

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**INVESTIGAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA DO
SISTEMA AQÜÍFERO GUARANI NO ESTADO DE
SÃO PAULO**

Weder Portugal

Orientador: Prof. Dr. Reginaldo A. Bertolo

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA
(TF/2006-60)

São Paulo
2006

TF
P853
W.i

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**Investigação hidrogeoquímica do sistema aquífero
Guarani**

Weder Portugal



Monografia de Trabalho de Formatura

Banca Examinadora

Prof. Dr. Reginaldo Antonio Bertolo

Profa. Dra. Ana Lúcia Gesicki

Prof. Dr. Maria Helena Bezerra Maia de Hollanda

São Paulo

2006

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DEDALUS - Acervo - IGC



30900024305

**INVESTIGAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA DO
SISTEMA AQÜÍFERO GUARANI NO
ESTADO DE SÃO PAULO**



Weder Portugal

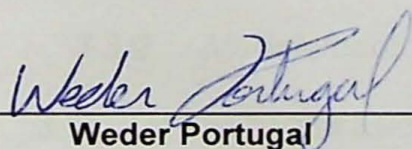
Orientador: Prof. Dr. Reginaldo A. Bertolo

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA
(TF/2006-60)

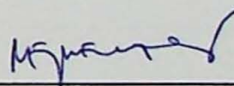
São Paulo

2006

INVESTIGAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA DO SISTEMA AQUIFERO GUARANI NO ESTADO DE SÃO PAULO



Weder Portugal
Aluno



Reginaldo Antonio Bertolo
Orientador

São Paulo
2006

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	IV
RESUMO	V
ABSTRACT	VI
1 APRESENTAÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1 ASPECTOS TEÓRICOS	2
2.1.1 <i>Relação Rocha Água</i>	2
2.1.2 <i>Modelos Hidrogeoquímicos</i>	5
2.2 ÁREA DE ESTUDO	7
2.2.1 <i>Geologia</i>	7
2.2.2 <i>Hidrogeologia e Hidrogeoquímica</i>	9
3 MATERIAIS E MÉTODOS	12
3.1 AMOSTRAGEM E ANÁLISES DE ÁGUA SUBTERRÂNEA	12
3.2 ICP-OES/MS PLASMA	14
3.3 INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS	15
3.3.1 <i>Organização e representação dos dados</i>	15
3.3.2 <i>Modelamento Hidroquímico</i>	15
3.4 DIFICULDADES ENCONTRADAS.....	15
3.4.1 <i>Campo 2 e ICP-OES/MS plasma Campo 2</i>	15
3.4.2 <i>Datação e Isótopos Estáveis</i>	16
4 RESULTADOS OBTIDOS	16
4.1 RESULTADOS DAS ANÁLISES QUÍMICAS.....	16

4.2	RESULTADOS DO CONTROLE DE QUALIDADE DAS ANÁLISES	17
4.3	COMPOSIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO HIDROQUÍMICA.....	18
4.4	VARIAÇÕES ESPACIAIS DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA ÁGUA SUBTERRÂNEA	19
4.5	MODELO DA EVOLUÇÃO HIDROQUÍMICA	25
4.5.1	<i>Índices de Saturação</i>	25
4.5.2	<i>Diagramas de Estabilidade de Aluminossilicatos</i>	27
4.5.3	<i>Índices Hidroquímicos</i>	29
4.6	IDADE DAS ÁGUAS	32
4.7	SÍNTESE DO MODELO HIDROGEOQUÍMICO CONCEITUAL.....	35
5	CONCLUSÕES	39
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	42
7	ANEXOS	45

LISTA DE ANEXOS

ANEXO 1 – Resultados das análises químicas

ANEXO 2 – Resultados dos desvios do balanço iônico

ANEXO 3 – Resultados de índices hidrogeoquímicos

ANEXO 4 – Cálculo dos valores para execução dos diagramas de estabilidade

RESUMO

Este trabalho teve por objetivo a realização de amostragens de água subterrânea do Aquífero Guarani no Estado de São Paulo a fim de caracterizar a sua evolução hidrogeoquímica e idades desde a zona de recarga até a zona de confinamento profundo. Na zona de recarga as águas foram classificadas como bicarbonatadas cálcicas e apresentaram baixos valores de temperatura, pH e sólidos dissolvidos (de 47 a 165 mg/L), ausência de cloreto e sulfato, e os valores relativamente mais elevados de cálcio e magnésio do aquífero (máximo de 41 e 4,6 mg/L, respectivamente). Com o aumento do confinamento e profundidade, as águas tornam-se bicarbonatadas sódicas e apresentam elevadas temperaturas (até 66°C), elevado pH (até 10), concentrações crescentes de bicarbonato, cloreto, sulfato e sódio e decrescentes para cálcio e magnésio. Com base nestas características, foram identificadas cinco zonas hidrogeoquímicas do aquífero. Grosso modo, identificou-se a ocorrência de condições para a dissolução da calcita e a precipitação da calcedônia na área de recarga e predomínio de condições de saturação dos minerais carbonáticos na região de confinamento profundo do aquífero. As idades aparentes obtidas pelo método ^{14}C variaram de 1300 anos na zona de recarga (Timburi-SP) para 27660 anos na zona de confinamento profundo (Andradina-SP), apresentando boa correlação com as curvas equipotenciais do aquífero.

ABSTRACT

The aim of this work was the characterization of the hydrogeochemical evolution of the groundwater of the Guarani Aquifer in the State of São Paulo, as well as the determination of its age, from the recharge zone until the zone of its deep confinement. The recharge zone exhibits calcium-bicarbonate waters, presenting low values of temperature, pH and dissolved solids (from 47 to 165 mg/L), absence of chloride and sulfate, and the highest concentrations of calcium and magnesium observed in the whole aquifer (maximum of 41 and 4.6 mg/L, respectively). With the increasing depth and confinement of the aquifer, waters become sodium-bicarbonate and present high temperature (until 66°C), high pH (until 10), increasing concentrations of bicarbonate, chloride, sulfate and sodium and decreasing concentrations of calcium and magnesium. Five hydrogeochemical zones were identified in the aquifer based on these chemical characteristics. In summary, conditions for the dissolution of calcite and precipitation of chalcedony were identified in the recharge zone, while saturation conditions for carbonate minerals were observed in the region of deep confinement of the aquifer. The apparent ages obtained through the ^{14}C method varied from 1300 years in the recharge zone (Timburi-SP) to 27660 years in the zone of deep confinement (Andradina –SP), showing a good correlation with the equipotential lines of the aquifer.

1 APRESENTAÇÃO

Este trabalho teve por objetivo a realização de amostragens de água subterrânea do Aquífero Guarani no Estado de São Paulo, visando realizar uma caracterização de sua evolução hidrogeoquímica e a determinação de suas idades.

Estas atividades fazem parte de um projeto maior que objetiva investigar a evolução diagenética das formações Pirambóia e Botucatu, em que haverá uma correlação entre as características químicas, mineralógicas e petrográficas das rochas sedimentares destas formações com a composição química e isotópica das águas subterrâneas (processo FAPESP 03/08911-0).

Foram realizadas as seguintes tarefas: (1) coleta de amostras de água subterrânea de poços tubulares profundos localizados no interior do Estado de São Paulo - os locais das coletas estão representados na figura 1, - para a caracterização hidroquímica e isotópica, incluindo determinação de dados de campo in loco, tais como pH, Eh, alcalinidade, oxigênio dissolvido, temperatura e condutividade elétrica; (2) acompanhamento das determinações analíticas em laboratório (análises pela técnica ICP/OES-Plasma); e (3) realização de modelações matemáticas hidroquímicas através do programa PHREEQC, o que auxiliou no entendimento da evolução química das águas subterrâneas.

Tais informações possuem notável valor científico e sócio-econômico, principalmente por se tratar do Sistema Aquífero Guarani (SAG), cujo caráter estratégico de aproveitamento dos recursos hídricos subterrâneos coloca-o em destaque como objeto de gerenciamento ambiental (Projeto Aquífero Guarani, GEF/Banco Mundial).

As características químicas e isotópicas das águas subterrâneas e os aspectos de evolução hidrogeoquímica do SAG em São Paulo são, por sua vez, primordialmente baseados nos dados coletados por Silva (1983). No caso específico dos resultados de análises isotópicas, os dados disponíveis são poucos e não satisfatoriamente distribuídos. Embora tais dados tenham sido ainda recentemente utilizados em modelamentos numéricos deste aquífero (Meng & Maynard 2001, Sracek & Hirata 2002), é necessário adensar mais os pontos de coleta de dados de forma que as variações geoquímicas e isotópicas sejam melhor estabelecidas espacialmente e que questões dúbias, como anomalias geoquímicas localizadas, sejam melhor investigadas.

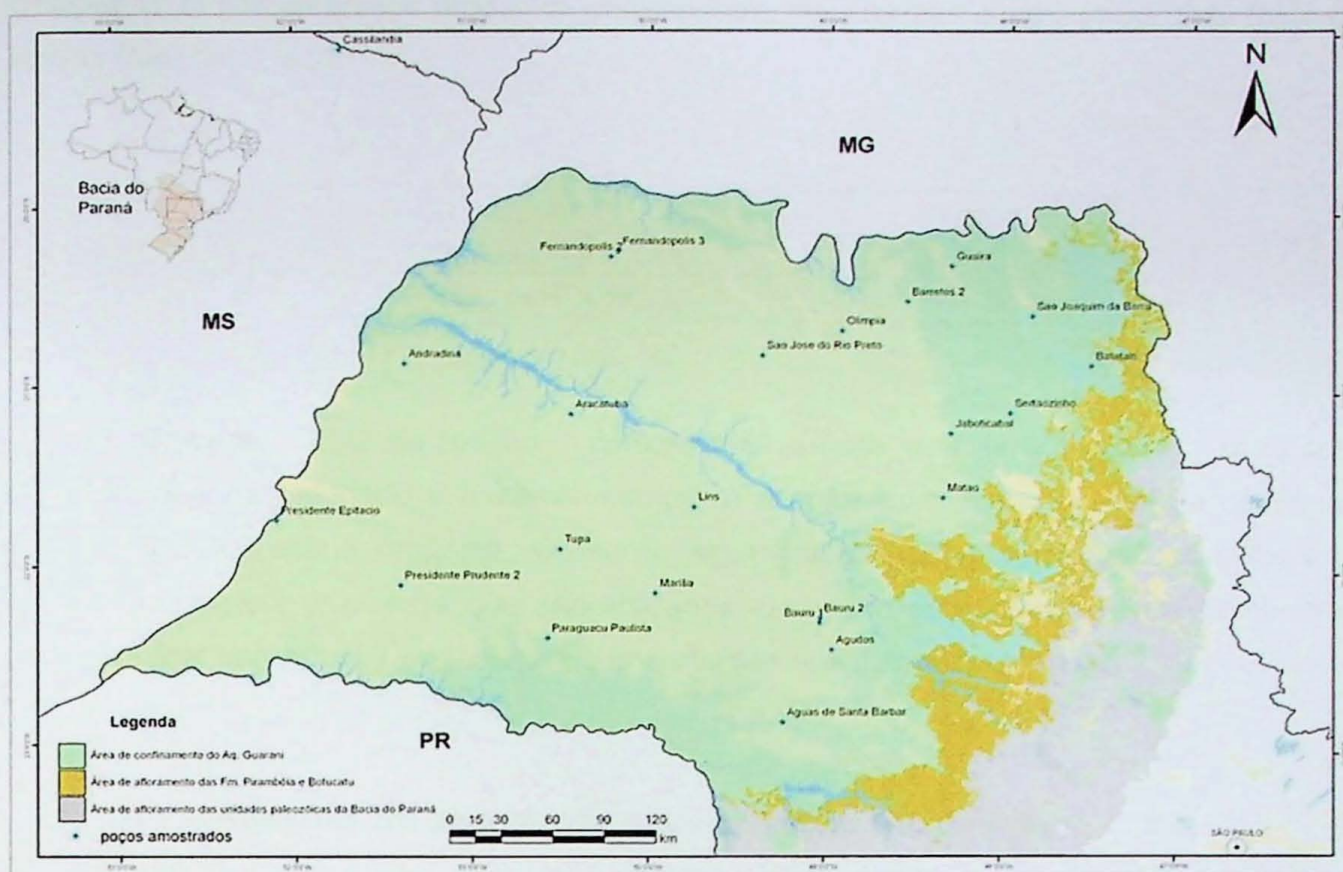


Figura 1 - localização dos poços amostrados

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aspectos Teóricos

2.1.1 Relação Rocha Água

Alguns processos são capazes de modificar quimicamente as águas nos aquíferos, alguns agem mais intensamente que outros em águas confinadas, como no caso desse estudo:

a) **Degradação de matéria orgânica:**

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 corresponde, por sua vez, a uma importante fonte de acidez (reações 2 e 3):

$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Reação 1
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$	Reação 2
$\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	Reação 3

O composto CH_2O da reação 1 corresponde a uma simplificação de um composto orgânico, que na realidade é bastante complexo e corresponde a uma mistura de várias substâncias. A matéria orgânica apresenta alguns constituintes menores como fósforo, potássio, nitrogênio e enxofre que são liberados durante a degradação. Estes compostos podem migrar para o aquífero, causando importantes reações nessas águas.

b) Reações de dissolução e precipitação de minerais:

O pH e a temperatura controlam diretamente a ocorrência e a quantidade das reações de dissolução e precipitação, juntamente com a concentração dos compostos químicos presente na água.

A elevada oferta de acidez da água gerada pelas reações 2 e 3 atua na dissolução de minerais primários num perfil mais superficial. Este processo de dissolução causa o consumo de acidez e a liberação de elementos para a água; que migram para o aquífero mais profundo. Porém, a oxidação da matéria orgânica e a respiração das raízes constituem uma fonte de reposição de gás carbônico. O CO_2 volta a reagir com a água, produzindo mais acidez. Assim, os processos biogeoquímicos providenciam um suprimento contínuo de acidez que promove as reações entre os minerais e a água. Alguns minerais, como os carbonatos e evaporitos, dissolvem rapidamente e mudam significativamente a composição da água ainda no solo, enquanto outros, como os silicatos, dissolvem lentamente e mudam a composição da água de forma que mais dificilmente se faz notar (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).

c) ***Reações de adsorção e troca iônica:***

Adsorção corresponde a um fenômeno de aderência de íons ou moléculas presentes numa solução a uma fase sólida que apresenta elevada superfície específica. Os materiais que possuem esta característica (argilas, matéria orgânica e óxidos e hidróxidos), normalmente apresentam-se negativamente carregados eletricamente, atraindo cátions para a sua superfície, a fim de que ocorra a estabilização elétrica. Há situações inversas, porém, em que a fase sólida apresenta-se positivamente carregada, atraindo ânions para a sua superfície. As variáveis que definem se haverá ocorrência de adsorção de cátions ou ânions são o tipo de material adsorvente e o pH da solução percolante. Se o pH da solução percolante for mais elevado que o pH do material adsorvente no qual a carga elétrica da sua superfície seja zero (definido como pH_{zpc} , ou pH de “zero point of charge”), haverá condições para a adsorção de cátions, e vice-versa.

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. 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.

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, 1995; Wutke & Camargo, 1972).

Além da quantidade de íons disponibilizados na solução, os fatores que promovem a ocorrência de uma reação de troca catiônica são a valência e os raios iônicos hidratados dos cátions envolvidos. Normalmente, são retidos os íons de maior valência e de menor raio iônico hidratado. A afinidade pela adsorção decresce na seguinte ordem (sem considerar os metais pesados): $\text{Al}^{+3} > \text{Ca}^{+2} > \text{Mg}^{+2} > \text{K}^{+} > \text{Na}^{+}$. 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). Isto acontece provavelmente devido aos diferentes tipos de ligações químicas que o hidrogênio realiza com os diversos materiais trocadores (ligações eletrostáticas e covalentes).

A Tabela 1 apresenta um resumo dos processos que são importantes como fonte de íons maiores para a água e os processos que limitam as suas concentrações (Hounslow, 1995):

Tabela 1 – Resumo dos principais processos que produzem e que controlam as concentrações dos íons na água.		
Íon	Processos que produzem íons para a água	Processos que removem os íons da água
Na^+	Dissolução albita, troca iônica	Troca iônica
K^+	Dissolução de microclínio, micas e troca iônica	Formação de illita (adsorção irreversível), troca iônica e ação de biomassa viva
Mg^{++}	Dissolução de dolomita e silicatos ferromagnesianos	Precipitação de dolomita, formação de argilominerais e troca iônica
Ca^{++}	Dissolução de calcita, dolomita, gipso, anortita, piroxênios e troca iônica	Precipitação da calcita, gipso e troca iônica
Cl^-	Concentração por evapotranspiração da água da chuva, infiltração de águas servidas	Nenhum
HCO_3^-	Pressão parcial CO_2 e intemperismo de minerais aluminossilicáticos e carbonáticos	Solubilidade de minerais carbonáticos
SO_4^-	Oxidação de pirita e dissolução de gipso	Redução do sulfato e precipitação de gipso
NO_3^-	Fertilizantes, águas servidas e degradação de matéria orgânica	Ação de biomassa viva e desnitrificação
Si	Dissolução minerais silicáticos	Formação de calcedônia e sílica arfa

2.1.2 Modelos Hidrogeoquímicos

Os modelos matemáticos hidrogeoquímicos compreendem uma série de programas de computador que auxiliam no entendimento dos processos que fazem parte do modelo geoquímico conceitual de um sistema, que pode ser entendido como uma tentativa de explicação das características químicas deste sistema em termos das interações entre as fases aquosa, mineral e gasosa (Deutsch, 1997). Estes modelos também realizam previsões de respostas do sistema a partir de mudanças nas condições químicas do meio.

Basicamente, existem três tipos de modelos hidrogeoquímicos: os modelos de especiação, os modelos de previsão e os modelos inversos (ou de balanço de massa).

Modelos de Especiação

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 cálculo do índice de saturação por esses modelos é útil no desenvolvimento de modelos geoquímicos conceituais. Este parâmetro 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 (IAP, ou, em inglês, ion activity product), obtido com os resultados das análises químicas da água e com a constante de equilíbrio químico do mineral (K), de acordo com a seguinte equação:

$$IS = \log \frac{IAP}{K} \quad \text{Equação 1}$$

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.

- *Modelos de Previsão*

O princípio de funcionamento de um modelo de previsão consiste em apresentar ao programa a composição de uma água de montante e fazer a previsão da composição de uma água de jusante em um mesmo sistema de fluxo, após a primeira ter entrado em contato com uma ou várias fases minerais e/ou gasosas ou sofrido alguma alteração nas condições ambientais (por exemplo, temperatura, pH ou Eh). Como resultado, o programa fornece a especiação e os índices de saturação da água de jusante, bem como as quantidades de massa transferidas de uma fase para outra. Vários tipos de reações químicas entre as fases podem ser modelados por estes programas, tais como

dissolução/precipitação, óxido-redução, troca iônica, adsorção e complexação de superfícies sólidas.

Dentre os programas de modelagem hidroquímica disponíveis, destacam-se o MinteqA2 (Allison et al., 1991), desenvolvido pelo USEPA, e o Phreeqc (Parkhurst, 1995), desenvolvido pelo USGS. O primeiro executa modelos de especiação e de previsão e conta com um extenso banco de dados de termodinâmica de reações, especialmente de metais potencialmente poluentes. O programa Phreeqc executa os mesmos modelos do MinteqA2 e também a modelagem inversa, além de apresentar outros recursos como modelagem de mistura de águas e transporte advectivo.

A habilidade de um modelo geoquímico em simular de forma precisa os sistemas naturais é limitada por uma série de fatores, tais como exatidão dos dados de campo e laboratório, a extensão e precisão da base de dados termodinâmicos, mas principalmente com relação à velocidade das reações químicas.

2.2 Área de Estudo

2.2.1 Geologia

O conjunto sedimentar essencialmente psamítico subjacente e intercalado aos derrames basálticos da Bacia do Paraná chama a atenção dos pesquisadores desde a última década do século XIX. Os trabalhos publicados pela Comissão Geográfica e Geológica de São Paulo foram pioneiros na descrição dos arenitos infrabasálticos aflorantes ao longo do escarpamento da serra de Botucatu, localidade que Gonzaga de Campos (1889 apud Soares 1975) utilizou para batizar tais sedimentos como "Arenito Botucatu". O reconhecimento de distintas litologias dentro de um mesmo intervalo estratigráfico sob os basaltos, como arenitos com estratificações cruzadas de grande porte, arenitos argilosos estratificados e pelitos (siltitos e argilitos), resultaram na designação estritamente litológica destes depósitos, respectivamente, como "Arenito Botucatu", "Arenito Pirambóia" e "Arenito Santana" (Pacheco 1927 e Florence & Pacheco 1929 apud Washburne 1930). A partir destes estudos pioneiros, seguiu-se um longo e fecundo período de controvérsias, que se estende até os dias de hoje, acerca da estratigrafia, da interpretação dos processos deposicionais e da idade destes depósitos.

O contato basal da Formação Botucatu é uma discordância regional (Zalán et al., 1987). Entre as formações Botucatu e Pirambóia há uma mudança brusca na coloração e nas características dos arenitos, sobretudo em relação à dimensão dos estratos cruzados, maiores na Formação Botucatu.

O contato entre as formações Botucatu e Serra Geral é concordante e marcado na base do primeiro derrame vulcânico. Camadas do topo da Formação Botucatu recorrem entre as camadas inferiores dos basaltos da formação Serra Geral, mostrando que os primeiros derrames de lavas foram contemporâneos à deposição das areais eólicas do deserto Botucatu. Este contato concordante constitui o principal argumento estratigráfico para a definição do Grupo São Bento.

Recentemente, os trabalhos de Sawakuchi (2000), Giannini (2001) e Donatti (2002) apresentam novas interpretações para os sistemas deposicionais da Formação Pirambóia nos estados de São Paulo e Paraná. Para estes autores, esta unidade seria constituída por um sistema deposicional eólico úmido, composto por associações de fácies de deposição eólica (lençóis de areia e campo de dunas) desenvolvidas em contexto costeiro (costa do Mar Passa Dois), na base, sucedidas por associação flúvio-eólica no topo. A umidade no sistema deposicional eólico, segundo tal concepção, estaria ligada à manutenção do lençol freático superficial pela proximidade do mar ao campo de dunas.

As idades das formações Pirambóia e Botucatu não são, ainda hoje, bem definidas, principalmente pela escassez de conteúdo fossilífero. Soares (1973, 1975) posiciona a sedimentação destas unidades no intervalo entre o Triássico Médio e o limite Jurássico-Cretáceo. Baseia-se para isso nas relações de contato da base da Formação Pirambóia (por ele considerada discordante sobre o Grupo Passa Dois) e do topo da Formação Botucatu (contemporâneo ao início dos derrames de lava) e na correlação estratigráfica da Formação Pirambóia com a Formação Rosário do Sul, aflorante no Rio Grande do Sul, de idade Triássica Superior. Outros autores, entre eles Riccomini et al. (1984) e Lavina (1991), consideram contato discordante entre as formações Pirambóia e Botucatu e contemporaneidade entre o início da sedimentação Pirambóia e a Formação Corumbataí / Rio do Rasto. Deste modo, posicionam a sedimentação Pirambóia no Permo-Triássico.

Com base na interdigitação dos arenitos da Formação Botucatu com os derrames vulcânicos da Formação Serra Geral, alguns autores supõem que a sedimentação da unidade tenha ocorrido entre o final do Jurássico e o início do Cretáceo (Schneider et al. 1974, Caetano-Chang & Wu 1992a, Caetano-Chang 1997). Riccomini (1995), no entanto, posiciona todo o intervalo de tempo de deposição da Formação Botucatu no Cretáceo Inferior, contemporâneo ao início do vulcanismo Serra Geral.

2.2.2 Hidrogeologia e Hidrogeoquímica

O Sistema Aquífero Guarani (SAG) no Estado de São Paulo é delimitado na base e no topo por dois aquítares, respectivamente, as rochas pelíticas permianas do Grupo Passa Dois (formações Corumbataí/Teresina/Rio do Rasto) e as rochas vulcânicas cretáceas da Formação Serra Geral. Apesar de constituir regionalmente um importante aquífero fraturado, a Formação Serra Geral impõe condições de confinamento profundo ao conjunto sedimentar arenoso pré-vulcânico, o que determina o artesianismo do SAG em boa parte do oeste paulista.

As áreas de recarga direta do SAG no Estado de São Paulo situam-se a leste, ao longo da faixa de afloramento das formações Pirambóia e Botucatu, sendo que o padrão geral de fluxo subterrâneo se dá de leste para oeste, em direção à calha do rio Paraná, acompanhando o mergulho regional daquelas unidades estratigráficas bacia adentro (Silva 1983). Observado no mapa potenciométrico abaixo (figura 2), modificado do trabalho da mesma autora.

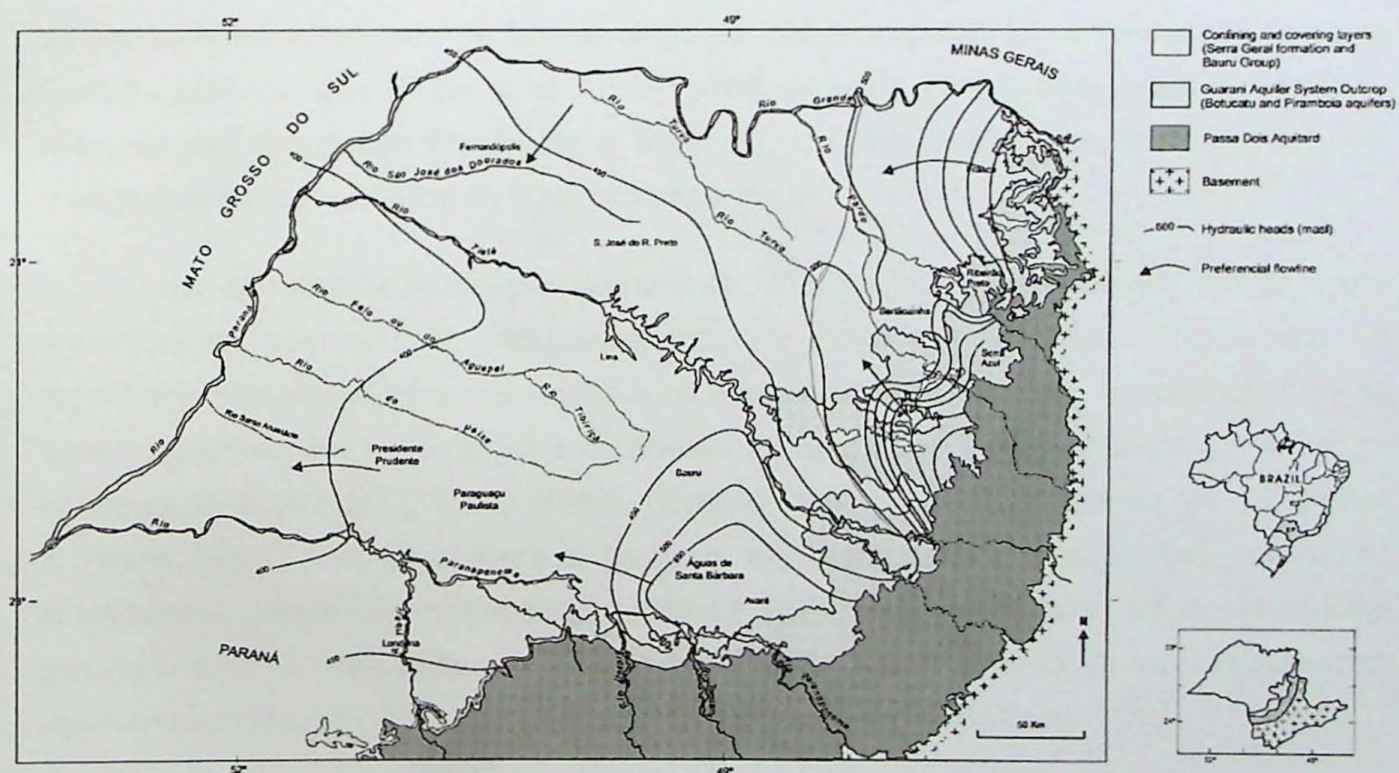


Figura 2 – Mapa potenciométrico do Aquífero Guarani (modificado de Silva 1983)

As características e a evolução hidroquímica das águas subterrâneas e o padrão de fluxo deste sistema aquífero, inicialmente denominado Botucatu, foram pioneiramente estabelecidas, respectivamente, nos trabalhos de Silva (1983) e Rebouças (1976), cujos dados embasaram muitos estudos hidrogeológicos posteriores. A primeira autora reconheceu que as águas subterrâneas apresentam teores salinos muito baixos (resíduo seco médio inferior a 300 mg/l), os quais, ao longo do percurso subterrâneo, são enriquecidos e modificados no sentido das áreas de maior confinamento. Em termos gerais, ao longo da área de recarga (porção livre do aquífero) e de confinamento pouco profundo (faixa marginal de cerca de 60 km de largura sob os derrames), as águas subterrâneas são bicarbonatadas magnesianas e cálcio-magnesianas, com temperaturas da ordem de 25° a 30°C, tornando-se bicarbonatadas sódicas e evoluindo para cloro-sulfatadas sódicas no extremo sudoeste do Estado, já sob condições de profundo confinamento, onde as temperaturas atingem até 63°C.

O gradiente hidráulico médio do SAG é de cerca de 1 m/km, com valores médios de condutividade hidráulica (K) de $1,5 \times 10^{-4}$ m/s e de transmissividade (T) de $3,9 \times 10^{-3}$ m²/s (Silva 1983, Sracek & Hirata 2002). No Estado de São Paulo, a velocidade média da água subterrânea gira ao redor de 27 m/ano, admitida uma porosidade efetiva média de 12% (Silva 1983, Sracek & Hirata 2002). Estas características hidráulicas indicam que o aquífero apresenta baixa velocidade de fluxo e, portanto, pequeno potencial de renovação de água. Convém ressaltar que Hirata et al. (1999) estabeleceram para o SAG, ao longo da faixa aflorante das formações Pirambóia e Botucatu, um dos índices de mais alto risco de poluição dentre os aquíferos do Estado de São Paulo.

O uso de técnicas isotópicas (isótopos de ¹⁸O, D e ¹⁴C) e a análise química de águas subterrâneas permitem o estabelecimento de padrões de fluxo hidroquímico, o reconhecimento das idades das águas e os mecanismos de evolução hidrogeoquímica do sistema aquífero. No caso do SAG no Estado de São Paulo destacam-se, neste tema, os trabalhos de Silva (1983), Fraga (1992), Campos (1993), Meng & Maynard (2001) e Sracek & Hirata (2002). Relações entre a idade e as características geoquímicas das águas subterrâneas foram reconhecidas por Silva (1983). Para este autor, as águas seriam progressivamente mais antigas e salinas em direção a condições de maior confinamento, apresentando idades (¹⁴C) superiores a 30.000 anos no centro da bacia.

Em vista do fluxo hidráulico lento e a presença de águas muito antigas no centro da bacia, Silva (1983) reconheceu ser crescente o tempo de residência da água desde a zona de recarga até as zonas mais confinadas do aquífero. Ao longo do fluxo subterrâneo, o aumento gradual da salinidade das águas está diretamente ligado ao maior tempo de percolação (reação) na rocha hospedeira e ao percurso subterrâneo mais longo. Neste

contexto, reforçado ainda por condições de pH progressivamente mais alcalino e temperaturas altas nas zonas mais internas do SAG, Silva (1983) interpretou as variações hidroquímicas do aquífero como relacionadas à dissolução mineral (porção livre do aquífero e de confinamento pouco profundo) e à precipitação de carbonatos (zona de profundo confinamento).

Meng & Maynard (2001) fizeram uso de técnicas de tratamento estatístico multivariado e de modelamento geoquímico numérico de dados químicos e aprimoraram os resultados e interpretações de Silva (1983) relativos à evolução geoquímica do SAG no Estado de São Paulo. O modelo geoquímico conceitual desenvolvido por estes autores permitiu a individualização de três regiões geoquímicas distintas no SAG: 1- área de recarga, onde predominam altas concentrações de sílica dissolvida em água; 2- zona intermediária (porção confinada do aquífero até cerca de 200 km além da área de recarga), caracterizada por predomínio de íons bicarbonato, e 3- interior da bacia, que apresenta águas mais salinas, ricas em íons dissolvidos de sódio, cloreto e sulfato. Meng & Maynard (2001) utilizaram ainda as informações de França et al. (2003) sobre a diagenese da Formação Botucatu, inéditas à época, como reforço ao modelo conceitual obtido. Segundo tal modelo, as áreas de recarga seriam zonas de ativa dissolução mineral (principalmente de feldspatos alcalinos), na zona intermediária haveria tanto dissolução quanto precipitação, respectivamente, de cimento carbonático e de sílica; o interior da bacia, por sua vez, teria o predomínio de precipitação mineral (carbonatos), onde as águas salinas seriam provenientes principalmente das formações subjacentes.

Sracek & Hirata (2002) delinearam uma evolução geoquímica para o SAG no Estado de São Paulo, também baseada nos dados de Silva (1983), utilizando-se exclusivamente de modelamento geoquímico numérico de dados químicos e isotópicos. Para estes autores, além da dissolução de carbonatos, existiria um importante papel da troca catiônica na evolução hidrogeoquímica do aquífero. A perda de cálcio dissolvido nas águas ocorreria basicamente por substituição pelo sódio, o que explica as águas sódio-bicarbonatadas nas porções mais confinadas do aquífero. Esta frente de troca catiônica, segundo os autores, move-se, em direção aos gradientes hidráulicos maiores, numa razão muito menor que a velocidade de fluxo da água subterrânea. Estes autores acreditam que o carbonato solubilizado seja proveniente principalmente do cimento calcítico dos arenitos da Formação Pirambóia reconhecido por Caetano-Chang (1997). Outra importante frente de troca catiônica seria a de substituição de íons sulfato (SO_4^{2-}) por íons cloreto (Cl^-), ambos relacionados provavelmente à dissolução de evaporitos (gipso, halita e mirabilita) da Formação Pirambóia, que os autores supõem existir pelo caráter árido da sedimentação desta unidade.

Cabe destacar, ainda, o trabalho de Araújo et al. (1999), que apresenta modelo de evolução geológica e hidrogeológica do SAG desde a deposição das unidades Pirambóia e Botucatu. Estes autores acreditam que a história sedimentar e pós-sedimentar destas formações fornece indícios de que as condições geoquímicas do sistema aquífero após o confinamento sob os vulcanitos Serra Geral seriam de águas salobras ou pouco salinas, como herança do paleoclima predominantemente árido durante e após a sedimentação. Segundo tal concepção, com o soerguimento e rejuvenescimento da Serra do Mar, no Cretáceo Médio e Terciário, respectivamente, o gradiente hidráulico do aquífero teria aumentado e criado condições para o intenso influxo de águas meteóricas, a partir das áreas aflorantes, no Quaternário.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Amostragem e Análises de Água Subterrânea

O aluno acompanhou a realização de amostragem de água subterrânea de 25 poços tubulares profundos localizados no interior do Estado de São Paulo. Estes poços estão posicionados em dois perfis longitudinais, aproximadamente leste-oeste, o que serviu para caracterizar sistemas contínuos de fluxo, de montante (área de recarga, a leste) para jusante (em direção à calha do rio Paraná, a oeste). Desta forma, a coleta de amostras de água subterrânea foi feita nas situações de afloramento, confinamento e confinamento profundo.

Os métodos de amostragem de águas utilizados foram estipulados pela U.S. Environmental Protection Agency (USEPA, 1985) e consistiu, resumidamente, na coleta da água diretamente à saída do poço e armazenamento em frascos específicos e mantidas a uma temperatura de 4°C.

Para cada poço coletaram-se sete frascos com amostra de água. Um dos frascos, de polietileno (150ml) foi destinado à análise química da sílica dissolvida. Foram destinados dois frascos de polietileno (100ml) com amostras de água para as análises químicas de ânions e cátions. Estas amostras foram filtradas a vácuo passando por uma membrana de acetato de celulose, de 0,45 µm de poro. Às amostras para análise de cátions foi adicionado ácido nítrico como preservante. Dois frascos de vidro âmbar com 10ml de capacidade, para as análises isotópicas de deutério e ¹⁸O respectivamente. Dois frascos de 1L de polietileno para as análises de ¹³C/¹⁴C, sendo um, uma duplicata. Quando o pH para essa amostragem era inferior a 8, utilizava-se NaOH para aumentar o pH, e formar carbonato.

No campo, foram determinados *in loco* (boca do poço) os seguintes parâmetros pH, Eh, oxigênio dissolvido (OD), temperatura, condutividade elétrica e alcalinidade. Todos os parâmetros foram medidos com eletrodo específico, exceto a alcalinidade, que foi medida por titulação e indicador misto.

Para medidas de pH, Eh e temperatura utilizou-se o aparelho WTW pH 330, para condutividade elétrica, o aparelho WTW LF 330 e para o oxigênio dissolvido, o aparelho WTW OXI 330. As alcalinidades parcial e total foram obtidas por titulação com ácido sulfúrico em buretas de precisão e indicadores de viragem de pH. A titulação parcial foi utilizada quando o pH era maior que 8,1 e feita com ácido sulfúrico a 0,01N e fenolftaleína em um volume de amostra de 200ml. Já a alcalinidade total foi realizada em todas as amostras com um volume de 200ml, com ácido sulfúrico a 0,11N e indicador misto.

Os preparativos dos trabalhos de campo envolveram a definição prévia do roteiro de viagem pelo interior do Estado de São Paulo, a realização de contatos prévios com prefeituras municipais e com a SABESP, e a obtenção de materiais de campo e de laboratório.

As amostras de águas subterrâneas foram destinadas à análise química para determinação dos íons maiores (HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Ca^{+2} , K^+ e Mg^{+2}), menores (F^- , NO_3^{2-} , Fe^{+2} e Mn^{+2}) e traços (metais pesados: Pb, Zn, Cu, Ni, Cr, Cd e Ag), além de carbono orgânico dissolvido (COD) e sílica dissolvida. Foram analisados, para cada amostra, os isótopos de oxigênio ($\delta^{18}\text{O}$), hidrogênio (δD) e carbono ($^{13}\text{C}/^{14}\text{C}$).

Para quantificação de cátions, incluindo metais pesados, foi utilizado o espectrômetro de emissão óptica, no ICP-OES/MS Plasma – IGc USP. A quantificação de ânions e sílica dissolvida foi feita por cromatografia líquida pelo laboratório particular Bioagri Ambiental.

A quantificação carbono orgânico dissolvido (COD) nas amostras de água foram feitas pelo método de combustão de alta temperatura pelo laboratório Bioagri Ambiental, tendo em vista que o IGc-USP não dispõe de equipamento e rotina para estes tipos de análises.

As análises isotópicas de oxigênio foram efetuadas no Laboratório de Isótopos Estáveis do Centro de Pesquisas Geocronológicas – CPGeo do IGc-USP. A determinação da razão isotópica de $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ e ^{14}C foi feita por espectrometria de massa por acelerador de partícula - AMS (accelerator mass spectrometry) no Laboratório Beta Analytic Inc., Florida, EUA.

3.2 ICP-OES/MS Plasma

Acompanhou-se no laboratório de química, do ICP-OES/MS – IGc USP a etapa de determinações analíticas de cátions e metais (Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, PO_4^{3-} , Sr, Zn), onde se utilizou a técnica de espectrometria óptica com plasma induzido acoplado.

A etapa iniciou-se em fevereiro com a entrega das amostras e a preparação dessas para as determinações analíticas e foi concluída em março com o tratamento dos resultados.

A calibração do equipamento foi efetuada, com soluções multielementares preparadas no laboratório e as curvas de calibração foram construídas com um branco e mais quatro padrões internos. Foram utilizados como parâmetro de Controles de Qualidade (CQ) os coeficientes de correlação das curvas lineares do tipo $ax+b$ com valores melhores que 0,9998 e de soluções de Controle de Qualidade Internos (CQ1, CQ2 e CQ3) e do Controle de Qualidade externo (Specsol), para controle de exatidão.

O controle do Drift é efetuado através de uma solução de composição conhecida contendo todos os elementos analisados. Ela é analisada a cada trinta minutos e é utilizada para recalcular as amostras, minimizando as variações de intensidade ao longo do tempo de análise. Os CQs e Drifts foram analisados a cada seis amostras obedecendo ao limite de tempo de 30 minutos.

Utilizou-se um Nebulizador Ultrassônico modelo U 5.000 AT – Cetac, com capacidade de nebulizar até 30% da amostra. Algumas amostras com valores muito altos de Na e K, foram reanalisadas utilizando-se um Nebulizador Meinhard, com capacidade de nebulizar até 3%.

Os resultados foram armazenados em planilhas eletrônicas e através de cálculos determinou-se a concentração de cada elemento analisado nas amostras (Janasi et al, 1995).

3.3 Interpretação dos Resultados

3.3.1 Organização e representação dos dados

Os dados foram organizados e armazenados em planilhas eletrônicas e softwares de hidroquímica (Hydrowin). As análises químicas foram representadas em diagrama de Piper e diagramas de estabilidade de aluminossilicatos, sendo também realizados cálculos de relações iônicas e mapas hidroquímicos.

3.3.2 Modelamento Hidroquímico

Os dados das análises hidroquímicas do sistema aquífero, juntamente com os dados de petrografia obtidos no projeto, foram utilizados em modelos geoquímicos numéricos, que calculam o índice de saturação, parâmetro que possibilita indicar a ocorrência de dissolução ou precipitação mineral no aquífero, tal como o programa PHREEQC (Parkhurst 1995).

Este modelo hidroquímico auxiliou no entendimento da evolução química das águas subterrâneas desde a área de recarga até a área de mais profundo confinamento e sua relação com a rocha hospedeira.

3.4 Dificuldades Encontradas

3.4.1 Campo 2 e ICP-OES/MS plasma Campo 2

Ocorreu uma mudança no cronograma, mas que não influenciou diretamente nos objetivos propostos. Foi retirado o Campo 2, que consistia numa excursão auxiliar para o Campo 1, melhorando assim a malha de amostragem em pontos considerados estratégicos para a análise do Sistema Aquífero Guarani.

O ICP-OES/MS plasma Campo 2, consistiria de determinações analíticas das amostras tanto no ICP-OES/MS como em laboratório particular no país (Bioagri Ambiental), respectivamente.

A demora nas entregas das determinações analíticas e a consideração satisfatória da malha de amostragem influenciaram nessa decisão.

3.4.2 Datação e Isótopos Estáveis

A datação utilizando ^{14}C apresentou resultados não satisfatórios, já que a proposta seria utilizar os resultados obtidos nas análises do projeto acrescentados de resultados antigos, não publicados. Ocorreu uma diferença muito grande nas idades, sendo que todos os resultados novos possuíam idades consideradas novas, em relação aos antigos, não podendo assim reuni-los. Os dados novos apresentaram resultados parecidos com os obtidos por Silva (1983).

As análises isotópicas de oxigênio foram efetuadas no Laboratório de Isótopos Estáveis do Centro de Pesquisas Geocronológicas – CPGeo do IGc-USP, e entregues no mês de outubro. Já as amostras de deutério, não foram analisadas, pois o CPGeo apresentou problemas em seu equipamento, sendo que as amostras foram enviadas em meados de outubro para o Chile, onde os resultados não foram entregues até a data atual.

Sem os resultados de deutério não foi possível interpretar as idades das águas subterrâneas através dos dados de radio-isótopos, usando-se de balanço de massa, através do programa NETHPATH (Plummer et. al 1994), como proposto inicialmente.

4 RESULTADOS OBTIDOS

4.1 Resultados das Análises Químicas

A tabela com a relação em mg/L dos itens analisados, está representada no ANEXO I. Os códigos utilizados para as identificações das amostras, presentes em todas as tabelas confeccionadas, estão na tabela 2. A interpretação desses resultados será efetuada em uma etapa posterior a essa.

Tabela 2 - Identificações dos locais amostrados			
Código	Município	Código	Município
MAT	Matão	ADD	Andradina
JAB	Jaboticabal	ARÇ	Araçatuba
SER	Sertãozinho	EPI	Presidente Epitácio
BAT	Batatais	PRU	Presidente Prudente
SJB	São Joaquim da Barra	PGU	Paraguaçu Paulista
GUA	Guaíra	MRL	Marília
BAR	Barretos	TUP	Tupã
OLI	Olímpia	LIN	Lins
SRP	São José do Rio Preto	BAU 1	Bauru
FER 3	Fernandópolis	BAU 2	Bauru
FER 2	Fernandópolis	AGU	Agudos
CAS	Cassilândia – GO	SBB	Águas de Santa Bárbara
LSA	Lagoa Santa –GO	TIM	Timburi

4.2 Resultados do Controle de Qualidade das Análises

O controle de qualidade das amostras foi gerado pelo método Balanço Iônico para as análises de ânions e sílica dissolvida produzidas pelo Bioagri Ambiental. Já as análises de cátions e metais produzidas pelo ICP-OES/MS Plasma foi feita por meio do método Matriz Spike e Balanço Iônico.

O método de Matriz Spike consiste em dividir a amostra em duas, em uma delas é adicionada uma quantidade conhecida de um composto que está sendo analisado, mede-se a concentração nas duas amostras, verificando-se o grau de recuperação do elemento. Pela razão teor recuperado sobre teor real, acha-se a porcentagem de recuperação, onde cada laboratório possui sua faixa de valores aceitáveis, determinando assim a exatidão da análise.

O Método Balanço Iônico avalia a exatidão do conjunto das análises, onde os cátions e os ânions são transformados para concentração em massa equivalente (meq/L), não aceitando erros maiores que 10%.

A precisão das amostras de cátions e metais foi avaliada na calibração do equipamento, já que é utilizado o branco e mais quatro amostras padrões, onde cada uma é analisada três vezes no equipamento, gerando uma curva de calibração com quatro pontos para cada elemento analisado e esta com coeficiente de correlação aceitável acima de 0,99900.

Todas as amostras foram consideradas precisas.

Utilizou-se a concentração em massa equivalente (meq/L), por ser uma unidade que relaciona a quantidade de átomos com a carga elétrica e todos os íons tornam-se quimicamente equivalentes.

Como demonstrado no ANEXO II, e considerando um desvio válido de até 10% na relação cátion/ânion, quase todas as amostras foram consideradas exatas e dentro de um erro aceitável, somente o ponto CAS com desvio de 12%, apresenta um excesso de K e um provável valor baixo de bicarbonato. Já o ponto TIM, tem um desvio de quase 19%, apresentando valor muito baixo de bicarbonato e Ca, já que se encontra na área de recarga do aquífero e um valor alto de K e de TDS.

4.3 Composição e Classificação Hidroquímica

No diagrama de Piper (figura 3), no triângulo de cátions Ca-Mg-Na+K observa-se uma tendência das águas se tornarem sódicas nas áreas de confinamento profundo, onde os valores de cálcio e magnésio são próximos de zero ou zero. As águas mais novas e na zona de recarga, possuem valores altos de cálcio e medianos de magnésio, ocorrendo às vezes um aumento no magnésio e no sódio-potássio.

Já no triângulo de ânions, $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Cl}$, observa-se uma tendência das águas da zona de recarga serem totalmente bicarbonatadas, possuindo ou não valores muito baixos de cloreto e sulfato. Com o aumento do confinamento e da profundidade, as águas vão se tornando mais cloretadas e sulfatadas.

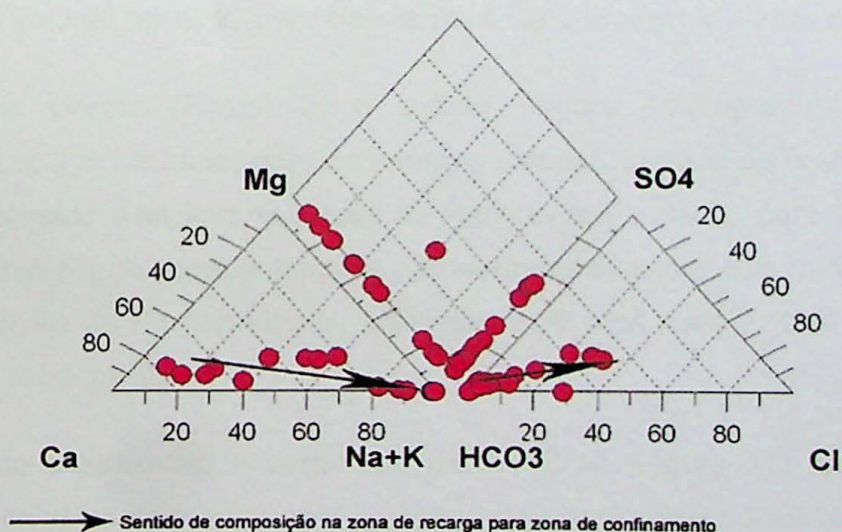


Figura 3 – Diagrama de Piper, com sentido da variação na composição do aquífero

4.4 Variações Espaciais da Composição Química da Água Subterrânea

Analisando o mapa de temperatura (Figura 4), observam-se os menores valores, até 30°C, na zona de recarga. Cassilândia, a noroeste do mapa, situa-se na zona de recarga, apresentando valores semelhantes aos do Estado de São Paulo. A temperatura aumenta para o interior do aquífero por conta do gradiente geotérmico, já que o aquífero fica mais profundo nesse sentido. Na zona de maior confinamento, entre Presidente Epitácio e Presidente Prudente, ocorrem os maiores valores, acima de 60°C. Observam-se valores na região de Fernandópolis acima de 55°C, e valores mais baixos, próximo ao Rio Tietê, entre 40°C e 50°C, causando um contraste nessa região.

No mapa de pH (Figura 5), bem como no mapa de temperatura, observam-se os menores valores na zona de recarga, com valores variando entre 5,5 e 8,0. Os valores aumentam no interior do aquífero, chegando a acima de 10,0 na região de Marília. Os valores decaem por volta de 8,5 na região de maior confinamento, entre Presidente Epitácio e Presidente Prudente.

A condutividade elétrica (CE), como nos demais, apresenta os menores valores na zona de recarga, chegando a 250 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Os valores vão aumentando à medida que se adentra no aquífero, sendo os maiores em Presidente Prudente, chegando a 1250 $\mu\text{S}/\text{cm}$. (Figura 6),

Os cátions cálcio (Figura 7) e magnésio (Figura 8) apresentam comportamento similar, sendo os maiores valores encontrados próximo à zona de recarga, com uma anomalia na região de Matão (valores acima de 40 mg/L pra Ca e 4,0 mg/L pra Mg). Já no interior do aquífero, esses valores tendem a ser baixos para Ca e tendendo a zero pra Mg.

Os ânions cloreto (Figura 9) e sulfato (Figura 10) apresentam também certa similaridade na sua ocorrência, com os maiores valores na zona de maior confinamento do aquífero, com o valor mais alto na região de Presidente Prudente, com 130 mg/L de cloreto e 99 mg/L de sulfato. As concentrações apresentaram valores que variavam de médios a baixos até a região de Fernandópolis, próximos a 38 mg/l para ambos e tendendo a zero para a zona de recarga.

A soma de bicarbonato e carbonato ($\text{HCO}_3 + \text{CO}_3$) (Figura 11) apresenta os valores mais elevados na zona de maior confinamento, entre Andradina e Presidente Prudente, com valores acima de 350 mg/L. Com a proximidade da zona de recarga, os valores vão diminuindo, chegando a ficar menor que 100mg/L. Ocorre uma anomalia na região de Fernandópolis, onde os valores são relativamente baixos, próximos a 144 mg/L, para o grau de confinamento do aquífero naquela região.

A soma de sódio e potássio (Na+K) (Figura 12) possui os valores mais altos na região de Presidente Prudente, com cerca de 311 mg/L, com os valores abaixando a quase 10 mg/L na zona de recarga.

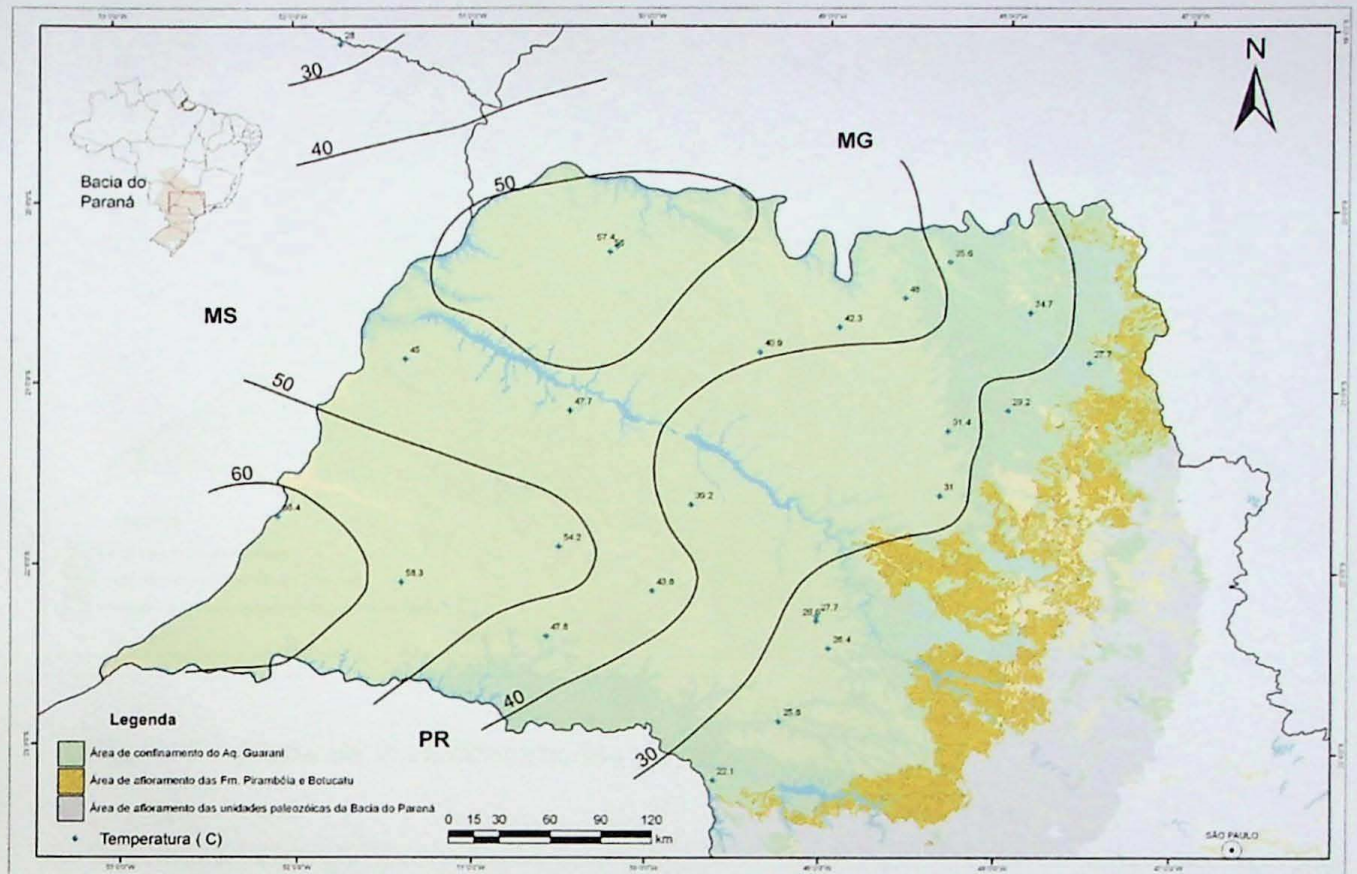


Figura 4 – Mapa de isoconcentrações da temperatura

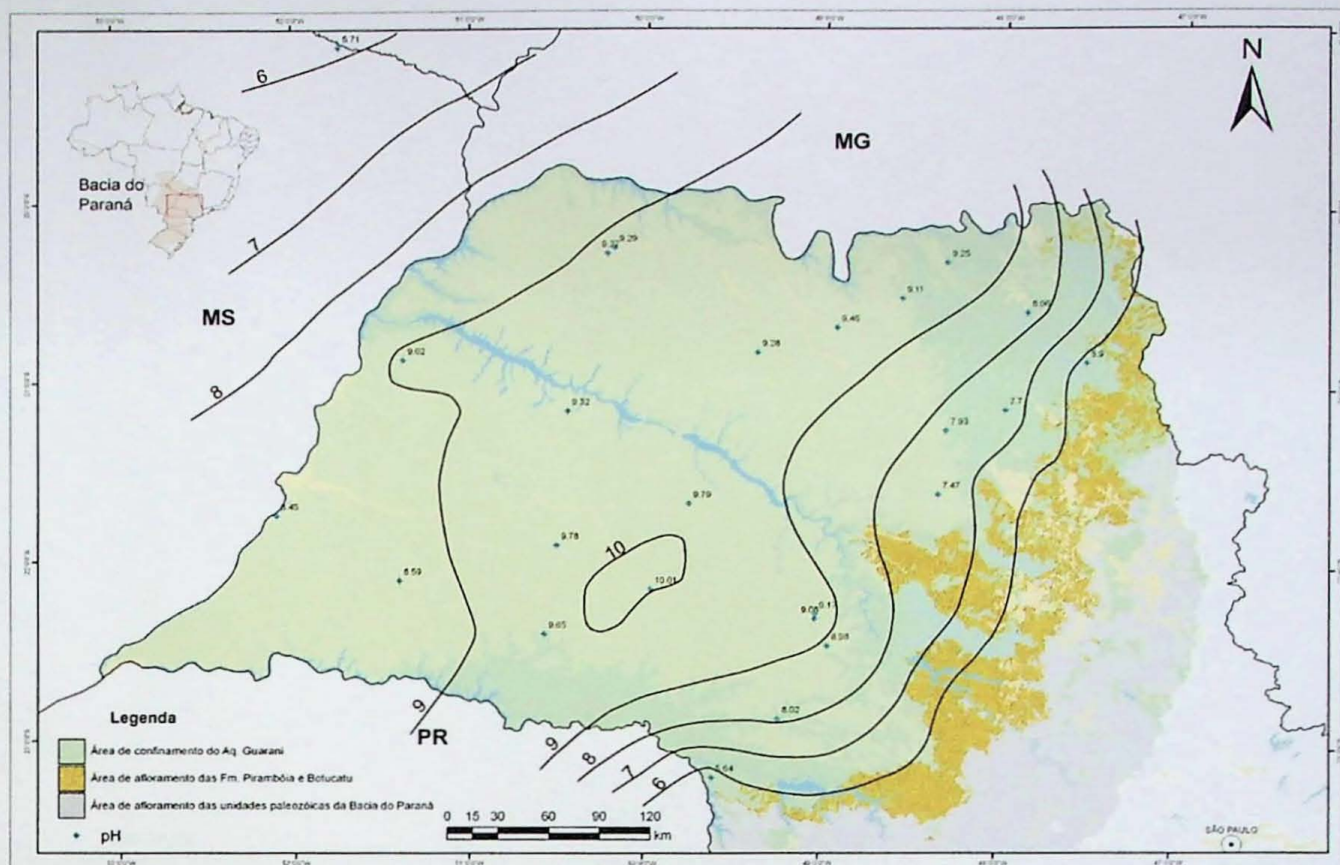


Figura 5 – Mapa de isoconcentrações do pH

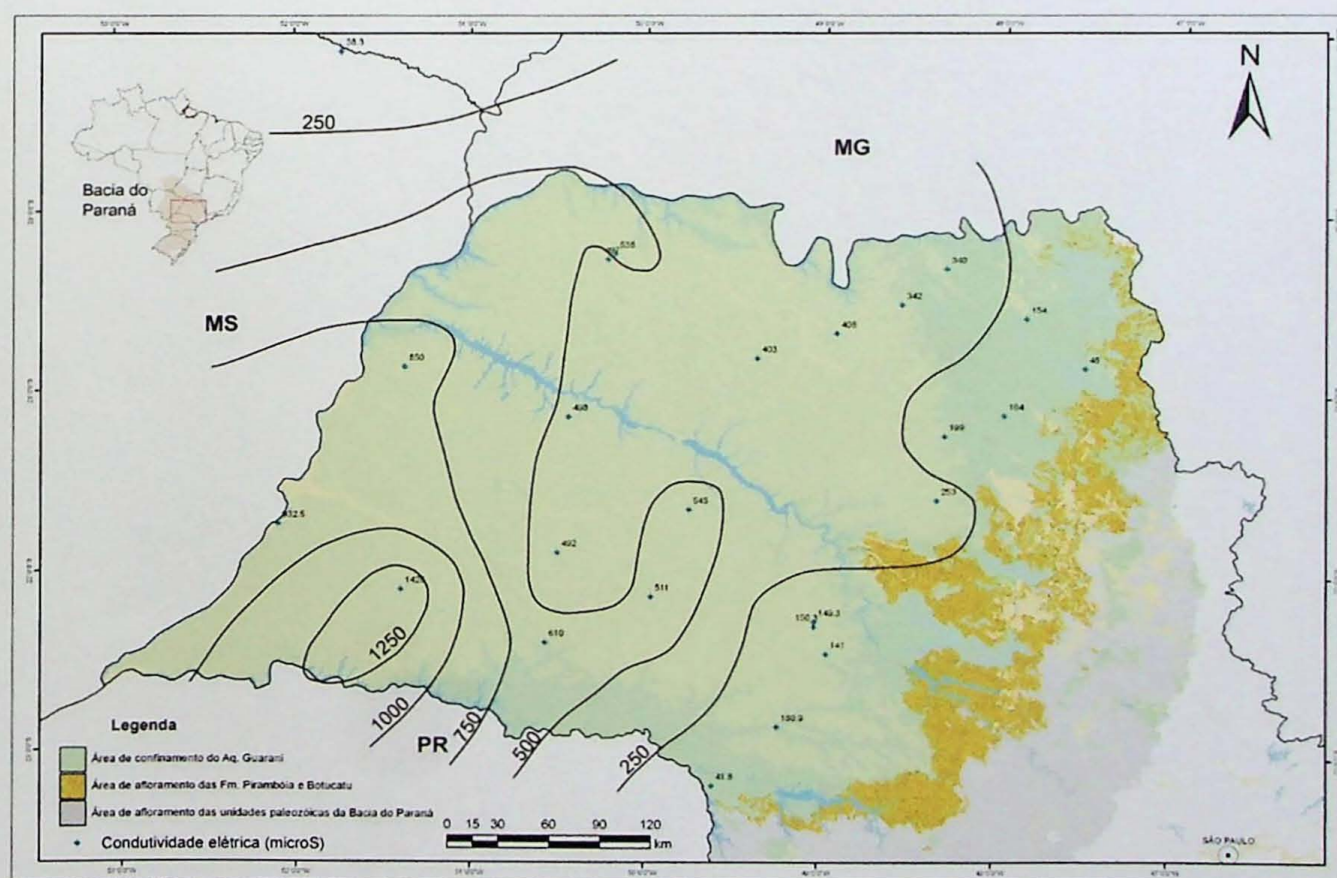


Figura 6 – Mapa de isoconcentrações da condutividade elétrica

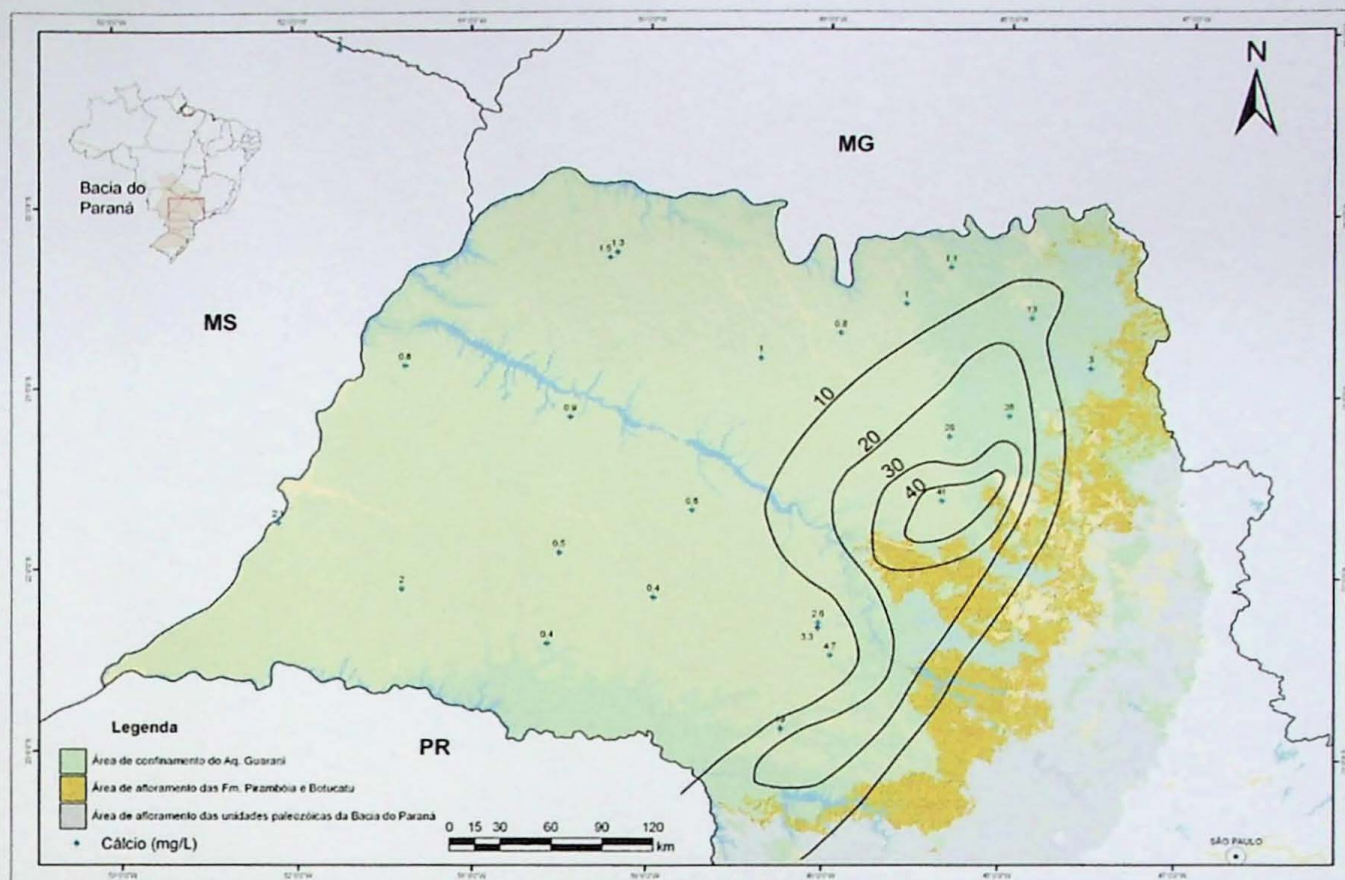


Figura 7 – Mapa de isoconcentrações de cálcio

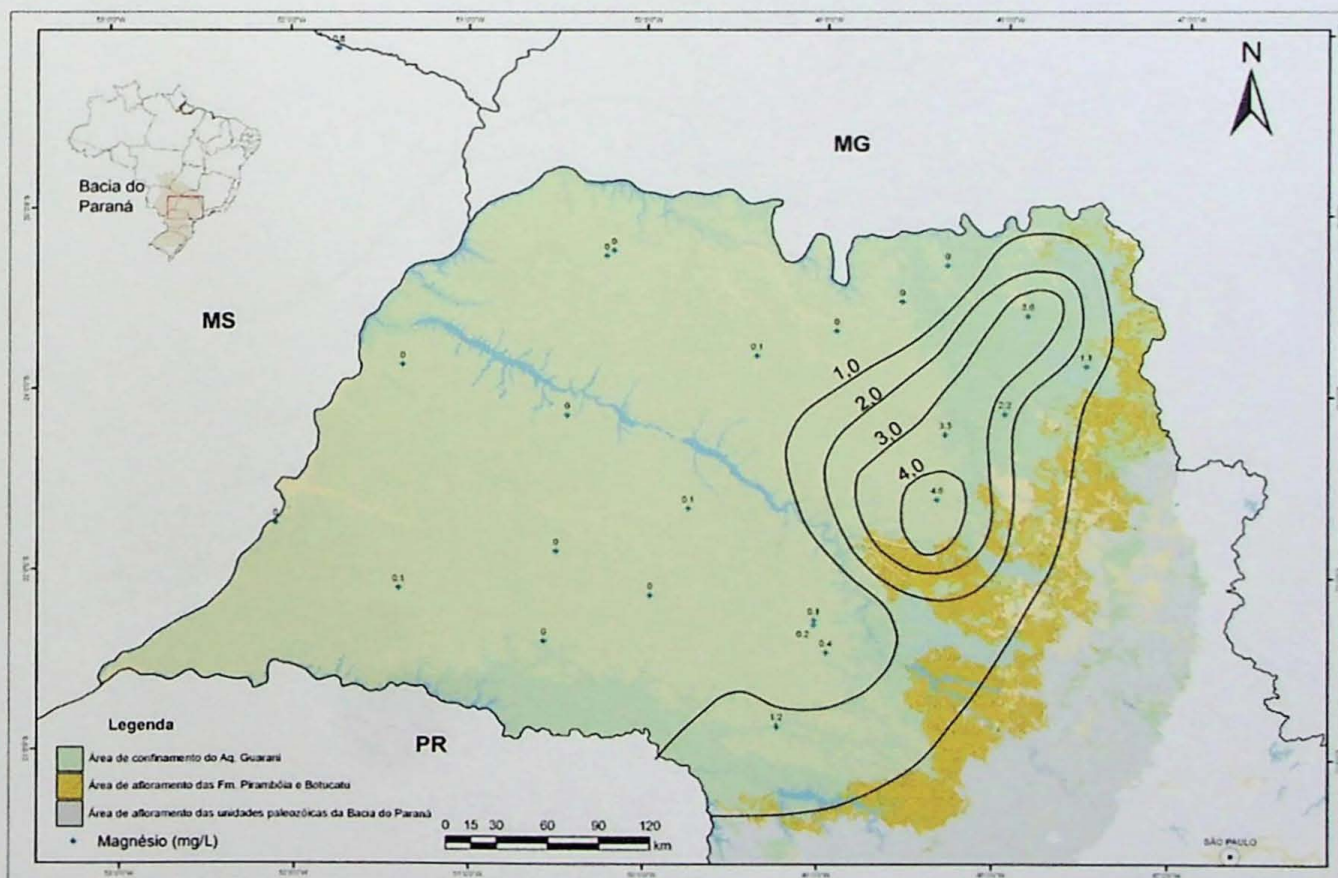


Figura 8 – Mapa de isoconcentrações de magnésio

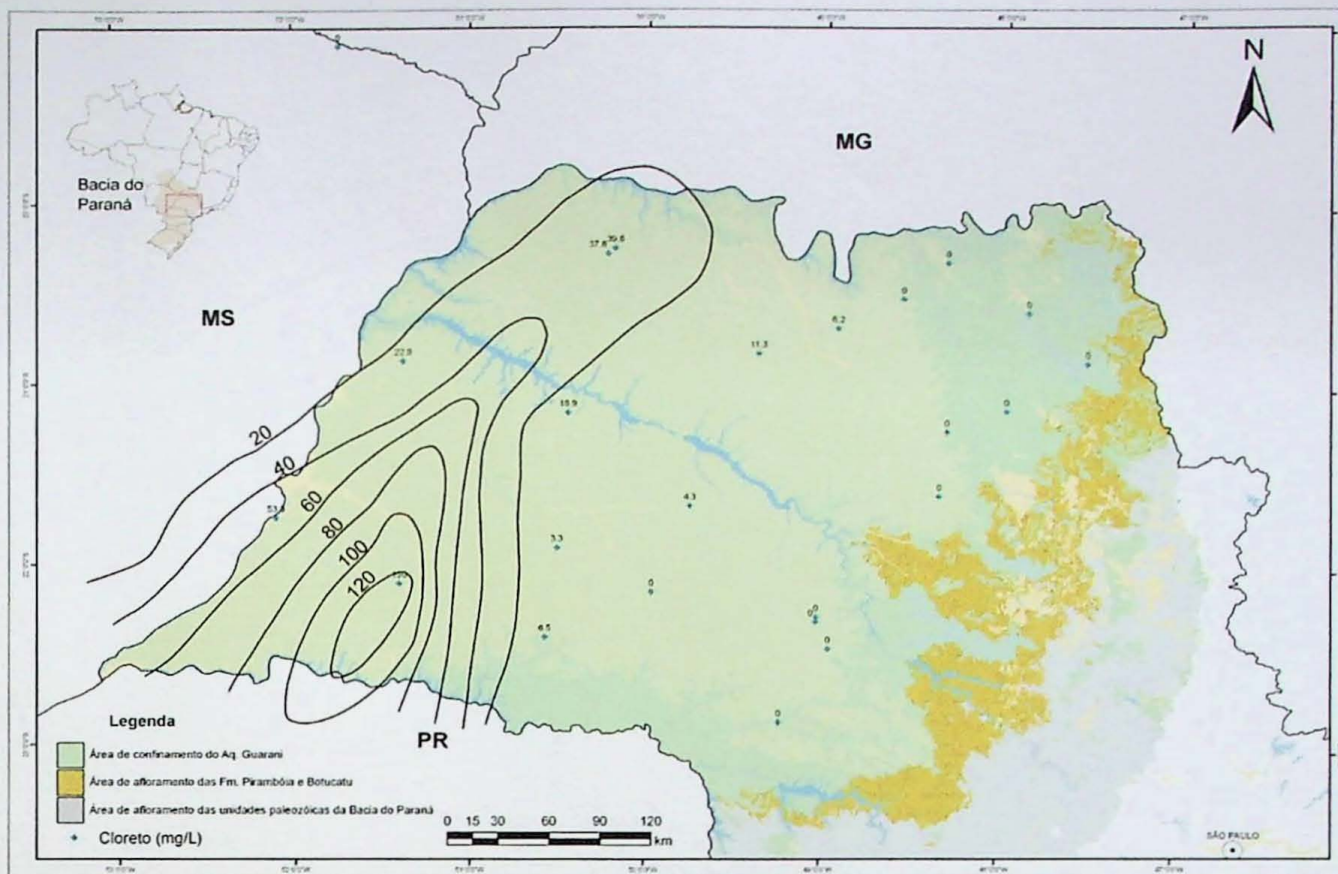


Figura 9 – Mapa de isoconcentrações de cloreto

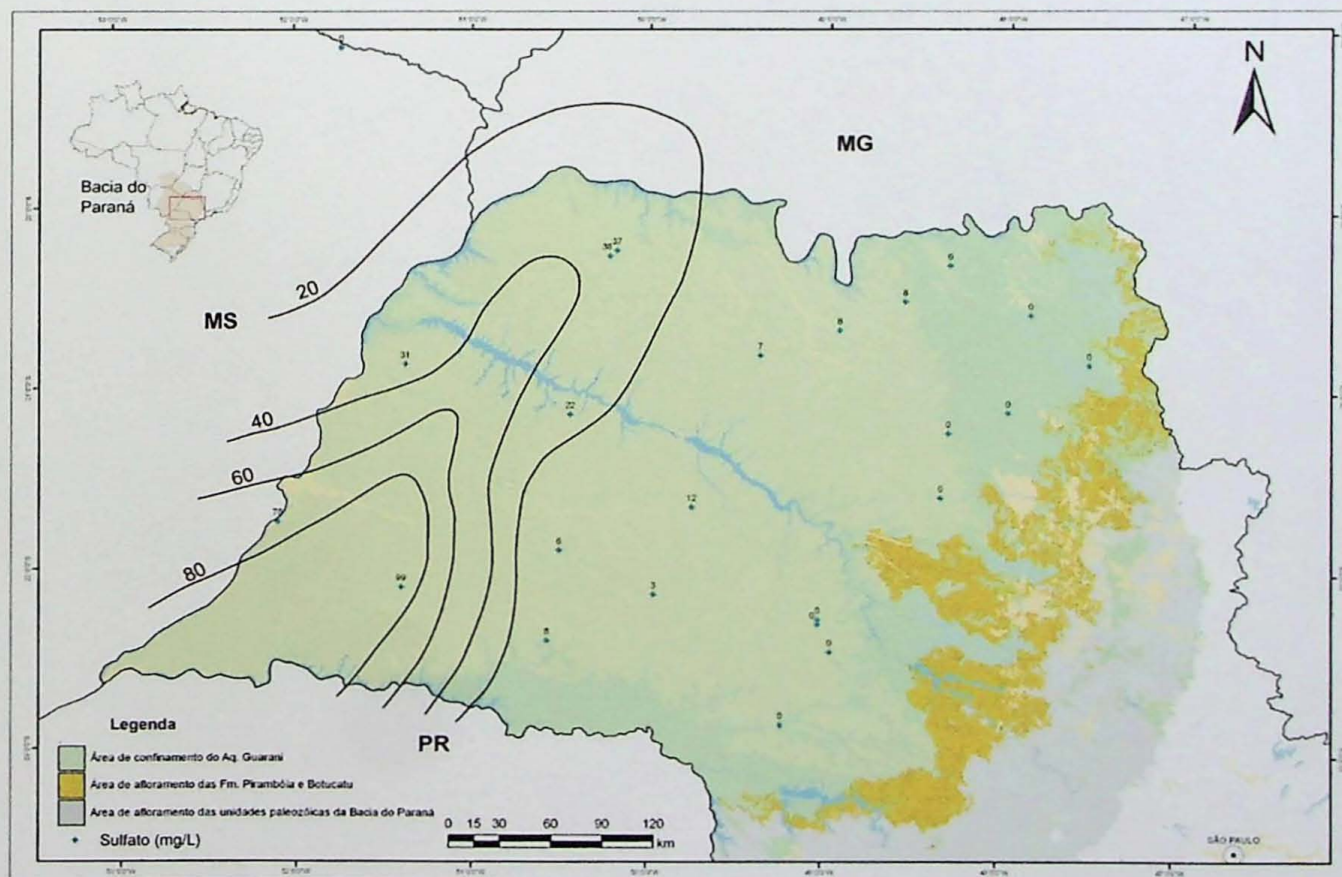


Figura 10 – Mapa de isoconcentrações de sulfato

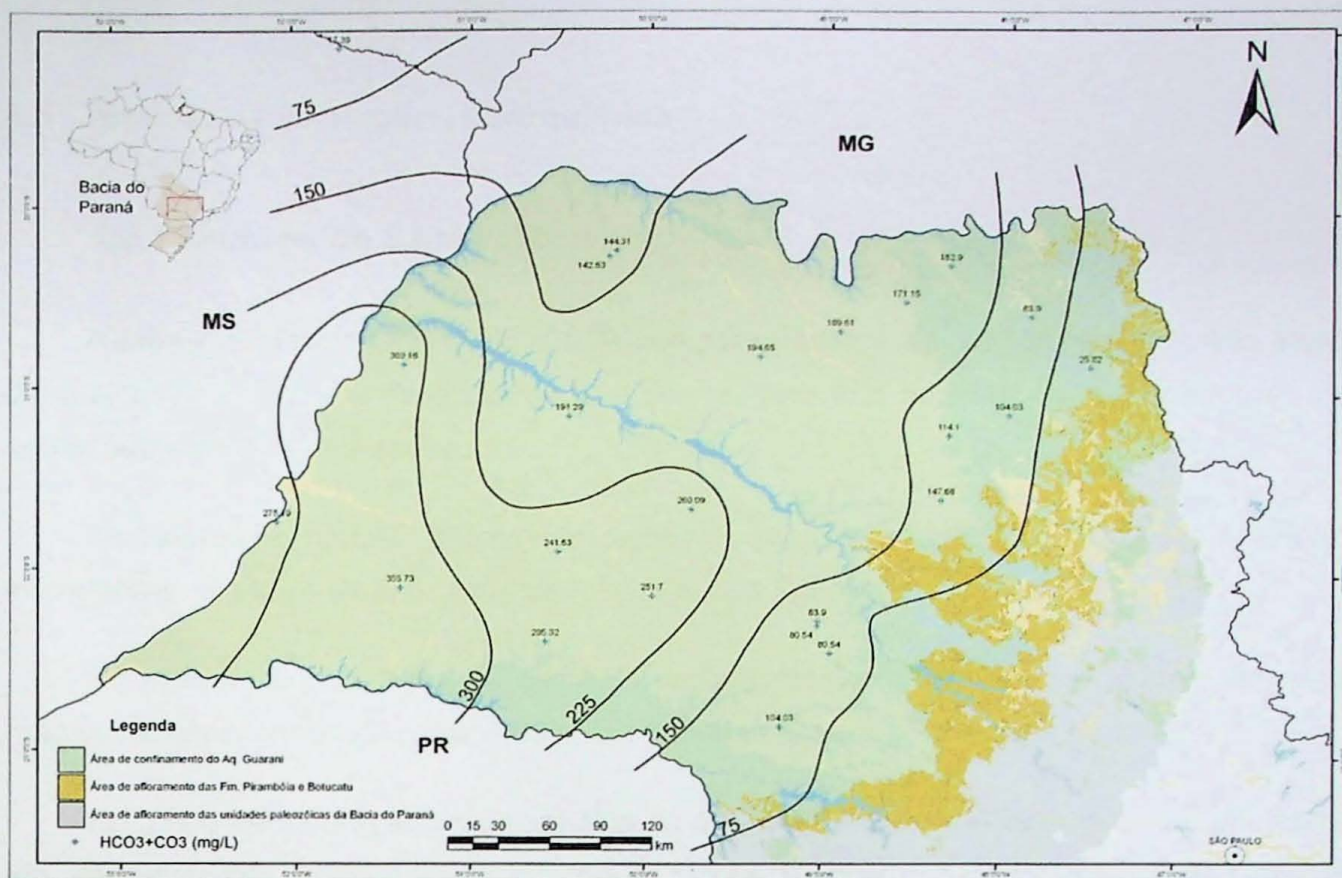


Figura 11 – Mapa de isoconcentrações da soma de bicarbonato e carbonato.

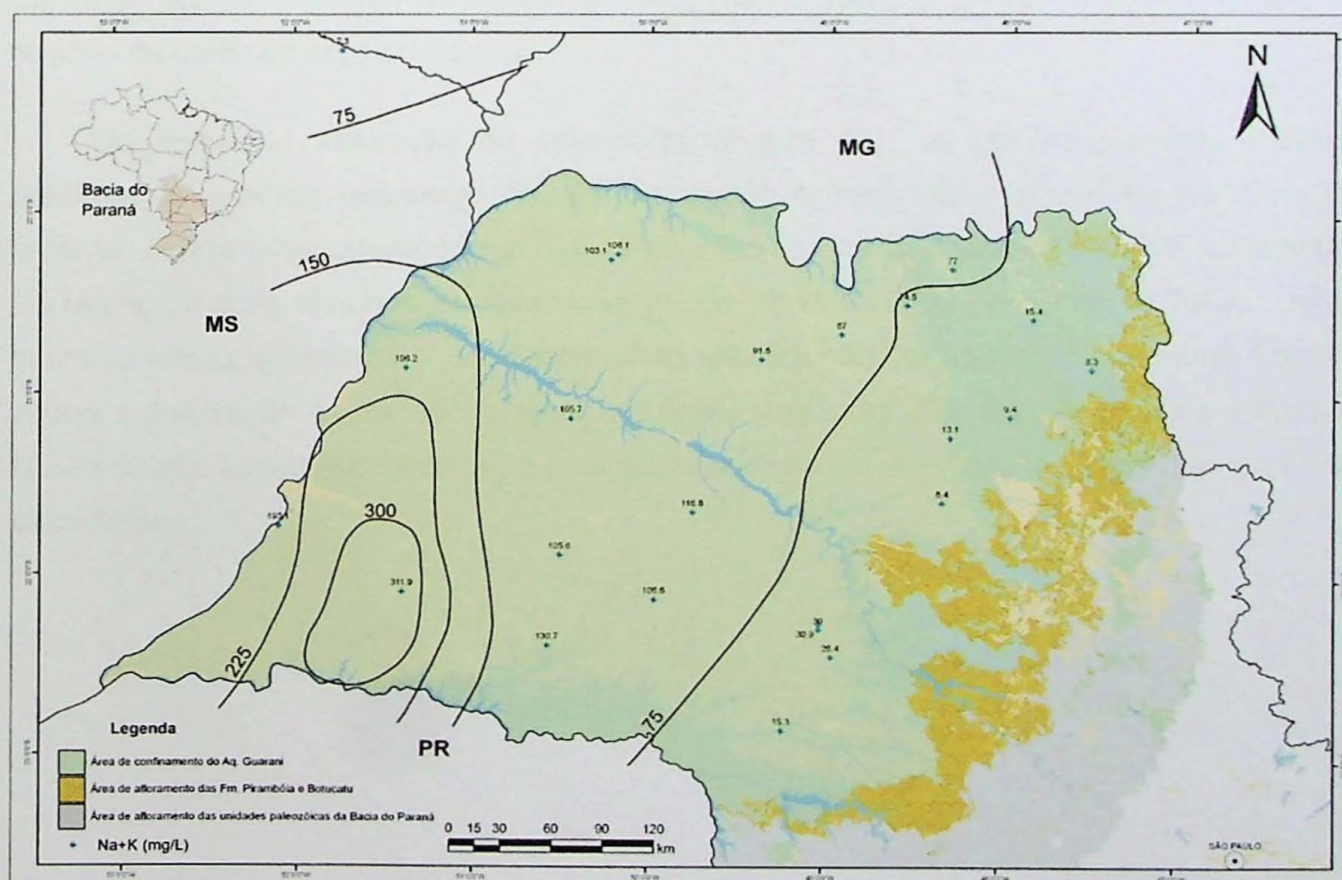


Figura 12 – Mapa de isoconcentrações da soma de sódio e potássio.

4.5 Modelo da Evolução Hidroquímica

4.5.1 Índices de Saturação

A tabela confeccionada (ANEXO III) compara várias relações iônicas, gerando assim um melhor entendimento da composição e das reações que ocorrem ou que ocorreram nas águas subterrâneas analisadas.

Os valores no ANEXO III foram utilizados no programa PHREEQC, que gerou valores importantes de índice de saturação de minerais, nas águas do aquífero.

Os índices de saturação de calcita e de calcedônia foram selecionados, gerando-se mapas de isoconcentrações dos mesmos e detalhando seus respectivos resultados.

No mapa de saturação de calcita (Figura 13), os valores positivos indicam a saturação em carbonato nas águas e a precipitação da calcita. Valores negativos indicam a dissolução de calcita. O zero indicaria um estado de equilíbrio entre a precipitação e a dissolução. A dissolução de calcita ocorre nas regiões localizadas na zona de recarga e nas regiões de Barretos, Marília, Paraguaçu Paulista e Tupã, mas a sua precipitação ocorre nas demais regiões de confinamento do aquífero.

No mapa de saturação de calcedônia (Figura 14), os valores positivos indicam precipitação, valores negativos indicam dissolução e zero indica equilíbrio. Na zona de recarga, ocorre uma saturação nas águas de sílica, e ocorre a precipitação de calcedônia. Na região de mais profundo confinamento, próximo a Presidente Prudente, os valores estão muito próximos do equilíbrio, ocorrendo ainda precipitação. Já na região central do Estado, ocorre a dissolução da calcedônia (regiões de Fernandópolis, Barretos, Tupã, Lins e Matão). Nessa última, localizada na zona de recarga, apresenta um valor muito alto de dissolução de calcedônia.

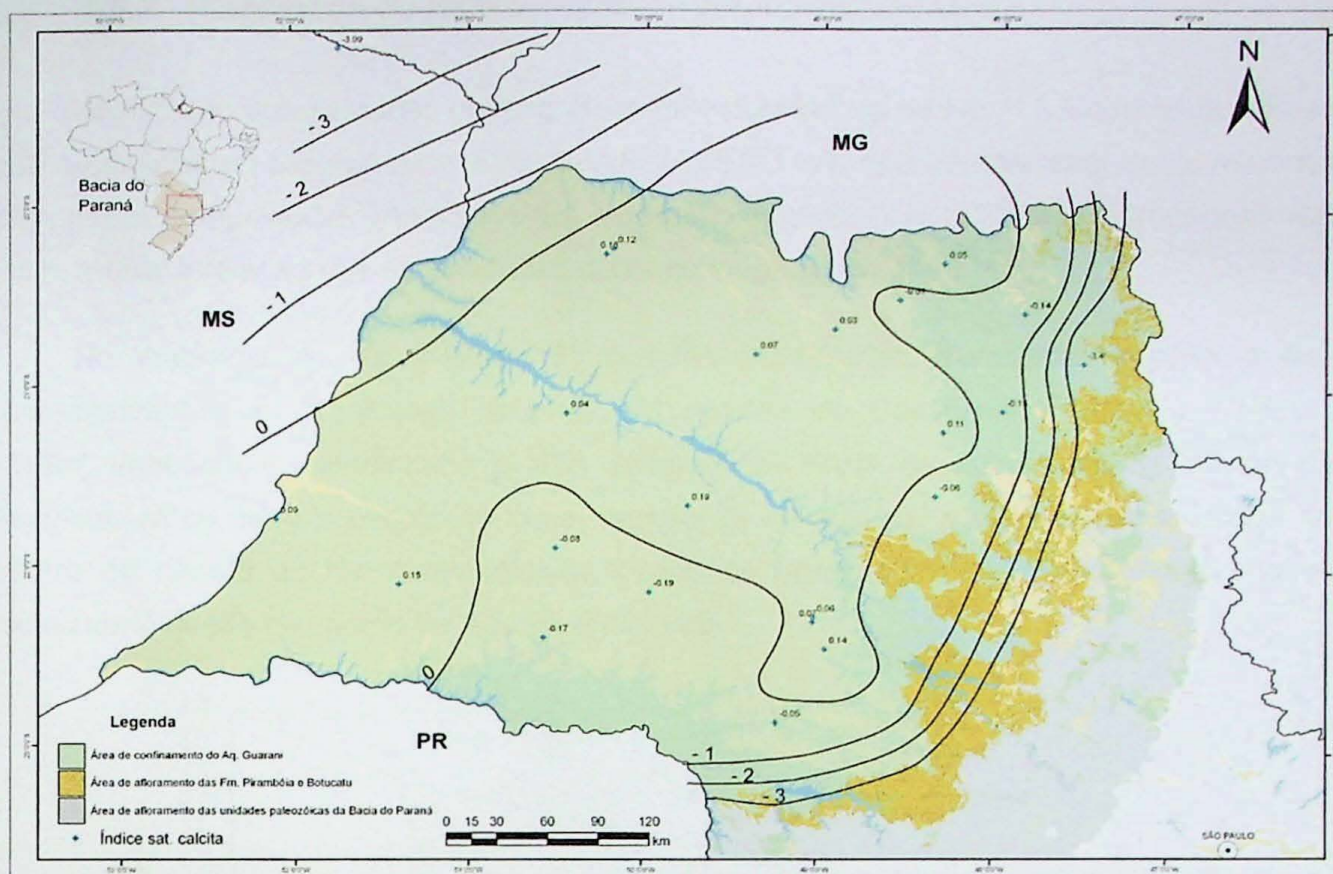


Figura 13 – Mapa de isoconcentrações do índice de saturação da calcita

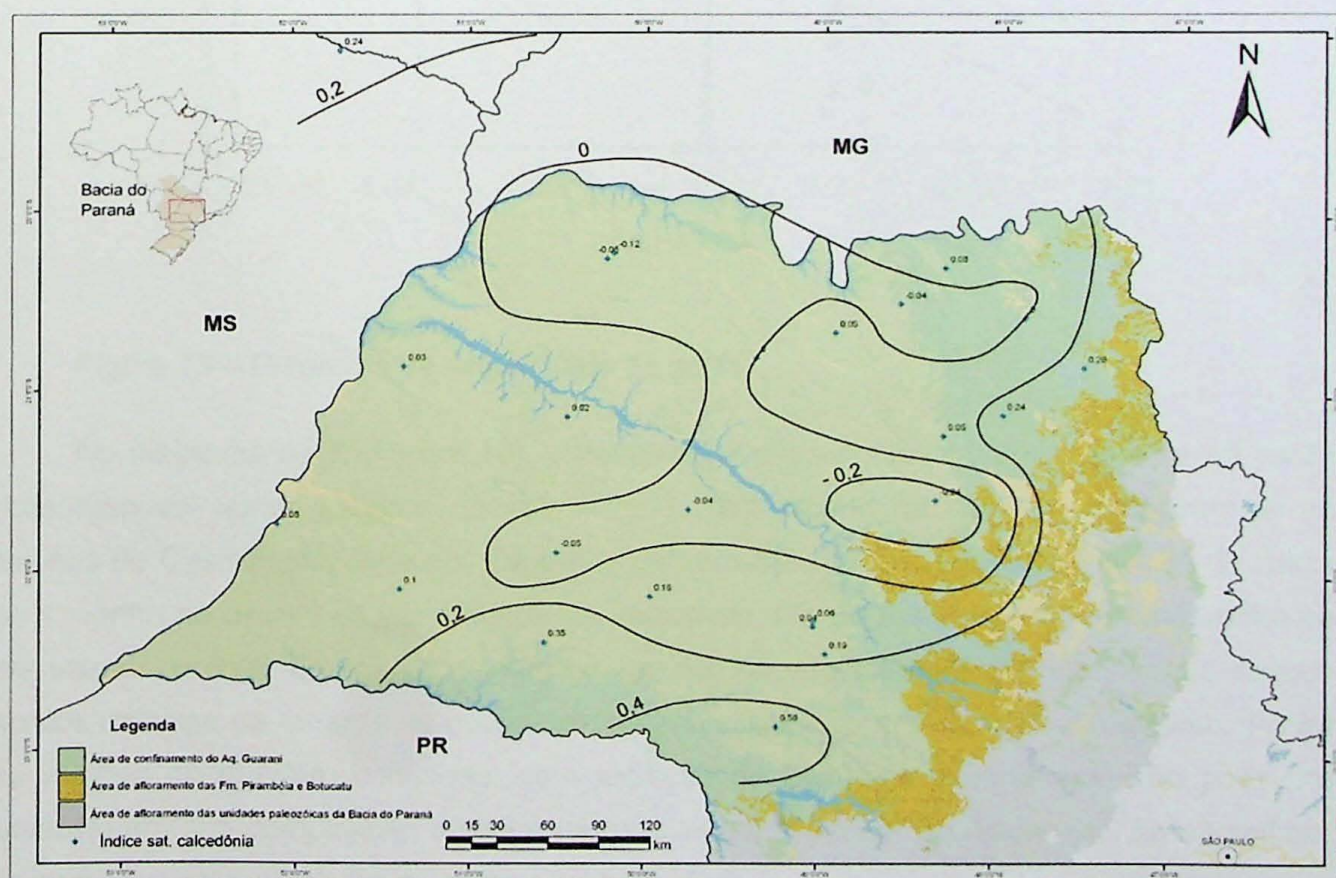


Figura 14 – Mapa de isoconcentrações do índice de saturação da calcedônia

4.5.2 Diagramas de Estabilidade de Aluminossilicatos

Abaixo são apresentados os diagramas de estabilidades de Na, K e Ca, e seus valores estão contidos no Diagrama de Estabilidade (ANEXO IV), que demonstram quais minerais com essas composições são estáveis e quais são instáveis em relação à hidrogeoquímica local, e qual a relação das estabilidades deles ao longo do aquífero.

No diagrama de Na (Figura 15), a zona de recarga, apresenta caulinita e Na-montmorilonita, como minerais estáveis. As regiões de Cassilândia, Batatais, Timburi, Matão, Jaboticabal, Sertãozinho e São Joaquim da Barra se encontram no campo da caulinita. Já os demais pontos da zona de recarga ou próximo a ela estão localizados no centro do campo da Na-montmorilonita. Todos os pontos da zona de confinamento se localizam à direita no campo da Na-montmorilonita.

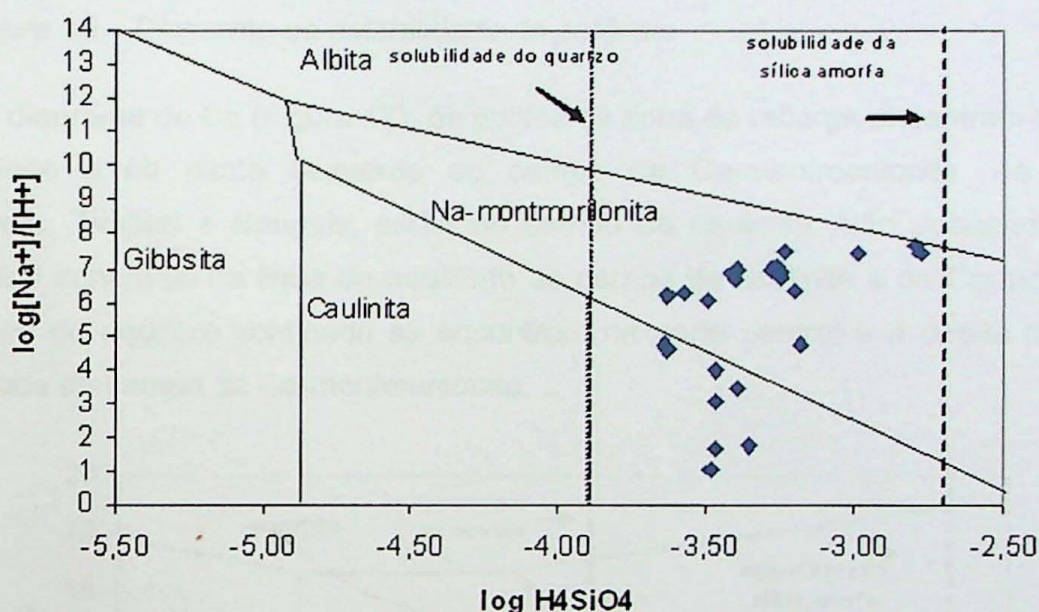


Figura 15 – Diagrama de estabilidade do sódio

No diagrama de K (Figura 16), observa-se que os pontos na zona de recarga estão presentes em vários campos de estabilidades. No campo da caulinita encontram-se as regiões de Cassilândia, Batatais, Timburi e Jaboticabal. A região de São Joaquim da Barra se encontra no campo de estabilidade da muscovita. Os pontos de Matão e Sertãozinho se encontram na linha de equilíbrio entre os campos da caulinita e do microclínio. Os demais pontos da zona de recarga se encontram mais à esquerda no campo do microclínio. Todas as regiões do aquífero confinado, com exceção de Guaira e Olímpia que não possuem potássio em sua composição química (pontos na parte inferior do diagrama), se encontram na parte central e na direita no campo do microclínio.

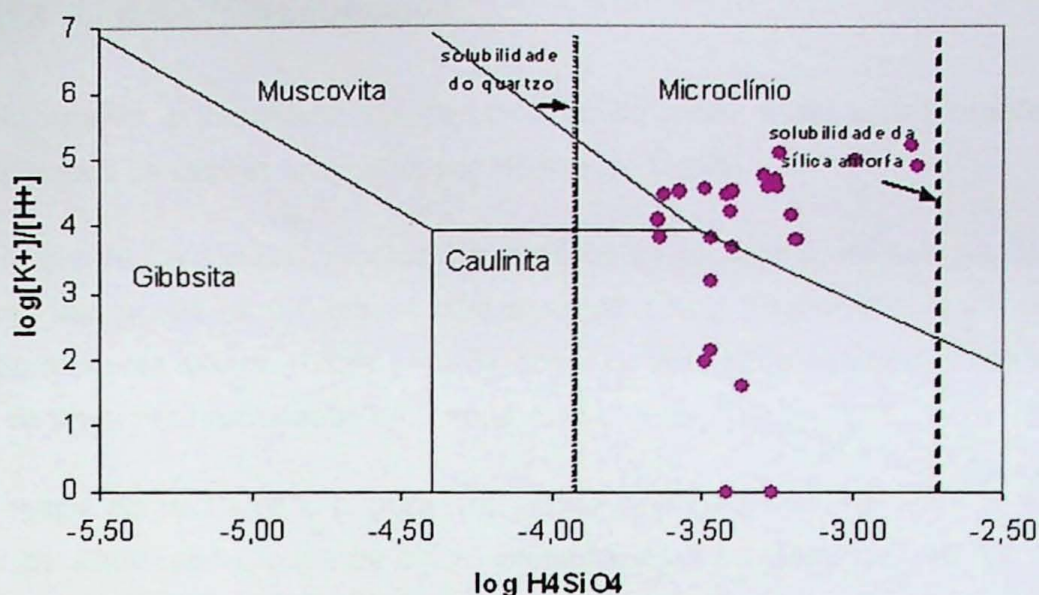


Figura 16 – Diagrama de estabilidade do potássio

No diagrama de Ca (Figura 17), os pontos da zona de recarga encontram-se no campo da caulinita e no canto esquerdo do campo da Ca-montmorilonita. As regiões de Cassilândia, Timburi e Batatais, estão no campo da caulinita. São Joaquim da Barra e Jaboticabal acham-se na linha de equilíbrio do campo da caulinita e da Ca-montmorilonita. As regiões do aquífero confinado se encontram na parte central e à direita do campo de estabilidade do campo da Ca-montmorilonita.

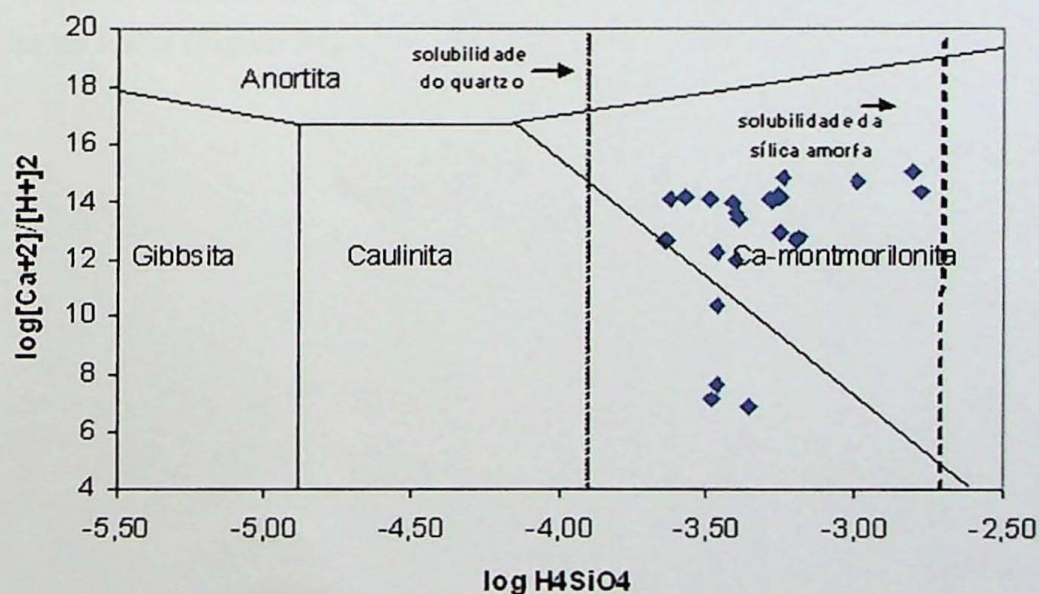


Figura 17 - Diagrama de estabilidade do cálcio

4.5.3 Índices Hidroquímicos

Esta análise é importante na identificação da rocha fonte e das reações químicas, sendo utilizados os valores propostos por Hounslow, (1995).

O mapa de $\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{SO}_4)$ indica que na área de recarga e em sua proximidade, onde os valores são acima de 0,5 ocorre uma fonte de cálcio (Figura 18). Onde os valores de cálcio são menores que de sulfato ($< 0,5$), como no interior do aquífero, o cálcio está sendo retirado da água por precipitação e/ou troca iônica.

O mapa de $\text{HCO}_3/\text{SiO}_2$ (Figura 19), indica que para valores entre 0 e 5, ocorre o excesso de sílica (geoquímica da sílica) precipitando-a no sistema. Isso foi observado na zona de recarga, na região de Fernandópolis, Marília, Tupã e Paraguaçu Paulista. Para valores maiores que 10, ocorre o excesso de carbonato (geoquímica de carbonato), observado na zona de confinamento profundo, entre as regiões de Presidente Prudente e Andradina. Valores entre 5 e 10 indicam ambigüidade entre os dois fenômenos geoquímicos.

O mapa $\text{SiO}_2/(\text{Na}+\text{K}-\text{Cl})$ indica uma zona de troca iônica (Figura 20), aumentando Na na solução e retirando o Ca e o Mg para valores menores que 1, observada no interior do aquífero; e uma possível presença de dissolução de albita no sistema, com valores maiores que 1, como na região de recarga.

O mapa de $\text{Na}/(\text{Na}+\text{Cl})$ indica que todo o aquífero possui troca iônica, além da dissolução da halita (Figura 21).

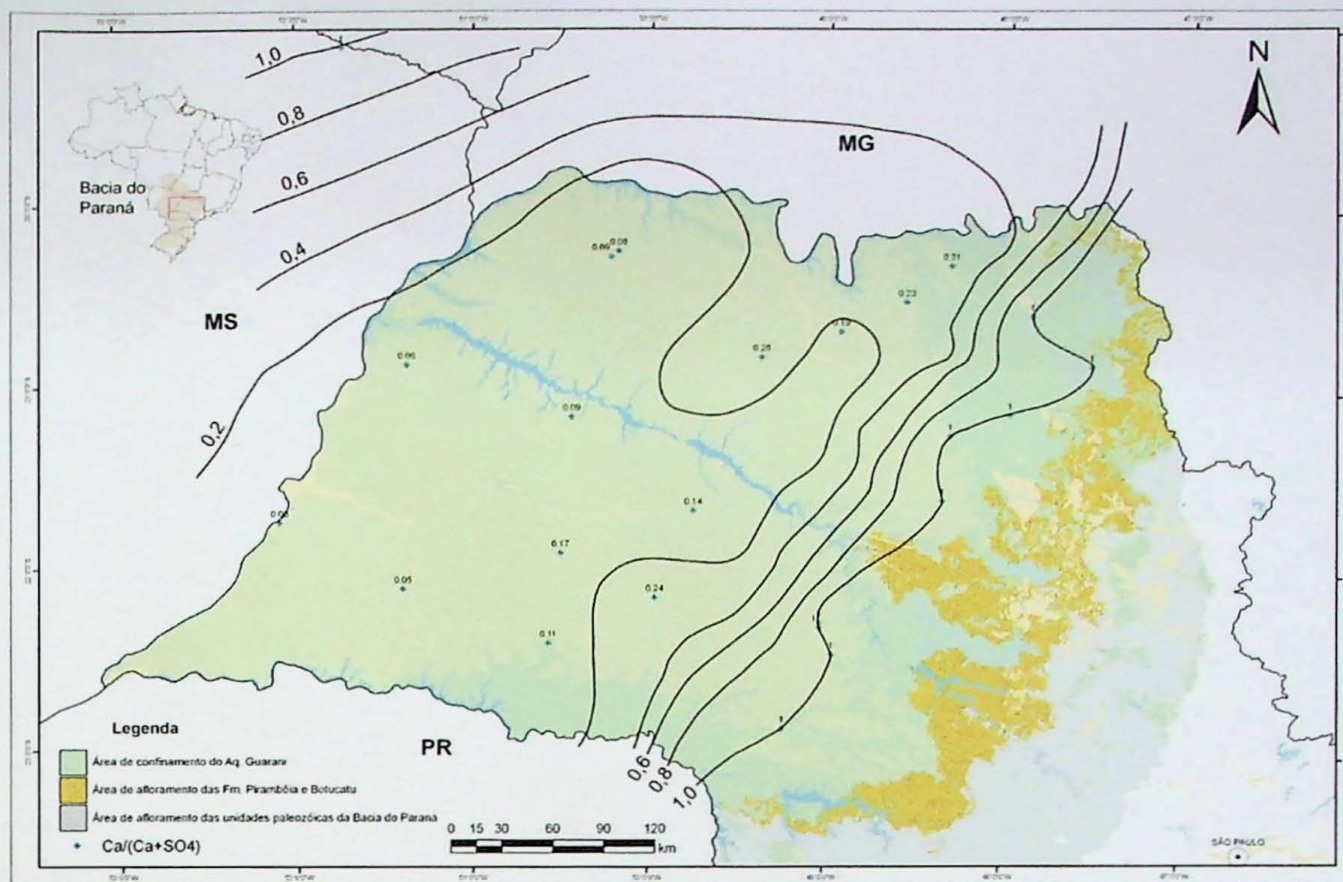


Figura 18 – Mapa de isoconcentrações da relação $Ca/(Ca+SO_4)$

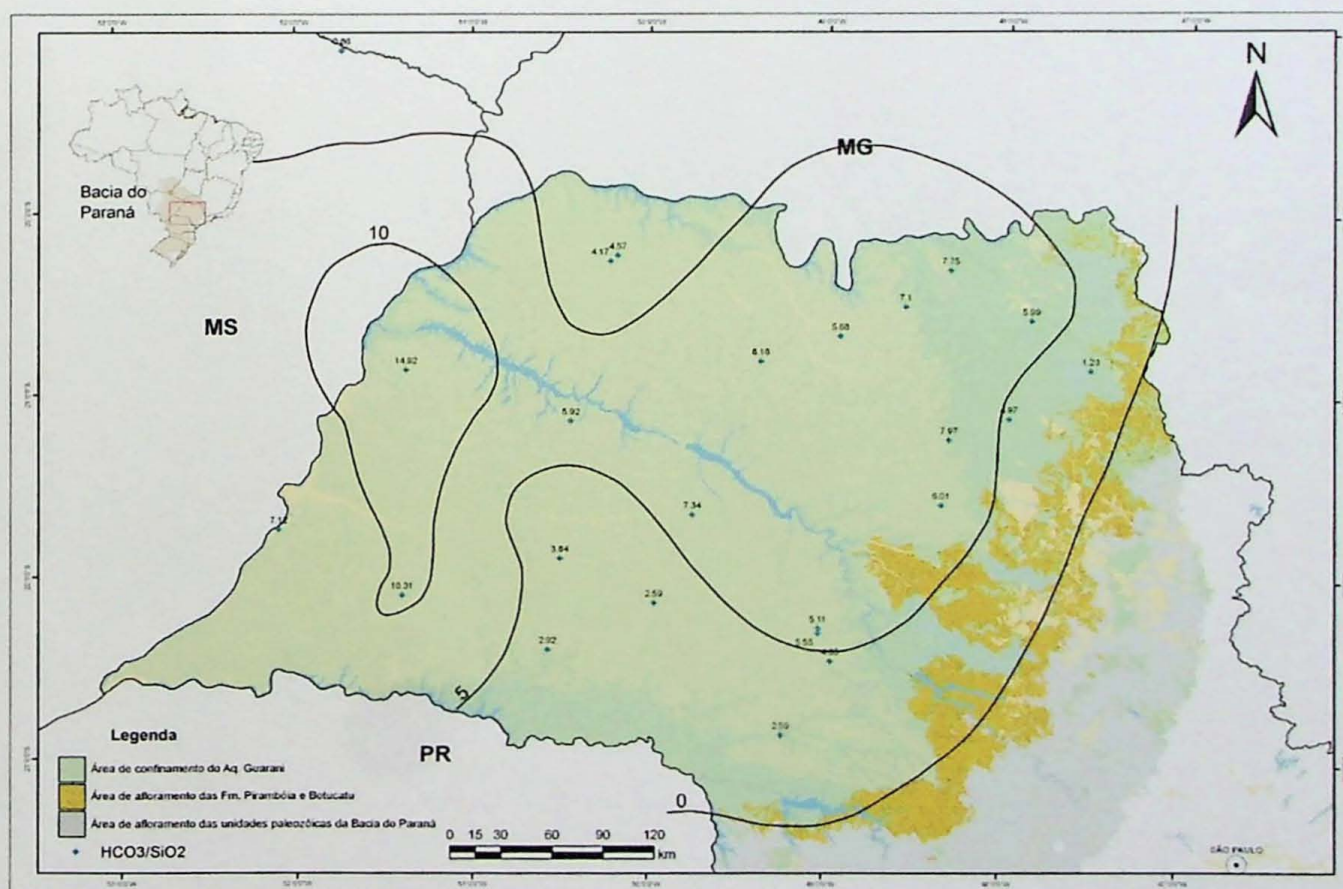


Figura 19 – Mapa de isoconcentrações da relação HCO_3/SiO_2

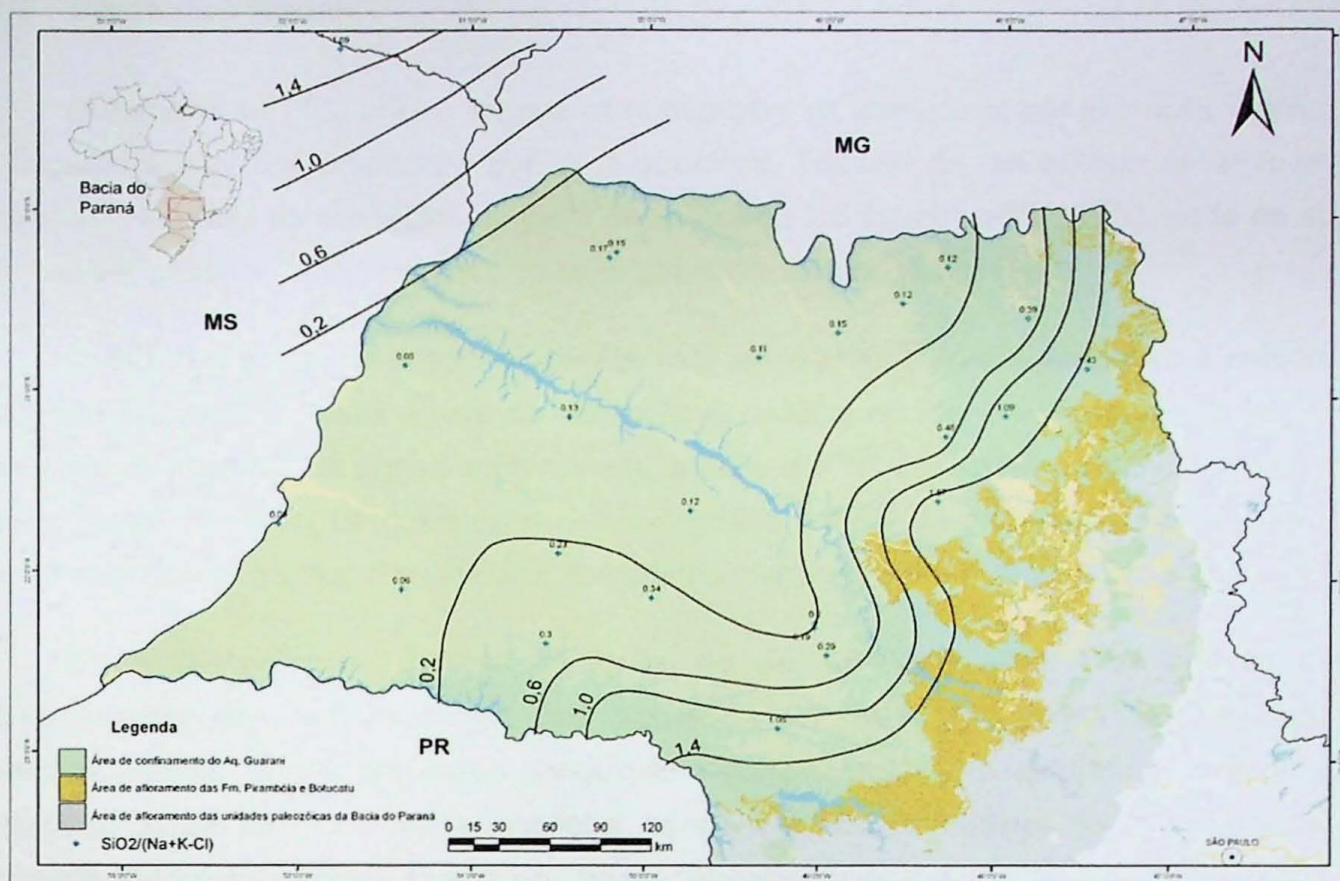


Figura 20 – Mapa de isoconcentrações da relação $\text{SiO}_2/(\text{Na}+\text{K}-\text{Cl})$

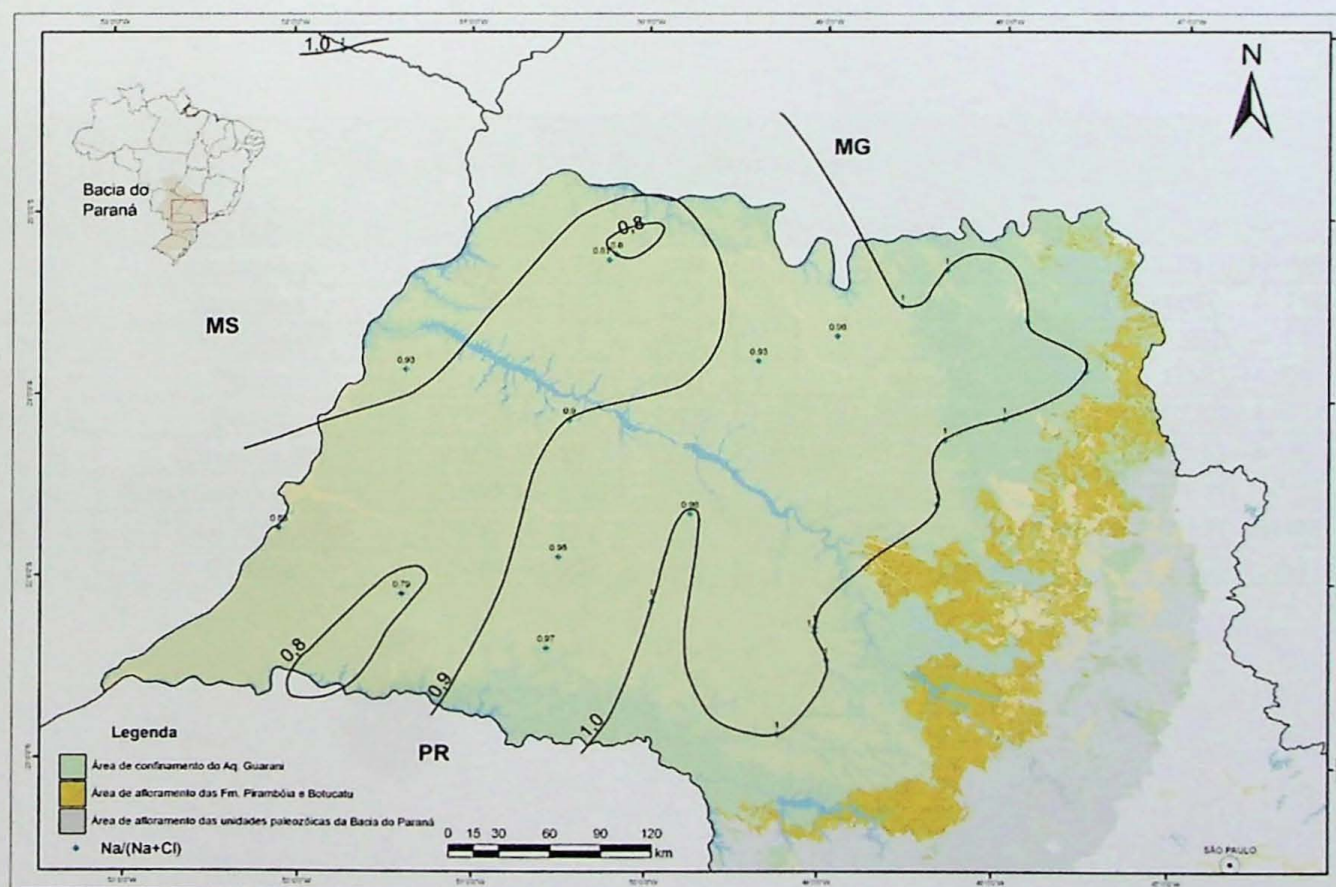


Figura 21 – Mapa de isoconcentrações da relação $\text{Na}/(\text{Na}+\text{Cl})$.

4.6 Idade das Águas

O carbono 14 (^{14}C) origina-se nas altas camadas da atmosfera, por interação entre o nitrogênio e nêutrons produzidos por raios cósmicos. Trata-se de um isótopo radiativo do carbono. Sua taxa de produção natural é da ordem de 2,5 átomos/ m^2/s . O ^{14}C oxida-se na atmosfera, passa a $^{14}\text{CO}_2$, entrando no ciclo global do carbono (Silva 1983).

O CO_2 dos solos, de origem biogênica, está em equilíbrio com a atmosfera e contém ^{14}C que é dissolvido pelas águas de infiltração e penetra no reservatório subterrâneo. O princípio da datação de águas subterrâneas através do ^{14}C baseia-se na diminuição, por decaimento radioativo, da quantidade deste elemento a partir de sua entrada no aquífero, onde não mais se verifica o suprimento de carbono moderno.

Ele é utilizado para datação de águas de até 30-40 mil anos. Este método de determinação da idade absoluta das águas subterrâneas não pode ser aplicado mecanicamente, já que processos geoquímicos podem ocorrer no aquífero, alterando a atividade inicial do ^{14}C . Para a correção, vários métodos e modelos foram propostos, considerando a geoquímica do aquífero, trocas isotópicas e iônicas.

Para este trabalho foram utilizadas apenas as idades aparentes, apresentadas na tabela 3 e na figura 22:

Tabela 3 - Resultado das idades aparentes por ^{14}C					
Código	Município	Anos	Código	Município	Anos
ADD	Andradina	27660 +/- 170	JAB	Jaboticabal	17410 +/- 90
BAR	Barretos	19350 +/- 100	LIN	Lins	21070 +/- 110
BAT	Batatais	2580 +/- 40	MRL	Marília	21560 +/- 110
BAU 1	Bauru	13190 +/- 70	MAT	Matão	7990 +/- 50
BAU 2	Bauru	12750 +/- 70	OLI	Olímpia	20780 +/- 110
CAS	Cassilândia	2380 +/- 40	SBB	Águas de Santa Bárbara	6280 +/- 50
EPI	Presidente Epitácio	26160 +/- 150	SER	Sertãozinho	10610 +/- 50
FER 3	Fernandópolis	20500 +/- 120	SJB	São Joaquim da Barra	15970 +/- 80
GUA	Guaíra	15490 +/- 80	TIM	Timburi	1300 +/- 40

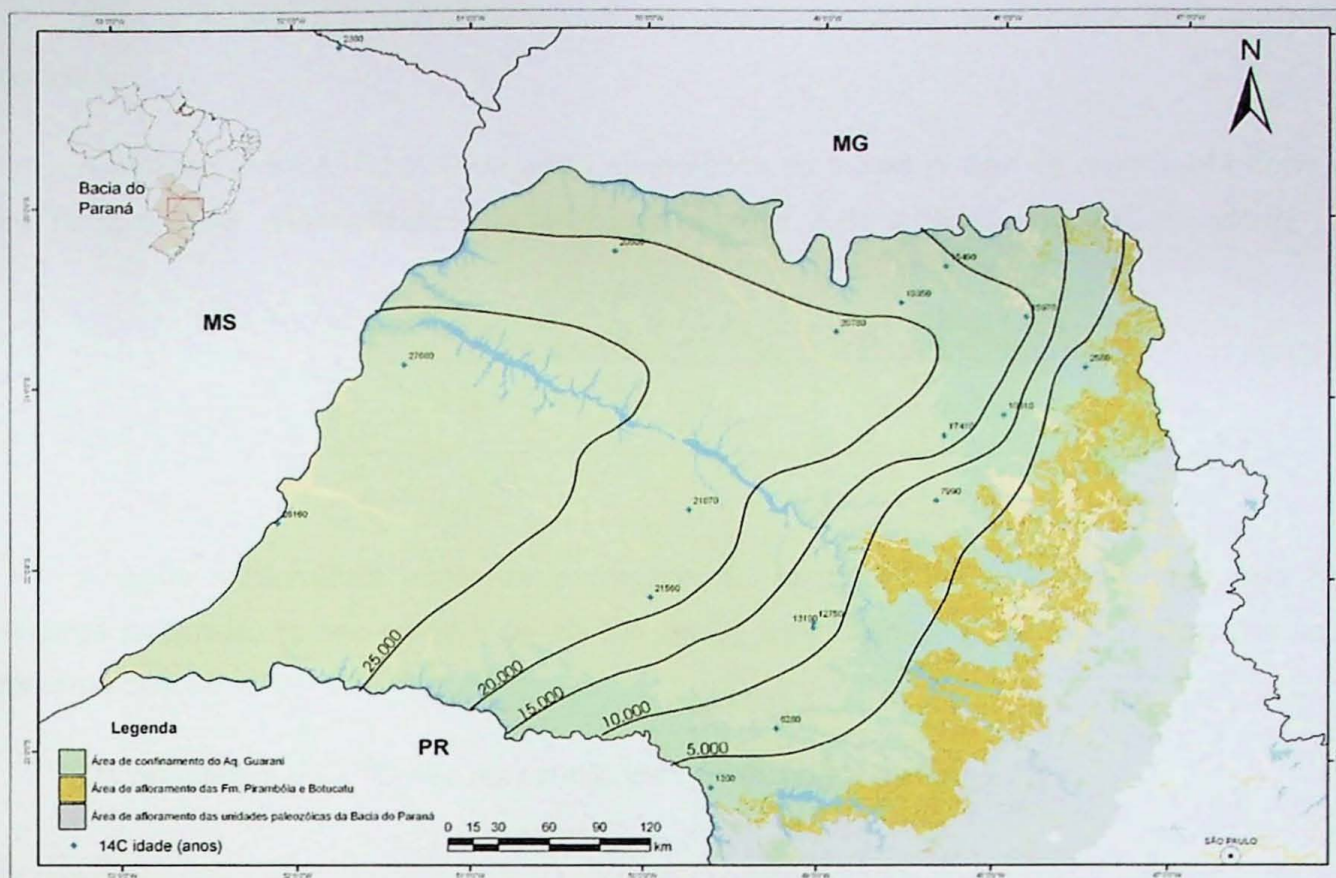


Figura 22 – Mapa de isoconcentrações das idades aparentes por ^{14}C .

Através das idades médias aparentes, verificou-se uma tendência regional de aumento das idades no sentido sudoeste do estado. Por isso, as águas nessas regiões são mais mineralizadas.

Algumas idades elevadas foram observadas junto à zona de afloramento do aquífero. Uma possível sugestão seria a presença de diques e sills de diabásio, que poderiam compartimentar a área e tornar lenta a circulação das águas.

Tanto o ^{18}O e o deutério são estáveis (não radiativos), por eles serem mais densos que as outras moléculas de O e H, elas tendem-se a acumular mais nos reservatórios de água, devido à evaporação das outras moléculas menos densas.

As concentrações de ^{18}O e Deutério são expressas pela letra δ e representam as diferenças relativas entre isótopo pesado e o isótopo leve mais abundante:

$$\delta (\text{‰}) = (R_{\text{amostra}} - R_{\text{padrão}}) / R_{\text{padrão}} \times 1000$$

Equação 2

Onde: $R = ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ou D/H e padrão = SMOW (Standart Mean Ocean Water)

Á água do mar é o padrão de referência, já que apresenta uma composição isotópica estável.

A relação entre $\delta^{18}\text{O}$ / δD da água atmosférica de várias partes do mundo obedece a um padrão linear, chamado de Reta Meteórica Mundial. A equação da reta é (Equação 3):

$\delta\text{D} = 8 \times \delta^{18}\text{O} + 10$	Equação 3
--	-----------

A água subterrânea conserva a composição isotópica de sua origem na área de recarga por muito tempo (ordem de 10.000 anos), caso não seja exposta a temperaturas maiores que 60°C-80°C.

Os resultados de $\delta^{18}\text{O}$ são apresentados na tabela 4 e na figura 23.

Tabela 4 - Resultados dos valores de $\delta^{18}\text{O}$			
Ponto	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	Ponto	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)
MAT	-6,7	ADD	-6,2
JAB	-9,4	ARÇ	-8,1
SER	-8	EPI	-6,2
BAT	-6,5	PRU	-6
SJB	-9,2	PGU	-8
GUA	-7,8	MRL	-8,4
BAR	-8,4	TUP	-8,3
OLI	-8,1	LIN	-8,2
SRP	-7,8	BAU1	-8,2
FER3	-7,8	BAU2	-8,3
FER2	-7,9	AGU	-7,5
CAS	-6,3	SBB	-6,8
LSA	-6,9	TIM	-6,6

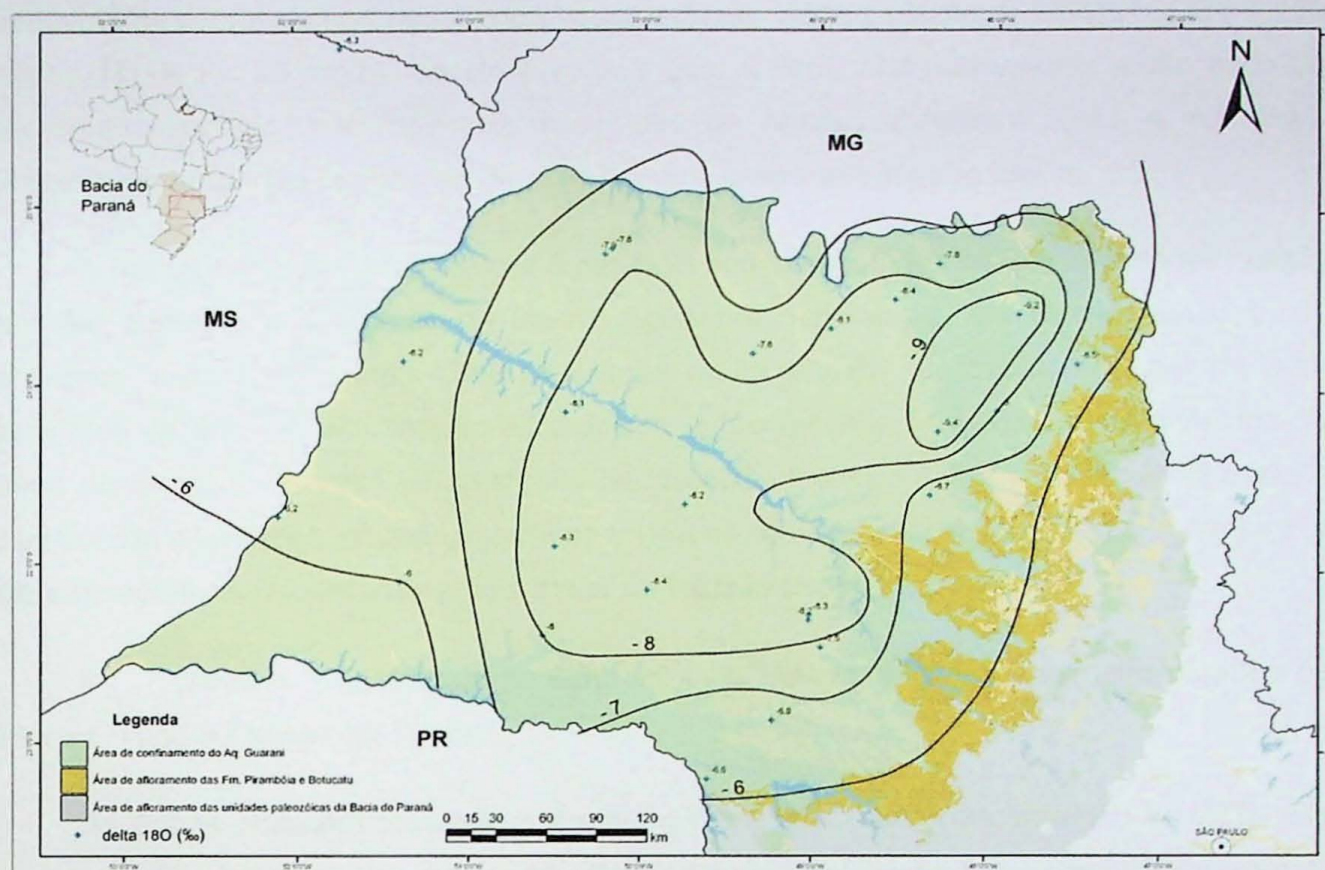


Figura 23 – Mapa de isoconcentrações de $\delta^{18}\text{O}$ (‰)

4.7 Síntese do Modelo Hidrogeoquímico Conceitual

Hidrogeoquimicamente foram identificadas cinco áreas distintas do aquífero no estado, e uma área intermediária com características variantes entre as áreas analisadas (Figura 24).

A área intermediária localiza-se no centro do estado, e acompanha o Rio Tietê, fazendo parte os pontos analisados próximos a essa região, são eles Lins, Araçatuba e Andradina. Uma das características marcantes entre esses pontos é um decréscimo na temperatura, em comparação com os outros pontos a norte e a sul dessa região. Andradina possui características próximas às da Área III, Lins assemelha-se bastante com a Área II. Araçatuba não possui muitas características em comum com as outras áreas.

- **Área I** – Representa a área de recarga do aquífero e é constituída pelas regiões de Timburi, Agudos, Bauru, Matão, Jaboticabal, Sertãozinho, Batatais, São Joaquim da Barra e Cassilândia.

Suas características são: temperaturas inferiores a 30°C, poucos sólidos totais dissolvidos (STD), condutividade elétrica muito baixa (valores abaixo de 260 $\mu\text{S}/\text{cm}$), valores variáveis de pH (porém predominando águas ácidas), valores baixos de $\text{HCO}_3 + \text{CO}_3$ (< 150 mg/L), Na+K (< 75 mg/L), cloreto e sulfato igual a zero. Além de valores muito altos de cálcio e magnésio, principalmente na região de Matão, chegando a 41 e 4,6 mg/L respectivamente. Nas regiões de Bauru e Agudos, esses valores são baixos.

O índice de saturação de calcita é negativo nas maiorias dos pontos analisados, sendo positivo somente nas regiões de Bauru, Agudos e Jaboticabal. Os valores estão muito próximos a zero, indicando uma dissolução muito grande de calcita nos pontos bem próximos da área de afloramento do aquífero, e precipitando no pontos mais distantes da zona de recarga. O índice de saturação de calcedônia possui valores positivos na maioria dos pontos analisados, ocorrendo uma anomalia na região de Matão, onde há o menor valor de todo aquífero, necessariamente a maior dissolução desse mineral.

- **Área II** – Localizada no centro sul do Estado, é constituída pelas regiões de Marília, Tupã e Paraguaçu Paulista.

As águas possuem temperaturas entre 43°C e 55°C, alta concentração de STD, alta condutividade (valores entre 490 e 610 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Observam-se nessa área os maiores valores de pH do aquífero (> 9,5 e chegando a 10,0). Apresentam altos valores de bicarbonato+carbonato (entre 240 e 300 mg/L), valores razoáveis de sódio+potássio (entre 105 e 130 mg/L). Os valores de cloreto, cálcio, magnésio e sulfato, variam de muito baixo a zero.

O índice de saturação de calcita é negativo, ocorrendo a dissolução desse mineral nessa área do aquífero. Já o índice da saturação da calcedônia, varia entre valores positivos e negativos, muito próximos a zero, indicando um certo equilíbrio desse mineral nessa área.

- **Área III** - Localizada a sudoeste do Estado, é considerada a região mais profunda, confinada e antiga do aquífero, constituída pelas cidades de Presidente Prudente e Presidente Epitácio.

As águas possuem os maiores valores de temperatura do aquífero, acima de 55°C, chegando a quase 67°C. Altos valores de STD, com os maiores valores de condutividade elétrica, entre 900 e 1300 $\mu\text{S}/\text{cm}$. O pH está próximo a 8,5. Observam-se os maiores valores de bicarbonato+carbonato (> 270 mg/L), de cloreto (entre 40 até 130mg/L), de sódio+potássio (entre 160 até 312 mg/L) e de sulfato (entre 40 a 99mg/L) nessa área. Os valores de cálcio e magnésio variam de muito baixo a zero.

O índice de saturação da calcita é positivo, indicando o excesso e a precipitação desse mineral no sistema e o índice de saturação da calcedônia também é positivo o que indica a precipitação do mineral nessa área.

- **Área IV** – Encontrada na região noroeste do Estado, limitado pelo rio Paraná, representado pela região de Fernandópolis.

As águas apresentam elevados valores de temperatura ($\sim 55^{\circ}\text{C}$), condutividade entre 490 e 540 $\mu\text{S}/\text{cm}$. O pH é elevado ($>9,0$, chegando a 9,30), apresentando baixos valores de bicarbonato+carbonato ($\sim 140\text{ mg/L}$), e valores relativamente mais elevados de cloreto e sulfato ($\sim 38\text{ mg/L}$ para ambos). O sódio é o cátion dominante, com concentrações da ordem de 105 mg/L. Cálcio e magnésio apresentam valores que variam de muito baixo a zero.

O índice de saturação da calcita apresenta valores positivos, mas muito próximos a zero, indicando que ocorre a precipitação de calcita, porém próximo do equilíbrio. O índice de saturação da calcedônia apresenta valores negativos, indicando a dissolução desse mineral nessa área.

- **Área V** – Encontrada na região central a nordeste do aquífero no Estado, composto pelas regiões de Guaíra, Barretos, Olímpia e São José do Rio Preto.

Possui valores de temperatura entre 34°C a 48°C . A condutividade elétrica varia entre 340 e 408 $\mu\text{S}/\text{cm}$. O pH é relativamente alto ($>9,0$ e chegando próximo a 9,5). Os valores da soma de bicarbonato e carbonato estão entre os valores de 170 e 195 mg/L. Os valores de cloreto (entre 0 e 12 mg/L) e de sulfato (6 a 8 mg/L) são relativamente baixos. Os valores da soma de sódio e potássio estão entre 74 e 92 mg/L. A concentração de cálcio e magnésio varia desde valores muito baixos a zero.

O índice de saturação da calcita está muito próximo da linha de equilíbrio (que apresenta valores iguais a zero). Entretanto, ele possui valores positivos ao longo da área (com exceção de Barretos), indicando a precipitação. Em Barretos, ocorre a dissolução, pois o valor é negativo. O índice de saturação da calcedônia encontra-se também próximo a linha de equilíbrio, que passa por São José do Rio Preto, apresentando tanto dissolução (caso de Barretos), como precipitação (caso das demais regiões da área).

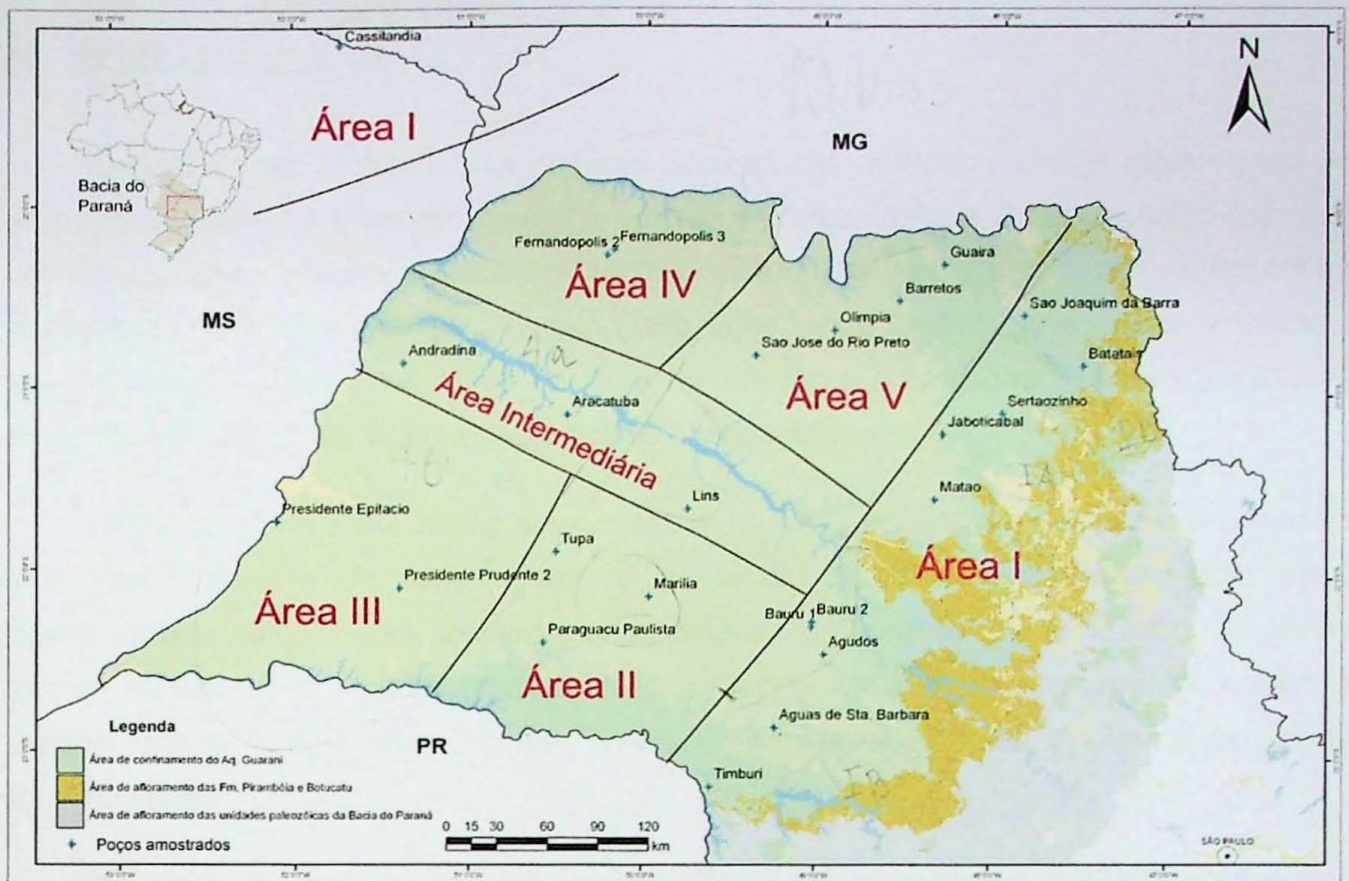


Figura 24 – Mapa de zonas hidrogeoquímicas do Aquífero Guarani.

5 CONCLUSÕES

O controle de qualidade das análises geradas pelo método Balanço Iônico (para as análises de ânions e sílica dissolvida) e o método Matriz Spike e Balanço Iônico (para os cátions e metais), indicaram que todas as 25 amostras foram consideradas precisas: com a exceção de Cassilândia (CAS) e Timburi (TIM) todas foram consideradas exatas admitindo-se um desvio padrão no máximo de 10% na relação entre cátions e ânions - as duas amostras apresentaram valores de 12% e 19% respectivamente.

O diagrama de Piper indica que as águas na zona de recarga do aquífero possuem altas concentrações do cátion cálcio e do ânion bicarbonato, indicando uma água bicarbonatada cálcica, com concentrações razoáveis de magnésio, nessa zona. As águas vão se tornando mais ricas em cátions de sódio e potássio e de ânions cloreto e sulfato; à medida que o aquífero aumenta seu confinamento e profundidade, as águas tornam-se bicarbonatadas sódicas.

As águas na zona de recarga possuem temperaturas baixas ($\leq 30^{\circ}\text{C}$), pH baixo a médio (entre 5,5 e 8,0), condutividade elétrica baixa ($\leq 250 \mu\text{S/cm}$), e os valores mais elevados de cálcio e magnésio do aquífero (até 40mg/L e 4,0 mg/L, respectivamente). Cloreto e sulfato estão ausentes na sua composição. A soma de bicarbonato e carbonato apresenta baixos valores ($< 150 \text{ mg/L}$) bem como a soma de sódio e potássio ($< 35 \text{ mg/L}$).

As águas na zona de confinamento possuem temperaturas altas (acima de 40°C e chegando a 65°C), pH elevado ($> 8,0$ a até 10,0), condutividade elétrica alta (até 1.250. $\mu\text{S/cm}$), concentração de magnésio próximo a zero e menor que 2,0 mg/L pra cálcio. Observam-se também valores relativamente elevados de cloreto (até 130mg/L) e sulfato (até 99 mg/L). A soma de bicarbonato e carbonato apresenta valores de até 370 mg/L e a soma de sódio e potássio valores de até 311 mg/L

O programa PHREEQC, gerou valores do índice de saturação da calcita e da calcedônia. A dissolução da calcita ocorre na zona de recarga e nas regiões de Barretos, Marília, Paraguaçu Paulista e Tupã, enquanto que a sua precipitação ocorre nas demais regiões de confinamento do aquífero. Na zona de recarga e na região sudoeste de São Paulo, de maior confinamento e profundidade ocorre a precipitação de calcedônia; na região central do Estado (Fernandópolis, Barretos, Tupã, Lins) e em Matão, localizado na zona de recarga, ocorre a dissolução da calcedônia, esse último apresenta o maior valor de dissolução de calcedônia.

Através dos diagramas de estabilidades de aluminossilicatos, foi possível identificar os possíveis minerais estáveis no sistema. No diagrama de Na, a zona de recarga apresentou caulinita e Na-montmorilonita como minerais estáveis e na zona de confinamento apresentou somente a Na-montmorilonita, observando uma tendência na estabilidade da caulinita para a Na-montmorilonita com o aumento do confinamento. No diagrama de K, a zona de recarga apresentou os minerais caulinita, muscovita e microclínio como minerais estáveis e na zona de confinamento apresentou-se somente microclínio. Como no gráfico de Na, observou-se a mesma tendência entre a caulinita e o microclínio, com exceção de Guaíra e Olímpia que não apresenta o íon potássio em sua composição. No diagrama de Ca, a zona de recarga apresentou caulinita e Ca-montmorilonita como minerais estáveis; já a zona de confinamento apresentou somente Ca-montmorilonita e a mesma tendência observada nos gráficos anteriores, entre a caulinita e Ca-montmorilonita com o aumento do confinamento.

Através dos índices hidroquímicos identificou-se na zona de recarga uma fonte de cálcio e no interior do aquífero o cálcio está sendo retirado da água por precipitação e/ou troca iônica. Na zona de recarga e nas regiões de Fernandópolis, Marília, Tupã e Paraguaçu Paulista ocorre a precipitação de sílica e na zona de confinamento profundo, entre as regiões de Presidente Prudente e Andradina, ocorre a precipitação de carbonato. A precipitação dos dois elementos ocorre nas demais áreas do aquífero ocorre. Na zona de recarga ocorre a dissolução de albita e na zona de confinamento ocorre troca iônica, aumentando o sódio na água e retirando o cálcio e o magnésio. Em todo aquífero ocorre troca iônica, além da dissolução da halita.

As idades aparentes obtidas pelo método ^{14}C variaram de 1300 anos na zona de recarga (Timburi-SP) para 27660 anos na zona de confinamento profundo (Andradina-SP), apresentando boa correlação com as curvas equipotenciais do aquífero.

Hidrogeoquimicamente foram identificados cinco áreas distintas do aquífero no Estado, e uma área intermediária com características variantes entre as áreas analisadas.

A área intermediária localiza-se no centro do Estado e acompanha o Rio Tietê, sendo constituída pela região de Lins, Araçatuba e Andradina. Uma característica marcante é o decréscimo na temperatura, em comparação com os outros pontos a norte e a sul dessa região. Andradina possui características próximas às da Área III, Lins assemelha bastante com a Área II. Araçatuba não possui muitas características em comum com as outras áreas.

Área I – Constituída pelas regiões de Timburi, Agudos, Bauru, Matão, Jaboticabal, Sertãozinho, Batatais, São Joaquim da Barra e Cassilândia. As características são baixos

valores de temperatura, condutividade elétrica, concentração de HCO_3+CO_3 e $\text{Na}+\text{K}$. O pH é variável, ausência na composição de cloreto e sulfato, altos valores de cálcio e magnésio. Nas áreas próximas ao afloramento do aquífero ocorre a dissolução da calcita e a precipitação da mesma nos pontos mais distantes. A calcedônia precipita-se em todos os pontos com exceção de Matão onde ela é dissolvida.

Área II – Localizado ao centro sul do Estado; constituída pelas regiões de Marília, Tupã e Paraguaçu Paulista. Possui os valores mais altos de pH no aquífero, valores altos de temperatura, condutividade elétrica, concentração de HCO_3+CO_3 e razoáveis de $\text{Na}+\text{K}$. O cloreto, cálcio, magnésio e sulfato possuem concentrações ou muito baixas ou ausentes nas águas dessa área. Ocorre a dissolução da calcita e a calcedônia se encontra próximo ao equilíbrio.

Área III - Localizada a sudoeste do Estado, é considerada a região mais profunda, confinada e antiga do aquífero, constituída pelas cidades de Presidente Prudente e Presidente Epitácio. Possui os maiores valores de temperatura, condutividade elétrica, concentração de HCO_3+CO_3 , $\text{Na}+\text{K}$, cloreto e sulfato. O pH possui valores médios e o cálcio e o magnésio possuem concentrações muito baixas ou ausentes nas águas dessa área. Ocorre precipitação de calcita e de calcedônia.

Área IV – Encontrada na região noroeste do Estado, limitado pelo rio Paraná, representado pela região de Fernandópolis. Possui valores altos de temperatura, condutividade elétrica, pH, cloreto e sulfato. Valores razoáveis de $\text{Na}+\text{K}$, valores baixos de HCO_3+CO_3 e concentrações muito baixas ou ausentes de cálcio e magnésio. A calcita se encontra muito próxima do equilíbrio e a calcedônia se precipita.

Área V – Encontrada na região central a nordeste do aquífero no Estado, composto pelas regiões de Guaíra, Barretos, Olímpia e São José do Rio Preto. Possui valores altos de pH, valores médios de temperatura, condutividade elétrica, concentração de HCO_3+CO_3 , valores razoáveis para $\text{Na}+\text{K}$ e concentrações muito baixas ou ausentes na composição da água de cloreto, sulfato, cálcio e magnésio. Tanto a calcita como a calcedônia encontram-se próximas da zona de equilíbrio.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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.
- APPELO, C. A. & POSTMA, D. – 1993 – Geochemistry, Groundwater and Pollution. A. A. Balkema, Brookfield, Vt. 536p.
- ARAÚJO, L.M.; FRANÇA, A.B.; POTTER, P.E. 1999. Hydrogeology of the Mercosul aquifer system in the Paraná and Chaco-Paraná Basins, South America, and comparison with the Navajo-Nugget aquifer system, USA. *Hydrogeology Journal*, 7: 317-336.
- CAETANO-CHANG, M.R. 1997. A Formação Pirambóia no centro-leste do Estado de São Paulo. Rio Claro, IGCE-UNESP, 196 p. (tese de Livre-Docência).
- CAETANO-CHANG, M.R. & WU, F.T. 1992a. Estudo mineralógico dos arenitos das formações Pirambóia e Botucatu no centro-leste do Estado de São Paulo. *Rev. IG* 13(1):58-68.
- CAMPOS, H.C.N.S. 1993. Caracterização e cartografia das províncias hidrogeoquímicas do Estado de São Paulo. São Paulo, IG-USP, 177 p. (Tese de Doutorado)
- DEUTSCH, W. J. – 1997 – Groundwater Geochemistry – Fundamentals and Applications to Contamination. Lewis Publishers, 221 p.
- DONATTI, L.M. 2002. Faciologia, proveniência e paleogeografia das formações Pirambóia e Botucatu no Estado do Paraná. São Paulo, IG-USP, 135 p. (Dissertação de Mestrado)
- FRANÇA, A.B.; ARAÚJO, L.M.; MAYNARD, J.B.; POTTER, P.E. 2003. Secondary porosity formed by deep meteoric leaching: Botucatu eolianite, southern South America. *AAPG Bull.*, 87: 1073-1082.
- FRAGA, C.G. 1992. Origem do fluoreto em águas subterrâneas dos sistemas aquíferos Botucatu e Serra Geral da Bacia do Paraná. São Paulo, IGc-USP, 178 p. (Tese de Doutorado)
- GIANNINI, P.C.F. 2001. As formações Pirambóia e Botucatu nos estados de São Paulo e Paraná. São Paulo, IG-USP, Relatório final de pesquisa, 143 p.

- HIRATA, R.C.A.; BASTOS, C.R.A.; ROCHA, G.A.; GOMES, D.C.; IRITANI, M.A. 1999. Groundwater pollution risk and vulnerability map of the State of São Paulo, Brazil. *Wat. Sci. Tech.*, 24: 159-169.
- HOUNSLOW, A. W. – 1995 – *Water Quality Data. Analysis and Interpretation*. Lewis Publishers. 397 p.
- JANASI, V, A.; ANDRADE, S; ULBRICH, H, H, G, J. 1995. A correção do Drift instrumental em ICP-AES com espectrômetro seqüencial e a análise de elementos maiores, menores e traços em rochas, *Bol. IG-USP, Série Científica*, 26: 45-58.
- LAVINA, E.L. 1991. *Geologia sedimentar e paleogeografia do Neopermiano e Eotriássico (Intervalo Kazaniano-Scythiano) da Bacia do Paraná*. Porto Alegre, IG-UFRGS, 2 vol., 332 p. (Tese de Doutorado)
- McBRIDE, M. B. – 1994 – *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press. 406 p.
- MENG, S.X. & MAYNARD, J.B. 2001. Use of statistical analysis to formulate conceptual models of geochemical behavior: water chemical data from Botucatu aquifer in São Paulo state, Brazil. *Journal of Hydrology*, 250: 78-97.
- PARKHUST, D.L. 1995. User's guide to PHREEQC – a computer program for speciation, reaction-path, advective-transport, and inverse geochemical calculations. *USGS Water Resource Invest. Rep.* 95-4227.
- PLUMMER, L.M.; PRESTEMON, E.C.; PARKHUST, D.L. 1994. An interactive code (Netpath) for modeling net geochemical reactions along a flow path, version 2.0. *USGS Water Resource Invest. Rep.* 94-4169.
- REBOUÇAS, A.C. 1976. *Recursos hídricos subterrâneos da Bacia do Paraná: análise de pré-viabilidade*. São Paulo, IG-USP, 176 p. (Tese de Livre-Docência)
- RICCOMINI, C.; GIMENEZ FILHO, A.; ALMEIDA, F.F.M. 1984. Considerações sobre a estratigrafia do Permo-Triássico na região da Serra do Cadeado, Paraná. In: : CONGR. BRAS. GEOL., 33. Rio de Janeiro, 1984. *Anais. Rio de Janeiro, SBG*, v.2, p
- RICCOMINI, C. 1995. *Tectonismo gerador e deformador dos depósitos sedimentares pós-gondvânicos da porção centro-oriental do Estado de São Paulo e áreas vizinhas*. São Paulo, IG-USP, 100 p. (Tese de Livre-Docência)
- ROCHA, G. 1997. O grande manancial do Cone Sul. *Estudos Avançados*, 11: 191-212.

- SAWAKUCHI, A.O. 2000. Dinâmica e contexto paleogeográfico do Sistema Depositional Eólico Pirambóia no Estado de São Paulo. São Paulo, IG-USP, 38 p. (Monografia de Trabalho de Formatura, TF-2000/2)
- SCHNEIDER, R.L.; MÜLHMANN, H.; TOMMASI, E.; MEDEIROS, R.A.; DAEMON, R.F.; NOGUEIRA, A.A. 1974. Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. In: CONGR. BRAS. GEOL., 28. Porto Alegre, 1974. Anais. Porto Alegre, SBG, v.1, p. 41-65.
- SILVA, R.B.G. 1983. Estudo hidroquímico e isotópico das águas subterrâneas do Aquífero Botucatu no Estado de São Paulo. São Paulo, IG-USP, 133 p. (Tese de Doutorado)
- SRACEK, O. & HIRATA, R. 2002. Geochemical and stable isotopic evolution of the Guarani Aquifer System in the state of São Paulo, Brazil. Hydrogeology Journal 10: 643-655.
- SOARES, P.C. 1973. O Mesozóico gondwânico no Estado de São Paulo. Rio Claro, Fac. Filos. Ciências e Letras, 153 p. (Tese de Doutorado)
- SOARES, P.C. 1975. Divisão estratigráfica do Mesozóico no Estado de São Paulo. Rev. Bras. Geociências, 5(4):229-251
- U.S. Environmental Protection Agency. 1985. Practical guide for groundwater sampling [post script file] URL www.epa.gov/swerust1/cat/pracgw.pdf
- WASHBURNE, C.W. 1930. Petroleum geology of State of São Paulo. Bol. Com. Geogr. Geol. do Est. de São Paulo, 22:1-282.
- WUTKE, A. C. P.; CAMARGO O. A. – Adsorção e Troca Iônica. In: MONIZ, A. C. (org.) – Elementos de Pedologia. Editora Universidade de São Paulo, p 111-147.
- ZALÁN, P.V.; WOLFF, S.; CONCEIÇÃO, J.C.J.; ASTOLFI, M.A.M.; VIEIRA, I.S.; APPI, V.T.; ZANOTTO, O.A. 1987. Tectônica e Sedimentação da Bacia do Paraná. In: SIMP. SUL-BRAS. GEOL., 3. Curitiba, 1987. Atas. Curitiba, SBG, v.1, p. 441-477.

7 ANEXOS

ANEXO I - Mg-L

	MAT	JAB	SER	BAT	SUB	GUA	BAR	OLI	SRP	FER3	FER2	CAS	ADD	ARÇ	EPI	PRU	PGU	MRL	TUP	LIN	BAU1	BAU2	AGU	SBB	TIM
HCO3- (HCO3-)	147.66	113.49	104.03	25.82	80.82	162.39	150.85	154.75	165.73	124.21	123.56	17.39	341.67	166.88	265.34	342.61	240.77	244.42	236.91	254.96	76.13	77.75	76.24	104.03	10.22
CO3-2 (CO3-2)	0.00	0.62	0.00	0.00	3.08	20.51	20.30	34.86	28.92	20.10	19.07	0.00	27.48	24.41	9.84	13.13	54.55	7.28	4.72	5.13	4.41	6.15	4.31	0.00	0.00
SO4-2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	6.00	8.00	8.00	7.00	37.00	38.00	0.00	31.00	22.00	78.00	99.00	8.00	3.00	6.00	12.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.00	2.67	2.67	2.34	12.35	12.68	0.00	10.35	7.34	26.03	33.04	2.67	1.00	2.00	4.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cl ⁻	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	6.20	11.30	39.80	37.80	0.00	22.90	18.90	53.30	130.00	6.50	0.00	3.30	4.30	0.00	0.00	0.00	0.00	1.60
NO3 ⁻	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.44	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.10	
NO2 ⁻	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
F ⁻	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.20	0.20	0.40	0.40	0.50	0.00	2.30	0.50	5.80	8.40	1.40	0.00	0.80	0.60	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
PO4 ⁻³	0.00	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.25	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Br ⁻	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na ⁺	2.30	10.00	4.10	1.50	11.00	77.00	74.00	87.00	91.00	105.00	102.00	0.50	195.00	105.00	191.00	308.00	130.00	106.00	105.00	116.00	29.00	30.00	25.00	13.00	3.10
K ⁺	6.10	3.10	5.30	6.80	4.40	0.00	0.50	0.00	0.60	1.10	1.10	6.80	1.20	0.70	2.10	3.90	0.70	0.60	0.60	0.80	1.00	0.90	1.40	2.30	3.50
Ca ⁺²	41.00	26.00	28.00	3.00	13.00	1.10	1.00	0.80	1.00	1.30	1.50	2.00	0.80	0.90	2.10	2.00	0.40	0.40	0.50	0.80	3.30	2.60	4.70	19.00	1.60
Mg ⁺²	4.60	3.30	2.20	1.10	3.60	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.80	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.10	0.20	0.10	0.40	1.20	0.90
Sr ⁺²	0.22	0.30	0.07	0.04	0.19	0.01	0.02	0.02	0.02	0.05	0.05	0.01	0.03	0.03	0.09	0.13	0.01	0.01	0.01	0.01	0.47	0.29	0.30	0.11	0.02
Ba ⁺²	0.05	0.01	0.02	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.02	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.01	0.01	0.05
Fe ⁺²	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn ⁺²	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al ⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.06	0.07	0.03	0.05	0.06	0.00	0.01	0.04	0.04	0.01	0.05	0.04	0.06	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Zn ⁺²	0.02	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	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.03
NH4+	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SiO2	24.20	14.10	20.60	20.60	13.80	23.30	23.80	33.00	23.50	31.20	33.80	19.90	24.40	31.90	38.10	34.00	100.00	95.60	62.00	34.90	14.30	16.20	19.60	39.60	26.50
Si	11.31	6.59	9.63	9.63	6.45	10.89	11.12	15.42	10.98	14.58	15.80	9.30	11.40	14.91	17.81	15.89	46.74	44.68	28.98	16.31	6.68	7.57	9.16	18.51	12.39
COD	2.80	1.20	0.97	0.00	0.60	2.00	1.50	1.90	1.50	1.40	0.90	0.00	3.60	1.30	2.30	3.40	2.50	0.90	1.10	1.40	0.00	0.70	0.90	0.00	0.00
H4SiO4	38.71	22.56	32.96	32.96	22.08	37.27	38.07	52.79	37.59	49.91	54.07	31.84	39.03	51.03	60.95	54.39	159.98	152.94	99.19	55.83	22.88	25.92	31.36	63.35	42.39
H2SiO3	31.46	18.33	26.78	26.78	17.94	30.29	30.94	42.89	30.55	40.55	43.93	25.87	31.72	41.46	49.52	44.19	129.98	124.26	80.59	45.36	18.59	21.06	25.48	51.47	34.44
Temp	31	31.4	29.2	27.7	34.7	35.6	48	42.3	40.9	57.4	56	28	45	47.7	66.4	58.3	47.8	43.8	54.2	39.2	26.6	27.7	26.4	25.8	22.1
pH	7.47	7.93	7.7	5.9	8.06	9.25	9.11	9.46	9.28	9.29	9.27	5.71	9.02	9.32	8.45	8.59	9.65	10.01	9.78	9.79	9.08	9.17	8.98	8.02	5.64
Eh (mV)	189	191	180	228	179	168	117	118	105	121	120	215	71	77	92	6	48	64	60	77	151	134	140	155	195
Cond.Elétr.	253	199	184	48	154	340	342	408	403	538	497	38.3	850	498	932.5	1428	610	511	492	545	150.3	149.3	141	189.9	41.8
Carbono (HCO3)	29.07	22.34	20.48	5.08	15.91	31.97	29.70	30.46	32.62	24.45	24.32	3.42	67.26	32.85	52.23	67.44	47.40	48.11	46.64	50.19	14.99	15.30	15.01	20.48	2.01
CO2 (mg/L)	7.70	2.10	3.17	51.46	1.19	0.15	0.24	0.10	0.16	0.15	0.15	54.43	0.59	0.16	2.47	1.92	0.11	0.04	0.09	0.07	0.10	0.08	0.12	1.46	22.61
Carbono CO2	2.10	0.57	0.86	14.03	0.32	0.04	0.07	0.03	0.04	0.04	0.04	14.84	0.16	0.04	0.67	0.52	0.03	0.01	0.02	0.02	0.03	0.02	0.03	0.40	6.17
CIT	31.17	22.91	21.34	19.12	16.23	32.01	29.76	30.49	32.67	24.49	24.36	18.27	67.42	32.90	52.91	67.97	47.43	48.13	46.66	50.21	15.01	15.33	15.04	20.88	8.18
STD	165.20	120.40	122.14	55.49	92.79	202.73	197.05	231.38	231.29	305.31	304.95	47.96	471.02	285.59	547.17	806.37	417.36	372.43	327.10	316.62	92.43	96.62	98.96	144.89	57.81

ANEXO II - MEQ Balanço

	MAT	JAB	SER	BAT	SJB	GUA	BAR	OLI	SRP	FER3	FER2	CAS	ADD	ARÇ	EPI	PRU	PGU	MRL	TUP	LIN	BAU1	BAU2	AGU	SBB	TIM
rHCO ₃ ⁻ + rCO ₃	2.42	1.87	1.70	0.42	1.38	3.00	2.81	3.12	3.20	2.37	2.34	0.28	6.06	3.14	4.51	5.83	4.85	4.13	3.96	4.26	1.32	1.38	1.32	1.70	0.17
rSO ₄ ⁻²	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12	0.17	0.17	0.15	0.77	0.79	0.00	0.65	0.46	1.62	2.06	0.17	0.06	0.12	0.25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
rCl ⁻	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.17	0.32	1.12	1.07	0.00	0.65	0.53	1.50	3.67	0.18	0.00	0.09	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05
rNO ₃ ⁻	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05
rNO ₂ ⁻	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
rF ⁻	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.03	0.00	0.12	0.03	0.31	0.44	0.07	0.00	0.04	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
rPO ₄ ⁻³	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
rBr ⁻	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
rNa ⁺	0.10	0.43	0.18	0.07	0.48	3.35	3.22	3.78	3.96	4.57	4.44	0.02	8.48	4.57	8.31	13.40	5.65	4.61	4.57	5.05	1.26	1.30	1.09	0.57	0.13
rK ⁺	0.16	0.08	0.14	0.17	0.11	0.00	0.01	0.00	0.02	0.03	0.03	0.17	0.03	0.02	0.05	0.10	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.04	0.06	0.09
rCa ⁺²	2.05	1.30	1.40	0.15	0.65	0.05	0.05	0.04	0.05	0.06	0.07	0.10	0.04	0.04	0.10	0.10	0.02	0.02	0.02	0.04	0.16	0.13	0.23	0.95	0.08
rMg ⁺²	0.38	0.27	0.18	0.09	0.30	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.01	0.03	0.10	0.07
rSr ⁺²	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00
rBa ⁺²	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
rFe ⁺²	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
rMn ⁺²	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
rAl ⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
rZn ⁺²	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
rNH ₄ ⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SOMA CÂTIONS	2.69	2.09	1.89	0.48	1.54	3.41	3.29	3.83	4.04	4.67	4.55	0.36	8.55	4.64	8.47	13.61	5.70	4.65	4.61	5.12	1.48	1.47	1.40	1.67	0.38
SOMA ÂNIONS	2.42	1.87	1.71	0.42	1.38	3.14	2.99	3.47	3.68	4.28	4.23	0.28	7.47	4.16	7.95	12.00	5.28	4.19	4.23	4.67	1.32	1.38	1.32	1.70	0.26
Somatória	5.11	3.96	3.60	0.91	2.92	6.55	6.28	7.30	7.72	8.95	8.77	0.65	16.02	8.79	16.42	25.61	10.98	8.84	8.84	9.78	2.80	2.85	2.72	3.38	0.64
DESVIO	5.22	5.56	5.18	6.55	5.65	4.08	4.80	4.98	4.57	4.27	3.66	12.06	6.77	5.42	3.21	6.27	3.83	5.23	4.36	4.61	5.66	3.37	2.82	-0.91	18.32

ANEXO III - Índice

mmol/L	MAT	JAB	SER	BAT	SJB	GUA	BAR	OLI	SRP	FER3	FER2	CAS	ADD	ARÇ	EPI	PRU	PGU	MRL	TUP	LIN	BAU1	BAU2	AGU	SBB	TIM
SiO2 (mmol/L)	0.403	0.235	0.343	0.343	0.230	0.388	0.396	0.549	0.391	0.519	0.562	0.331	0.406	0.531	0.634	0.566	1.664	1.591	1.032	0.581	0.238	0.270	0.326	0.659	0.441
HCO3/ SiO2	6.009	7.970	4.973	1.234	5.991	7.745	7.096	5.676	8.177	4.565	4.165	0.861	14.917	5.918	7.117	10.310	2.917	2.594	3.839	7.341	5.552	5.106	4.050	2.587	0.380
SiO2/ (Na+K-Cl)	1.573	0.456	1.092	1.433	0.389	0.116	0.123	0.152	0.107	0.150	0.166	1.693	0.052	0.131	0.092	0.058	0.303	0.344	0.230	0.117	0.185	0.203	0.290	1.056	2.461
(Na+K-Cl)/ (Na+K-Cl+Ca)	0.111	0.284	0.183	0.615	0.477	0.984	0.985	0.989	0.987	0.982	0.978	0.662	0.995	0.989	0.985	0.990	0.996	0.996	0.994	0.992	0.887	0.911	0.827	0.397	0.692
Na/ (Na+Cl)	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.956	0.925	0.803	0.806	1.000	0.929	0.895	0.847	0.785	0.969	1.000	0.980	0.977	1.000	1.000	1.000	1.000	0.749
Mg/ (Ca+Mg)	0.156	0.173	0.115	0.377	0.313	0.000	0.000	0.000	0.142	0.000	0.000	0.397	0.000	0.000	0.000	0.076	0.000	0.000	0.000	0.171	0.091	0.060	0.123	0.094	0.481
Ca/ (Ca+SO4)	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.305	0.230	0.193	0.255	0.078	0.086	1.000	0.058	0.089	0.061	0.046	0.107	0.242	0.166	0.138	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

ANEXO IV - Diagrama de Estabilidade

MOL/L	MAT	JAB	SER	BAT	SJB	GUA	BAR	OLI	SRP	FER3	FER2	CAS	ADD
Na+	1.0E-04	4.3E-04	1.8E-04	6.5E-05	4.8E-04	3.3E-03	3.2E-03	3.8E-03	4.0E-03	4.6E-03	4.4E-03	2.2E-05	8.5E-03
K+	1.6E-04	7.9E-05	1.4E-04	1.7E-04	1.1E-04	0.0E+00	1.3E-05	0.0E+00	1.5E-05	2.8E-05	2.8E-05	1.7E-04	3.1E-05
Ca+2	1.0E-03	6.5E-04	7.0E-04	7.5E-05	3.2E-04	2.7E-05	2.5E-05	2.0E-05	2.5E-05	3.2E-05	3.7E-05	5.0E-05	2.0E-05
H4SiO4	4.0E-04	2.3E-04	3.4E-04	3.4E-04	2.3E-04	3.9E-04	4.0E-04	5.5E-04	3.9E-04	5.2E-04	5.6E-04	3.3E-04	4.1E-04
pH	7.5E+00	7.9E+00	7.7E+00	5.9E+00	8.1E+00	9.3E+00	9.1E+00	9.5E+00	9.3E+00	9.3E+00	9.3E+00	5.7E+00	9.0E+00
H+	3.4E-08	1.2E-08	2.0E-08	1.3E-06	8.7E-09	5.6E-10	7.8E-10	3.5E-10	5.2E-10	5.1E-10	5.4E-10	1.9E-06	9.5E-10
log (Na+/H+)	3.5E+00	4.6E+00	4.0E+00	1.7E+00	4.7E+00	6.8E+00	6.6E+00	7.0E+00	6.9E+00	6.9E+00	6.9E+00	1.0E+00	6.9E+00
log (K+/H+)	3.7E+00	3.8E+00	3.8E+00	2.1E+00	4.1E+00	#NUM!	4.2E+00	#NUM!	4.5E+00	4.7E+00	4.7E+00	2.0E+00	4.5E+00
log (Ca+2/H+)	1.2E+01	1.3E+01	1.2E+01	7.7E+00	1.3E+01	1.4E+01	1.4E+01	1.4E+01	1.4E+01	1.4E+01	1.4E+01	7.1E+00	1.3E+01
log (H4SiO4)	-3.4E+00	-3.6E+00	-3.5E+00	-3.5E+00	-3.6E+00	-3.4E+00	-3.4E+00	-3.3E+00	-3.4E+00	-3.3E+00	-3.2E+00	-3.5E+00	-3.4E+00

MOL/L	ARÇ	EPI	PRU	PGU	MRL	TUP	LIN	BAU1	BAU2	AGU	SBB	TIM
Na+	4.6E-03	8.3E-03	1.3E-02	5.7E-03	4.6E-03	4.6E-03	5.0E-03	1.3E-03	1.3E-03	1.1E-03	5.7E-04	1.3E-04
K+	1.8E-05	5.4E-05	1.0E-04	1.8E-05	1.5E-05	1.5E-05	2.0E-05	2.6E-05	2.3E-05	3.6E-05	5.9E-05	9.0E-05
Ca+2	2.2E-05	5.2E-05	5.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.2E-05	2.0E-05	8.2E-05	6.5E-05	1.2E-04	4.7E-04	4.0E-05
H4SiO4	5.3E-04	6.3E-04	5.7E-04	1.7E-03	1.6E-03	1.0E-03	5.8E-04	2.4E-04	2.7E-04	3.3E-04	6.6E-04	4.4E-04
pH	9.3E+00	8.5E+00	8.6E+00	9.7E+00	1.0E+01	9.8E+00	9.8E+00	9.1E+00	9.2E+00	9.0E+00	8.0E+00	5.6E+00
H+	4.8E-10	3.5E-09	2.6E-09	2.2E-10	9.8E-11	1.7E-10	1.6E-10	8.3E-10	6.8E-10	1.0E-09	9.5E-09	2.3E-06
log (Na+/H+)	7.0E+00	6.4E+00	6.7E+00	7.4E+00	7.7E+00	7.4E+00	7.5E+00	6.2E+00	6.3E+00	6.0E+00	4.8E+00	1.8E+00
log (K+/H+)	4.6E+00	4.2E+00	4.6E+00	4.9E+00	5.2E+00	5.0E+00	5.1E+00	4.5E+00	4.5E+00	4.5E+00	3.8E+00	1.6E+00
log (Ca+2/H+)	1.4E+01	1.3E+01	1.3E+01	1.4E+01	1.5E+01	1.5E+01	1.5E+01	1.4E+01	1.4E+01	1.4E+01	1.3E+01	6.9E+00
log (H4SiO4)	-3.3E+00	-3.2E+00	-3.2E+00	-2.8E+00	-2.8E+00	-3.0E+00	-3.2E+00	-3.6E+00	-3.6E+00	-3.5E+00	-3.2E+00	-3.4E+00

DOAÇÃO
<i>IGC-058</i>
Data: <i>02/05/08</i>

