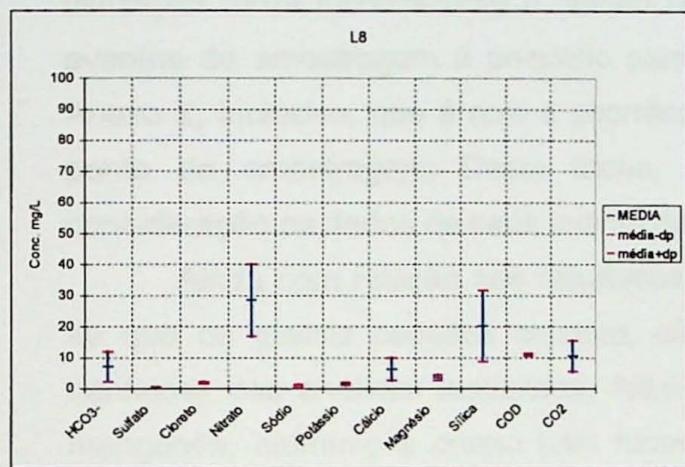
Figura 8 – (continuação) Faixa de concentrações dos parâmetros químicos em relação ao desvio padrão em torno da média



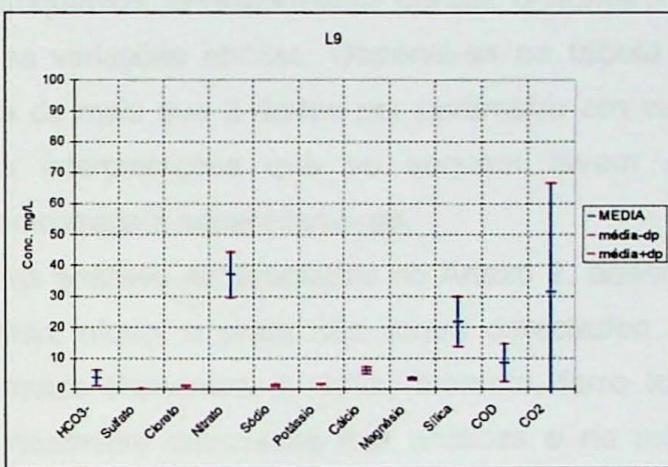
M



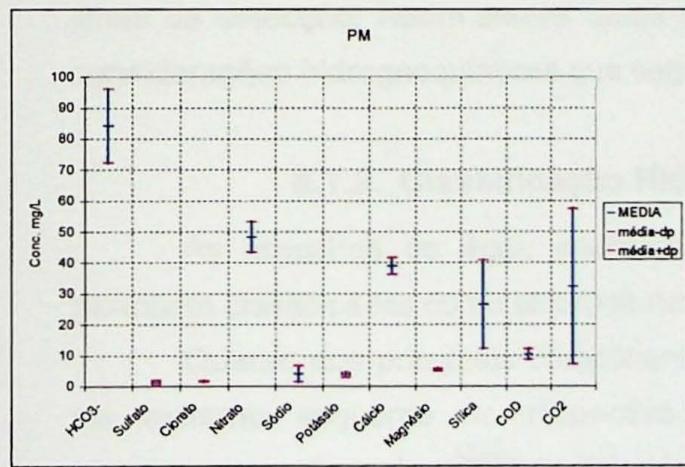
N



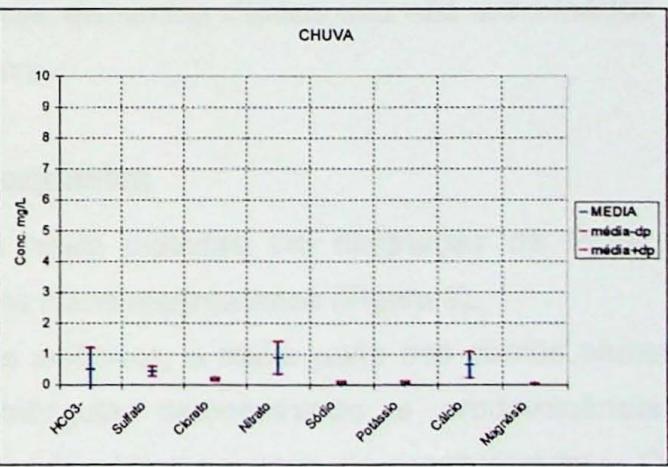
O



P



Q



R

Figura 8 – (continuação) Faixa de concentrações dos parâmetros químicos em relação ao desvio padrão em torno da média

Com exceção das amostras dos lisímetros L5 e L5B, a água de todos os demais pontos de coleta apresenta ao menos um parâmetro cuja concentração varia fortemente no tempo. O nitrato é o parâmetro que apresenta as maiores variações de concentração, atingindo valores superiores ao limite de potabilidade (45 mg/L de NO₃ – Portaria 36 do Ministério da Saúde) em alguns lisímetros próximos da superfície. Esta marcante variação na concentração do nitrato é atribuída à contaminação de origem antrópica, provavelmente relacionada com a utilização de fertilizantes, que é deduzida a partir da avaliação do uso do solo (essencialmente agrícola) no local da estação de monitoramento. Além do nitrato, também apresentaram variações expressivas os seguintes parâmetros: cálcio (nos lisímetros rasos, com forte correlação com o nitrato), o bicarbonato (L1B, L3, L4, L6, PM), o gás carbônico (L50, L1, L1B, L2, L4, L6, L9 e PM), a sílica (L8, L9 e PM) e, apenas localmente, o sulfato (L50C e L1B) e cloreto (L1D).

Estas observações indicam que os valores médios não são representativos, e a sua utilização torna inconsistente o estudo hidroquímico, principalmente porque o número de eventos de amostragem é pequeno para as variações obtidas. Observa-se na tabela do Anexo 2, inclusive, que é rara a ocorrência de mais que 3 dados por parâmetro em cada ponto de amostragem. Desta forma, as interpretações que se seguem levam em consideração os dados de cada evento de amostragem separadamente.

Ainda com relação aos resultados das análises apresentadas no Anexo 2, observa-se que os metais pesados chumbo, cádmio, níquel e prata não foram detectados em nenhuma das análises realizadas. Além destes elementos, o nitrito, brometo, ferro total, manganês, alumínio e cromo total foram raramente detectados nas análises e na maior parte das vezes muito próximo ou até mesmo abaixo do limite de detecção. O cobre, zinco, bário e fosfato total foram mais frequentemente detectados, porém com valores próximos do limite de detecção. Assim sendo, todos estes elementos citados não são examinados nas considerações hidrogeoquímicas que seguem.

8.1.2. Classificação Hidroquímica

As amostras de água analisadas foram plotadas em diagramas de Piper que permitem classificá-las como bicarbonatadas cálcio-magnesianas (Figura 9).

Quanto aos principais componentes aniónicos, a maior parte dos pontos situam-se no extremo esquerdo do respectivo triângulo, demonstrando a predominância do bicarbonato, principalmente nos lisímetros L3 a L6 e no poço de monitoramento. Como principal exceção a esta tendência, observa-se que as amostras dos lisímetros mais profundos (L9, L8 em agosto/99 e L7 em abril/99) são mais cloretadas. No diagrama de janeiro/2000, nota-se uma maior dispersão dos pontos no triângulo dos ânions, indicando que os lisímetros mais rasos (internos e externos ao poço) apresentaram maior quantidade relativa de sulfato e cloreto. Um ligeiro distanciamento da aresta do HCO₃ é também notado

para alguns lisímetros mais rasos nos meses de agosto/99 (L50 e L1), abril/2000 (L50D) e agosto/2000 (L1, L1B e L2).

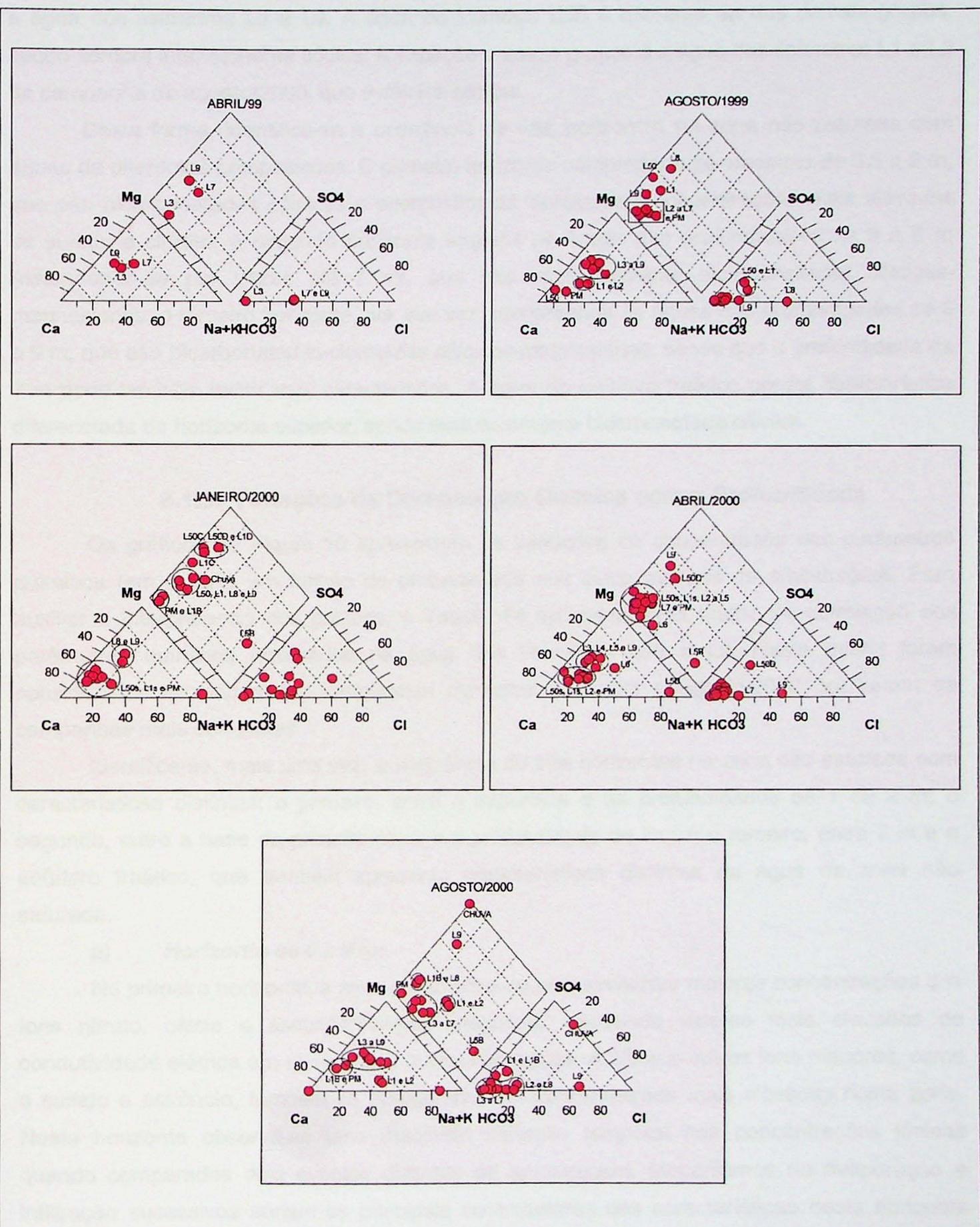


Figura 9 – Diagramas de classificação hidroquímica das cinco campanhas de amostragem

Já em relação aos cátions, verifica-se, no geral, dois grupos de pontos principais: um mais cálcico e outro cálcico-magnesiano. No primeiro grupo encontra-se a água dos lisímetros rasos (L50s, L1s e L2) e do poço de monitoramento; o grupo cálcico-magnesiano, corresponde à água dos lisímetros L3 a L9. A água do lisímetro L5B é diferente da dos demais grupos, sendo sempre intensamente sódica. A exceção a esses grupos é a água dos lisímetros L1 e L2 da campanha de agosto/2000, que é cálcica-sódica.

Desta forma, identifica-se a ocorrência de três horizontes na zona não saturada com águas de diferentes composições. O primeiro horizonte compreende as amostras de 0,5 a 2 m, que são bicarbonatadas cálcicas e eventualmente apresentam concentrações mais elevadas de sulfato e cloreto; o segundo horizonte engloba as águas das profundidades de 3 a 6 m (estendendo-se por vezes até 7 m), que são exclusivamente bicarbonatadas cálcicas-magnesianas; o terceiro horizonte, por sua vez, compreende às águas das profundidades de 8 e 9 m, que são bicarbonatadas-cloreadas cálcicas-magnesianas, sendo que a profundidade de 7 m pode também exibir esta característica. A água do aquífero freático possui característica diferenciada do horizonte superior, sendo exclusivamente bicarbonatada cálcica.

8.1.3. Variações da Composição Química com a Profundidade

Os gráficos da Figura 10 apresentam as variações de concentração dos parâmetros químicos (em meq/L) em função da profundidade nos cinco eventos de amostragem. Para auxiliar a interpretação dos gráficos, a Tabela 14 apresenta uma matriz de correlação dos parâmetros químicos analisados na água dos lisímetros L50 a L9. Nesta matriz foram considerados os dados das campanhas de agosto/99, abril e agosto/2000 por serem as campanhas mais completas.

Identifica-se, mais uma vez, a ocorrência de três horizontes na zona não saturada com características distintas: o primeiro, entre a superfície e as profundidades de 1 ou 2 m; o segundo, entre a base da primeira zona e a profundidade de 7m; e o terceiro, entre 7 m e o aquífero freático, que também apresenta características distintas da água da zona não saturada.

a) Horizonte de 0 a 2 m:

No primeiro horizonte, a água caracteriza-se por apresentar maiores concentrações dos íons nitrato, cálcio e secundariamente magnésio, causando valores mais elevados de condutividade elétrica em relação aos outros horizontes. A sílica e outros íons menores, como o sulfato e estrôncio, também se apresentam em concentrações mais elevadas nesta zona. Neste horizonte observa-se uma marcante variação temporal nas concentrações iônicas quando comparados dois eventos distintos de amostragem. Mecanismos de evaporação e infiltração sucessivos seriam os principais controladores das características deste horizonte que engloba a linha de evaporação.

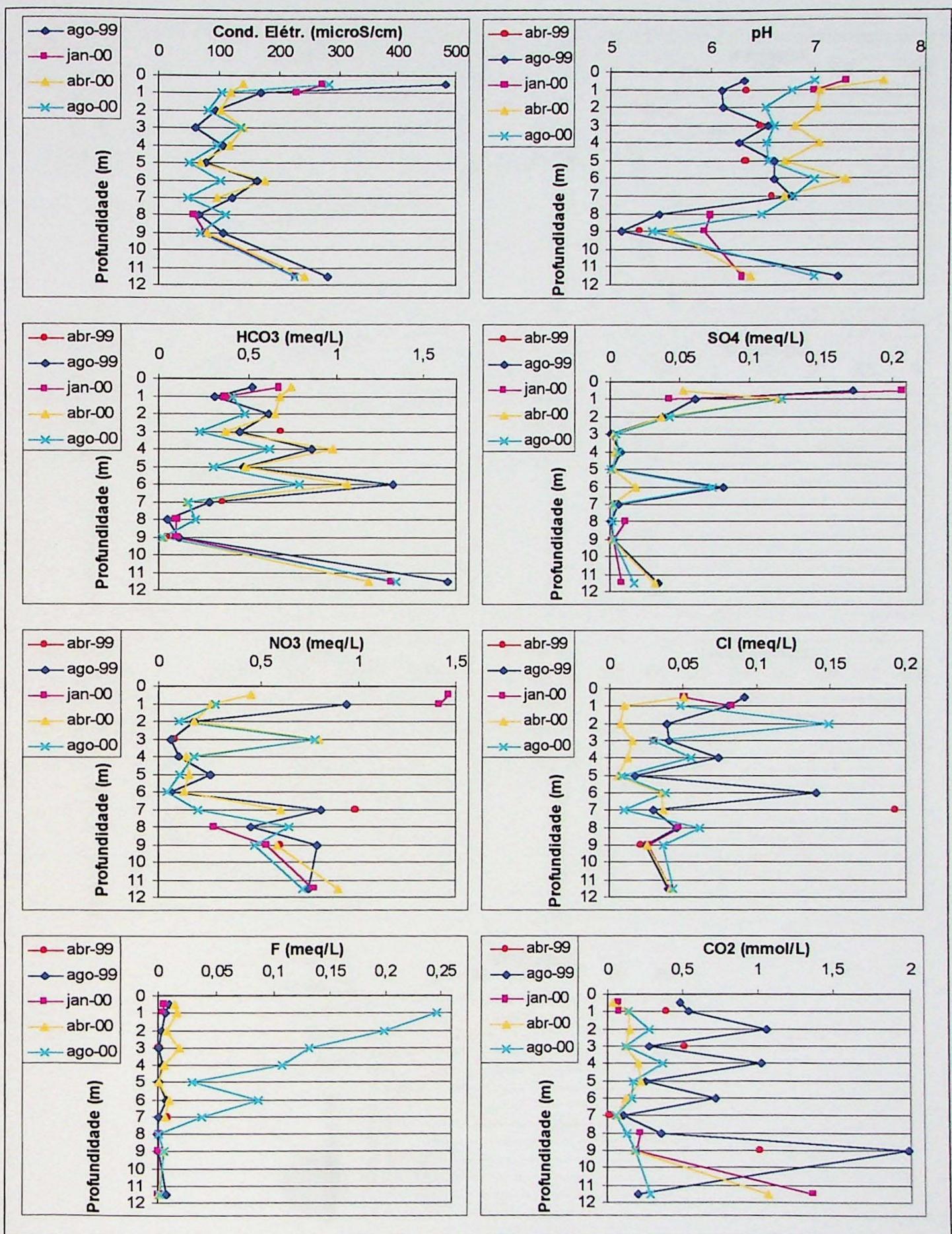


Figura 10 – Variações da composição química da água com a profundidade nas cinco campanhas de amostragem

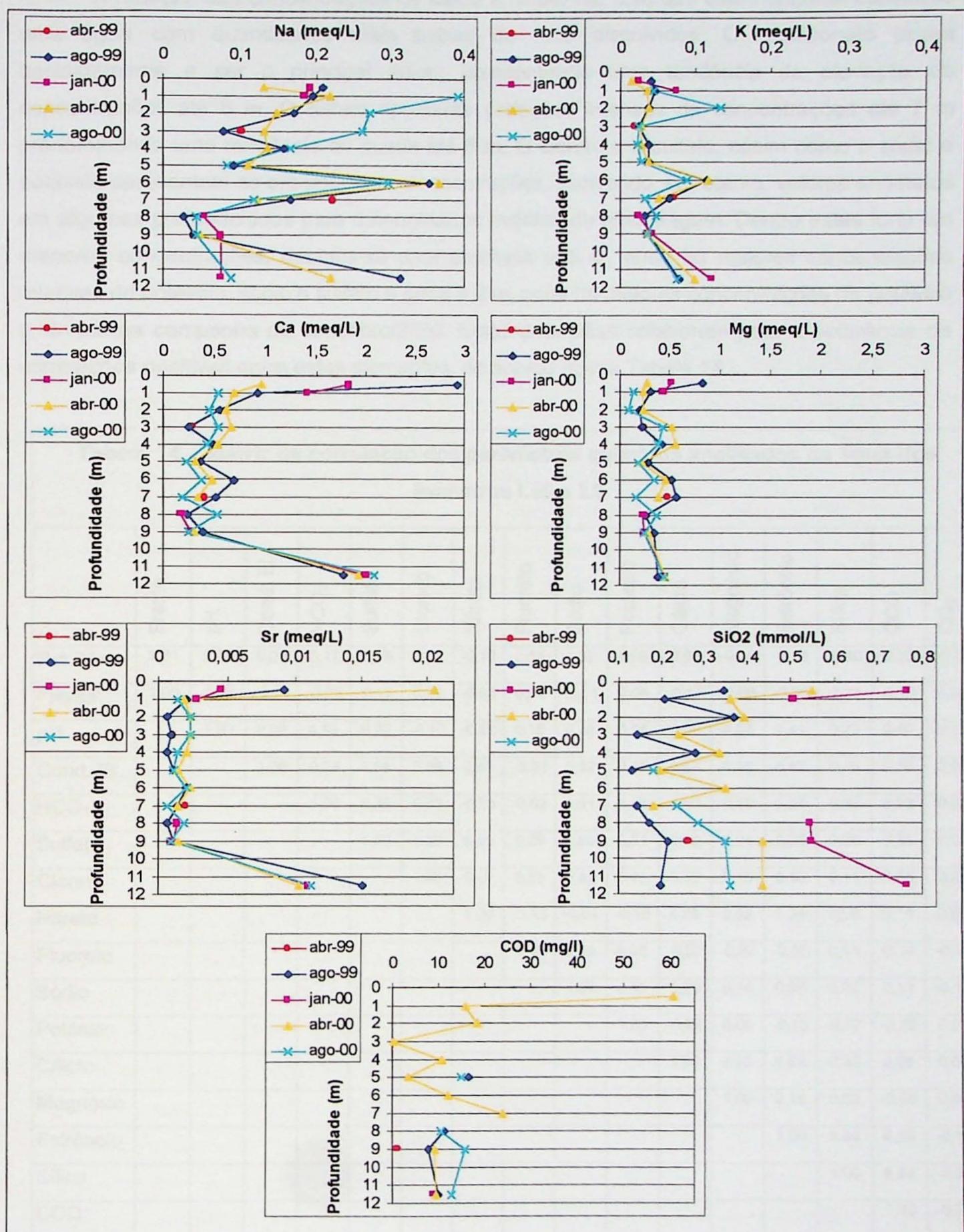


Figura 10 – (continuação) – Variações da composição química da água com a profundidade nas cinco campanhas de amostragem

b) Horizonte de 2 a 7 m:

A redução das concentrações de cálcio e nitrato faz com que este horizonte apresente uma água com quantidades mais baixas de íons dissolvidos. O bicarbonato passa decididamente a ser o principal ânion, apresentando uma tendência de elevação de concentrações até 6 m. O nitrato apresenta variações intensas de concentrações até 7 m predominando uma tendência de queda até 6 m. O cloreto e o sulfato, assim como o sódio e potássio apresentam-se em pequenas concentrações, ocorrendo, entretanto, valores anômalos em algumas profundidades para determinados eventos de amostragem. Dentre estes íons em menores concentrações, destaca-se uma anomalia a 6 m, onde há maiores concentrações relativas de potássio, sódio e sulfato e outra a 2 m, onde há maiores concentrações de potássio e cloreto na campanha de setembro/2000. Estas anomalias colaboraram para a ocorrência de correlações positivas entre estes elementos, de acordo com a Tabela 14.

Tabela 14 – Matriz de correlação dos parâmetros químicos analisados na água dos lisímetros L50 a L9

	Frente	pH	Cond. El.	HCO ₃	Sulfato	Cloreto	Nitrato	Fluoreto	Sódio	Potássio	Cálcio	Magnésio	Estrôncio	Sílica	COD	CO ₂
Pot. Matr.	0,31	0,24	0,00	0,17	0,18	0,30	-0,10	0,62	0,47	0,09	0,04	-0,14	-0,14	-0,40	0,08	-0,09
Frente ⁽¹⁾	1,00	-0,58	-0,16	-0,23	-0,12	0,29	-0,03	0,03	-0,11	0,06	-0,17	-0,08	-0,35	-0,49	-0,29	0,48
pH		1,00	0,08	0,58	0,22	-0,10	-0,21	0,16	0,48	0,16	0,09	0,08	0,40	0,23	0,49	-0,59
Cond. El.			1,00	0,24	0,68	0,36	0,88	-0,09	0,32	0,10	0,97	0,75	0,43	0,25	0,33	0,09
HCO ₃				1,00	0,35	0,31	-0,23	-0,02	0,61	0,42	0,19	0,29	0,21	0,38	0,23	0,05
Sulfato					1,00	0,39	0,48	0,29	0,60	0,21	0,72	0,21	0,35	0,39	0,35	0,00
Cloreto						1,00	0,19	0,30	0,42	0,61	0,35	0,16	0,16	0,11	0,35	0,21
Nitrato							1,00	-0,13	-0,04	-0,15	0,88	0,65	0,34	0,08	0,11	0,09
Fluoreto								1,00	0,58	0,26	-0,07	-0,32	-0,05	0,11	0,34	-0,19
Sódio									1,00	0,62	0,23	0,14	0,05	0,24	0,11	-0,12
Potássio										1,00	-0,02	0,06	-0,15	-0,07	-0,30	0,01
Cálcio											1,00	0,63	0,52	0,30	0,69	0,07
Magnésio												1,00	0,18	0,02	-0,08	0,09
Estrôncio													1,00	0,60	0,92	-0,15
Sílica														1,00	0,54	-0,09
COD															1,00	-0,28

Obs: matriz de correlação considerando dados de 28 amostras dos lisímetros L50 a L9 de dentro do poço e das campanhas de agosto/99, abril/2000 e agosto/2000. Correlações com intervalo de confiança de 95%. Números em vermelho e azul: correlações negativas e positivas, respectivamente.

(1) Frente: número de dias decorridos após a passagem da última frente de molhamento.

O cálcio é o cátion dominante nesta zona seguido pelo magnésio. Ambos apresentam uma ligeira tendência de elevação nas concentrações entre as profundidades de 3 e 7 m na campanha de agosto/99 e o inverso para as campanhas de abril e agosto/2000. A sílica apresenta tendência de queda nas concentrações nesta faixa de profundidade, de acordo com os eventos de amostragem de agosto/99 e abril/2000.

Uma característica marcante desta segunda zona, para a maior parte dos parâmetros, é que as concentrações das espécies químicas são geralmente maiores nos lisímetros pares (2, 4 e 6) que nos ímpares (3, 5 e 7), formando um efeito ziguezague nestes gráficos. Este efeito está ligado à ação da evapotranspiração ocasionada pela árvore sacrificada, com maior densidade de ocorrência de raízes na posição C' do poço da estação de monitoramento, onde estão localizados os lisímetros de número par.

O comportamento do pH, bicarbonato e gás carbônico (cujas concentrações foram calculadas a partir do uso de modelos químicos de "especiação") apresenta intensa relação com a ação da respiração das raízes, tal como descrito nas reações 2 e 3. No evento de amostragem de agosto/99, nota-se valores menores de pH e maiores de bicarbonato e de CO₂ nos lisímetros L2, L4 e L6, indicando a ocorrência de maior ação da respiração das raízes neste lado do poço. O nitrato, nesta ocasião, apresentou concentrações menores nos lisímetros L4 e L6 em relação aos lisímetros L5 e L7, sugerindo consumo de nitrato pelas raízes.

Os eventos de amostragem de abril e agosto/2000 indicaram, porém, uma mudança nas condições químicas da zona não saturada, principalmente quanto ao pH, que sofreu elevação em todos os lisímetros em relação à campanha de agosto/2000. Isto se deu, provavelmente, devido à interrupção da produção de gás carbônico pelas raízes da árvore sacrificada em janeiro/2000, sendo observada diminuição na concentração deste gás em toda a zona não saturada depois deste evento (Figura 10). Curioso verificar que a curva de pH da campanha de abril/2000 tem desenho oposto ao da curva da campanha de agosto/2000, ou seja, observa-se valores mais elevados de pH na campanha de abril/2000 nos mesmos lisímetros em que foram observados os menores valores na campanha de agosto/1999. Nota-se pela Tabela 14, inclusive, a ocorrência de correlação negativa entre o pH e o número de dias decorridos da passagem da última frente de molhamento, ou seja, o pH tende a diminuir com o maior tempo de residência da água na zona não saturada.

Apesar do sacrifício da árvore, as campanhas de abril e agosto/2000 ainda indicaram o efeito ziguezague nos gráficos de parâmetros como bicarbonato, cálcio, magnésio e sílica entre outros. Uma melhor avaliação das possíveis mudanças do comportamento destes parâmetros químicos somente poderão ser realizadas com a execução de novas campanhas de coleta e análises de água para verificar a evolução de sua composição química com a ausência do efeito da evapotranspiração, bem como os eventuais efeitos da degradação da matéria orgânica das raízes, que tendem a produzir gás carbônico (Reação

1), e liberar para a água vários cátions e ânions que se encontravam estocados.

c) Horizonte de 7 m ao aqüífero freático:

O terceiro horizonte, mais úmido e menos permeável que os horizontes sobrepostos, apresenta um ambiente hidroquímico diferenciado dos demais, sendo caracterizado pelo baixo valor de pH. Este parâmetro sofre uma brusca queda a partir de 7 m situando-se pouco acima de 5,0 na profundidade de 9 m na maior parte dos eventos de amostragem. O bicarbonato também apresenta a mesma tendência de queda, assim como o sódio e o potássio, embora em menor escala (Figura 10). Nesta zona o nitrato volta a sofrer elevação nas concentrações, sendo o principal ânion. O cálcio e o magnésio, os principais cátions, apresentam uma ligeira queda em suas concentrações em relação às profundidades mais rasas.

Observa-se nesta zona menores variações temporais nas concentrações dos parâmetros químicos, denotando o reduzido efeito das variações climáticas sobre a composição química da água no local. Nota-se, porém, um valor mais elevado de pH no evento de amostragem de janeiro/2000, período este em que o aqüífero freático encontrava-se mais raso, indicando a possível ocorrência de uma mistura da água desta zona com a do aqüífero.

Não há uma explicação aparente que esclareça a origem deste ambiente até o momento. A maior acidez não deve ser resultado da degradação de matéria orgânica uma vez que as análises de carbono orgânico dissolvido e de carbono orgânico na fração sólida não indicam a existência de uma fonte significativa de matéria orgânica nesta profundidade.

Conforme será discutido posteriormente, observa-se na Figura 7 uma queda abrupta da relação hidrogênio adsorvido/capacidade de troca catiônica (H/CTC) para este horizonte, sugerindo uma relação entre os fenômenos de adsorção e a elevada acidez, mesmo considerando um aumento absoluto no valor de hidrogênio adsorvido (profundidades de 8 e 9 m – Figura 5). Teoricamente, no entanto, seria esperada uma situação oposta, pois em situação de algum equilíbrio químico, espera-se uma elevação do pH da solução em contato com uma maior quantidade de cátions de base adsorvidos, como é o caso desta faixa de profundidade.

De qualquer forma, a provável ocorrência de fluxos horizontais neste horizonte aumenta ainda mais o número de variáveis diminuindo a quantidade relativa de informações. A acidez mais elevada indica, porém, que este é um ambiente mais agressivo para a dissolução de minerais primários, que ocorrem em maior quantidade nesta zona.

d) O aqüífero freático:

O aqüífero freático na estação de monitoramento não possui conexão hidráulica direta com a zona não saturada e, devido aos fluxos laterais, possui composição química bastante distinta. A água do aqüífero freático possui pH mais elevado e quantidades mais elevadas de íons, indicado pela forte elevação da condutividade elétrica (Figura 10). O

bicarbonato é o principal ânion, porém nota-se elevadas quantidades de nitrato. O cálcio volta a apresentar elevação nas concentrações, não sendo acompanhado pelo magnésio na mesma proporção. Dentre os íons secundários, nota-se ligeira elevação nas concentrações de sulfato, sódio, potássio e estrôncio.

Temporalmente, a água do aquífero freático exibiu uma certa constância na sua composição química. Observou-se, porém, valores de pH mais elevados durante os períodos mais secos, representados pelas amostragens de agosto/99 e agosto/2000.

Ainda na Figura 10, nota-se o comportamento diferenciado das concentrações de fluoreto da campanha de agosto/00 em relação aos demais. No geral, as concentrações desta espécie foram pequenas, notando-se certa tendência de diminuição em função da profundidade. As elevadas concentrações obtidas na campanha de agosto/00, da ordem de 4,7 mg/L no lisímetro L1, tem correlação com o potencial matricial do solo, tal como se observa na Tabela 14. Nota-se, também, que o sódio apresenta correlação com as concentrações de fluoreto obtidas.

8.2. *Modelo Hidrogeoquímico Conceitual*

O modelo hidrogeoquímico conceitual, procura identificar, através dos dados disponíveis, a ocorrência e intensidade dos processos que teoricamente ocorrem na zona não saturada, tal como as ações da evaporação e evapotranspiração, a degradação da matéria orgânica, as reações de dissolução e precipitação de minerais, as reações de adsorção e troca iônica e as ações antropogênicas.

A análise dos gráficos dos itens anteriores permitiu identificar a ocorrência de alguns destes processos, tal como a evaporação, evapotranspiração, degradação de matéria orgânica e ações antropogênicas. A identificação dos processos de interação água-rocha propriamente ditos serão descritos a seguir.

8.2.1. Cálculo de Índices de Saturação através de Modelo de “Especiação”

O Anexo 7 apresenta os resultados dos índices de saturação, calculados pelo MinteqA2, de uma série de minerais que controlam a composição química da água, e que são considerados reativos, entrando mais rapidamente em equilíbrio químico com o meio.

O índice de saturação é um parâmetro que mede o desequilíbrio existente entre a solução e os minerais da rocha através da relação entre o produto das atividades dos íons formadores de um mineral, obtido com os resultados das análises e com a sua constante de equilíbrio químico. Valores de índice de saturação positivos indicam que a solução está supersaturada com relação a determinado mineral, o que o leva à precipitação. Valores negativos sinalizam que o mineral encontra-se em processo de dissolução e valores próximos de zero indicam que a solução está em equilíbrio químico com o mineral. O índice

de saturação fornece uma indicação sobre o sentido das reações, porém não consideram as suas velocidades (cinética), de onde se conclui que para a maior parte dos minerais pouco reativos, a solução pode permanecer constantemente em desequilíbrio sem que haja precipitação ou dissolução pronunciadas do mineral.

Como o índice de saturação é calculado a partir das análises químicas da água, não é possível obter este parâmetro para minerais cujas espécies químicas não tenham sido detectadas nessas análises, tal como o alumínio e o ferro, que tendem a ser muito pouco móveis e a se fixar na fase sólida. Desta forma, não são disponíveis os valores de índice de saturação para os aluminossilicatos, argilominerais e para as principais espécies minerais que contém ferro. Os minerais considerados são aqueles mais facilmente reativos e que participam de reações congruentes, de acordo com a relação de minerais apresentados por DEUTSCH (1997).

A Figura 11 apresenta gráficos de índice de saturação dos minerais calcita, dolomita e magnesita (carbonatos de cálcio e/ou magnésio), gipso e anidrita (sulfatos de cálcio), fluorita (fluoreto de cálcio), e sílica amorfa e calcedônia (formas criptocristalinas e secundárias de sílica), em função da profundidade (lisímetros instalados dentro do poço), e para os vários eventos de amostragem.

Para os minerais carbonáticos, observa-se condições de dissolução destes minerais em todos os eventos de amostragem. Este quadro se torna ainda mais caracterizado nas profundidades de 8 e 9 m. Situação semelhante observa-se para a fluorita na maior parte dos eventos de amostragem, porém nota-se a ocorrência de equilíbrio químico da solução com a fase sólida na profundidade de 1 m em agosto/2000, o que indica a ocorrência de condições favoráveis para a precipitação do mineral nesta ocasião. O gipso e a anidrita apresentam-se sempre com valores de índice de saturação negativos, não havendo condições para as suas formações, principalmente devido às baixas concentrações de sulfato medidas.

Dentre as formas secundárias de sílica, é comum ocorrer condições para a formação de calcedônia nas profundidades mais rasas (todos os eventos), na base da zona não saturada e no aquífero freático (eventos de amostragem de janeiro, abril e agosto/2000). A disponibilização de sílica para a solução é devida à dissolução do quartzo, que, embora seja muito estável e pouco reativo, encontra-se em quantidade muito elevada no solo, participando com mais de 80% da massa mineral.

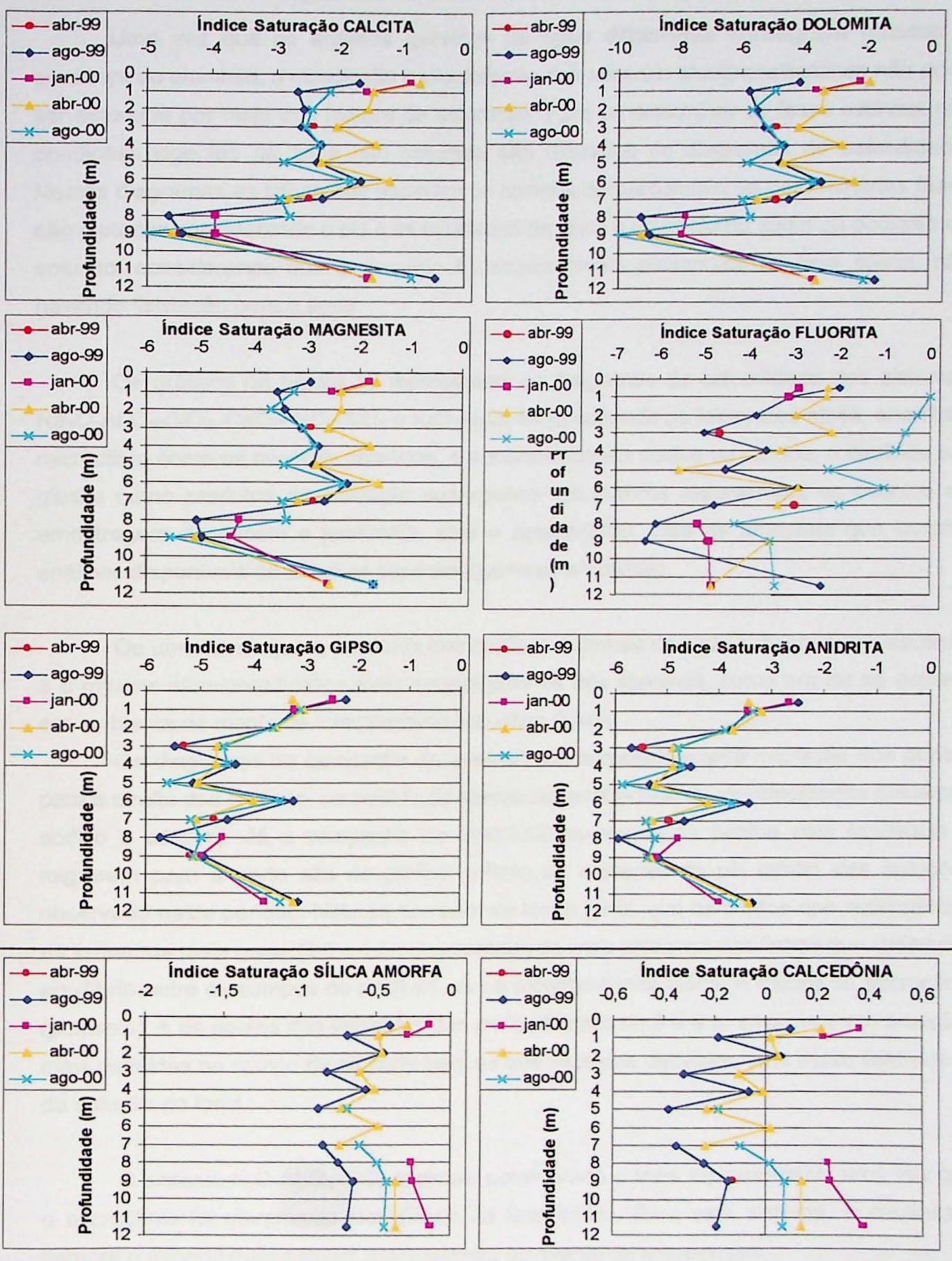


Figura 11 - Índices de saturação em função da profundidade para alguns dos minerais mais reativos

8.2.2. Diagramas de Estabilidade de Aluminossilicatos

Uma vez que as análises químicas de água dificilmente conseguem detectar a presença do alumínio, a dissolução e precipitação dos minerais aluminossilicáticos não pode ser estudada por meio dos índices de saturação. Para se determinar as fases estáveis nas condições vigentes na zona não saturada são utilizados os diagramas de estabilidade. Nestes diagramas as linhas que separam os campos de predomínio de determinadas fases são plotadas considerando o pH e as atividades da sílica e do cálcio ou sódio ou potássio da solução, considerando que o alumínio é completamente preservado na fase sólida, não havendo lixiviação para a água.

Os gráficos da Figura 12 representam os diagramas de estabilidade dos sistemas $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ e $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, supondo os feldspatos albíta, anortita e microclínio como os minerais primários, e a montmorilonita sódica ou cárcea, a caulinita e a gibsita como produtos de alteração supérigenos. Os gráficos representam os eventos de amostragem de agosto e janeiro/99, abril e agosto/2000, para as amostras que contém análises disponíveis de todos as espécies químicas envolvidas.

De uma forma geral, a maioria das análises químicas de água indicam que a caulinita é o mineral aluminossilicático mais estável para os três sistemas, como era de se esperar em ambiente de manto de intemperismo sob clima úmido.

Os diagramas da campanha de janeiro/2000 apresentam uma migração dos pontos para a direita dos gráficos, no sentido do campo de estabilidade da montmorilonita (sistemas sódico e cárceo). Já a campanha de abril/2000 apresenta os pontos com tendência a migrarem para a parte alta do gráfico, reflexo da elevação da pH médio das soluções observado neste período. Nota-se, também de forma geral, que os pontos que representam os lisímetros mais rasos (0,5 e 1,0 m) encontram-se mais próximos das linhas que definem o equilíbrio entre os campos da caulinita com a montmorilonita (sódio e cárceo) ou microclínio (potássio), e os pontos dos lisímetros das profundidades de 8 e 9 m situam-se em posições mais definidas no campo da caulinita para os três sistemas, definindo uma maior reatividade da solução no local.

O sistema $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ pode ser considerado o mais representativo uma vez que o microclínio foi claramente identificado na fase sólida. Para este sistema, a caulinita é sempre o mineral mais estável, independente do evento de amostragem.

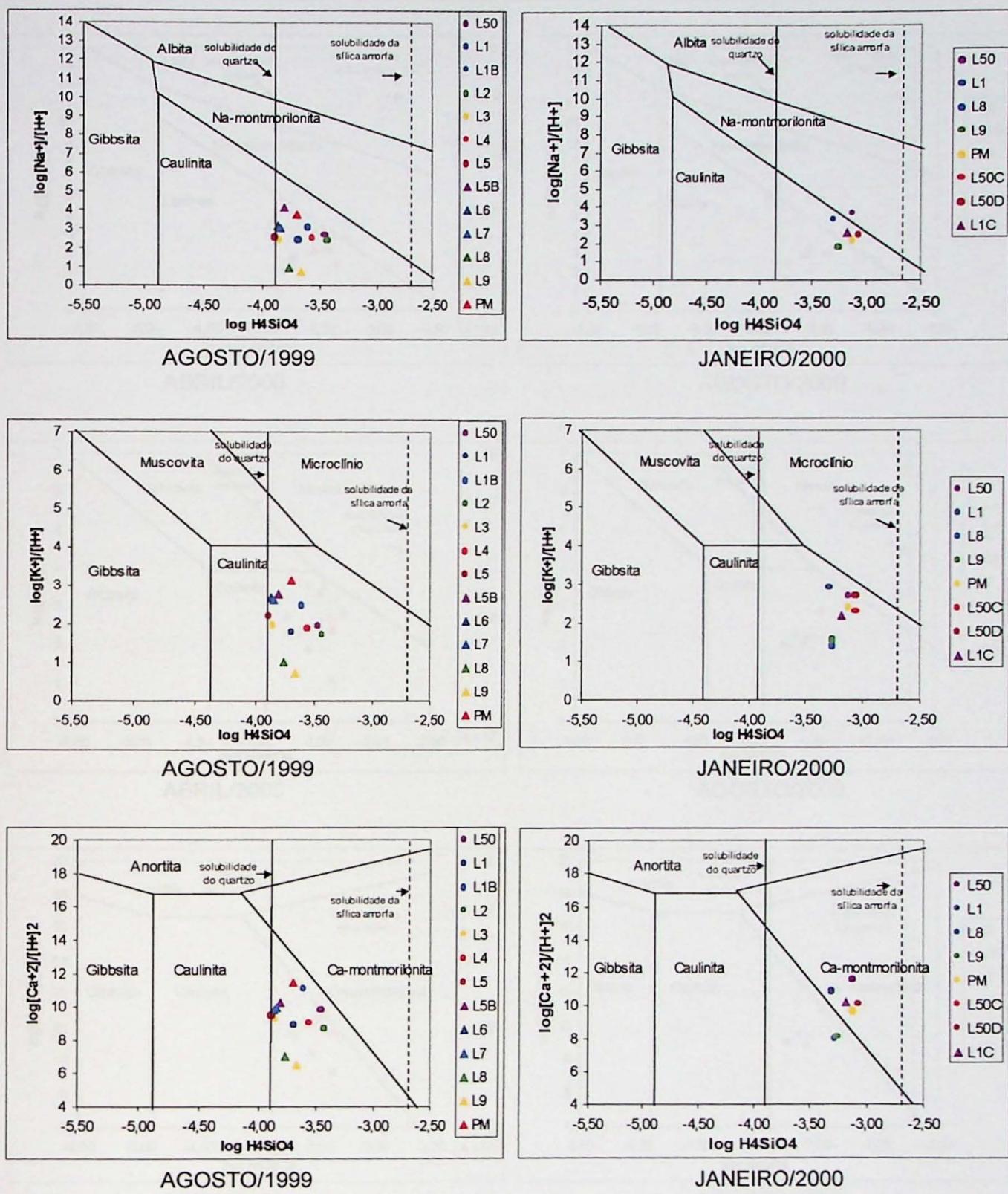
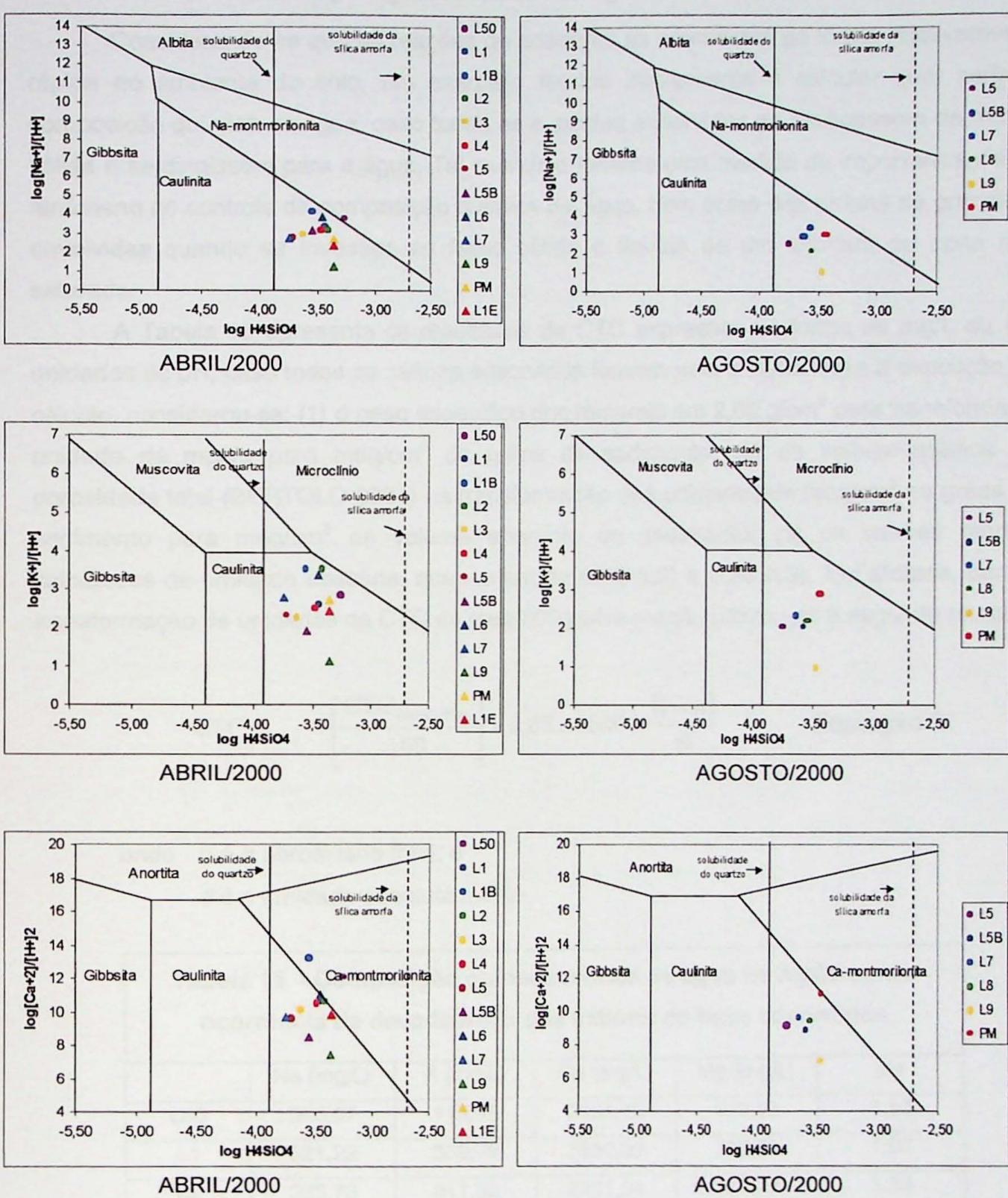


Figura 12 – Diagramas de estabilidade de alguns minerais dos sistemas dos sistemas $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ e $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, a 25°C e 1 atm.



Diagramas segundo FREEZE & CHERRY (1979)

Figura 12 – (continuação) – Diagramas de estabilidade de alguns minerais dos sistemas dos sistemas $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ e $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, a 25°C e 1 atm.

8.2.3. Relações entre Capacidade de Troca de Cátions e Composição Química da Água

Considerando-se que as reações de adsorção se processam de forma relativamente rápida no ambiente do solo, um exercício teórico interessante é calcular qual seria a composição química da água, caso todas as espécies adsorvidas se desligassem da matriz sólida e se dirigissem para a água. Tal exercício fornece uma medida da importância deste fenômeno no controle da composição química da água, bem como das ordens de grandeza envolvidas quando se investiga as fases sólida e líquida de um aquífero ou zona não saturada.

A Tabela 15 apresenta os resultados de CTC expressos na forma de mg/L ou em unidades de pH, caso todos os cátions adsorvidos fossem para a água. Para a execução do cálculo, considerou-se: (1) o peso específico dos minerais em 2,65 g/cm³ para transformar a unidade de meq/g para meq/cm³ de grãos de sedimento; (2) os valores médios de porosidade total (BERTOLO 2001) na transformação das unidades de meq/cm³ de grãos de sedimento para meq/cm³ de volume aparente do sedimento; (3) os valores médios calculados de umidade absoluta, que variam de 0,19 (L3) a 0,38 (L9). Em síntese, para a transformação de unidades da CTC de meq/100g para meq/L, utilizou-se a seguinte relação:

$$CTC_{(meq/L)} = \left[\frac{CTC_{(meq/100g)}}{100} \right] \times 2,65 \times 1000 \times \frac{(1 - n)}{\theta} \quad \text{Equação 2}$$

onde n é a porosidade total; e
 θ é a umidade absoluta média.

Tabela 15 – Composição química teórica da água na hipótese de ocorrência de desadsorção dos cátions de base adsorvidos

	Na (mg/L)	K (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	pH
L50	205,07	115,65	2464,79	239,58	1,12
L1	521,22	359,79	2892,02	399,30	1,02
L2	325,73	311,32	2461,04	351,78	1,04
L3	305,21	172,12	2201,05	445,71	1,04
L4	327,57	301,68	1683,43	681,79	1,09
L5	546,57	395,76	1889,39	409,93	1,15
L6	444,20	310,15	1983,05	401,57	1,16
L7	507,92	262,00	1876,24	814,15	1,03
L8	436,84	310,91	2981,85	1630,32	1,11
L9	513,10	315,44	3791,74	1617,34	1,15

Os resultados sintetizados na Tabela 15 ilustram que as quantidades de cátions adsorvidos são consideravelmente maiores que as quantidades medidas em solução. Em média, os cátions de base encontram-se sob concentrações 200 vezes menores em solução, podendo chegar até próximo de 700 vezes, como para o cálcio na profundidade de 8 m. Se todo o hidrogênio sofresse desadsorção, o pH da solução resultante estaria em torno de 1, o que representa uma concentração de hidrogênio na água em torno de 100.000 vezes maior que aquele que se observa.

Torna-se claro o alto potencial de controle que os fenômenos de adsorção e troca catiônica exercem sobre a composição química da água, sendo que pequenos distúrbios no equilíbrio deste sistema podem causar uma considerável mudança na composição química da solução. Deste exercício conclui-se, inclusive, que a ocorrência de fases mineralógicas em concentrações muitas vezes abaixo do limite de detecção dos métodos de análise utilizados, pode justificar a composição química da água.

Apesar do alto potencial apresentado pela fase sólida de influenciar a composição química da solução do solo, não se observa, com os dados disponíveis, uma relação entre a composição da água e a CTC, a não ser pelo fato de que a ordem de abundância (Ca>Mg>Na>K) é observada tanto para a composição da água como para a CTC. Esta afirmação está ilustrada na Tabela 16, que apresenta os coeficientes de correlação entre os cátions adsorvidos e em solução para os eventos de amostragem de agosto/99 e abril e agosto/2000. Nota-se que não há correlações entre os cátions de base adsorvidos e em solução, como seria de se esperar teoricamente, e que somente há uma correlação negativa entre o pH da solução com o hidrogênio adsorvido nos três eventos de amostragem. Tratam-se de correlações falsas, pois elas se relacionam às profundidades de 8 e 9 m, onde ocorre menor pH da solução e maior quantidade de hidrogênio adsorvido.

Tabela 16 – Coeficientes de correlação entre cátions adsorvidos e em solução

	Agosto/99					Abril/00					Agosto/00				
	pH	Na	K	Ca	Mg	pH	Na	K	Ca	Mg	pH	Na	K	Ca	Mg
H _{CTC}	-0,79					-0,76					-0,71				
Na _{CTC}		-0,41					-0,24					-0,63			
K _{CTC}			0,03					0,22					-0,13		
Ca _{CTC}				-0,05					-0,24					-0,17	
Mg _{CTC}					-0,21					-0,09					0,20

Obs: coeficientes de correlação considerando dados de 28 amostras dos lisímetros L50 a L9 de dentro do poço e das campanhas de agosto/99, abril/2000 e agosto/2000. Correlações com intervalo de confiança de 95%. Números em vermelho significam correlações negativas.

9. Conclusões

Com base nos resultados obtidos a partir do tratamento dos dados de campo (itens 9 e 10), é possível estabelecer uma estratificação hidrogeoquímica para a zona não saturada definindo-se três horizontes hidrogeoquímicos. As principais características de cada um destes horizontes, assim como os prováveis processos responsáveis por tais características são descritos a seguir.

O primeiro horizonte estende-se desde a superfície topográfica até 2 m de profundidade e apresenta água bicarbonatada cárquica, com altos teores de nitrato e, eventualmente, anomalias positivas dos ânions sulfato e cloreto. As altas concentrações de cálcio, e subordinadamente magnésio fazem com que este horizonte apresente elevada condutividade elétrica. A marcante variação temporal observada nas concentrações dos parâmetros químicos reflete a influência dos processos de evaporação e infiltração sobre este horizonte que engloba a linha de evaporação.

No segundo horizonte, que varia de 2 a 7 m de profundidade, o aumento relativo do teor de magnésio dissolvido na água permite classificá-la como bicarbonatada cárquica-magnesiana. A menor condutividade elétrica em relação ao nível sobreposto se deve, principalmente, à diminuição absoluta dos teores de cálcio e nitrato. O bicarbonato, o cálcio e o magnésio apresentam uma ligeira tendência de elevação nas suas concentrações até o limite inferior deste horizonte. Os lisímetros de números pares, mais próximos da influência de uma árvore localizada nas proximidades da estação de monitoramento, apresentaram concentrações mais elevadas da maioria das espécies químicas devido, provavelmente, à marcante absorção seletiva processada pelas raízes da árvore. Após a retirada da árvore (janeiro/2000) foi observado aumento do pH em todos os lisímetros não sendo possível quantificar a sua influência sobre os demais parâmetros com maior precisão. Observou-se, ainda, uma correlação negativa entre o pH e o tempo de residência da água na zona não saturada.

O terceiro horizonte, que se estende desde os 7 m de profundidade até o aquífero freático, apresenta água bicarbonatada-cloretrada cárquica-magnesiana. Dentre suas principais características pode-se ressaltar o baixo pH, diminuição relativa nos teores do bicarbonato, sódio e potássio e aumento no teor do nitrato além de apresentar maior umidade e menor permeabilidade. A pequena variação temporal observada nas concentrações dos parâmetros químicos reflete a fraca influência sazonal sobre este horizonte. A queda abrupta da razão entre hidrogênio adsorvido e capacidade de troca de cátions medida neste horizonte sugere uma relação entre a elevada acidez e os fenômenos de adsorção. No entanto, espera-se, teoricamente, uma elevação do pH da solução em contato com uma maior quantidade de cátions de base adsorvidos. Por outro lado, a

provável ocorrência de fluxo lateral neste horizonte dificulta a determinação da aparente contradição observada.

O aquífero freático, por sua vez, não apresenta conexão hidráulica direta com a zona não saturada causando uma variação não linear entre as suas características a aquelas do horizonte sobreposto. Sua água é classificada como bicarbonatada cárcea, apresentando pH e condutividade elétrica elevados além de alta concentração de bicarbonato, cálcio e nitrato. A variação temporal na concentração dos parâmetros químicos não se faz sentir no aquífero freático.

Observou-se que a zona não saturada encontra-se num avançado estágio de intemperismo, sendo que a mineralogia principal é composta por quartzo e secundariamente caulinita.

As correlações entre a mineralogia e composição química da fase sólida são sintetizadas a seguir. A sílica nas frações leve e grossa corresponde quase que exclusivamente ao quartzo e na fração fina está presente na estrutura dos argilominerais ou ainda formando espécies secundárias microcristalinas. O alumínio encontra-se predominantemente na fração fina fazendo parte dos argilominerais (do grupo da caulinita e subordinadamente da montmorilonita). O ferro está presente na fração pesada na forma de óxidos (hematita, ilmenita e magnetita) e na fração fina na forma de goethita, ferridrita e possivelmente outras fases de cristalinidade não desenvolvida. O magnésio, por sua vez, encontra-se sob a forma de magnesita e biotita na fração pesada e adsorvido na fração fina. A maior parte do cálcio está adsorvido na fração fina. O potássio, cujos teores adsorvidos se mostraram relativamente baixos, apresenta-se sob a forma de feldspato potássico e irreversivelmente adsorvido na fração fina. Os baixos teores medidos de sódio encontram-se muito próximos dos limites de detecção dos métodos analíticos utilizados. No entanto, acredita-se que o sódio existente no perfil esteja predominantemente adsorvido na fração fina.

A análise dos diagramas de estabilidade de aluminossilicatos e índices de saturação de minerais reativos (como os carbonatos) demonstraram que a caulinita é a fase estável dentre os aluminossilicatos na maior parte dos casos e os minerais carbonáticos encontram-se em estado de dissolução. Raramente observou-se a montmorilonita como fase estável e condições de precipitação de fluorita e calcedônia nas profundidades mais rasas. As condições geoquímicas observadas são, portanto, propícias para a dissolução dos principais minerais primários e formação do argilomineral caulinita e de formas secundárias microcristalinas de sílica.

O exercício teórico efetuado no item 10.2.3, que consiste em calcular qual seria a composição química da água caso toda a quantidade de espécies adsorvidas se desligassem da matriz sólida e se dirigissem para a água, permitiu estimar a grande importância dos processos de adsorção e troca iônica sobre a composição química da água. Observou-se, desta maneira, condições favoráveis para a ocorrência dos fenômenos de adsorção e troca iônica sendo que os cátions de base adsorvidos constituem um importante estoque de elementos que interagem com a água.

A ausência de uma correlação mais marcante entre a capacidade de troca de cátions e a composição química da água conforme seria teoricamente esperado, deve ser observada considerando-se que: (1) os modelos teóricos são baseados em experimentos de laboratório com grande parte das variáveis controladas, ao contrário do sistema aberto encontrado no campo e sujeito a influências das quais não se tem controle, como a ocorrência de microambientes, ação da vegetação e de microorganismos; e (2) é possível que fases ferruginosas de cristalinidade pouco desenvolvida e com alta capacidade de troca iônica estejam atuando na zona não saturada influenciando de maneira decisiva a composição química da água.

10. Referências Bibliográficas

- ALEXANDRE, G. A. L. – 1995 – Contribuição ao estudo do comportamento geoquímico do As, Cu, Pb e Zn, originários de pesticidas agrícolas, nas zonas não saturada e saturada em área urbana e agrícola do município de Louveira (SP). Tese de Doutoramento. Instituto de Geociências – Universidade de São Paulo.
- ALLISON, J. D.; BROWN, D.S.; NOVO-GRADAK, K. J. – 1991 - MINTEQA2/PRODEFA2 - A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems. Version 3.0 - User's Manual. EPA Office of Research and Development. EPA/600/3-91/021. 100 p.
- ALMODOVAR, M. L. N. – 1995 – Estudo da Anomalia de Cromo nas Águas Subterrâneas da Região Noroeste do Estado de São Paulo. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências – Universidade de São Paulo.
- ALMODOVAR, M. L. N. – 2000 – A Origem Natural da Poluição por Cromo no Aquífero Adamantina, Município de Urânia (SP). Tese de Doutoramento. Instituto de Geociências – Universidade de São Paulo.
- APPELO, C. A.; POSTMA, D. – 1993 – **Geochemistry, groundwater and pollution**. A. A. Balkema, Brookfield, 536p.
- ASTM COMMITTEE D-18 ON SOIL AND ROCK – 1996 - ASTM Standards on Ground Water and Vadose Zone Investigations: Drilling, Sampling, Well Installation and Abandonment Procedures. Designation D 4696-92: Standard Guide for Pore-Liquid Sampling from the Vadose Zone. ASTM Publication Code Number 03-418196-38. p. 68-98.
- BERTOLO, R.A. – 2001 – Hidrodinâmica e Hidrogeoquímica da Zona Não Saturada do Aquífero Adamantina em Urânia - SP. Tese de Doutoramento. Instituto de Geociências – Universidade de São Paulo.
- BERTOLO, R. A.; HIRATA, R. C. A. – 2000 – Monitoramento da zona não saturada: um estudo da hidráulica e hidroquímica na estação experimental de Urânia, São Paulo, Brasil. In: Congresso Mundial Integrado de Águas Subterrâneas, 1, Fortaleza, Anais.
- CAMPOS, H. C. N. S. – 1987 - Contribuição do estudo hidrogeoquímico do Grupo Bauru no Estado de São Paulo. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências – Universidade de São Paulo.

CAMPOS, H. C. N. S. – 1993 - Caracterização e cartografia das províncias hidrogeoquímicas do Estado de São Paulo. Tese de Doutoramento. Instituto de Geociências – Universidade de São Paulo.

COIMBRA, A. M. – 1976 – Arenitos da Formação Bauru: Estudo de Áreas Fonte. 2v. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências - Universidade de São Paulo.

DAEE – DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA – 1976 – Estudo de Águas Subterrâneas. Região Administrativa 7, 8 e 9, Bauru, São José do Rio Preto e Araçatuba. 4v. São Paulo.

DAEE – DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA – 1988 - Águas subterrâneas: reservas estratégicas. Águas e Energia. DAEE 5(13):13-23.

DEUTSCH, W. J. – 1997 – **Groundwater Geochemistry. Fundamentals and Applications to Contamination**. Lewis Publishers, New York, 221p.

EMBRAPA (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA) & IAC (INSTITUTO AGRONÔMICO DE CAMPINAS) – 1999 – Mapa Pedológico do Estado de São Paulo – escala 1:500.000. Folha 1 – noroeste.

FERNANDES, L. A. – 1998 – Estratigrafia e Evolução Geológica da parte Oriental da Bacia Bauru (Ks, Brasil). Tese de Doutoramento. Instituto de Geociências - Universidade de São Paulo.

FREEZE, R. A.; CHERRY, J. A. –1979 - **Groundwater**. Englewood Cliffs, Prentice-Hall, 604 p.

FOSTER, S. & HIRATA, R. C. A. – 1988 - Determinacion del Riesgo de Contaminación de aguas subterráneas: una metodología basada en datos existentes. Centro Panamericano de Ingenieria Sanitaria y Ciencias del Ambiente (CEPIS), 81p.

GLOEDEN, E.; CUNHA, R. C. A.; FRACCAROLI, R.; CLEARY, R. W. – 1991 – The behavior of vinasse constituents in the unsaturated and saturated zones in the Botucatu Aquifer recharge area. *Water Science & Technology*, 24: 225 - 235.

HANKE, F. – 1998 – Uso del Refletómetro RQ-Flex en Análisis de Suelo. Merck Colombia S.A.

HIRATA, R.; BASTOS, C.; ROCHA, G. 1997. Mapeamento da vulnerabilidade à poluição dos aquíferos do Estado de São Paulo. Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo. São Paulo, 2v.

HIRATA, R. C. A.; RODOLFI, G. – 1993 – Presença de cromo nas águas subterrâneas em Urânia. São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente/ Instituto Geológico. 24 p. (Relatório Técnico).

HIRATA, R. C. A. – 2000 – Os mecanismos controladores da partição do cromo no sistema rocha-solo-água no Aquífero Bauru, noroeste de São Paulo. Relatório Final de Projeto FAPESP, processo 97/13879-6.

HOUNSLOW, A. W. – 1994 – **Water Quality Data. Analysis and Interpretation**. Lewis Publishers, 397 p.

IPT – INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS – 1981 – Mapa Geológico do Estado de São Paulo. Escala 1:500.000. v. 1.

IRITANI, M. A.; ODA, G. H.; KAKAZU, M. C.; CAMPOS, J. E.; FERREIRA, L. M. R.; SILVEIRA E. C.; AZEVEDO, A. A. B. - 2000 - Zoneamento das características hidrodinâmicas (transmissividade e capacidade específica) do Sistema Aquífero Bauru no Estado de São Paulo, Brasil. In: Congresso Mundial Integrado de Águas Subterrâneas, 1, Fortaleza. Resumos expandidos, 14p.

LIKENS, G. E.; BORMANN, F. H.; PIERCE, R. S.; EATON, J. S.; JOHNSON, N. M. – 1977 – **Biogeochemistry of a forested ecosystem**. Springer Verlag, Berlin, 146 p.

MEZZALIRA, S.; SALATI, E.; MATSUI, E.; BOTELHO, P. F.; VIEIRA, P. C. – 1979 - Contribuição Geoquímica ao Estudo das Águas da Formação Bauru na Bacia do Rio São José dos Dourados, SP. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 51 (4): 677 - 694.

RAIJ, B. van; QUAGGIO, J. A – 1983 – **Métodos de análise de solo para fins de fertilidade**. Boletim Técnico 81. Instituto Agronômico de Campinas. Campinas – SP.

ROCHA, G.; BERTACHINI, A.; CAMPOS, H.; CAIXETA, J. – 1982 - Tentativa de zoneamento das características hidráulicas e hidrogeoquímicas do Aquífero Bauru. In: Encontro de Geologia e Hidrogeologia. Publicação Especial ABAS/SBG, São Paulo, 1: 37 - 46.

SOARES, P. C.; LANDIM, P. M. B.; FÚLFARO, V. J.; SOBREIRO NETO, A. F. – 1980 – Ensaios de Caracterização Estratigráfica do Cretáceo no Estado de São Paulo: Grupo Bauru. *Revista Brasileira de Geociências*, 10(3): 177 - 185.

SURITA, C. A. – 1999 – Avaliação de contaminação de águas intersticiais e solo, devido a disposição de efluentes de curtimento em superfície – um estudo de campo. Tese de Doutoramento. Instituto de Geociências – Universidade de São Paulo.

SZIKSZAY, M.; KIMMELMAN, A. A.; HYPOLITO, R.; FIGUEIRA, R. M.; SAMESHIMA, R. H. – 1990 – Evolution of the chemical composition of water passing through the unsaturated zone to ground water at an experimental site at the University of São Paulo, Brazil. *Journal of Hydrology*, 118: 175 - 190.

SZIKSZAY, M.; TOLEDO-GROKE, M. C. – 1989 – Correlation of the chemical composition of water from the unsaturated zone with the mineralogy of a profile on the São Paulo Basin, Brazil. International Symposium on Water-Rock Interaction, 6, Malvern, Inglaterra. Proceedings.

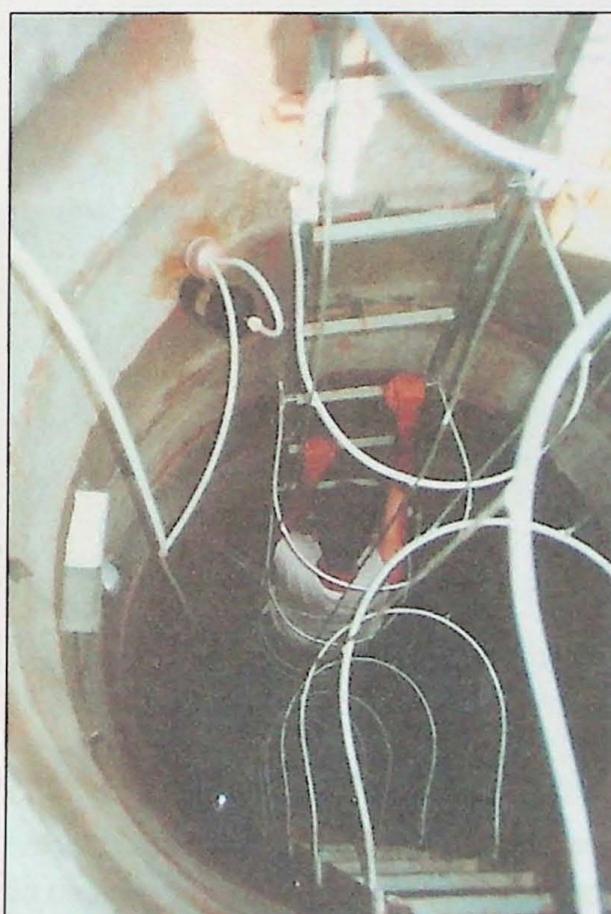
WUTKE, A. C. P.; CAMARGO O. A. – 1972 - Adsorção e Troca Iônica. In: MONIZ, A. C. (org.) – **Elementos de Pedologia**. Editora Universidade de São Paulo, São Paulo, p 111-147.

11. ANEXOS

1. Fotos da Estação de Monitoramento



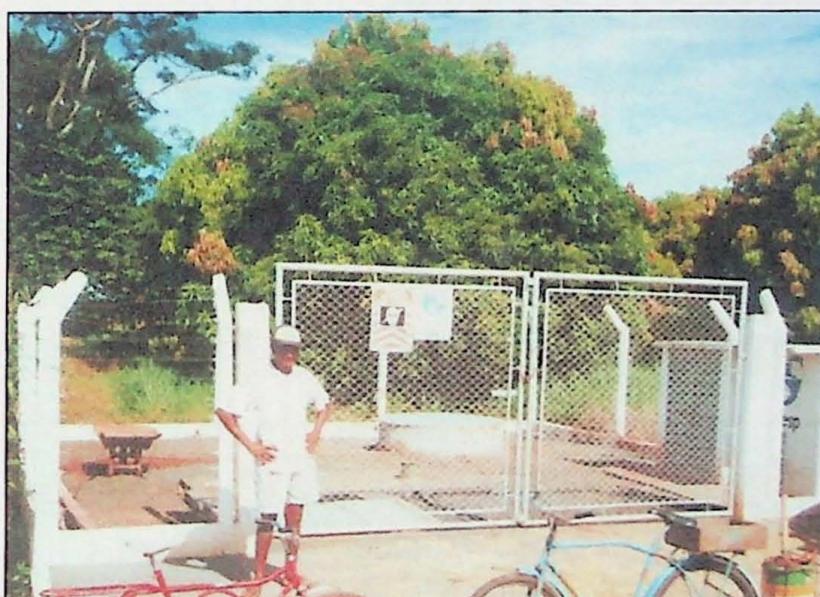
Fotografia 1 – Serviços de colocação de mistura de bentonita com solo de escavação, visando a impermeabilização da parede do poço.



Fotografia 2 – Escada com guarda corpo instalado e lisímetros de sucção equipados com garrafa amostradora e ligados em série durante processo de amostragem.



Fotografia 3 – Configuração do poço da estação de monitoramento durante processo de amostragem com uma bomba a vácuo.



Fotografia 4 – Estação de monitoramento da zona não saturada de Urânia. Notar, em segundo plano, a localização da árvore (mangueira) que foi sacrificada em janeiro/2000.

2. Resultados das análises químicas de água

Data	L50 12-agosto-99	L50 20-jan-00	L50 12-abr-00	L50 04-set-00	L1 12-abr-99	L1 20-jan-00	L1 12-abr-00	L1 04-set-00	L1B 12-agosto-99	L1B 20-jan-00	L1B 12-abr-00	L1B 04-set-00	L1B 04-set-00
Pot.Matric. Amostr. (mm Hg)	-200	-100	-100	-280	-100	-260	-130	-135	-390	-260	-130	-135	-390
Passagem última frente (dias)	>89	11	16	161	>61	>183	15	15	160	>183	15	15	160
Tempo de sucção (hs)	67	50	45	113	40	70	45	47	113	72	45	45	112
Volume amostra (ml)	70	119	79	2	70	40	99	180	11.6	55	31	99	6
Fator de diluição	1:1	1:1	1:2	na	1:2	1:1	na	na	1:2	1:3	1:1 e 1:2	na	na
Temp.	22.2	28.9	29	22.3	25.2	27.2	25.3	30.3	22.6	29	23.9	26.3	19.5
pH	6.32	7.31	7.66	7	6.35	6.11	7	7.05	6.79	-	-	448	-
Eh (mV)	465	439	-	-	512	-	457	439	-	-	333	477	353
Cond El. (microS)	483	271	138.1	282	340	169	228	118.9	104	444	384	477	353
HCO3-	31.73	41.00	45.12	-	24.39	19.04	22.26	41.17	25.00	174.19	132.38	188.34	139.00
Sulfato	8.30	9.94	2.55	-	-	2.94	2.06	5.77	5.89	4.53	4.92	17.98	23.02
Cloreto	3.26	1.82	1.8	-	-	2.88	2.98	0.37	1.71	11.16	3.92	0.92	3.40
Nitrito	219.90	90.76	28.23	-	-	58.17	87.66	15.7	17.41	85.53	84.88	90.64	54.56
Nitrito	<0.01	<0.01	<0.015	-	-	<0.015	<0.01	0.05	<0.005	<0.015	<0.02	<0.01	<0.005
Fluoreto	0.18	0.1	0.27	-	-	0.12	0.08	0.31	4.69	0.90	0.68	0.86	6.61
Fosfato total	1.30	0.014	0.21	-	-	0.39	0.1	0.13	0.15	0.24	0.12	0.04	0.21
Brometo	<0.01	<0.01	0.006	-	-	<0.015	0.04	0.011	<0.005	<0.015	0.028	<0.01	<0.005
Sódio	4.80	4.4	3	-	-	4.50	4.2	5	9.00	3.30	4.4	3.2	8.00
Potássio	1.60	1	0.6	-	-	1.80	3	1.4	1.75	1.50	4	1.4	2.00
Cálcio	58.58	36.5	19.14	-	-	18.42	28.2	13.55	10.60	75.00	57.8	70	50.40
Magnésio	10.10	6.3	3.24	-	-	3.78	5.3	2.8	1.60	14.82	14.4	17.76	14.20
Estrôncio	0.40	0.2	0.9	-	-	0.09	0.12	0.08	0.06	0.30	0.36	0.46	0.31
Bário	0.28	<0.36	<0.54	-	-	0.12	<0.36	0.05	0.09	0.15	<0.72	0.1	<0.18
Ferro total	<0.1	<0.1	<0.15	-	-	<0.15	<0.1	<0.05	<0.05	<0.15	<0.2	<0.1	<0.05
Manganês	<0.04	<0.04	<0.06	-	-	<0.06	<0.04	<0.02	0.01	<0.06	<0.08	<0.04	<0.02
Alumínio	<1.1	0.12	<1.65	-	-	<1.65	<1.1	<0.55	0.14	<1.65	<2.2	<1.1	<0.55
Cromo total	<0.04	<0.04	<0.06	-	-	<0.06	<0.04	<0.02	<0.02	<0.06	<0.08	<0.04	<0.02
Chumbo	<0.1	<0.1	<0.15	-	-	<0.15	<0.1	<0.05	<0.05	<0.15	<0.2	<0.1	<0.05
Cobre	<0.05	0.02	<0.075	-	-	<0.075	<0.05	<0.025	<0.025	<0.075	<0.1	<0.05	<0.025
Zinco	<0.016	0.04	0.03	-	-	<0.024	0.02	0.02	0.02	<0.024	<0.032	0.02	0.02
Cádmio	<0.018	<0.018	<0.027	-	-	<0.027	<0.018	<0.009	<0.009	<0.027	<0.036	<0.018	<0.009
Níquel	<0.08	<0.08	<0.12	-	-	<0.12	<0.08	<0.04	<0.04	<0.12	<0.16	<0.08	<0.04
Prata	<0.06	<0.06	<0.09	-	-	<0.09	<0.06	<0.03	<0.03	<0.09	<0.12	<0.06	<0.03
Silica	20.80	46	33	-	-	12.40	30.4	21.7	15.00	-	-	17.1	57
COD	-	60.6	-	-	-	-	-	15.7	-	-	-	2.83	6.34
CO2	21.27	3.25	1.63	0.50	17.52	23.94	3.44	6.25	6.11	34.49	1.85	0.50	0.50
Amônio													
ERRO (%)	-4.34	3.55	3.55	-	2.24	4.79	4.87	-	4.62	7.10	1.72	?	?

	L2	L2	L2	L2	L3	L3	AD-L3	L3a	L3b	L3	L4	L4	L5
Data	12-agosto-99	12-abr-00	04-agosto-00	11-abr-99	11-agosto-99	09-agosto-99	12-abr-00	13-abr-00	02-set-00	12-agosto-99	12-abr-00	03-set-00	11-abr-99
Pot. Matriç. Amostr. (mm Hg)	-290	-150	-380	-180	-330	-330	-160	-160	-440	-280	-130	-310	-160
Passagem última frente (dias)	>183	11	125	>60	>183	>183	19	20	162	>183	-24	120	>69
Tempo de sucção (hs)	74	50	112	24	51	52	20	14,5	28 irreg	75	50	91	32
Volume amostra. (mL)	46	175	11	325	160	210	56	157	23	45	275	45	30
Fator de diluição	1:2	na e 1:1	na	na	na	na	1:2 e 1:4	na e 1:1	na	1:2	na	na	na
Temp.	27.9	31.2	20.2	27.8	25	25,3	26,8	25,7	26,2	28	29,9	22,2	22,4
pH	6,12	7,03	6,53	6,48	6,55	7,05	6,8	6,81	6,61	6,28	7,05	6,54	6,33
Eh (mV)	-	531	-	502	-	-	333	453	-	-	459	550	523
Cond.EI. (microS)	93	102,3	81	259	60	63	139,7	138,9	134	105	116	95,4	339
HCO3-	37,12	39,30	29,00	41,47	27,60	29,35	27,79	22,23	13,57	52,35	59,79	37,64	-
Sulfato	1,80	1,78	2,06	0,07	0,05	0,10	0,54	0,14	0,21	0,39	0,16	0,31	-
Cloreto	1,38	0,28	5,29	1,11	1,44	1,37	1,56	0,55	1,06	2,64	0,45	1,98	-
Nitrito	10,80	10,61	6,05	4,96	3,90	3,01	40,32	49,24	48,23	6,18	8,57	10,74	-
Nitrito	<0,015	0,16	<0,005	0,016	<0,005	<0,005	<0,015	<0,005	<0,005	<0,015	<0,005	<0,005	-
Fluoreto	0,06	0,15	3,78	0,03	0,02	0,03	0,72	0,35	2,51	0,08	0,11	2,05	-
Fosfato total	0,36	0,18	0,03	0,22	0,11	0,24	0,05	<0,01	0,01	0,42	0,38	0,012	-
Brometo	<0,015	0,01	0,01	0,02	<0,005	0,01	0,04	<0,005	<0,005	<0,015	0,01	<0,005	-
Sódio	3,90	3,40	6,25	2,3	1,80	2,30	4,80	3	6,00	3,60	3,10	3,8	-
Potássio	1,50	1,50	5,25	0,8	1,00	1,00	1,50	1,1	1,00	1,50	1,10	0,9	-
Cálcio	10,98	12,10	9,00	5,65	5,05	5,35	13,38	13,15	10,80	9,72	10,40	8,55	-
Magnésio	2,40	2,80	1,00	2,85	2,75	2,90	5,94	6,3	5,30	5,16	6,80	4,6	-
Estrôncio	0,03	0,10	0,10	0,05	0,04	0,03	0,12	0,1	0,10	0,03	0,09	0,06	-
Bártio	<0,54	<0,18	0,10	<0,18	0,08	0,05	0,09	0,05	0,05	0,08	<0,54	0,01	<0,18
Ferro total	<0,15	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,15	<0,05	<0,05
Manganês	<0,06	<0,02	0,01	<0,02	<0,02	<0,02	<0,06	<0,02	<0,02	<0,06	<0,02	<0,02	<0,02
Alumínio	<1,65	<0,55	0,25	0,08	<0,55	<0,55	<1,65	<0,55	<0,55	<1,65	<0,55	<0,55	-
Cromo total	<0,06	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,06	<0,02	<0,02	<0,06	<0,02	<0,02	<0,02
Chumbo	<0,15	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,15	<0,05	<0,05
Cobre	<0,075	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	<0,075	<0,025	<0,025	<0,075	<0,025	<0,025	-
Zinco	<0,024	<0,008	0,02	<0,008	<0,008	<0,008	0,03	<0,008	0,01	<0,024	0,01	0,01	-
Cádmio	<0,027	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,027	<0,009	<0,009	<0,027	<0,009	<0,009	<0,009
Níquel	<0,12	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,12	<0,04	<0,04	<0,12	<0,04	<0,04
Prata	<0,09	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,09	<0,03	<0,03
Silica	22,20	23,60	-	8,60	8,60	13,50	14,4	14,4	16,80	20,10	-	-	-
COD	-	18,40	-	-	-	-	19,6	-	-	-	10,70	-	-
CO2	46,65	6,36	12,38	22,83	12,39	12,39	5,44	5,33	45,36	9,01	16,26	-	-
Amônio	-	0,50	<0,1	0,30	0,30	0,30	0,70	0,70	-	0,40	-	-	-
ERRO (%)	4,41	8,99	7	10,20	2,00	4,39	9,30	5,57	4,04	2,21	4,72	1,76	-

	L5	DL5	L5	L5	DL5	L5B	L5B	L6	L6	L7		
Data	11-agosto-99	11-agosto-99	12-abr-00	02-set-00	02-set-00	11-agosto-99	20-jan-00	12-abr-00	02-set-00	11-abr-00	03-set-00	11-abr-99
Pot.Matric. Amostr. (mm Hg)	-340	-340	-120	-260	-260	-340	-620	-120	-260	-210	-100	-200
Passagem última frente (dias)	>183	>183	19	162	162	>183	-353	19	162	>183	22	167
Tempo de sucção (hs)	46	-	50	64	47	45	45	45	64	73	26	91
Volume amostra (mL)	180	-	500	230	231	200	28	500	140	41	70	52
Fator de diluição	na	na	na	na	na	na	1,3	na	na	1,2	1,1	na
Temp.	27.1	-	28.9	21.8	21.8	25.2	23.8	27.1	21.4	27.2	28.9	22
pH	6.62	-	6.71	6.56	6.56	7.26	6.45	6.41	6.58	6.61	7.31	7
Eh (mV)	-	-	511	595	595	-	444	452	590	-	350	520
Cond.El. (microS)	77	-	69.3	49	49	102	96.1	85	71	161	174	100.8
HCO3-	28.56	-	29.15	18.35	18.35	14.60	13.02	11.14	6.01	80.91	64.81	48.10
Sulfato	0.08	-	0.11	0.04	0.08	0.11	0.56	0.14	0.07	3.93	0.90	3.55
Cloreto	0.63	-	0.22	0.29	0.33	1.96	3.76	0.68	0.78	4.98	1.28	1.35
Nitrato	15.66	-	9.29	6.58	6.58	37.64	28.88	32.22	28.53	3.66	7.60	2.63
Nitrito	<0.005	-	<0.005	<0.005	0.08	<0.005	<0.02	<0.005	0.06	<0.015	<0.01	<0.005
Fluoreto	0.03	-	0.01	0.55	0.53	0.01	0.16	0.07	0.46	0.15	0.18	1.66
Fosfato total	0.04	<0.02	0.01	0.02	0.03	0.07	0.16	0.06	0.06	0.15	0.03	0.23
Brometo	<0.005	-	<0.005	0.008	<0.005	<0.005	<0.02	<0.005	<0.005	<0.015	<0.01	<0.005
Sódio	2.10	-	1.85	2.50	1.9	1.9	18.00	17.2	13.4	12.80	8.10	8.40
Potássio	1.50	1.61	1.50	1.1	1.1	1.30	2	1.2	1.00	4.50	4.60	3.50
Cálcio	7.25	5.94	6.15	4.4	5.6	1.95	2	1.75	2.00	13.68	9.40	7.35
Magnésio	3.45	3.32	2.75	2.2	1.8	0.45	0.4	0.5	<0.003	6.36	5.50	4.20
Estrôncio	0.05	0.058	0.06	0.05	0.05	<0.05	0.04	0.01	0.01	0.09	0.10	0.09
Bário	0.08	0.046	0.03	0.04	<0.18	0.04	0.16	<0.18	<0.18	0.12	0.06	0.06
Ferro total	<0.05	0.011	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.2	<0.05	<0.05	<0.15	<0.1	<0.05
Manganês	<0.02	<0.01	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.08	<0.02	<0.02	<0.06	<0.04	<0.02
Alumínio	<0.55	<0.1	<0.55	0.1	<0.55	<0.55	<2.2	<0.55	0.03	<1.65	<1.1	0.05
Cromo total	<0.02	<0.002	<0.02	<0.02	<0.02	0.01	<0.08	<0.02	<0.02	0.03	<0.04	<0.02
Chumbo	<0.05	-	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.2	<0.05	<0.05	<0.15	<0.1	<0.05
Cobre	<0.025	<0.001	<0.025	<0.025	<0.025	<0.1	<0.025	<0.025	<0.075	<0.05	<0.025	<0.025
Zinco	<0.008	0.008	0.01	<0.008	<0.008	0.08	<0.008	<0.008	<0.024	0.04	0.01	<0.008
Cádmio	<0.009	-	<0.009	<0.009	<0.009	<0.009	<0.036	<0.009	0.027	<0.018	<0.009	<0.009
Níquel	<0.04	<0.001	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.16	<0.04	<0.04	<0.12	<0.08	<0.04
Prata	<0.03	-	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.12	<0.12	<0.03	<0.09	<0.06	<0.03
Silícia	7.90	-	11.80	10.8	9.40	9.40	11.20	8.4	17.1	16.24	-	21.00
COD	16.70	-	3.30	14.9	1.28	7.20	7.17	2.37	32.02	-	12.00	-
CO2	11.23	-	9.61	7.62	<0.1	<0.1	0.50	0.50	0.10	5.28	7.16	0.86
Amônio			0.50							0.70	0.10	<0.1
ERRO (%)	2.30	-3.38	5.43	8.12	9.23	2.42	7.29	2.68	5.89	1.79	7.34	3.22
												-12.60

	L7	L7a	L7b	L7	L8	L8	L8	DL8	L9	DL9	L9	DL9A
Data	12-agosto-99	11-abr-00	13-abr-00	02-set-00	11-agosto-99	01-agosto-99	19-jan-00	03-set-00	10-abr-99	10-abr-99	11-agosto-99	11-agosto-99
Pot.Matric. Amostr. (mm Hg)	-200	-105	-105	-180	-80	-80	-230	-100	0	0	0	0
Passagem última frente (dias)	>183	10	12	154	>183	>183	-352	169	>68	>68	>183	>183
Tempo de sucção (hs)	irregular	20	14.5	28 irreg	28	28	45	73	32	32	24	24
Volume amostra (mL)	107	45	80	106	800	800	120	560	>1000	>1000	2000	2000
Fator de diluição	1:1	1:3 e 1:4	1:1 e 1:3	na	na	na	1:1	na	na	na	na	na
Temp.	27.5	27.7	26	24.5	25.3	25.3	26.2	21.9	21.9	28.6	28.6	24.9
pH	6.78	6.46	6.71	6.8	5.49	5.49	6	6.49	5.29	5.29	5.11	5.11
Eh (mV)	-	370	350	514	-	-	472	550	550	524	-	-
Cond.El. (microS)	120	118.2	96	47	66	66	58.6	110	110	281	281	105
HCO3-	17.13	13.06	9.38	9.68	2.86	2.86	5.86	12.30	12.30	2.44	2.44	6.66
Sulfato	0.28	0.28	0.10	0.13	0.03	0.06	0.56	0.08	0.07	0.09	0.12	0.10
Cloreto	1.08	2.16	1.32	0.37	1.64	1.54	1.68	2.2	2.65	0.76	0.83	0.89
Nitrito	49.90	40.80	37.32	11.93	28.14	27.65	16.9	40.15	41.29	37.29	36.62	48.91
Nitrito	0.10	0.04	<0.01	<0.005	<0.005	<0.005	<0.01	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Fluoreto	0.02	0.28	0.12	0.73	0.01	0.01	0.018	0.03	0.06	0.08	0.06	0.01
Fosfato total	0.12	0.08	0.02	0.11	0.04	0.04	0.68	0.04	0.07	0.02	0.03	0.06
Brometo	<0.01	0.02	0.01	<0.005	<0.005	<0.005	<0.01	<0.005	<0.005	0.006	0.005	0.01
Sódio	3.80	6.00	2.80	2.70	0.60	0.60	1.2	1	1.00	0.9	0.9	0.90
Potássio	2.60	3.20	2.00	1.30	1.30	1	1.9	1.90	1.4	1.3	1.50	1.60
Cálcio	10.10	7.60	6.70	3.70	4.60	4.70	3.6	10.4	10.25	5.65	5.8	7.80
Magnésio	7.00	4.48	4.68	1.95	3.10	3.10	2.9	4.5	4.45	3.1	3.15	4.20
Estrôncio	0.06	0.04	0.06	0.03	0.03	0.03	0.06	0.08	0.08	0.04	0.04	0.05
Bário	0.16	0.16	0.06	0.09	0.13	0.13	0.08	0.08	0.08	0.05	0.05	0.14
Ferro total	<0.1	<0.2	<0.1	<0.05	<0.05	<0.05	<0.1	<0.05	<0.05	0.01	<0.05	<0.05
Manganês	<0.04	<0.08	<0.04	<0.02	<0.02	<0.02	<0.04	0.02	0.02	0.01	0.01	<0.02
Alumínio	<1.1	<2.2	<1.1	<0.55	<0.55	<1.1	<0.55	<0.55	<0.55	0.08	0.05	<0.55
Cromo total	<0.04	<0.08	<0.04	<0.02	<0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	<0.02	0.02
Chumbo	<0.1	<0.2	<0.1	<0.05	<0.05	<0.05	<0.1	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Cobre	<0.5	<0.1	<0.05	<0.025	<0.025	<0.025	0.02	<0.025	<0.025	<0.025	<0.025	<0.025
Zinco	<0.016	0.08	0.06	<0.008	<0.008	<0.008	0.02	0.03	0.03	0.04	0.04	<0.008
Cádmio	<0.018	<0.036	<0.018	<0.009	<0.009	<0.018	<0.009	<0.009	<0.009	<0.009	<0.009	<0.009
Níquel	<0.08	<0.16	<0.08	<0.04	<0.04	<0.04	<0.08	<0.04	<0.04	0.01	<0.04	<0.04
Prata	<0.06	<0.12	<0.06	<0.03	<0.03	<0.03	<0.06	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
Silica	8.60	13.50	10.80	14.12	10.40	-	32.8	17.2	15.8	14.8	12.90	13.80
COD	-	24.00	-	11.20	-	-	10.6	<2.0	<2.0	7.80	7.80	9.50
CO2	4.64	-	2.94	2.43	15.84	9.62	5.93	44.93	44.93	87.42	87.43	87.43
Amônio	-	0.70	0.20	<0.1	-	0.20	<0.1	-	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
ERRO (%)	7.63	8.52	5.56	10.14	-0.25	1.18	5.35	3.69	1.33	3.50	2.30	-6.41

Data	DL9B 11-agosto-99	L9 19-jan-00	DL9 19-jan-00	L9 11-abr-00	DL9 11-abr-00	L9 01-set-00	DL9 01-set-00	L9 10-agosto-99	PM 10-agosto-99	DPM 10-agosto-99	PM 17-jan-00	PM1 10-abr-00	PM2 01-set-00	CHUVA 1 01-set-00	CHUVA 1 17-jan-00
Pot.Matric. Amostr. (mm Hg)	0	-110	-110	0	0	-50	-50	-	-	-	-	-	-	-	-
Passagem última frente (dias)	>183	-352	-352	76	76	219	219	-	-	-	-	-	-	-	-
Tempo de sucção (hs)	24	45	45	24	24	41	41	-	-	-	-	-	-	-	-
Volume amostra (ml)	2000	550	550	550	550	700	700	-	-	-	-	-	-	-	240
Fator de diluição	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
Temp.	24.9	26	26	27.2	27.2	23.9	23.9	26	-	28.1	27.6	26.4	26.4	30.3	
pH	5.11	5.94	5.94	5.59	5.59	5.41	5.41	7.23	-	6.31	6.39	7	7		
Eh (mV)	-	482	482	409	409	543	543	-	-	406	506	396	396	673	
Cond.EI. (microS)	105	76.6	76.6	79.6	79.6	69	69	280	-	226	240	225	225		
HCO3-	-	5.86	4.69	1.73	1.73	1.11	1.11	100.74	-	80.84	72.49	82.30	82.30	3.00	
Sulfato	-	0.14	0.13	0.1	0.11	0.11	0.11	1.70	-	0.44	1.69	0.86	0.87	0.53	
Cloreto	-	0.96	0.99	0.91	0.77	1.30	1.42	-	-	1.48	1.75	1.53	1.76	0.68	
Nitrito	-	33.01	33.16	36.24	36.13	29.35	45.96	-	-	47.54	55.32	44.13	44.18	1.31	
Nitrito	-	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.13	-	-	0.24	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	
Fluoreto	-	0.03	0.025	0.1	0.05	0.11	0.15	-	-	0.014	0.012	0.05	0.05	0.95	
Fosfato total	<0.02	0.016	0.04	0.008	0.015	0.02	0.07	0.04	0.04	0.04	0.04	0.26	0.02	0.05	
Brometo	-	<0.005	<0.005	0.007	0.002	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	0.002	<0.005	<0.005	<0.005	
Sódio	0.78	1.7	1.7	1.1	1.1	1.00	1.00	7.20	6.76	1.7	5	2.00	2.10	0.3	
Potássio	1.64	1.7	1.7	1.4	1.4	1.40	3.10	3.16	4.8	3.9	3.00	3.00	3.00	0.2	
Cálcio	7.36	5.35	3.15	6.05	5.65	4.90	35.38	35.38	39.9	38.38	41.70	42.20	42.20	0.85	
Magnésio	4.22	3.05	5.25	3.4	3.4	2.95	4.65	4.9	5.65	5.55	5.48	5.48	5.48	0.1	
Estrôncio	0.07	0.05	0.06	0.06	0.06	0.04	0.66	0.642	0.48	0.45	0.49	0.50	0.50	<0.05	
Bártio	0.17	0.13	0.05	0.09	0.06	0.11	0.13	0.111	0.11	0.16	0.06	0.10	0.10	<0.18	
Ferro total	<0.002	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.004	0.004	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	
Manganês	<0.01	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.01	0.03	0.04	0.04	0.19	0.08	<0.02	<0.02	<0.02	
Alumínio	0.05	0.06	0.11	<0.55	<0.55	<0.55	<0.1	<0.55	<0.55	<0.55	<0.55	0.04	0.04	<0.55	
Cromo total	<0.002	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.002	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
Chumbo	-	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	-	-	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Cobre	<0.025	<0.025	<0.025	<0.025	<0.025	<0.025	<0.025	<0.025	<0.001	<0.025	<0.025	<0.025	<0.025	<0.025	<0.025
Zinco	0.01	0.03	0.03	0.02	0.02	<0.008	<0.008	<0.005	0.03	0.03	0.03	<0.008	<0.008	0.02	
Cádmio	-	<0.009	<0.009	<0.009	<0.009	<0.009	<0.009	<0.009	-	<0.009	<0.009	<0.009	<0.009	<0.009	<0.009
Níquel	0.01	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.001	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04
Prata	-	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	-	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
Silica	-	33	33	26.2	27	20.90	12.00	-	-	46	26.2	21.70	22.2		
COD	-	185	185	9.2	6.6	15.9	10.10	-	-	8.9	9.5	12.9	13.3		
CO2	-	8.83	8.02	8.23	9.13	59.96	47.03	-	-	59.96	47.03	12.79	12.79		
Amônio	0.10	0.40	0.40	0.20	<0.1	0.10	0.40	0.40	-	0.40	0.40	0.40	0.40	0.20	
ERRO (%)	-7.16	0.37	4.17	3.34	2.47	2.93	1.57	1.61	10.96	11.46	11.46	13.88	13.88	-19.22	

Data	CHUVA 2 20-Jan-00	CHUVA 1 03-set-00	L50C 19-Jan-00	L50C 13-abr-00	L50D 19-Jan-00	L50D 13-abr-00	L50E 19-Jan-00	L1C 13-abr-00	L1C 19-Jan-00	L1D 13-abr-00	L1D 19-Jan-00	L1E 13-abr-00
Pot.Matric. Amostr. (mm Hg)	-	-	-200	-220	-120	-140	-170	1	16	4	16	-190
Passagem última frente (dias)			10	17	10	17	17	1	16	4	16	16
Tempo de succção (hs)	-	-	49	48	52	48	48	52	46	54	46	46
Volume amostra (ml)	650	750	175	52	125	52	57	125	61	50	67	95
Fator de diluição	na	na	1:2	1:1	1:2	1:2	1:2	1:1	1:1,5	1:2	1:2	1:1 e 1:2
Temp.	24.5	19.6	29.5	29.6	28.9	28.3	28	29.2	30.5	29.7	29.1	28.5
pH		6.56	6.8	6.51	6.75	7.09	7.09	6.71	6.79	6.41	7.04	6.82
Eh (mV)	590	673	445	466	477	482	472	474	490	497	477	475
Cond.EI. (microS)		227	54,5	323	63,1	90,2	181,6	52	225	72	225	54,7
HCO3-	1,00	0,00	26,36	26,42	21,67	16,98	47,22	13,91	22,48	14,94	34,37	24,47
Sulfato	0,33	0,55	26,4	1,41	17,96	8,67	0,42	3,14	2,25	8,37	2,13	1,42
Cloreto	0,22	0,14	4,5	1,29	5,1	1,68	1,38	4,64	0,95	14,79	0,87	1,56
Nitrato	1,25	0,5	49,21	0,45	124,08	0,39	0,06	66,16	0,85	64,08	0,24	0,24
Nitrilo	<0,005	<0,005	1,12	<0,015	0,66	<0,015	<0,015	<0,01	<0,0125	<0,015	<0,015	<0,01
Fluoreto	0,33	0,28	0,04	0,27	0,12	0,15	0,18	0,04	0,275	0,24	0,12	0,06
Fosfato total	0,019	0,013	0,45	0,06	0,32	0,021	0,12	0,28	0,0275	0,009	0,02	0,12
Brometo	<0,005	<0,005	<0,005	0,003	<0,01	0,003	0,036	<0,01	0,005	<0,015	0,02	0,02
Sódio	0,1	<0,01	1,7	1,5	2,2	2,4	1,5	1,8	2,25	4,5	1,63	0,80
Potássio	0,1	<0,01	2,1	0,7	6	1,2	0,6	1,2	0,5	3,9	1,80	1,60
Cálcio	0,35	0,95	32,9	6,2	41,7	6,72	11,04	21	5,75	25,5	7,96	6,16
Magnésio	0,05	<0,003	6,95	1,2	8,8	1,5	1,86	6	1,5	5,55	2,08	1,60
Estrôncio	<0,05	<0,05	0,14	<0,15	0,2	0,03	0,03	0,1	0,025	0,54	0,09	0,02
Bário	<0,18	<0,18	0,05	<0,54	0,18	<0,54	<0,54	0,1	<0,45	0,33	0,09	<0,36
Ferro total	<0,05	<0,05	<0,05	<0,15	<0,1	<0,15	<0,15	<0,1	<0,125	<0,15	<0,15	<0,1
Manganês	<0,02	<0,02	<0,02	<0,06	<0,04	<0,06	<0,06	<0,04	<0,05	<0,06	<0,06	<0,04
Alumínio	0,11	<0,55	<0,55	<1,65	<1,1	<1,65	<1,65	0,08	<1,375	0,3	<1,65	<1,1
Cromo total	<0,02	<0,02	<0,02	<0,06	<0,04	<0,06	<0,06	<0,04	<0,5	0,03	<0,06	<0,04
Chumbo	<0,05	<0,05	<0,05	<0,15	<0,1	<0,15	<0,15	<0,1	<0,125	<0,15	<0,15	<0,1
Cobre	<0,025	<0,025	0,01	<0,075	<0,05	<0,075	<0,075	<0,05	<0,0625	0,06	<0,075	<0,05
Zinco	0,01	<0,008	0,06	0,15	0,08	0,18	0,06	0,12	0,05	0,3	0,09	0,08
Cádmio	<0,009	<0,009	<0,027	<0,018	<0,027	<0,027	<0,018	<0,0225	<0,027	<0,027	<0,018	
Níquel	<0,04	<0,04	<0,12	<0,08	<0,12	<0,12	<0,08	<0,1	<0,12	<0,12	<0,08	
Prata	<0,03	<0,03	<0,03	<0,06	<0,09	<0,09	<0,06	<0,06	<0,075	<0,09	<0,09	<0,06
Silica			52	52	52	52	40	40				26,40
COD		11,66	7,14	10,82	5,07	6,37	4,50	6,35	9,67	5,25	25,20	
CO2		0,60	0,20	0,50	0,70					0,90	6,24	
Amônio		10,22	9,45	0,61	2,67	7,95	-1,30	5,20	8,79	5,17	0,80	
ERRO (%)		-11,05	10,22							7,08	3,19	

3. Síntese das análises mineralógicas por microscopia ótica

Lâmina	Minerais identificados	Observações
PC 0,2	plagioclásio, piroxênio, quartzo, opacos, rutilo e zircão	Apresenta diversos fragmentos de basalto e diabásio. Trata-se do nível referente ao aterro.
PC 3,0	quartzo, opacos, rutilo e zircão	Material extremamente alterado.
PC 5,0	quartzo, opacos, rutilo e zircão	Material extremamente alterado.
PC 6,0	quartzo, opacos, rutilo e zircão	Material extremamente alterado.
PC 7,0	quartzo, opacos, rutilo e zircão	Material extremamente alterado.
PC 7,2	quartzo, opacos e rutilo	Apresenta menos impurezas e maior seleção granulométrica. Oferece maior resistência ao intemperismo.
PC 8,0	quartzo, feldspato, opacos, rutilo e zircão	Material muito alterado.
PC 9,5	quartzo, feldspato, opacos, rutilo e zircão	Material muito alterado.
PC 10,0	quartzo, plagioclásio, microclínio, opacos, rutilo e zircão	Material muito alterado.
PC 10,5	quartzo, plagioclásio, microclínio, opacos, rutilo e zircão	Material muito alterado.
PC 11,5	quartzo, plagioclásio e microclínio, opacos, rutilo e zircão	Material muito alterado.

4. Análises químicas do solo por ICP/AES (Plasma)

RESULTADOS DE ANÁLISES QUÍMICAS DE SOLO TOTAL DO POÇO E DOS LISÍMETROS EXTERNOS POR ICP/AES

Prof.	0,4	1	2a	2b	3	4	5	6a	6b	7	7,2	8	9a	9b	9,5	10,5	11,5	Aterro	L50C	L50D	L1C	L50E	L1Db	L1Da	L1Db	L50E	L1E	Bent*
SiO ₂	88,23	81,42	84,47	85,29	83,84	82,22	83,67	83,35	83,53	81,12	93,54	80,23	77,1	77,25	91,94	67,4	82,11	82,54	87,2	83,05	87,87	83,3	82,77	88,65	81,53	81,88		
Al ₂ O ₃	4,58	7,81	6,95	6,89	6,95	7,61	7,18	7,55	7,61	8,14	1,79	7,86	7,06	7,14	2,32	11,28	5,47	7,46	4,62	7,81	4,75	7,64	7,76	4,34	7,91	5,81		
Fe ₂ O ₃	2,25	3,07	2,97	3	3,01	3,15	3,33	3,04	3,15	4,08	2,64	4,85	7,44	7,08	2,62	8,62	4,69	3,33	2,32	3,16	2,38	3,12	3,15	2,16	3,14	5,1		
MgO	0,11	0,15	0,12	0,12	0,12	0,14	0,14	0,16	0,17	0,24	0,06	0,61	0,97	0,97	0,39	2,56	1,15	0,25	0,11	0,16	0,12	0,16	0,11	0,16	0,11	0,75		
CaO	0,08	0,08	0,06	0,06	0,05	0,03	0,04	0,06	0,07	0,05	0,02	0,1	0,15	0,15	0,09	0,59	0,27	0,14	0,1	0,08	0,09	0,09	0,09	0,1	0,1	0,23		
Na ₂ O	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,04	0,05	0,06	0,04	0,1	0,08	0,03	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,15	
K ₂ O	0,12	0,13	0,11	0,12	0,08	0,01	0,12	0,17	0,17	0,3	0,1	0,87	1,35	1,37	0,6	2,46	1,45	0,43	0,09	0,12	<0,11	0,13	0,11	0,09	0,14	0,79		
P ₂ O ₅	0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	<0,01	0,01	<0,01	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03		
MnO	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,06	0,06	0,03	0,12	0,06	0,04	0,04	0,03	0,04	0,03	0,04	0,03	0,04	0,03		
TiO ₂	1,51	1,78	1,8	1,82	2	2,01	2,17	2,11	2,25	0,26	2,29	2,5	2,46	0,87	1,94	1,5	2	1,47	1,75	1,45	1,75	1,71	1,71	1,43	1,77			
P.F.	2,92	4,1	3,29	3,29	3,23	3,42	3,29	3,44	3,61	3,85	1,29	3,69	3,09	3,09	1,15	5,16	2,75	3,79	3,09	4,01	3,4	4,19	4,19	2,88	4,35			
Total	99,87	98,61	99,8	100,62	99,13	98,72	99,81	99,99	100,48	100,08	99,75	100,58	99,79	99,64	100,04	100,24	99,54	100,14	99,08	100,2	100,24	100,4	100,2	99,84	99,17			
H ₂ O-	0,63	1,23	0,88	0,88	0,78	0,81	1,04	1,04	1,2	0,23	1,59	2,05	1,39	1,39	0,92	4,28	8,84	0,92	0,61	0,76	0,61	0,63	0,63	0,6	0,6			

Ba	48	50	39	39	33	37	38	50	49	80	91	186	288	157	473	325	121	43	45	51	42	50	46	46		
Cr	180	202	214	207	197	271	312	296	297	594	409	322	355	362	61	195	161	239	142	168	155	184	192	165	185	
Ni	52	32	33	22	26	31	22	27	23	28	<15	28	36	32	17	86	37	38	33	51	10	34	28	24		
Sr	8	8	6	6	6	7	8	8	11	10	23	35	36	20	63	45	16	<5	6	<5	6	6	6	6		
V	76	96	100	98	96	117	120	112	108	152	54	115	148	145	55	106	83	113	78	100	77	99	108	88	103	
Zr	274	292	309	305	296	319	369	369	408	415	398	81	357	384	377	134	320	244	327	261	273	266	302	265	290	275

a e b: análises feitas em duplicata.

Resultados expressos em % de massa, exceto para Ba, Cr, Ni, Sr, V e Zr, expressos em mg/kg.

* Bent: Amostra de mistura de solo e bentonita.

RESULTADOS DE ANÁLISES QUÍMICAS DE SOLO DO POÇO DAS FRAÇÕES FINA, FLUTUADO E AFUNDADO POR ICP/AES

	1F	6Fa	6Fb	9,5F	1A	6A	9,5A	1FL	6FL	9,5FL
SiO ₂	43,8	43,98	43,89	62,78	15,38	12,21	9,85	97,99	97,38	96,4
Al ₂ O ₃	27,58	27,86	28,24	12,56	4,29	4,98	2,89	0,91	1,28	1,27
Fe ₂ O ₃	8,8	8,39	8,31	10,01	32,51	32,85	44,91	0,64	0,7	1,24
MgO	0,44	0,5	0,49	2,16	1,13	1,14	1,15	0,02	0,02	0,23
CaO	0,05	0,06	0,06	0,67	0,09	0,08	0,16	0,01	0,01	0,05
Na ₂ O	0,02	0,02	0,02	0,04	0,1	0,1	0,08	0,01	0,01	0,03
K ₂ O	0,31	0,4	0,42	1,18	0,06	0,08	0,34	0,04	0,05	0,39
P ₂ O ₅	0,09	0,02	0,03	0,09	0,04	0,03	0,04	< 0,01	< 0,01	< 0,01
MnO	0,04	0,05	0,05	0,08	1,34	1,35	1,02	0,01	0,01	0,01
TiO ₂	4,6	5,51	5,57	2,47	41,78	42,9	32,22	0,23	0,37	0,19
P.F.	14,43	12,8	12,8	7,59	1,56	2,23	2,56	0,66	0,66	0,89
Total	100,16	99,6	99,88	99,65	101,19	101,09	96,17	100,51	100,49	100,71
H ₂ O-	3,85	3,92	3,92	7,53	0,51	0,85	1,12	0,12	0,17	0,44
Ba	98	105	105	335	97	101	229	20	25	104
Cr	490	578	598	301	7229	7704	1475	81	76	30
Ni	145	135	142	109	112	110	122	34	26	25
Sr	13	16	15	83	22	23	34	< 5	< 5	13
V	248	268	279	166	1715	1759	2059	< 15	25	17
Zr	410	537	542	295	21593	23392	7104	43	64	30
%ZrO ₂					2,92	3,16	0,96			

a e b: análises feitas em duplícata.

F: análise da fração fina

A: análise da fração afundada

FL: análise da fração flutuada

Resultados expressos em % de massa, a não ser para Ba, Cr, Ni, Sr, V e Zr, expressos em mg/kg.

**RESULTADOS DE CONTROLE DE QUALIDADE DAS ANÁLISES DE ICP/AES SOLO – BRANCO, SOLUÇÕES PADRÃO
OBTIDAS E CERTIFICADAS E REPRODUTIBILIDADE DAS ANÁLISES DUPLICATAS E
DAS SOLUÇÕES PADRÃO**

	BRANCO	REPRODUTIBILIDADE (%)										
		Nist 2709 Obtido	Nist 2709 Certificado	Nist 2711 Obtido	Nist 2711 Certificado	2	6	9	L1D	6F	Nist 2709	Nist 2711
SiO₂	<0,01	62,81	63,45	64,06	65,11	-0,48	-0,11	-0,10	0,32	0,10	-0,50	-0,81
Al₂O₃	0,01	14,19	14,17	12,29	12,34	0,43	-0,40	-0,56	-0,78	-0,68	0,07	-0,20
Fe₂O₃	<0,01	5,14	5	4,1	4,13	-0,50	-1,78	2,48	-0,48	0,48	1,38	-0,36
MgO	<0,01	2,6	2,5	1,73	1,74	0,00	-3,03	0,00	0,00	1,01	1,96	-0,28
CaO	<0,01	2,71	2,64	3,92	4,03	0,00	-7,69	0,00	0,00	0,00	1,30	-1,38
Na₂O	0,01	1,58	1,56	1,61	1,54	0,00	-33,33	-9,09	-	0,00	0,63	2,22
K₂O	<0,01	2,37	2,45	2,9	2,95	-4,35	0,00	-0,74	8,33	-2,44	-1,66	-0,85
P₂O₅	<0,01	0,13	0,143	0,17	0,197	-	-	0,00	-14,29	-20,00	-4,76	-7,35
MnO	<0,01	0,08	0,069	0,09	0,082	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	7,38	4,65
TiO₂	0,01	0,59	0,57	0,54	0,51	0,00	1,40	0,81	0,00	-0,54	1,72	2,85
P.F.						0,00	-2,41	0,00	0,00	0,00	-	-
Total		92,2	92,55	91,4	92,63	-0,41	-0,24	0,08	0,10	-0,14	-0,19	-0,66
H₂O-						0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-
Ba	<10	946	968	718	726	0,00	1,01	0,00	<u>-8,70</u>	0,00	-1,15	-0,55
Cr	<15	135	130	44	47	1,66	-0,17	-0,98	-2,13	-1,70	1,89	-3,29
Ni	<15	93	88	17	20,6	<u>20,00</u>	<u>8,00</u>	<u>5,88</u>	<u>9,68</u>	-2,53	2,76	<u>-9,57</u>
Sr	<5	233	231	247	245,3	0,00	0,00	-1,41	-	3,23	0,43	0,345
V	<15	117	112	75	81,6	1,01	1,82	1,02	-4,35	-2,01	2,18	-4,21
Zr	<25	159	160	304	230	0,65	-0,85	0,92	6,53	-0,46	-0,31	13,85

Obs.: A reprodutibilidade da análise é dada pela medida do desvio dos resultados e expressa em porcentagem: (diferença)/(soma) × 100.
Valores em negrito representam resultados acima do limite estabelecido em 10%. Valores sublinhados encontram-se próximo do limite estabelecido.

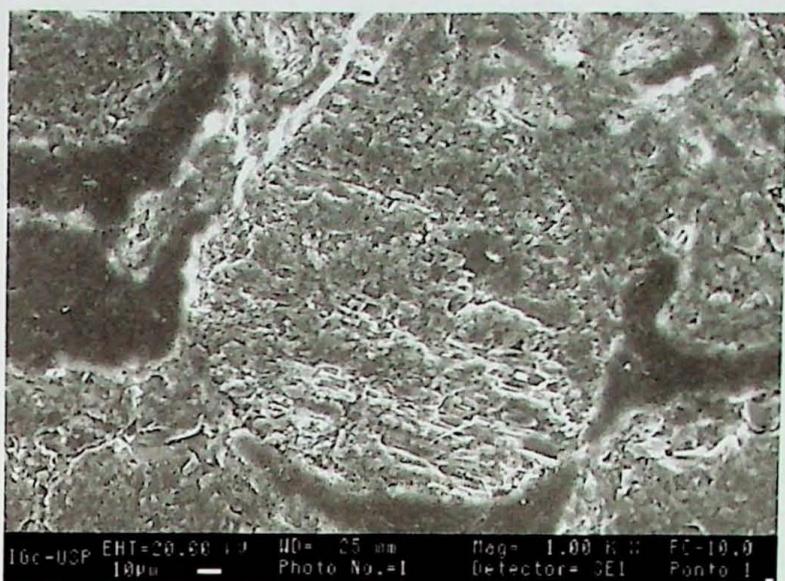
5. Análises de Capacidade de Troca de Cátions

	M.O. (g/kg)	pH CaCl ₂	Na meq/100g	K meq/100g	Ca meq/100g	Mg meq/100g	Al meq/100g	H meq/100g	CTC meq/100g
Aterro	2	5,7	2,87?	0,06	2,10	1,00	0,08	1,02	7,13?
PC. 0,4	10	5,1	0,18	0,06	2,50	0,40	0,05	1,55	4,74
PC. 1,0	8	5,5	0,34	0,14	2,20	0,50	0,05	1,45	4,68
PC. 2,0	4	5,8	0,20	0,11	1,70	0,40	0,05	1,25	3,71
PC. 3,0	2	5,8	0,18	0,06	1,50	0,50	0,06	1,24	3,54
PC. 4,0	2	6,1	0,20	0,11	1,20	0,80	0,04	1,16	3,51
PC. 5,0	2	5,7	0,35	0,15	1,40	0,50	0,04	1,06	3,50
PC. 6,0	1	5,7	0,29	0,12	1,50	0,50	0,05	1,05	3,51
PC. 7,0	2	4,2	0,33	0,10	1,40	1,00	0,30	1,40	4,53
PC. 8,0	1	4,4	0,38	0,16	3,00	2,70	0,25	1,55	8,04
PC. 9,0	1	4,0	0,55	0,20	4,70	3,30	0,85	1,75	11,35
PC. 9,5	1	4,4	0,52	0,14	2,60	1,60	0,48	1,02	6,36
PC. 10,0	1	4,0	0,58	0,17	3,50	2,40	1,10	1,20	8,95
PC. 10,5	1	4,2	1,53	0,40	21,00 ?	8,40	1,12	2,08	34,53 ?
PC. 11,5	1	4,3	1,80	0,31	13,00	4,9	0,6	1,5	22,11

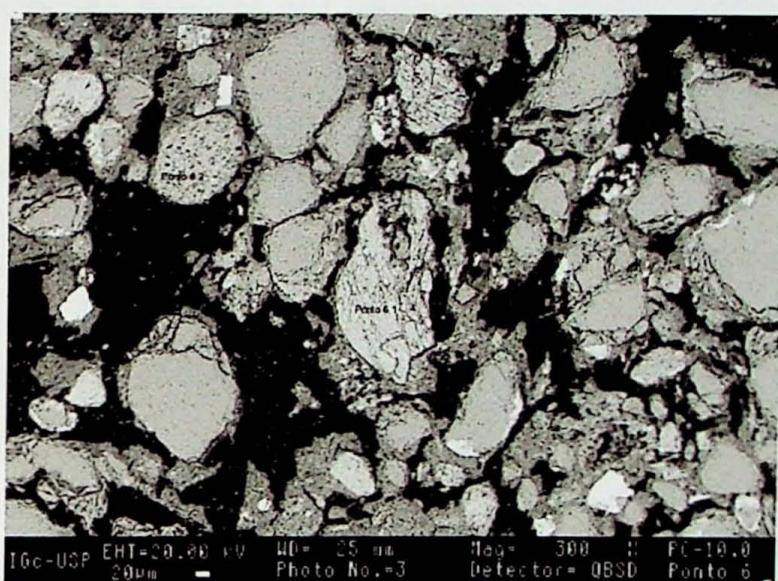
6. Análises químicas e mapeamentos composticionais executados no MEV

RESULTADO DAS ANÁLISES QUÍMICAS EM MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV) (em % atômica)						
Lâmina	PC-10,0m	PC-10,0m	PC-10,0m	PC-10,0m	PC-10,0m	PC-7m
Ponto	1.1	6.1	6.2	6.3	6.4	1
Mineral	K-feldspato	K-feldspato	Biotita?	Caulinita + quartzo (?)	Caulinita + quartzo (?)	Caulinita + quartzo (?)
Fórmula	K(AlSi ₃ O ₈)	K(AlSi ₃ O ₈)	K(Mg,Fe) ₃ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂	Al ₄ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₈ + SiO ₂	Al ₄ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₈ + SiO ₂	Al ₄ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₈ + SiO ₂
O (%)	57,18	59,14	49,27	38,72	61,90	62,50
Al (%)	8,36	7,99	9,54	21,28	12,55	12,52
Si (%)	25,67	24,29	28,24	33,14	21,43	19,99
K (%)	8,64	7,87	2,57	1,01	0,71	0,52
Na (%)	-	0,37	0,25	-	0,13	0,54
Mg (%)	-	-	2,53	0,90	1,52	0,29
Ca (%)	-	-	0,24	0,32	0,13	0,25
Fe (%)	0,09	0,25	5,85	2,47	1,15	1,68
Ba (%)	0,06	-	-	-	-	-
Cl (%)	-	0,10	-	-	-	0,25
Ti (%)	-	-	1,51	2,16	0,47	1,47

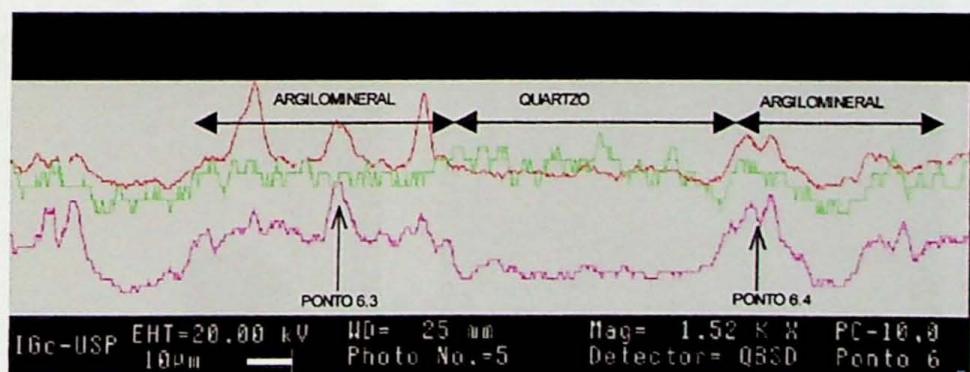
Imagens Obtidas com as Análises por Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Laboratório IG-USP



Ponto 1.1 – Lâmina 10 m



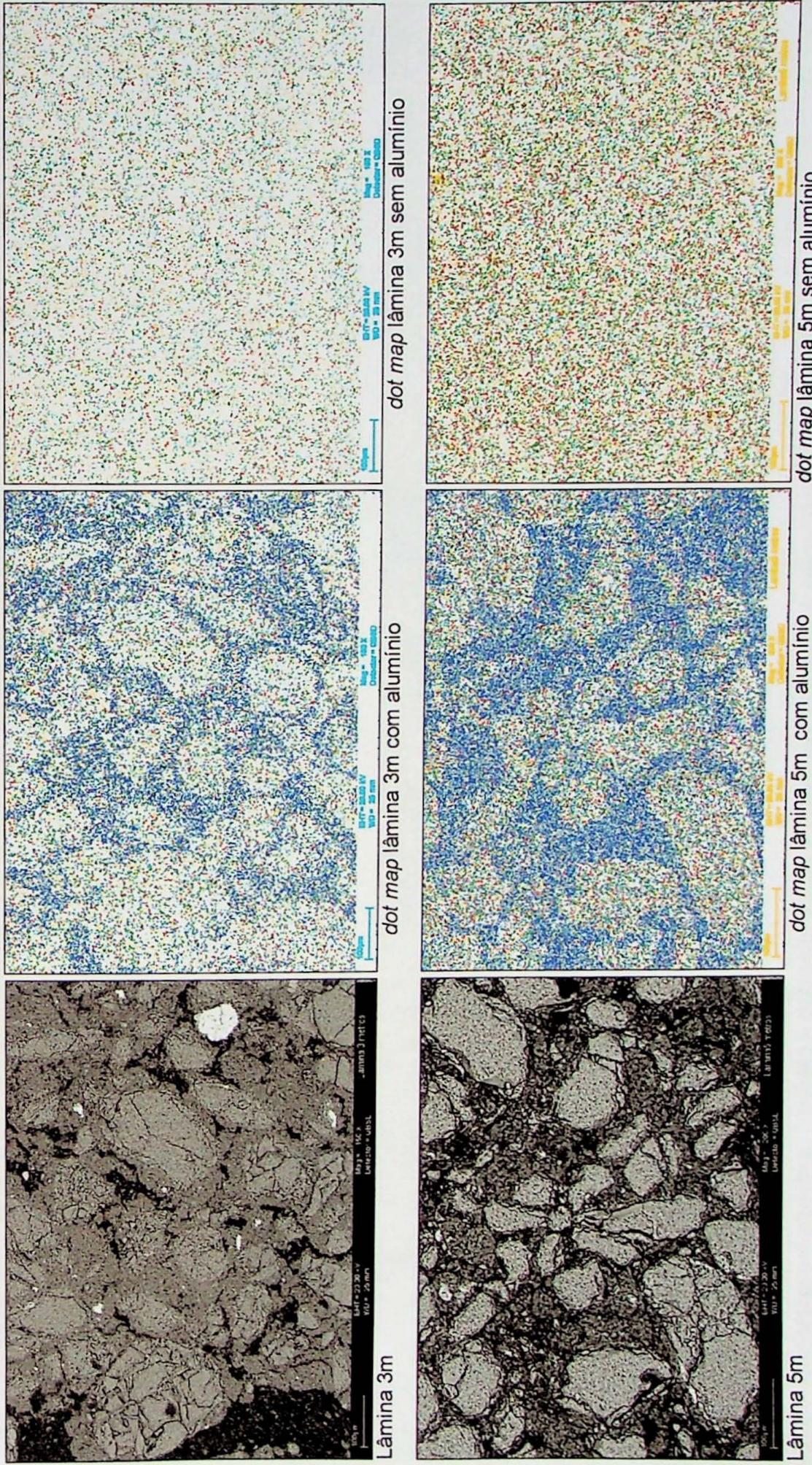
Pontos 6.1 e 6.2 – Lâmina 10 m



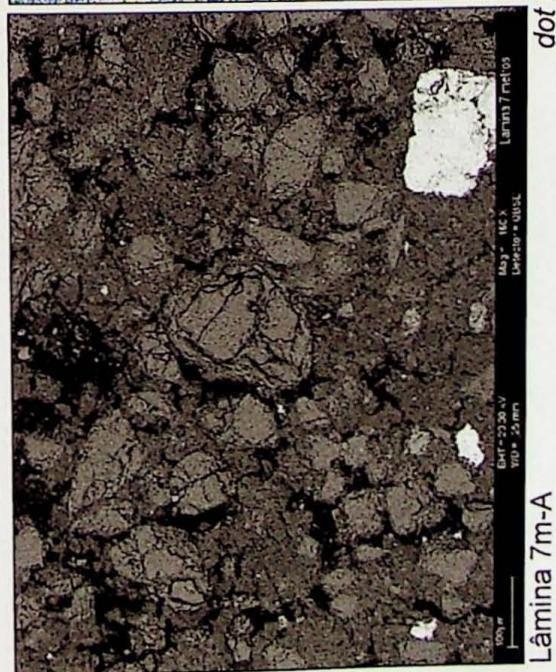
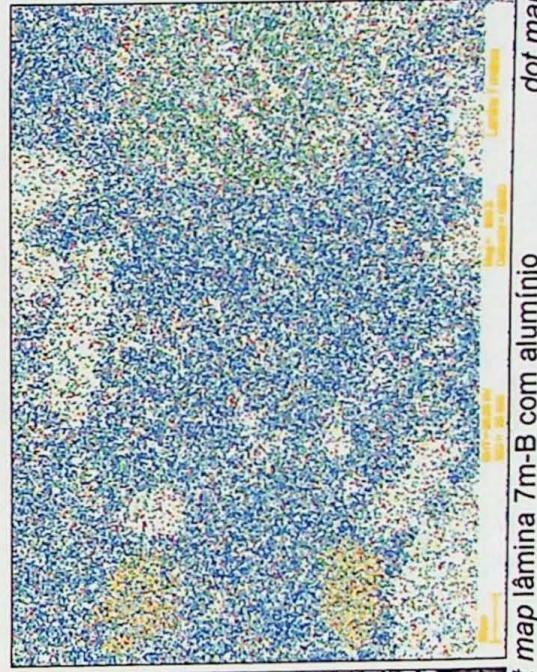
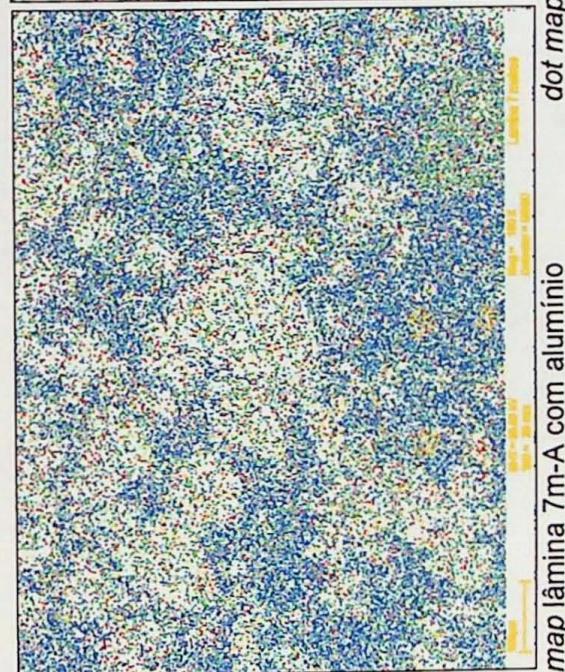
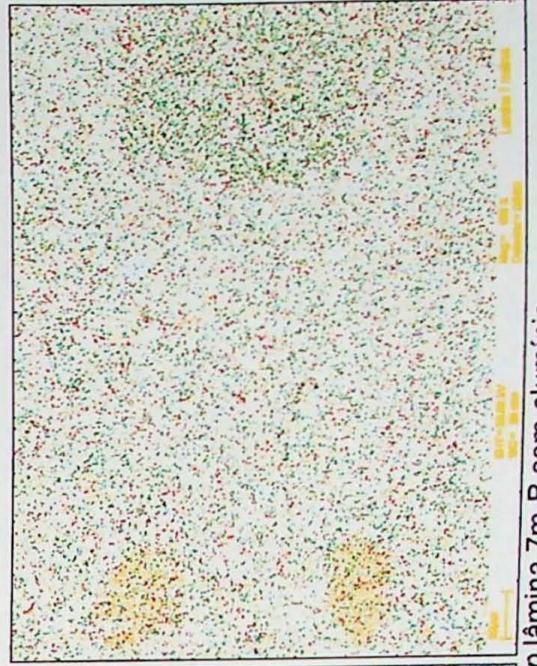
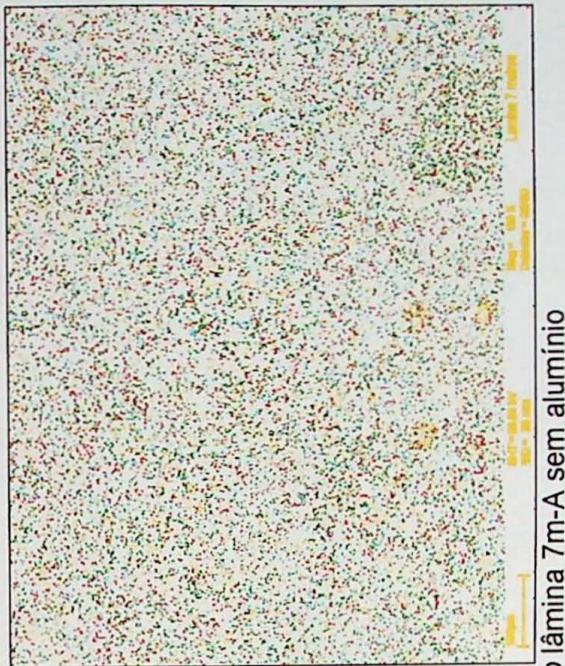
Verde = Cálcio; Vermelho = Potássio; Violeta = Ferro.

Pontos 6.3 e 6.4 – Lâmina 10 m. Técnica "Line Scan".

Imagens Obtidas com as Análises por Microscópio Eletrônico de Varredura por “Dot Map” – LCT- POLI Minas - USP



Obs: Azul escuro = alumínio; Amarelo = potássio; Verde = magnésio; Vermelho = cálcio; Azul claro = sódio
As imagens originais dos “dot maps” foram tratadas em Corel Draw, através da ampliação dos pontos.



Obs: Azul escuro = alumínio; Amarelo = potássio; Verde = magnésio; Vermelho = cálcio; Azul claro = sódio
As imagens originais dos "dot maps" foram tratadas em Corel Draw, através da ampliação dos pontos.

7. Índices de saturação obtidos pelo modelamento matemático (MinteQA2) para alguns minerais reativos

	Calcita				Dolomita				Gipso				Anidrita							
	abr/99	ago/99	jan/00	abr/00	set/00	abr/99	ago/99	jan/00	abr/00	set/00	abr/99	ago/99	jan/00	abr/00	set/00	abr/99	ago/99	jan/00	abr/00	set/00
L50	-1.69	-0.86	-0.71		-4.12	-2.19	-1.89		-2.26	-2.48	-3.27		-2.50	-2.65	-3.44					
L1	-2.67	-1.58	-1.48	-2.17	-5.75	-3.61	-3.33	-4.91	-3.22	-3.23	-3.04	-3.12	-3.41	-3.44	-3.20	-3.35				
L2	-2.56	-1.54	-2.46		-5.50		-3.41	-5.65	-3.61		-3.59	-3.62	-3.79		-3.74	-3.88				
L3	-2.43	-2.62		-2.07	-2.55	-4.88	-5.24	-4.18	-5.14	-5.29	-5.47	-4.68	-4.57	-5.47	-5.68	-4.88	-4.77			
L4	-2.31		-1.44	-2.33		-4.61		-2.76	-4.69		-4.34		-4.72	-4.48		-4.53		-4.88	-4.72	
L5	-2.36		-2.30	-2.89		-4.76		-4.66	-5.84		-5.13		-5.05	-5.61		-5.32		-5.22	-5.85	
L6	-1.68		-1.20	-1.84		-3.41		-2.34	-3.68		-3.23		-4.01	-3.49		-3.42		-4.18	-3.73	
L7	-2.50	-2.29		-2.81	-2.96	-4.87	-4.46		-5.50	-5.94	-4.74	-4.48		-5.08	-5.17	-4.95	-4.67		-5.28	-5.38
L8	-4.67	-3.97		-2.79		-9.25	-7.76		-5.70		-5.73	-4.56		-4.99		-5.93	-4.76			
L9	-4.50	-4.48	-3.96	-4.64	-5.10	-8.97	-8.96	-7.89	-9.25	-10.16	-5.16	-4.93	-5.00	-5.10	-5.13	-5.34	-5.14	-5.20	-5.29	-5.36
PM	-0.48	-1.56	-1.50	-0.85		-1.70	-3.67	-3.58	-2.07		-3.14	-3.79	-3.24	-3.49		-3.34	-3.97	-3.42	-3.69	
L50C		-1.79	-2.10					-4.02	-4.50			-2.04	-3.80					-2.21	-3.97	
L50D		-1.89	-2.47					-4.16	-5.30			-2.19	-3.11					-2.36	-3.29	
L50E			-1.48					-3.45				-4.23								
L1B	-0.39	0.42	0.65	-0.21		-1.18	0.50	0.97	-0.77		-2.63	-2.66	-2.07	-2.04		-2.80	-2.88	-2.26	-2.31	
L1C		-2.13	-2.33				-4.51	-4.94			-3.15	-3.76				-3.32	-3.91			
L1D		-2.32	-1.53				-4.99	-3.44			-2.67	-3.43				-2.84	-3.60			
L1E			-2.27					-4.83				-3.93								
L5B	-2.61	-3.47	-3.58	-3.70		-5.58	-7.39	-7.43		-5.54	-4.82	-5.47	-5.70		-5.75	-5.04	-5.66	-5.95		

	Magnesita			Fluorita			Sílica Amorfa			Calcedônia												
	abr/99	ago/99	jan/00	abr/00	set/00	abr/99	ago/99	jan/00	abr/00	set/00	abr/99	ago/99	jan/00	abr/00	set/00	abr/00	set/00	abr/99	ago/99	jan/00	abr/00	set/00
L50	-2.93	-1.82	-1.67			-1.99	-2.89	-2.26			-0.41	-0.14	-0.29				0.10	0.36	0.22			
L1	-3.57	-2.53	-2.35	-3.24		-3.06	-3.13	-2.29	0.01		-0.69	-0.28	-0.48				-0.19	0.22	0.02			
L2	-3.43		-2.36	-3.69	-3.84		-2.97	-0.28			-0.45		-0.46				0.06		0.05			
L3	-2.94	-3.12	-2.61	-3.08	-4.66	-5.00		-2.15	-0.53		-0.83		-0.61				-0.32	0.25	-0.11			
L4	-2.79		-1.81	-2.86		-3.62		-3.31	-0.74		-0.57		-0.51				-0.06	0.25	-0.01			
L5	-2.89		-2.85	-3.45		-4.53		-5.57	-2.24		-0.89		-0.73	-0.69			-0.38	0.37	-0.23	-0.19		
L6	-2.22		-1.63	-2.34		-2.92		-2.92	-0.99				-0.48						0.02			
L7	-2.86	-2.66	-3.18	-3.47	-3.00	-4.77		-3.35	-1.99		-0.85		-0.74	-0.61			-0.35		-0.23	-0.10		
L8	-5.07	-4.28		-3.41		-6.10	-5.16		-4.32		-0.75	-0.26	-0.49				-0.24			0.02		
L9	-4.96	-4.98	-4.42	-5.10	-5.56	-4.91	-6.33	-4.89	-3.56	-3.52	-0.63	-0.65	-0.25	-0.37	-0.43	-0.13	-0.14	0.14	0.08			
PM	-1.72	-2.61	-2.57	-1.72		-2.39	-4.84	-4.82	-3.42		-0.69	-0.13	-0.37	-0.44			-0.19		0.13	0.07		
L50C		-2.72	-2.90				-3.69	-2.56				-0.09										
L50D		-2.76	-3.32				-2.70	-3.17			-0.09											
L50E			-2.46				-2.80										0.41			0.42		
L1B	-1.29	-0.42	-0.17	-1.05		-0.76	-1.03	-0.81	0.94		-0.63		-0.55				-0.12		-0.04			
L1C		-2.87	-3.10				-3.90	-2.71				-0.20							0.30			
L1D		-3.16	-2.39				-2.59	-3.05				-0.21							0.29			
L1E			-3.05					-4.00														
L5B	-3.47	-4.41	-4.34			-6.02	-3.58	-4.39	-2.62	-0.79	-0.55	-0.51	-0.29	-0.05	0.00							

