UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS - IGC

APLICAÇÃO DE ISÓTOPOS DE ESTRÔNCIO, OXIGÊNIO E HIDROGÊNIO COMO TRAÇADORES DE ANOMALIAS HIDROGEOQUÍMICAS DE BÁRIO NO SISTEMA AQUÍFERO BAURU NO MUNICÍPIO GÁLIA (SP)

Alessandra Miranda Crespi

Orientador: Prof. Dr. Reginaldo Bertolo

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

São Paulo
2013

(versão corrigida)

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha catalográfica preparada pelo Serviço de Biblioteca e Documentação do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo

Crespi, Alessandra Miranda
Aplicação de isótopos de estrôncio, oxigênio e hidrogênio como traçadores de anomalias hidrogeoquímicas de bário no Sistema Aquífero Bauru no município Gália (SP). 2012
74 p. : il.

Dissertação (Mestrado) : IGc/USP
Orient.: Bertolo, Reginaldo

1. Bário 2. Águas Subterrânes 3. Isótopos 4. Sistema Aquifero Bauru I. Título

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO 12
2. OBJETIVOS 13
3. ÁREA DE ESTUDO 13
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 14
4.1. Geologia Regional 14
4.2. Hidrogeologia Regional 19
4.3. Hidrogequímica do Bário 20
4.4. Hidrogeoquímica do Estrôncio 23
4.5. Isótopos 25
4.5.1. Isótopos Estáveis de Oxigênio e Hidrogênio 25
4.5.2. Isótopos de Estrôncio 27
5. METODOLOGIA 30
5.1. Sondagem, instalação dos poços de monitoramento e coleta de material geológico 30
5.2. Amostragem 31
5.2.1. Seleção das Amostras de Rocha 31
5.2.2. Amostragem de Água 33
5.2.3. Bombeamento de 24 horas em poço de abastecimento de Gália (P41) 35
5.3. Analises Químicas 35
5.4. Análises Isotópicas 38
5.4.1. Isótopos Estáveis (^{18}O e D) 38
5.4.2. Isótopos Radiogênicos 38
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES 43
6.1. Geologia e Hidrogeologia Local 43

6.2. Hidrogeoquimica Local 44
6.2.1. Quimica das Rochas 45
6.2.2. Quimica das Águas 46
6.3. Correlações entre bário e estrôncio em água e rocha 51
6.4. Possíveis fontes de bário 53
6.5. Isótopos Estáveis 58
6.6. Isótopos de estrôncio 61
7. CONCLUSÕES 66
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 68

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mapa de localização da área de estudo 14
Figura 2: Carta litoestratigráfica da Bacia Bauru (extraído de Fernandes e Coimbra, 2000) 15
Figura 3: Mapa geológico da região de Gália (modificado de CPRM, 2006) 16
Figura 4: Relações entre as unidades litoestratigráficas do Grupo Bauru nos diferentes compartimentos do Estado de São Paulo (extraído de Paula e Silva, 2003) 18
Figura 5: Localização do conjunto de poços multiníveis de Gália e poço de abastecimento de Gália (P41) em Gália e perfil contrutivo esquemático dos poço de monitoramento. 37
Figura 6: Seção Hidrogeológica da área de estudo, incluindo os poços de monitoramento multiníveis (PM-01, PM-02 e PM-03) e poço de abastecimento de Gália (P41). 44
Figura 7: Variações de alguns parâmetros físicos-quimicos e analíticos ao longo do tempo de bombeamento do poço de abastecimento de Gália (P41). 49
Figura 8: Variações de alguns parâmetros físicos-quimicos e analíticos nos poços de monitoramento multiníveis com a profundidade. 50
Figura 9: Gráficos de Correlação bário e estrôncio nas amostras de rocha em suas frações total (FRX), lixiviados pelo método EPA 3050b (ICP-OES) e extração sequencial (fração trocável). 54
Figura 10: Gráficos de correlações entre bário e estrôncio para as amostras de águas 55
Figura 11: Gráficos de correlação entre bário, cálcio, magnésio e estrôncio nas águas subterrâneas 57
Figura 12: Gráficos de $\delta^{18}O$ *versus* δD para as águas subterrâneas do poço de abastecimento de Gália (P41) coletadas ao longo do bombeamento de 24 horas, poços de monitoramento (PM-01, PM-02 e PM-03) e águas superficiais 60
Figura 13: Gráficos de correlação entre Ba versus $\delta^{18}O$ e δD para as águas subterrâneas. 62
Figura 14: Gráfico $^{87}Sr/^{86}Sr$ vs Sr para as amostras de águas subterrâneas, superficiais e lixiviados 64
Figura 15: Gráficos $^{87}Sr/^{86}Sr$ vs Sr/Ca e Ba/Ca para as amostras de águas subterrâneas, superficiais e lixiviados 65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Descrição sucinta dos testemunhos de rocha de Gália.....32

Tabela 2: Dados Construtivos dos Poços de Monitoramento e Nível d´água 34

Tabela 3: Amostras de Rocha / Sedimento selecionadas em Gália.....34

Tabela 4: Resultados isotópicos de estrôncio dos testes de rocha.....42

Tabela 5: Parâmetros físico-químicos, alcalinidade e concentrações bário, estrôncio e cálcio medidos nos poços de monitoramento multiníveis (setembro d2010 e janeiro de 2011) e poço de abastecimento de Gália (P41) (Fevereiro de 2010).....48

Tabela 6: Concentrações de bário e estrôncio nas amostras de rocha em suas frações totais (FRX), lixiviado pelo método EPA 3050B (ICP-OES) e extração sequencial (fração trocável). Dados obtidos por Tavares (em preparação).....53

Tabela 7: Resultados Isotópicos de estrôncio, oxigênio e hidrogênio para amostras de rocha e águas subterrâneas dos poços de monitoramento e poço de abastecimento.....59

Ao meu marido, Luis Fernando, com amor e admiração.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Reginaldo Bertolo, pela oportunidade e confiança a mim creditada, e por toda a sua atenção e apoio durante o processo de desenvolvimento do projeto.

Agradeço igualmente a minha co-orientadora, Prof. Dra. Veridiana Martins, por me apresentar ao cativante mundo dos isótopos, e pelas várias discussões e observações fundamentais para o desenvolvimento do projeto.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro para realização desta pesquisa (processo n° 577561/2008-1), e a CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao Centro de Pesquisas Geocronológicas (CPGEO) da USP, pelas facilidades e infra-estrutura fornecida para a preparação das amostras e execução das análises isotópicas. Agradeço a todos os funcionários, em especial, a Giselle, Isabel e Solange, por toda ajuda e paciência durante a preparação das amostras, assim como, a Prof. Dra. Marly Babinski, pelas discussões em cima das metodologias e análises isotópicas, que sempre me motivaram a conhecer um pouco mais sobre os isótopos.

À colaboração do Laboratório de Química e ICP-OES/MS do GMG-IGc-USP" na parte analítica. Agradeço a Dra. Sandra Andrade, pelas discussões que auxiliaram na definição das metodologias de ataque química das amostras, e pela ajuda nos cálculos químico/analíticos.

Agradeço a colaboração da SABESP por autorizar a utilização do poço de abastecimento de Gália para as amostragens de água. Em especial, ao Sr. Toninho, pela hospitalidade e por disponibilizar o laboratório da concessionária durante os trabalhos de campo. Agradeço também ao Sr. Wagner por autorizar a instalação dos poços de monitoramento.em sua propriedade, viabilizando a execução do projeto.

Agradeço ao Prof. Dr. Luis Alberto Fernandes, do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Paraná, e sua equipe, pela parceira e colaboração na descrição dos testemunhos de sondagem.

À Tatiana Tavares, irmã de projeto, e amiga querida, que durante todo esse processo sempre me deu apoio e incentivo. Foram várias as discussões em cima dos dados do projeto, exaustivos trabalhos de campo e aventuras na surpreendente cidade de Gália, além dos ótimos papos sobre tudo.

Agradeço a colaboração dos designers gráficos, Tiago e Marcelo, na confecção das figuras deste projeto, e aos funcionários da gráfica, que na reta final, ajudaram na confecção dos volumes da dissertação.

Aos colegas do LAMO, pelo companheirismo e trocas de ideias durante todo o percurso do mestrado. Em especial, à Bruna, Lucas e Henrique pela grande ajuda nos trabalhos de campo.

À minha família, meus pais Luis e Fidelina, e minhas irmãs Claudia e Kátia, que sempre me incentivaram e apoiaram, e aos nossos pequenos Luisa, Rodrigo e Bia, a alegria da família. Ao meu marido, Luis Fernando, por todo o seu companheirismo, carinho, paciência, incentivo e apoio, desde sempre.

RESUMO

Crespi, A. M. 2012. *Aplicação de isótopos de estrôncio, oxigênio e hidrogênio como traçadores de anomalias hidrogeoquímicas de bário no Sistema Aquífero Bauru no município Gália (SP).* 71 p. Dissertação de Mestrado – Instituto de Geociência da Universidade de São Paulo.

O monitoramento da qualidade das águas subterrâneas no Estado de São Paulo realizado pela agência ambiental estadual (CETESB), tem identificado problemas regionais que vem chamando a atenção dos órgãos gestores de meio ambiente, recursos hídricos e concessionárias de água. Dentre os problemas, teores anômalos de bário tem sido identificados com frequência em poços de abastecimento públicos, localizados principalmente no Sistema Aquífero Bauru (SAB), entretanto, com origem desconhecida pela CETESB. O poço de abastecimento do município de Gália, área alvo deste estudo, se encontra entre os poços de abastecimento que captam águas do SAB (Aquíferos Marília e Adamantina) e apresentam concentrações de bário acima dos padrões de potabilidade (>0,7 mg/L). Para avaliar a origem dessas anomalias, se natural ou antrópica, assim como, avaliar o comportamento do bário no Sistema Aquifero Bauru (Aquiferos Marília e Adamantina), e sua relação com os carbonatos da Formação Marília, são utilizados neste estudo isótopos de oxigênio, hidrogênio e estrôncio, com razões isotópicas obtidas em amostras de rochas e águas subterrâneas coletadas em poços instalados nos Aquiferos Marília e Adamantina. Os resultados isotópicos de Sr indicam a origem natural de bário nas águas subterrâneas estudadas, associadas ao carbonatos da Formação Marília. A assinatura isotópica de estrôncio das águas subterrâneas (0,7090 a 0,7093) apresentam semelhança a assinatura isotópica das rochas em sua fração carbonato (0,7085 e 0,7090), indicando a origem geogênica de estrôncio, associada aos carbonatos. Considerando a tendência de correlação observada entre bário e estrôncio, pode-se concluir que os carbonatos são também a fonte potencial de bário para as águas subterrâneas. Os dados isotópicos de oxigênio e hidrogênio revelam um zoneamento isotópico do Sistema Aquífero Bauru, permitindo distinguir as águas do Aquífero Marília, enriquecidas isotopicamente (-7,11 a -7,43 para $\delta^{18}O$ e -43,57 e -49,61 para δD) e com teores elevados de bário (1,20 a 1,60 ppm), das águas do Aquífero Adamantina, isotopicamente empobrecidas em relação ao Aquífero Marília (-8,55 e -8,74 para $\delta^{18}O$ e -50,68 a 60,26 para δD) e com teores inferiores de Ba (0,69 a 0,86 ppm). Dada tendência de correlação de bário com δO^{18}, δD e estrôncio nas águas subterrâneas, os resultados deste estudo indicam os isótopos de oxigênio, hidrogênio e estrôncio como bons traçadores das anomalias de bário nas águas subterrâneas estudadas, colocando esses isótopos como ferramentas potenciais para a gestão dos recursos hídricos subterrâneos associados ao Sistema Aquífero Bauru e suas anomalias de bário.

Palavra Chave: Bário, Isótopos, Águas Subterrâneas, Sistema Aquifero Bauru

ABSTRACT

Crespi, A. M. 2012. *Application of isotopes of strontium, oxygen and hydrogen as tracers of hydrogeochemical anomalies of barium in Bauru Aquifer System in the city of Gália (SP).* 71 p. Dissertação de Mestrado – Instituto de Geociência da Universidade de São Paulo.

The monitoring of groundwater quality in the State of São Paulo executed by state environmental agency (CETESB) has identified regional problems that has caught the attention of the management bodies of the environment, water resources and water supply companies. Among the problems, anomalous levels of barium have been identified frequently in public supply wells, located primarily in Bauru Aquifer System (BAS), however, with unknown origin by CETESB. The well supply of Gália city, area chosen for this study, located between the supply wells that explore water from BAS (Marília and Adamantina Aquifers) and present barium concentrations which exceeds the potability standards (> 0.7 mg / L). To identify the origin of these anomalies, if natural or anthropogenic, as well as assess the behavior of barium in Bauru Aquifer System (Marília and Adamantina aquifers), and its relationship with the Marília Formation carbonates are used in this study isotopes of oxygen, hydrogen and strontium, with isotopic ratios obtained in samples of rocks and groundwater collected from wells installed in aquifers Marília and Adamantina. Sr isotopic results indicate the natural origin of barium in groundwater studied, associated with the Marília Formation carbonates. The strontium isotopic signature of groundwater (0,7090 a 0,7093) have similar isotopic signature of carbonate rocks in its fraction (0,7085 e 0,7090), indicating the origin geogenic of strontium, associated with carbonates. Given the tendency of correlation between strontium and barium, it can be concluded that the carbonates are also the source of barium to groundwater. Oxygen and hydrogen isotopic data, show a isotopic zoning of the Bauru Aquifer System, allowing to distinguish between waters of the Marília Aquifer, isotopically enriched (-7.11 to -7.43 to -43.57 and -49.61 $\delta^{18}O$ and δD for) and with high levels of barium (1.20 to 1.60 ppm), and waters of the Aquifer Adamantina, isotopically depleted relative to Marília Aquifer (-8.55 and -8.74 for $\delta^{18}O$ and -50.68 at 60 , 26 for δD) and with lower levels of Ba (0.69 to 0.86 ppm). Given trend of correlation of barium with $\delta^{18}O$, δD and strontium in groundwater, the results of this study indicate the isotopes of oxygen, hydrogen and strontium as good tracers of barium anomalies in groundwater study, recommending the use of these isotopes as tools for management of groundwater resources associated with Bauru Aquifer System and its anomalies barium.

Key-words: Barium, Grondwater, Isotopes

1. INTRODUÇÃO

Teores anômalos de bário (Ba) tem sido detectados com frequência em Aquíferos do Estado de São Paulo. A CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo) através de uma rede de monitoramento vem avaliando, desde a década de 90, poços de abastecimento públicos distribuídos em todo o Estado de São Paulo. Dentre os parâmetros químicos analisados, o bário, desde o ínicio do monitoramento, tem apresentado concentrações superiores aos valores de potabilidade (0,7 mg/L), principalmente em poços que captam águas no Sistema Aquífero Bauru (SAB), sistema que abastece integralmente 32,6 % dos municípios do Estado de São Paulo (CETESB, 1997).

Dentre os poços de abastecimento que captam águas do SAB, encontram-se os poços dos municípios de Gália, Pompéia, Valparaíso, Inúbia Paulista e Muritinga do Sul com teores de bário acima dos valores de potabilidade, em pelo menos uma das campanhas de monitoramento da CETESB. Destacando-se o município de Gália, com os teores mais elevados de bário, variando de 0,6 a 1,2 mg/L, e média de 0,8 mg/L (Fiume, 2010).

A origem destas anomalias, entretanto, é desconhecida, e podem estar associadas tanto à fontes geogênicas, devido ao processo de interação rocha-água, quanto a fontes antropogênicas. Estudos preliminares (Fiume, 2010; Tavares et al., em preparação) indicam a origem natural para as anomalias de bário no poço de abastecimento de Gália, associadas às rochas da Formação Marília. Contudo, as possíveis fontes naturais ainda são desconhecidas.

Neste sentido, traçadores isotópicos são uma ferramenta potencial para identificação dessas anomalias, uma vez que, há décadas vem sendo utilizados com sucesso como traçadores de fontes de águas. Dentre os traçadores isotópicos, os isótopos estáveis de oxigênio e hidrogênio são comumente utilizados como traçadores de fontes e misturas de águas (Hosono et al, 2011, Millot et al, 2011, Alemayehu et al, 2010, Schofield e. Jankowski, 2004). Em relação aos isótopos radiogênicos, os isótopos de estrôncio se destacam com sucesso como traçadores do processo de interação rocha-água (Alemyehu et al 2011; Negrel, 2006; Jacobson e Wasserburg, 2005; Gosselin et al, 2004; Frost e Toner, 2004; Capo et al, 1998; Bullen et al, 1996; Johnson e DePaolo, 1997; Stuckless et al, 1991; Banner et al, 1989).

A importância do estudo do bário em águas se deve aos efeitos prejudiciais à saúde humana. O bário solúvel em água é tóxico, e em altas dosagens afeta o sistema nervoso, levando a hipertensão arterial, fadiga e doenças cardiovasculares. Como já exposto, os recursos hídricos subterrâneos do Sistema Aquífero Bauru, são intensamente explorados, e

desta forma, a presença de bário acima dos padrões de potabilidade para águas de consumo humano, geram um problema de saúde pública. Este projeto tem o alcance, portanto, de auxiliar os órgãos públicos (ambientais, como a CETESB, de outorga de uso de recursos hídricos, como o DAEE, e vigilância sanitária) no estabelecimento de procedimentos de gestão desses aquíferos contendo bário em excesso.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal desta dissertação é de avaliar a origem das anomalias de bário nas águas subterrâneas do município de Gália (SP), se geogênica ou antropogênica, através da determinação de isótopos de estrôncio, oxigênio e hidrogênio em água, além dos isótopos de estrôncio em rocha.

São objetivos específicos deste trabalho:

- avaliar a existência de correlações geoquímicas entre bário e estrôncio nas rochas e águas subterrâneas, a fim de validar a utilização dos isótopos de estrôncio como traçadores de bário.
- avaliar a aplicação dos isótopos de estrôncio, oxigênio e hidrogênio como traçadores de anomalias de bário nas águas subterrâneas estudadas.
- em se tratando de anomalias naturais, determinar a partir de qual fração lábil das rochas o bário é proveniente.

3. ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo localiza-se no município de Gália, região oeste do Estado de São Paulo, a 405 km da capital São Paulo (Figura 1).

O município de Gália foi selecionado por apresentar, em conjunto com outros municípios que captam águas do Sistema Aquífero Bauru, um histórico de concentrações anômalas de bário em seu poço de abastecimento (CESTEB, 2010). As concentrações anômalas de bário, isto é, acima dos Valores de Referência de Qualidade (VRQ) para o Sistema Aquífero Bauru (0,25 mg/L) e acima do limite de potabilidade (0,7 mg/L), são detectadas desde o início do monitoramento realizado pela CETESB (2001). Estudos preliminares realizados por Fiume (2010) e Tavares (em preparação), indicam a origem

natural para as anomalias de bário no poço de abastecimento de Gália, associadas as rochas da Formação Marília.

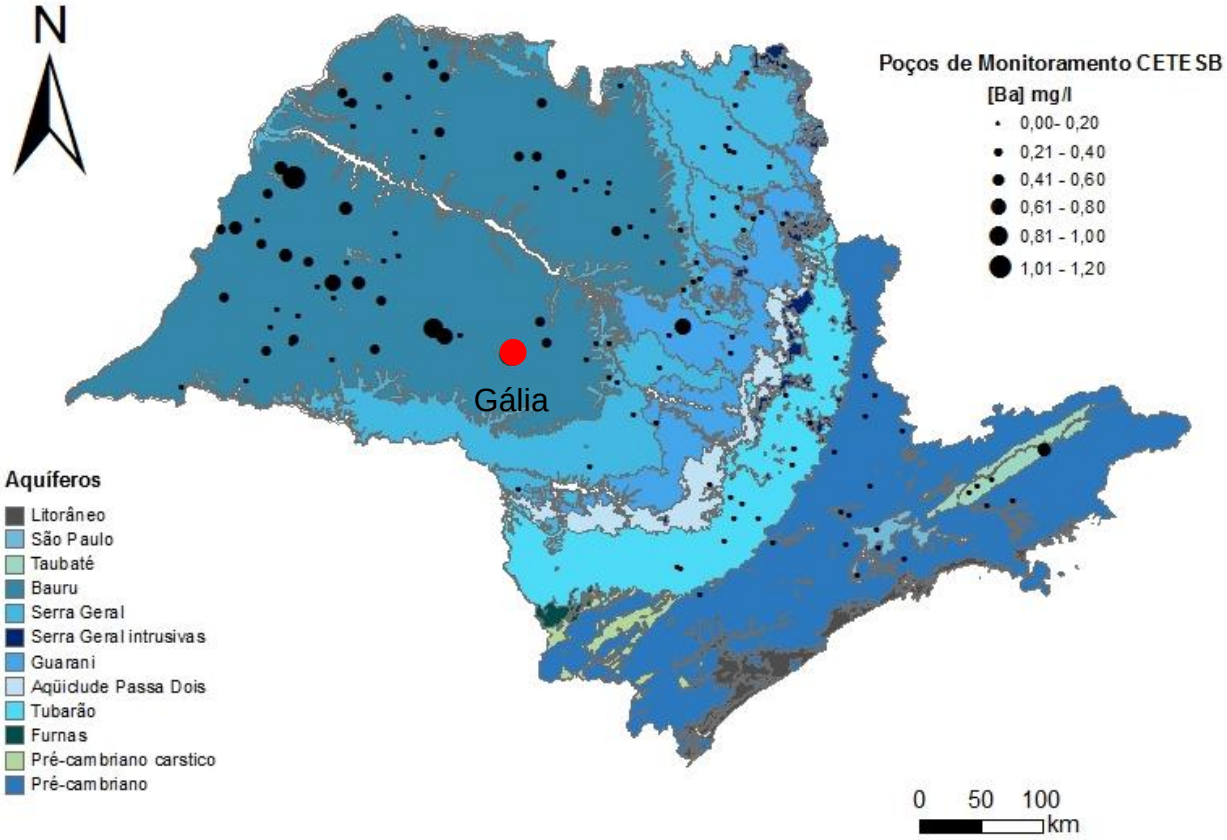


Figura 1: Mapa de localização da área de estudo

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. Geologia Regional

A região de Gália localiza-se na unidade geomorfológica denominada Planalto Ocidental Paulista, que abrange uma área de aproximadamente 50% do Estado de São Paulo (IPT, 2000). Este planalto corresponde, geologicamente, aos derrames basálticos que recobrem as unidades sedimentares do final do ciclo de deposição da Bacia Sedimentar do Paraná e às coberturas sedimentares que, por sua vez, foram depositadas na Bacia Bauru, acima desses basaltos.

A Bacia Bauru é representada no Estado de São Paulo pelas unidades estratigráficas atribuídas as formações Caiuá, Santo Anastácio, Adamantina e Marília, de

acordo com a clássica subdivisão proposta por Soares et al. (1980). Fernandes (1992) e Fernandes e Coimbra (1994) propuseram a criação do Grupo Caiuá com a reunião das formações Goio Erê (ocorrência restrita ao Estado do Paraná), Rio Paraná (antiga formação Caiuá) e Santo Anastácio. Em decorrência o Grupo Bauru, passou a integrar as formações Adamantina, Marília, Uberaba (ocorrência restrita ao Estado de Minas Gerais) e rochas extrusivas (Analcimitos Taiúva). Em trabalhos posteriores Fernandes (1998) e Fernandes e Coimbra (2000) propuseram uma nova subdivisão para o Grupo Bauru, implicando sobretudo em alterações relacionadas á Formação Adamantina. Fernandes (1998) subdividiu a Formação Adamantina em formações Vale do Rio do Peixe, São José do Rio Preto e Presidente Prudente, incluindo-as juntamente com as formações Araçatuba, Marília e Analcimitos Taiúva no Grupo Bauru (Fernandes, 1998; Fernandes e Coimbra, 2000) (Figura 2).

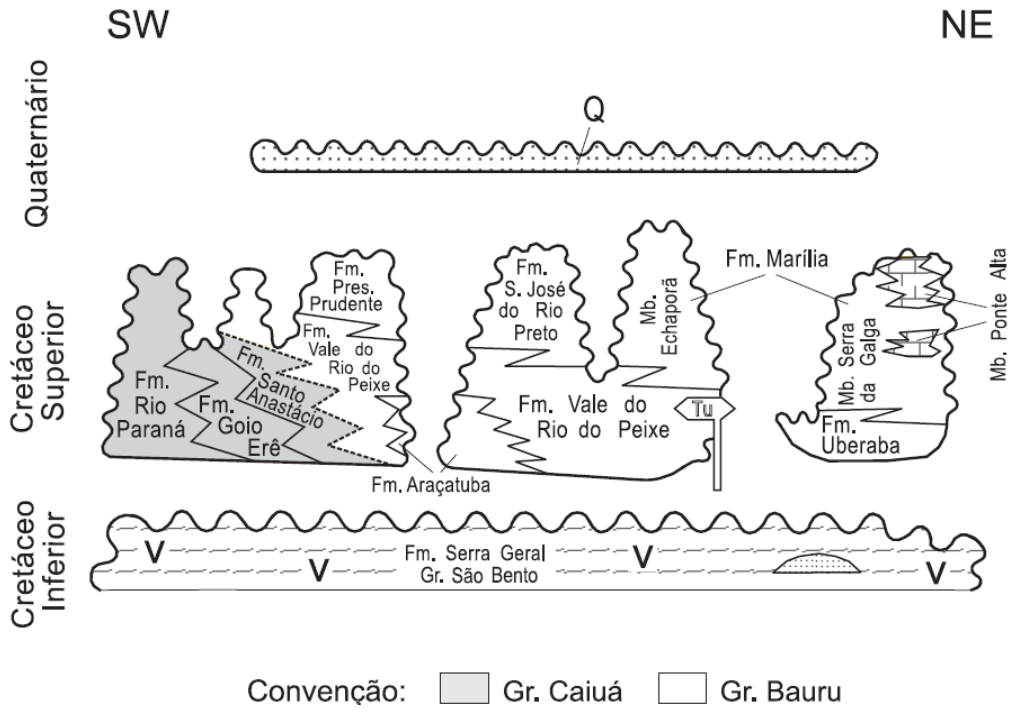


Figura 2: Carta litoestratigráfica da Bacia Bauru (extraído de Fernandes e Coimbra, 2000)

Nexto contexto a região de Gália localiza-se sobre rochas da Formação Marília (Figura 3). Segundo Paula e Silva (2003), na região de estudo (região sudeste do Estado de São Paulo), a Formação Marília encontram-se sobreposta às formações Adamantina, Formação Araçatuba e Formação Birigui, sequencialmente (Figura 4).

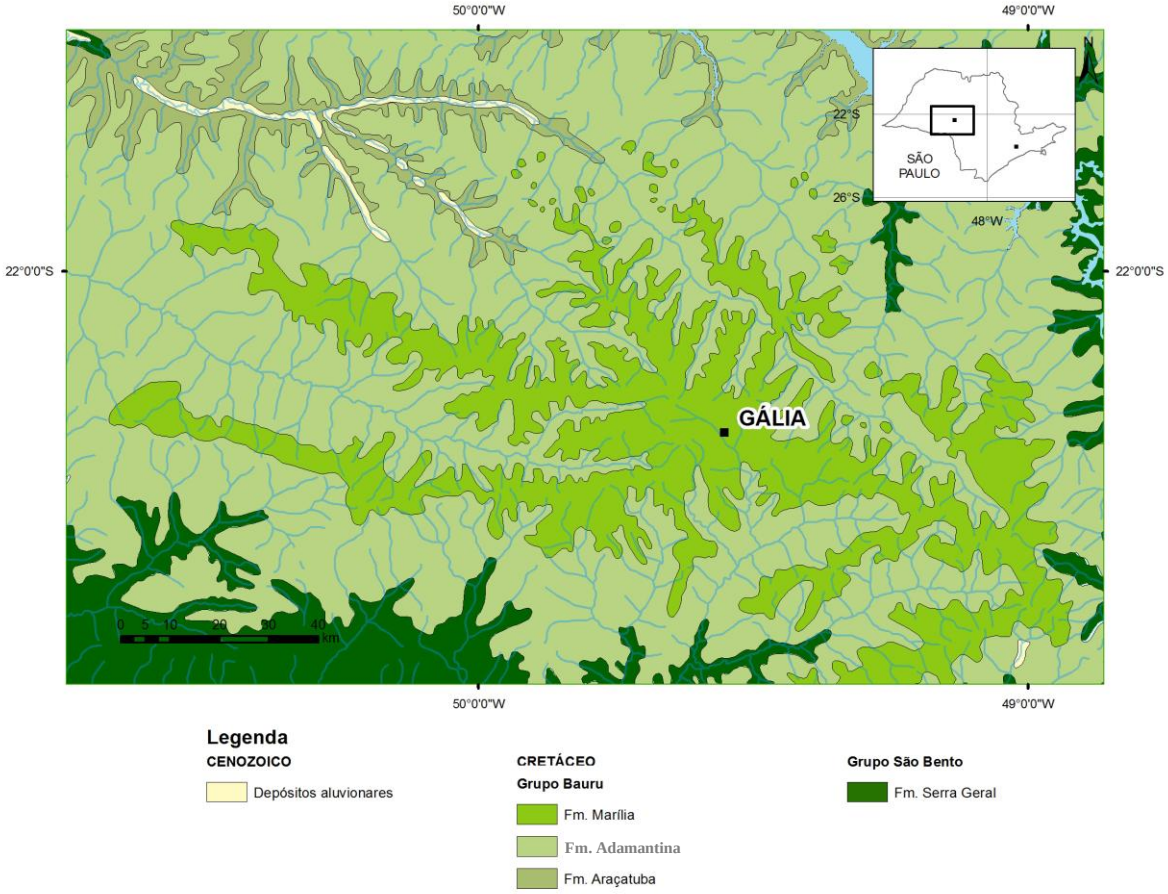


Figura 3: Mapa geológico da região de Gália (modificado de CPRM, 2006)

A Formação Marília é composta por três membros: Echaporã, Serra Galga e Ponte Alta (Barcelos e Suguio, 1987). Sobrepôe-se a Formação Adamantina através de contatos interdigitados (Paula e Souza, 2003). No Estado de São Paulo, é representada pelo Membro Echaporã, composto por arenitos finos a médios, imaturos, com presença subordinada de frações de areia grossa a grânulos, com cimentação e nódulos carbonáticos, de cores bege a rosa (pálidas) características (Fernandes, 2004). Formam estratos tabulares de aspecto maciço, com espessura média em torno de 1 m (até 2,5 m), limitados por superfícies subhorizontais planas. Na base dos estratos pode ocorrer discreta concentração de clastos. No topo, são comuns zonas de maior desenvolvimento de nódulos e crostas carbonáticas, assim como, intercalações de delgadas lentes de lamitos arenosos. As litofácies conglomeráticas, em geral de poucos centímetros de espessura, são constituídas predominantemente por intraclastos centimétricos (carbonáticos e lamíticos); e por extraclastos silicosos (quartzo, quartzito e arenito silicificado). Feições tubulares de origem indeterminada, vestígios de raízes ou de escavações de pequenos organismos, foram

descritas no Membro Echaporã (Fernandes, 2010). Corresponde a partes distais de leques aluviais e contém intercalações de depósitos de pavimentos detríticos de deflação e calcretes pedogenéticos (Fernandes, 2004). O Membro Echaporã tem contatos graduais e interdigitados com a Formação Adamantina (acepção de Soares et al., 1980), e localmente faz contatos diretos com a Formação Serra Geral (Fernandes, 2004).

A Formação Adamantina é a unidade com maior área de afloramento do Grupo Bauru, constituindo sua unidade basal. Fernandes (1998) a mapeou como Vale do Rio do Peixe, na porção oriental da Bacia Bauru (região que inclui Gália). Segundo o autor, é composta por arenitos intercalados com siltitos ou lamitos arenosos, dispostos em estratos tabulares de espessura submétrica. Os arenitos são muito finos a finos, marrom claro rosado a alaranjado, exibindo dominantemente seleção boa a moderada. Os siltitos apresentam cores creme a marrom, fendas de ressecação (no topo, raras), ou ainda feições tubulares de diâmetro milimétrico e comprimento centimétrico, em geral verticais, no topo de estratos (preenchimento de perfurações de pequenos organismos e/ou de raízes; pouco comuns). Na borda leste da bacia, a formação exibe maior imaturidade textural e granulação mais grossa (arenitos finos a médios) (Fernandes e Coimbra, 2000). Localmente podem ocorrer lentes de arenito conglomerático com estratificação cruzada de pequeno porte e contendo intraclastos argilosos ou carbonáticos (Fernandes 1998, Fernandes e Coimbra 2000). O ambiente deposicional é caracterizado por Fernandes (1998) e Fernandes e Coimbra (2000), como essencialmente eólico, constituído por lençóis de areia e pequenas dunas eólicas, alternados com depósitos de loess. Localmente se depositariam os lamitos, relacionados a corpos aquosos rasos e efêmeros, criados em períodos de elevação do nível freático.

A Formação Araçatuba é composta por siltitos arenosos, cinza esverdeados, maciços ou com estratificações plano-paralelas e cruzadas, com variações litológicas laterais para siltitos argilosos ou arenitos lamíticos, intercalados por bancos de arenitos muito finos (Batezelli et al., 1999). Seu contato inferior, é feito parcialmente com a Formação Birigui, através de discordância erosiva, e seu contato superior com a Formação Adamantina é concordante interdigitado e localmente abrupto (Paula e Silva, 2003). Segundo Fernandes e Coimbra (2000), a formação apresenta frequente cimentação carbonática que pode formar crostas tabulares horizontais, paralelas à estratificação. Seu ambiente deposicional é descrito por Paula e Silva (2003) como lacustre, e segundo o autor esta indicação é concordante com as sugestões de Batezelli et al. (1999) e Fernandes (1998).

A Formação Birigui foi proposta por Paula e Silva (2003) e tem ocorrência exclusiva em subsuperfície. Segundo o autor, apresenta posição estratigráfica bem definida, entre a Formação Serra Geral, sobre as quais assenta-se em contato discordante erosivo, e a Formação Araçatuba, no topo, com a qual apresenta contato aparentemente concordante. É composta predominante por arenitos de granulometria fina a média, localmente composto por arenitos grossos a conglomeráticos, com cores variando do cinza esverdeado a esbranquiçados, bege amarelado e marrom acastanhado. Os arenitos marrom acastanhados, finos a grossos, feldspáticos e carbonáticos, gradam para conglomeráticos com fragmentos de basaltos, arenito e calcedônia, em matriz areno-argilosa.

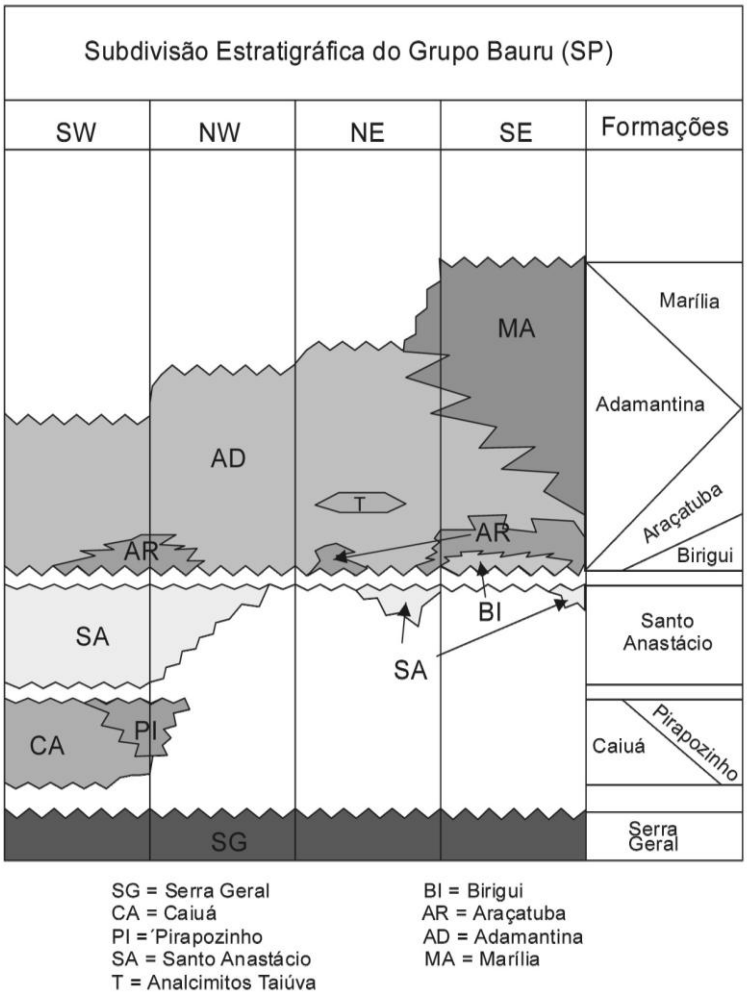


Figura 4: Relações entre as unidades litoestratigráficas do Grupo Bauru nos diferentes compartimentos do Estado de São Paulo (extraído de Paula e Silva, 2003)

4.2. Hidrogeologia Regional

O contexto geológico regional define o denominado Sistema Aquífero Bauru. O Sistema Aquífero Bauru ocupa a metade oeste do Estado de São Paulo, numa área de cerca de 96.900 km^2. Trata-se de um aquífero sedimentar, de extensão regional e totalmente aflorante, o que lhe confere comportamento de aquífero livre, com recarga em toda a sua extensão. Sua espessura é irregular, atingindo valores superiores a 300 metros na região dos espigões e escarpas do Planalto de Marília (Iritani e Ezaki, 2008).

O Sistema Aquífero Bauru foi dividido por Paula e Silva (2003) e Paula e Silva et al. (2003, 2005) em unidades hidroestratigráficas denominadas respectivamente de aquíferos Marília, Adamantina, Birigui, Santo Anastácio e Caiuá, e os aquitardes Araçatuba e Pirapozinho, correspondentes às homônimas formações geológicas. Na região de Gália, o Sistema Aquífero Bauru é representado pelo Aquífero Marília, sobrepondo-se aos Aquíferos Adamantina, Araçatuba e Birigui.

O Aquífero Marília apresenta caráter livre a semi-confinado (DAEE, 1979), chegando a atingir cerca de 160 metros de espessura na região de Marília (SP) (Paula e Silva et al., 2005). Apresenta cimentação carbonática intensa que se reflete nas características hidráulicas do Aquífero. Variações de intensidade da cimentação carbonática conduzem a variações de permeabilidade tornando-o heterogêneo e anisotrópico, podendo originar situações de confinamento hidráulico e formação de Aquíferos suspensos nas zonas de alteração superficial da unidade (DAEE, 1979). Devido à intensa cimentação carbonática, que afeta a permeabilidade da unidade, é classificado predominantemente como de moderada permeabilidade aparente (Paula e Silva et al., 2005), com pequena produtividade de poços profundos, da ordem de 5 a 10 m^3/h em média (DAEE, 1979). Dados de perfilagens óticas realizadas por Prandi (2010), mostram que os filtros instalados no Aquífero Marília apresentam-se secos. Segundo o autor a presença de água no Aquífero Marília restringe-se as suas porções alteradas (até 40m de profundidade), e a camadas isoladas de arenitos que se comportariam como aquíferos suspensos, com recargas muito lentas ou condicionadas à presença e interconexão de eventuais descontinuidades das rochas.

O Aquífero Adamantina, na área região de Gália, ocorre recoberto pelo Aquífero Marília. Apresenta caráter hidráulico bastante heterogêneo e anisotrópico, determinado pelas camadas pelíticas que se intercalam aos corpos arenosos (Paula e Silva, 2005). Apresenta sedimentos de moderada permeabilidade (Paula e Silva, 2005), com condutividade hidráulica variando de 10^{-6} a 10^{-10} m/s (Rocha et al.,1982).

O Aquífero Birigui, de ocorrência restrita a subsuperfície, mostra-se estratigraficamente confinado pelos basaltos da Formação Serra Geral, abaixo, e pelos lamitos da Formação Araçatuba, acima (Paula e Silva et al., 2005). Variações em suas características granulométricas conferem heterogeneidade e anisotropia aos parâmetros hidrodinâmicos, atingindo espessura máxima da ordem de 50m (Paula e Silva et al., 2005).

Quanto aos tipos hidroquímicos, Rocha et al. (1982) e Campos (1987) classificaram as águas subterrâneas do Sistema Aquífero Bauru como predominantemente bicarbonatadas cálcicas e bicarbonatadas calco-magnesianas. Segundo os autores, as águas bicarbonatadas cálcicas, ocorrem preferencialmente nos domínios geomorfológicos dos planaltos e espigões, onde se situam os arenitos da parte superior do Sistema Aquífero Bauru - Formação Marília e Formação Adamantina. Nessas formações, segundo os autores, as águas tornam-se bicarbonatadas calco-magnesianas em direção aos vales.

O Sistema Aquífero Bauru apresenta, em geral, água com boa qualidade para consumo humano, o que explica sua frequente utilização para o abastecimento público. Entretanto, existem poços onde foram detectadas concentrações de cromo, bário e nitrato que ultrapassam padrões de potabilidade de água para consumo humano. Além disso, por ser um aquífero livre, a recarga se faz em toda a sua extensão, o que aumenta o risco de poluição (Iritani e Ezaki, 2008).

4.3. Hidrogequímica do Bário

O bário (Ba) é um metal alcalino terroso, peso atômico 137,327 e valência +2. É um metal reativo, com características predominantemente iônicas.

Os principais minerais de bário são a barita ($BaSO_4$ – sulfato de bário) e a witherita ($BaCO_3$ – carbonato de bário). A barita ocorre normalmente na forma de veios e cavidades, em lentes e concreções. É um mineral comumente presente em carbonatitos que contém estrôncio (Sr) como elemento maior ou menor. Os carbonatitos, assim como as rochas alcalinas, normalmente apresentam minerais extremamente enriquecidos em bário, principalmente as micas (Dill, 2010). O bário também ocorre usualmente como elemento traço em minerais silicáticos, como feldspatos (potássico e plagioclásio), micas, piroxênios (augita) e hornblenda, bem como em minerais não silicatados como calcita, apatita e baritocalcita.

A concentração média estimada de bário em rochas da crosta terrestre é de 500 ppm. Em rochas ígneas a média é de 728 ppm e em rochas sedimentares de 538 ppm (Marshall & Fairbridge, 1999). Em solos naturais, as concentrações variam entre 100 e 3000

mg/kg, sendo a média de 500 mg/kg (citação). A concentração basal em sedimentos é geralmente menor que 100 mg/Kg do peso seco (CETESB, 2001). No Estado de São Paulo, a CETESB realizou amostragens de solo em 84 pontos a fim de estabelecer os valores orientadores. Dentre as amostras coletadas, apenas 14 estavam abaixo do limite de detecção (5mg/Kg), sendo a concentração máxima encontrada igual a 223 mg/Kg, a mediana igual a 39mg/kg e o quartil superior (75%) igual a 75mg/kg (CETESB, 2001).

Em termos de ciclo geoquímico, o bário ocorre associado ao estrôncio, cálcio e potássio (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). O raio iônico do bário e sua valência (Ba^{2+}) permitem substituições isomórficas com estrôncio e potássio. Em rochas ígneas e metamórficas, Ba^{2+} substitui K^{+} nas estruturas de feldspatos e biotitas. Também podem ocorrer substituições similares com íons de Pb^{2+} e Sr^{2+} (Marshall e Fairbridge, 1999), e menos comumente com Ca^{2+} em estruturas de calcita, apatitas, plagioclásios, piroxênios e anfibólios (Mineropar, 2001). Em rochas sedimentares ocorre normalmente como barita, em argilominerais, feldspatos e substituindo Ca^{2+} em calcitas, bem como pode se acumular em óxido de manganês (Marshall e Fairbridge, 1999).

O bário é liberado para o ciclo hidrológico pelo intemperismo na forma do íon Ba^{2+}. Condições de pH, capacidade de troca catiônica e presença de sulfato, carbonato, argilominerais e óxidos de metais afetarão a partição do bário e seus compostos no ambiente.

O bário liberado pelo intemperismo é pouco móvel uma vez que é facilmente precipitado na forma de sulfatos e carbonatos (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Em pH menor ou igual a 9,3, o íon Ba^{2+} é a espécie dominante, entretanto, a presença de sulfato limita a solubilidade de bário devido a precipitação de barita ($BaSO_4$). Em pH maior que 9,3, na presença de carbonato, witherita ($BaCO_3$) é a espécie dominante. Sob condições ácidas, entretanto, algumas compostos insolúveis de bário (ex.: sulfato de bário) podem se tornar solúveis e disponíveis nas águas (Lagas et al. 1984, WHO 2001).

A disponibilidade de bário em águas naturais é limitada pelo baixo produto de solubilidade de suas espécieis barita e witherita. As águas naturais apresentam normalmente teores suficientes de sulfato para que concentrações de bário maiores que 1 a 1,5 mg/L não se mantenham em solução (Hem 1959; Lagas *et al.* 1984). O produto de solubilidade da barita próximo de 10^{-10}, e atividades molares de sulfato próximas de 10^{-4} (~10 mg/L) ou 10^{-3} (~100 mg/L), corresponderiam em equilíbrio as atividades molares de bário de 10^{-6} ou 10^{-7} (~ 0,14 ou 0,014 mg/L), valores bem inferiores a 1 mg/L. Entretanto, a solubilidade da barita ($BaSO_4$) aumenta consideravelmente na presença de cloreto (Cl-) e outros ânions (por exemplo, NO_3^{-} e CO_3^{-2}) (Bodek et al. 1988), bem como em ambientes extremamente redutores, onde o sulfato é reduzido a sulfeto e há um aumento da

alcalinidade. O bário também forma sais de baixa solubilidade com íons de arsenato, cromato, fluoreto, oxalato e fosfato (Bodek et al. 1988), e complexos solúveis com Cl^-, NO^{3-} e OH^-, e de forma limitada com matéria orgânica.

O bário disponível na forma dissolvida (Ba^{2+}) é controlado por reações de troca iônica e adsorção, sendo fortemente adsorvido em argilas e óxido-hidróxidos de Fe e Mn (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Em óxidos de MnO_2 e TiO_2 substitui facilmente outros metais alcalinos terrosos adsorvidos, entretanto, é facilmente substituído em Al_2O_3 por metais alcalinos terrrosos (Be, Sr) (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). A oxidação do manganês é retardada na presenca de íons de sulfato e bicarbonato (Mckenzie, 1972). Sob condições redutoras o bário adsorvido em óxidos de manganês pode ser liberado para a solução (Selim & Kingery, 2003). Em relação à adsorção em argilas, Eylem *et al.* (1990) estudando o comportamento de sorção-desorção de bário em argilas constataram que o íon Ba^{2+} ocorre adsorvido de forma reversível em caulinita e parcialmente reversível em montmorilonita e clorita-ilita. Na caulinita, o íon Ba^{2+} ocorre adsorvido em superfície, e no caso da montmorilonita e clorita-ilita, ocorre adsorvido entre camadas.

Outro mecanismo que pode controlar as concentrações de bário em solução é a precipitação de calcita, que desloca a equação (1) para a direita, aumentando a dissolução da witherita e as concentrações de bário em solução (Mokrik *et al.* 2009).

$BaCO_3 + H_2O + CO_2 \leftrightarrow Ba^{2+} + 2\ HCO_3^-$ (Equação 1)

Concentrações anômalas de bário foram encontradas por Moore e Staubitz (1984) no Reservatório de Cattaraugus Indian em Nova York, EUA – 23,0 mg/L, atribuídas à dissolução da barita presente em siltitos e argilitos e às baixas concentrações de sulfato na água; por Gilkerson et al. (1978) em Illinois, EUA – 18,0 mg/L, provenientes dos arenitos e folhelhos e controladas pela concentração de sulfato, de acordo com produto de solubilidade da barita; por Marandi et al. (2004) e Mokrik et al. (2009) no aquífero Cambrian-Vendian no norte da Estônia – 6,4 mg/L, com provável fonte no embasamento cristalino e seu manto de alteração, associadas com baixas concentrações de sulfato na água (<3,0 mg/L); e por Underwood et al. (2009) na Formação Winnipeg, sudeste da Manitoba no Canadá – 6,0 mg/L, com provável fonte em feldspatos e carbonatos do arenito, também controladas pelas baixas concentrações de sulfato. No Estado de São Paulo, Savazzi (2008) encontrou concentrações de até 2 mg/L e CETESB (2010) detectou em sua rede de monitoramento concentrações de até 1,18 mg/L, ambos no Aquífero Bauru, sendo entretanto, sua origem ainda desconhecida.

Em relação às fontes antropogênicas, a principal aplicação do bário é na indústria de petróleo e gás natural, empregada como agente selador na lama de perfuração. Sua emissão na atmosfera pode ocorrer através da queima de carvão, combustíveis fósseis e resíduos sólidos, podendo também estar presente em efluentes líquidos e sólidos de processos metalúrgicos e industriais. Possui ainda, aplicações relevantes nas indústrias siderúrgica, química, de papel, de borracha, de plásticos, defensivos agrícolas e alimentícia. Com base no banco de dados de áreas contaminadas da CETESB, as ocorrências anômalas de bário em águas subterrâneas no Estado de São Paulo estão relacionadas a fontes antrópicas, como disposição de resíduos industriais, aterros sanitários, fabricação de papel e celulose, fabricação de produtos químicos, defensivos agrícolas, produtos petroquímicos, entre outros (Tavares, em preparação).

Em relação à toxicologia, qualquer composto de bário que seja solúvel em água ou ácido é tóxico. A solubilidade varia conforme o composto inorgânico formado - BaS - realmente solúvel; $BaCl_2$ – 310,0 g/L (0°C); BaO – 15,0 g/L (0°C); $Ba(OH)_2$ – 38,9 g/L (20°C); $Ba(NO_3)_2$ – 92,0 g/L (20°C); $BaSO_4$ – 0,00285 g/L (30°C). Em baixa dosagem o bário atua como estimulante muscular, em altas dosagens afeta o sistema nervoso, causando irregularidades cardíacas, tremores, fraquezas e ansiedade. Quando em excesso no organismo, por ser vasoconstritor, pode causar hipertensão arterial, fadiga e doenças cardiovasculares

A Organização Mundial da Saúde publicou em 2006 o limite de potabilidade para o bário igual a 0,7 mg/L (WHO, 1996), adotado pela Portaria 2.914 (MS, 2011) e pela CETESB (2005) e Resolução CONAMA 420 (MMA, 2009) como valor orientador em áreas contaminadas (VI – Valor de Intervenção).

4.4. Hidrogeoquímica do Estrôncio

O estrôncio é um metal alcalino terroso de peso atômico 87,62 e valência +2. Os principais minerais de estrôncio são a estroncianita ($SrCO_3$) e a celestita ($SrSO_4$). Assim como o bário, ocorre usualmente como elemento traço em minerais como feldspatos (plagioclásio e K-feldspatos), apatita e carbonatos (calcita, dolomita e aragonita), além de sulfatos (gipso e anidrita) (Capo et al. 1998; Faure e Mensing, 2005).

Apresenta comportamento geoquímico similar ao do cálcio. Em rochas ígneas e metamórficas ocorre como substituto do cálcio em minerais como plagioclásio, K-feldspatos e apatitas. Em rochas sedimentares e sedimentos ocorre como estroncianita ($SrCO_3$) e celestita ($SrSO_4$) (Hem, 1985), e como substituto de cálcio em carbonatos (aragonita > calcita) (Marshall & Fairbridge, 1999). Durante a formação de sedimentos calcários e

sulfetados, o estrôncio é mobilizado como estroncianita ($SrCO_3$), facilmente solúvel, e posteriormente depositado como celestita ($SrSO_4$) (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Em rochas sedimentares também ocorre associado com lentes de gipso e anidrita, em veios associado à cálcarios e dolomitas, disseminado em arenitos ou como mineral de ganga em depósitos de Pb-Zn.

O estrôncio representa cerca de 0,02-0,03% da crosta terrestre. Em rochas ígneas como os basaltos e granitos ricos em cálcio as concentrações de estrôncio são em média de 450 ppm. Rochas sedimentares como arenitos e carbonatos apresentam concentrações médias de estrôncio de 20 e 610 ppm, respectivamente (Faure e Mensing, 2005), sendo que os carbonatos sedimentares podem apresentar concentrações de estrôncio superiores a 1000 ppm (Marshall & Fairbridge, 1999). Em solos naturais a abundância de estrôncio pode variar entre 5 e 1000 ppm (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

O estrôncio é facilmente mobilizado durante o intemperismo, especialmente em ambientes oxidantes (Kabata-Pendias & Pendias, 2001a). Sua mobilidade em subsuperfície é controlada pela capacidade de troca catiônica do solo/sedimento, assim como do pH e força iônica da água subterrânea.

A concentração de estrôncio na maioria das águas naturais (< 1 mg/L) não se aproxima do limite de solubilidade da estroncianita ou celestita (Hem, 1985). Desta forma, a especiação de estrôncio é controlada principalmente por adsorção, incorporação ou precipitação em espécies minerais de cálcio (carbonatos, argilominerais, silicatos), assim como por adsorção em óxidos de metais (Fe, Mn e Al).

Parkman et al. (1998), estudando a adsorção de Sr^{2+} em calcita e caulinita, constataram que em baixas concentrações de estrôncio (< 0,3 mmol/L), o Sr^{2+} substitui Ca^{2+} na superfície da calcita, e em concentrações mais elevadas, o Sr^{2+} precipita como estroncianita ($SrCO_3$). Os estudos também sugerem que a estroncianita precipita como um revestimento na superfície da calcita. Em relação à adsorção em caulinita, os resultados do estudo sugerem que a maior adsorção ocorre em concentrações mais baixas de estrôncio (<0,2 mmol/L). Chen e Hayes (1999), estudando a adsorção de estrôncio em argilas, constataram que a adsorção de estrôncio independe do pH e do tipo de argila (caulinita, montmorilonita e ilita), entretanto, sugerem que cátions maiores como magnésio, cálcio e sódio competem com o estrôncio nos sítios de adsorção, aumentando a mobilidade de estrôncio. Os resultados deste estudo também sugerem que o estrôncio forma complexos hidratados do tipo *outer-sphere* que são eletrostaticamente ligados à superfície das argilas. Estes resultados estão de acordo com outros vários estudos que demonstram que a adsorção de estrôncio em óxidos e argilas formam complexos predominantemente do tipo

outer-sphere na interface água-sólido, uma tendência dos cátions divalentes (Chen e Hayes, 1999).

Em relação à adsorção em óxidos de metais, Chiang et al. (2010) apontam a grande influência da adsorção de estrôncio em óxido-hidróxidos de ferro e alumínio na mobilidade de Sr^{2+}.

4.5. Isótopos

4.5.1. Isótopos Estáveis de Oxigênio e Hidrogênio

Isótopos de oxigênio (^{16}O e ^{18}O) e hidrogênio (^{1}H e ^{2}H - deutério) são amplamente utilizados para determinar e diferenciar fontes de águas subterrâneas, como águas antigas e jovens, e também águas de precipitação e águas subterrâneas (Hosono et al, 2011; Millot et al, 2011; Alemayehu et al, 2010; Schofield e Jankowski, 2004).

A variação natural das composições isotópicas de oxigênio e hidrogênio nas águas é a base para a aplicação dos isótopos estáveis em estudos que envolvem o ciclo hidrológico. Essas variações são resultado de processos de fracionamento isotópico acompanhados de fases de transição e processos de transporte no ciclo hidrológico.

Segundo Faure e Mensing (2005), o fracionamento é controlado pela diferença de massa dos isótopos e pela temperatura. O fracionamento dos isótopos estáveis ocorre durante mudanças de fase no ciclo hidrológico como evaporação, condensação e fusão (Clark e Fritz, 1997). O processo de fracionamento pode ser representado por um fator de fracionamento isotópico α, que relaciona as razões isotópicas nas diferenças fases, conforme a equação abaixo:

$$\alpha = \frac{(^{18}O/^{16}O)_{\text{fase A}}}{(^{18}O/^{16}O)_{\text{fase B}}}$$

Como resultado do processo de fracionamento, a água desenvolve uma composição isotópica característica indicativa de sua fonte (Clark e Fritz, 1997).

O oxigênio possui três isótopos ^{16}O, ^{17}O e ^{18}O, enquanto o hidrogênio possui dois isótopos estáveis ^{1}H and ^{2}H (deutério, ou D). A composição isotópica de hidrogênio é representada pela razão D/H, e a composição isotópica de oxigênio pela razão ($^{18}O/^{16}O$), utilizando os dois isótopos de oxigênio mais abundantes ^{16}O (99,796%) e ^{18}O (0,204%).

As composições isotópicas de oxigênio e hidrogênio são expressas como a diferença entre a razão medida na amostra e a razão de um padrão de referência, utilizando-se a

notação delta (δ). Os valores de δ são expressos em partes por mil (‰) em relação a um padrão de referência internacional, de acordo com a seguinte equação:

$$\delta^{18}O_{amostra} = \left(\frac{(^{18}O/^{16}O)_{amostra}}{(^{18}O/^{16}O)_{padrão}} - 1\right) \times 1000‰ \text{ VSMOW}$$

onde, VSMOW (Viena Standard Mean Ocean Water) é o padrão de referência aceito internacionalmente, muito próximo ao SMOW definido inicialmente por Craig em 1961. Resultados positivos, $\delta^{18}O_{amostra}$ = +10‰ VSMOW significam que a amostra apresenta 10‰ ou 1% mais de ^{18}O que o padrão de referência. Da mesma forma, amostras empobrecidas em relação ao padrão de referência serão expressas por exemplo como $\delta^{18}O_{amostra}$ = -10‰ VSMOW (Clark e Fritz, 1997).

Durante os processos de condensação e evaporação, o vapor e o líquido residual, respectivamente, se tornam progressivamente empobrecidos e enriquecidos em relação aos isótopos pesados (^{18}O e D). Quando a água evapora da superfície dos oceanos, o vapor de água é enriquecido em ^{16}O e H uma vez que $H_2{}^{16}O$ apresenta pressões de vapor maiores que moléculas de água de $H_2{}^{18}O$ (Stille e Shields, 1997). Como consequência, os valores de $\delta^{18}O$ e δD das massas de ar em cima dos oceanos são negativas em relação ao SMOW, e as águas de chuva provenientes destas massas de ar relativamente enriquecidas em ^{18}O e D.

Craig em 1961 observou que os valores de $\delta^{18}O$ e $\delta^{2}H$ de precipitações são linearmente relacionados de acordo com a equação definida como reta meteórica global (GMWL - Global Meteoric WaterLine):

$$\delta^{2}H = 8\delta^{18}O + 10‰ \text{ SMOW (Craig, 1961)}$$

A reta meteórica definida por Craig é baseada em dados de precipitação de todo o mundo. A partir desta observação as composições isotópicas de $\delta^{18}O$ e $\delta^{2}H$ em águas meteóricas são previsíveis. Em 1993, Rozanski *et al*. publicaram a reta meteórica global corrigida para VSMOW, com base em dados a rede GNIP (Global Network of Isotopes in Precipitation) da IAEA (Internacional Atomic Energy Agency) e WMO (World Meteorological Organization):

$$\delta^{2}H = 8{,}17\delta^{18}O + 11{,}27‰ \text{ VSMOW (Rozanski, 1993)}$$

A GMWL corresponde a uma média global de várias retas meteóricas locais. Em estudos isotópicos regionais e locais é importante comparar os dados de águas superficiais e águas subterrâneas como uma reta meteórica local (LMWL) (Clark e Fritz, 1997). Valores de $\delta^{18}O$ e $\delta^{2}H$ que plotam abaixo da reta meteórica, ao longo de uma linha tangencial a GMWL), podem ser indicativos de processos de evaporação durante a infiltração das chuvas (Clark e Fritz, 1997, Schofield e Jankowski, 2004).

4.5.2. Isótopos de Estrôncio

Nas últimas décadas estudos utilizando isótopos de estrôncio evidenciaram a importância desses isótopos como indicadores da interação rocha-água (Alemyehu et al 2011; Negrel, 2006; Jacobson e Wasserburg, 2005; Gosselin et al, 2004; Frost e Toner, 2004; Capo et al, 1998; Bullen et al, 1996; Johnson e DePaolo, 1997; Stuckless et al, 1991; Banner et al, 1989). No Brasil, a utilização desses isotópos em estudos hidrogeológicos ainda são escassos, podendo-se citar os trabalhos de Martins (2008), que utilizou isótopos de estrôncio como traçadores da recarga e contaminação de aquíferos na região metropolitana de São Paulo, e Maldaner (2010), utilizando os isótopos de estrôncio como traçadores da origem das águas subterrâneas na cidade de Urânia - SP.

O estrôncio ocorre naturalmente como quatro isótopos: ^{88}Sr, ^{87}Sr, ^{86}Sr e ^{84}Sr. O ^{87}Sr é o único radiogênico formado por decaimento radioativo de ^{87}Rb, com meia vida de 48,8 Ga. Suas abundâncias isotópicas são aproximadamente 82,53%, 7,04%, 9,87 e 0,56%, respectivamente (Faure e Messing, 2005). Há duas fontes de ^{87}Sr nos materiais naturais: uma primordial formada durante a núcleo-síntese juntamente ^{88}Sr, ^{86}Sr e ^{84}Sr, e outra formada pelo decaimento radioativo de ^{87}Rb (Kendall e McDonnell, 1998). A composição isotópica de estrôncio em uma rocha ou mineral depende da idade e Rb/Sr da rocha ou mineral (Faure, 1986).

O Rb é um elemento alcalino, e naturalmente ocorre como dois isótopos ^{85}Rb e ^{87}Rb (radioativo). O Rb ocorre como substituto do K em minerais como muscovita, biotita, K-feldspato, argilas e evaporitos (silvita e carnalita) (Faure, 2005).

Os isótopos de estrôncio funcionam como impressões digitais do aquífero, são amplamente utilizados como traçadores das interações rocha-água e misturas de águas (Frost e Toner, 2004; Negrel, 2006, Alemayehu et al 2011). São uma boa ferrramenta em estudos que envolvem o ciclo hidrológico, uma vez que as razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ apresentam uma ampla variação, como resultado de diferentes idades, razão Rb/Sr e $^{87}Sr/^{86}Sr$ inicial de diferentes rochas ou minerais (Banner, 2004, Kendall e McDonnell, 1998). Rochas mais antigas, particularmente as que apresentam altas razões Rb/Sr, tendem a apresentar uma

ampla variação na razão Rb/Sr entre os diferentes minerais da rocha, e razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ mais elevadas que rochas mais jovens (Shand et al, 2009).

A composição isotópica de estrôncio na água subterrânea é adquirida inicialmente na área de recarga, e posteriormente ao longo do caminho de fluxo por dissolução dos minerais e reações de troca iônica (Stuckless et al, 1991; Frost e Toner, 2004). A água adquire progressivamente a razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ das rochas com as quais interage. O estrôncio liberado de qualquer mineral durante o processo de intemperismo é caracterizado pela mesma razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ do mineral (Kendall e McDonnell, 1998). Diferenças nas razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ refletem diferenças na mineralogia ao longo do caminho de fluxo das águas, ou diferenças na quantidade relativa de estrôncio derivada de diferentes minerais (Kendall e McDonnell, 1998).

Segundo Shand et al (2009), as reações cinéticas de dissolução de minerais variam ordens de grandeza, e desta forma a razão isotópica de estrôncio no soluto será dominada por minerais mais facilmente intemperizados, ou seja, é improvável que a razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ do soluto apresente-se em "equilíbrio isotópico" com a rocha total. Amostras de rocha total ou dissolvida dificilmente representam de forma exata as taxas de intemperismo, uma vez que os minerais apresentam diferentes taxas e processos de intemperismo.

Segundo Kendall e McDonnell (1998) as razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ em águas provenientes de materiais multi-minerálicos, usualmente representam uma mistura de estrôncio de várias fontes. Dificilmente obtém-se a contribuição exata de cada mineral somente com dados isotópicos de estrôncio, sendo necessário integrar dados químicos da água a fim identificar a contribuição mineral ao longo do curso das reações. Os mesmos autores ressaltam que, mesmo o estrôncio apresentando similaridades químicas com Ca, caso não estejam associadas a dados químicos da água, as razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ não são bons indicadores de fontes de cálcio, uma vez que o estrôncio pode ser proveniente tanto de minerais ricos em cálcio quanto pobres. Por exemplo, o plagioclásio sódico e K-feldspato são pobres em Ca e ricos em estrôncio, assim como apresentam mais estrôncio radiogênico que o plagioclásio cálcico. A composição isotópica de estrôncio referente ao intemperismo simultâneo dos três tipos de feldspatos apresenta um valor intermediário entre os três e pode ser similar à razão isotópica de uma hornblenda. Com base somente nos dados isotópicos de estrôncio, poderia-se erroneamente concluir que o cálcio é derivado da hornblenda, embora a dissolução de hornblenda apresente um papel secundário na evolução química da água.

Estudos envolvendo a aplicação de isótopos de estrôncio como traçadores de processos de intemperismo fornecem dados importantes quanto a liberação de estrôncio para o ciclo hidrológico. Bullen et al (1996), combinando isótopos de estrôncio com dados químicos e mineralógicos em um aquífero raso, demonstrou mudanças significativas na

razão de intemperismo de minerais silicáticos ao longo do caminho de fluxo. Águas mais rasas e diluídas indicam a dissolução de plagioclásio, enquanto águas mais profundas e com maior força iônica indicam a dissolução de K-feldspato e biotita, sobrepondo a dissolução de plagioclásio. McNutt (2000) aponta que como calcitas, aragonitas e dolomitas são mais solúveis que a maioria dos silicatos e apresentam altas concentrações de estrôncio, águas subterrâneas fluindo através de aquíferos carbonáticos tendem a apresentar mais rapidamente altas concentrações de estrôncio e baixas razões $^{87}Sr/^{86}Sr$, enquanto que águas subterrâneas fluindo através de aquíferos silicáticos tendem a apresentar altas razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ e baixas concentrações de estrôncio. Entretanto, o autor cita que carbonatos de água doce podem apresentar altas razões isotópicas $^{87}Sr/^{86}Sr$, que refletem a fonte das águas.

A assinatura isotópica de estrôncio ao longo do caminho de fluxo depende também do tempo de residência da água subterrânea. Johnson e DePaolo (1997) estudando os caminhos de fluxo do aquífero basáltico de Snake River Plain, constataram que as razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ da água subterrânea não mudam significativamente. Segundo os autores, o rápido fluxo ao longo do caminho não permite que a água subterrânea adquira a assinatura isotópica das rochas.

No estudo de Jacobson e Wasserburg (2005) as razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ decrescem ao longo do caminho de fluxo e em relação à área de recarga, em função da dissolução de dolomita e anidrita. O Sr^{2+} não radiogênico adicionado ao aquífero é dominado pela dissolução de anidrita, e não pela dissolução de carbonato. Com base nesta observação, o autor aponta que sem esta fase mineral (anidrita), o aquífero se manteria praticamente inerte em relação à evolução de Sr^{2+}. Esta observação é consistente com os resultados de Banner *et al.* (1989) que observou que as águas subterrâneas no aquífero de Missouri preservam a assinatura isotópica de estrôncio das águas de recarga, que interagiram anteriormente com rochas igneas, por longas distâncias ao longo de rochas carbonáticas.

Segundo Kendall e McDonnell (1998), baseado em mudanças na proporção mineral ao longo de um perfil de solo cronodecrescente, a taxa de intemperismo aparentemente decresce na seguinte ordem: biotita, hornblenda, plagioclásio e K-feldspato.

As razões isotópicas de estrôncio não são afetadas por fracionamento ou por precipitação mineral (Frost e Toner, 2004). Conforme o estrôncio é removido, pela precipitação ou troca catiônica no meio aquoso, suas composições isotópicas permanecem inalteradas (Frost e Toner, 2004).

Diferenças nas razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ refletem diferenças na distribuição e reatividade dos minerais ao longo do caminho de fluxo, assim são dependentes do tempo de residência das águas subterrâneas (Gosselin et al, 2004). Johnson e DePaolo (1997) estudando os

caminhos de fluxo do aquífero basáltico de Snake River Plain constataram que as razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ da água subterrânea não mudam significativamente. Os resultados indicam que é necessário um longo de tempo de residência para a água subterrânea entrar em equilíbrio com as rochas do aquífero cristalino.

Segundo Negrel (2006) as fontes de Sr na água subterrânea são provenientes da atmosfera, dissolução de minerais contendo Sr e fontes antropogênicas. Em relação as fontes antropogênicas o Sr pode ser derivado de emissões indutriais, agricultura, combustíveis fósseis e fertilizantes (Negrel & Roy, 2000).

5. METODOLOGIA

5.1. Sondagem, instalação dos poços de monitoramento e coleta de material geológico

A área escolhida para instalação dos poços de monitoramento localiza-se próxima ao poço de abastecimento de Gália (P41) (Figura 5).

Foram instalados três poços de monitoramento (PM-01, PM-02 e PM-03), formando um conjunto de poços multiníveis com profundidades de 90m, 58m e 24m (Figura 5), respectivamente, com o objetivo de estudar o comportamento do bário em diferentes níveis do aquífero, associados a diferentes intensidades de cimentação carbonática. Estudos preliminares realizados por Fiume (2010) e Tavares (em preparação), associam as anomalias de bário na área de estudo às rochas da Formação Marília, caracterizada por sua intensa cimentação carbonática.

Para definição dos níveis, inicialmente foi executada uma sondagem com coleta contínua do material geológico até a profundidade de 100 m, e, partir da descrição do material (Tabela 1), foram determinadas as profundidades nas quais seriam posicionados os filtros dos poços de monitoramento. Os filtros dos poços mais rasos (PM-02 e PM-03) foram posicionados em porções com cimentação carbonática intensa, e o filtro do poço mais profundo (PM-01) em porção com cimentação carbonática incipiente.

As sondagens foram executadas através de sonda rotativa com circulação de água. A sondagem do PM-01, utilizada para coleta de material geológico, foi executada inicialmente com diâmetro externo de 6”, com recuperação de testemunhos a cada 5,0m, e posteriormente reaberta em 10” para instalação do poço de monitoramento de 4”. As sondagens dos PM-02 e PM-03 foram executadas da mesma forma, entretanto, sem

recuperação de testemunhos de sondagem. Nos primeiros 10m, onde havia somente solo, as sondagens foram reabertas em 12” para instalação de revestimento de aço de 10” com o objetivo de garantir a sustentação das paredes de perfuração.

Os poços de monitoramento foram instalados com revestimento liso e filtros de PVC geomecânico de 4” diâmetro, com seções filtrantes de 6m, instalados nas profundidades pré-definidas.

O espaço anelar entre a parede de perfuração e a seção filtrante foi preenchido com pré-filtro tipo pérola até 4 m acima da seção filtrante. Esta camada foi vedada com bentonita tipo *pellets* com espessura de aproximadamente 1m. O espaço anelar restante foi preenchido com uma mistura de calda de bentonita e cimento.

As bocas dos poços foram fechadas com tampa de pressão e cadeado, e todos os poços receberam acabamento com caixa de concreto cerca de 20 cm acima do solo, onde foram instaladas câmaras de calçada com fechamento hermético.

Previamente a instalação do revestimento, os furos foram lavados no mínimo 3 vezes, e imediatamente após, os poços de monitoramento foram desenvolvidos com retirada de 3 vezes o seu volume, para remoção de sedimentos introduzidos durante a instalação e em suspensão no furo. A Tabela 2 apresenta as principais características construtivas dos poços: profundidades totais, seções filtrantes e os níveis d´água subterrânea medidos após o desenvolvimento e instalação.

5.2. Amostragem

A etapa de amostragem envolveu a seleção de amostras de rochas e coleta de amostras de águas para análises isotópicas e químicas. Salienta-se que as análises químicas foram realizadas dentro do projeto de doutoramento “Hidrogeoquímica das anomalias de bário em aquiferos do Estado de São Paulo” de autoria de Tavares (em preparação).

5.2.1. Seleção das Amostras de Rocha

A Tabela 3 apresenta a identificação e profundidades das amostras selecionadas para análises isotópicas de estrôncio e químicas (cátions e ânions maiores e menores).

Tabela 1: Descrição sucinta dos testemunhos de rocha de Gália

Intervalo amostrado (m)	Litotipos	Aspectos importantes	Recuperação (%)
0,0-1,5	Solo arenoso fino grosso	Presença de entulhos	0
1,5-3,0	Arenito muito fino a grosso	Nada observado	0
3,0-5,0	Arenito muito fino a grosso	Cimentação carbonática intensa	0
5,0-10	Arenito muito fino a médio	Cimentação carbonática intensa	0
10,0-15,0	aBRCBN / aBCI / acBCI / alACBN	Nódulos carbonáticos e cimentação carbonática intensa	70
15,0-20,0	alACBN / aBRCBN / acBRCBN	Nódulos carbonáticos e porções conglomeráticas	55
20,0-25,0	aBRCBN / aBCI / acECI / aCSC	Nódulos carbonáticos / cimentação carbonática intensa e e porções conglomeráticas (Seção Filrante do PM-03)	37
25,0-30,0	aBRCB / aCSC	Evidências pedogenéticas, pouca cimentação e nódulos	55
30,0-35,0	aBRCB / aBCI / acBCI / alACBN	Evidências pedogenéticas, moderada cimentação e nódulos	74
35,0-40,0	aBRCB / aBRCBN / aBCI / acECI / alACBN	Predominância de evidências pedogenéticas, moderada cimentação e nódulos	59
40,0-45,0	aBRCB-M / aBRCBN / alACBN	Predominância de evidências pedogenéticas, moderada cimentação e nódulos	67
45,0-50,0	aBRCB-M / acBRCB-M / acECI - acBRCI / aBSC / lASC	Miscelânea – muito heterogêneo	57
50,0-55,0	aBSC / lASC / acECI	Heterogêneo e pouca recuperação	18
55,0-60,0	acECI / aBRCBN / acBRCB-MN	Nódulos carbonáticos / cimentação carbonática intensa e e porções conglomeráticas (Seção Filrante do PM-02)	38
60,0-65,0	aBSC / aBRCB / acECI / aBCMN	Heterogêneo, com baixa cimentação	50
65,0-70,0	aBRCBN / aBRCB / aBSC / acBRCI / alACBN	Heterogêneo, com moderada cimentação e nódulos	88
70,0-75,0	aBRCB / acBRCM / lASC / aBSC	Heterogêneo, com cimentação moderada a baixa	59
75,0-80,0	alACBN / aBRCB / aBSC / acBRCM	Heterogêneo, com moderada cimentação e nódulos	25
80,0-85,0	aBRCB / alACBN / acBRCI-M	Heterogêneo, com moderada cimentação e nódulos	30
85,0-90,0	aBSC / aBRCB / alACBN	Predomínio da fração areia sem cimentação e nódulos	55
90,0-95,0	aBRCB / aBSC / alACBN / lASC	Predomínio da fração areia sem cimentação e nódulos (Seção Filrante do PM-01)	75
95,0-100,0	aBSC / alACBN / aECI	Predomínio da fração areia sem cimentação e nódulos	50

(*) as siglas dos litotipos foram elaboradas considerando primeiramente a granulometria predominante (a - arenito, ac – arenito conglomerático, al – arenito lamítico, l – lamito), posteriormente a cor (A - avermelhado, B – bege, BR – bege rosado, C – cinza, E – esbranquiçado), na sequência a intensidade de cimentação (SC – sem cimentação, CB – cimentação baixa, CM – cimentanção moderada, CB-M cimentação baixa a moderada, CI – cimentação intensa, CI-M – cimentação intensa a moderada), e por fim a presença de nódulos carbonáticos (N).

Foram selecionadas 08 amostras de rocha, correspondentes às posições dos filtros nos poços de monitoramento. Para análises as isotópicas, foram selecionados apenas os litotipos mais representativos e com maior capacidade de troca catiônica, de acordo com Tavares (em preparação). Foram selecionados quatro litotipos: arenito com cimentação intensa (acECI), arenito com baixa cimentação e presença intensa de nódulos carbonáticos (aBRCBN), e arenito lamítico com cimentação baixa e presença de nódulos carbonáticos (alACBN).

Para evitar problemas de contaminação, foram selecionadas as porções centrais dos testemunhos de sondagens que não tiveram contato com qualquer material externo. Foi selecionado aproximadamente 1 Kg de material para cada amostra, que posteriormente, foi quarteado até as quantidades necessárias para as análises isotópicas e desagregadas em almorafiz de ágata.

5.2.2. ***Amostragem de Água***

Foram realizadas duas campanhas de amostragem de águas, nos meses de Setembro de 2010 e Janeiro de 2011. As campanhas contemplaram a coleta de amostras de águas subterrâneas nos poços de monitoramento, além de amostras de águas superficiais, coletadas na lagoa e córrego localização próximos aos poços instalados (Figura 5). As amostras foram submetidas a análises isotópicas de estrôncio, oxigênio e hidrogênio, além de análises químicas para cátions e ânios maiores e menores.

As amostras de água dos poços de monitoramento foram coletadas utilizando-se de uma bomba elétrica submersível Grundfos de 2”, com painel controlador de vazões, acoplada a uma mangueira de PVC transparente. Para garantir que as amostras coletadas representam as reais condições do aquífero, os poços de monitoramento foram inicialmente purgados com a retirada de 3 vezes o volume de água do poço, e então, a vazão, o rebaixamento e a variação dos parâmetros físico-quimicos (pH, Eh, condutividade elétrica, temperatura e oxigênio dissolvido) foram monitorados até a estabilização, tendo início a amostragem.

Tabela 2: Dados Construtivos dos Poços de Monitoramento e Nível d´água

Poço	Data de Instalação	Profundidade Total (m)	Diâmetro de Perfuração (")	Diâmetro de Instalação (")	Seção Filtrante (m)		Nível d´água (m)*
					início	término	
PM-01	20-21/05/10	92,2	10	4	84	90	34,06
PM-02	25/05/2010	58,9	10	4	52	58	15,64
PM-03	26/05/2010	24,3	10	4	18	24	3,87

* medido em 20/07/2010 em relação a boca do poço

As amostras de água para análises isotópicas de estrôncio foram coletadas utilizando-se frascos de material inerte (polietileno de baixa densidade (PEBD), previamente descontaminados, de acordo com o procedimento de Martins *et al.* (2008). Após a coleta, em laboratório de campo, as amostras foram filtradas com filtros de acetato de celulose de 0,45 µm de abertura, em um porta-filtro dedicado, previamente descontaminado. A cada amostra o porta-filtro foi lavado com água purificada (MILLI-Q). Antes de receber a amostra filtrada, o frasco de coleta foi lavado com água purificada, para remover particulados finos, e posteriormente enxaguado com uma pequena quantidade de amostra filtrada, antes de receber o volume total de amostra filtrada. As amostras foram então preservadas com HNO_3, rebaixando o pH menos que 2, a fim de evitar a precipitação de estrôncio. As amostras coletadas para cátions também foram filtradas em filtro de acetato de celulose de 0,45 µm de abertura, em um porta-filtro dedicado. A partir da coleta até o envio para os laboratórios de análises químicas as amostras foram mantidas refrigeradas a temperaturas menores que 4ºC, evitando reações químicas.

Tabela 3: Amostras de Rocha / Sedimento selecionadas em Gália

Identificação da Amostra	**Profundidade da Amostra (m)**	**Análises***
alABCN(15-20m)	15,0-20,0	Quimica (câtions e ânions)
acECI (20-25m)	20,0-25,0	Isótopos de Sr e Quimica (câtions e ânions)
acSCS (20-25m)	20,0-25,0	Quimica (câtions e ânions)
aBRCBN (55-60m)	55,0-60,0	Isótopos de Sr e Quimica (câtions e ânions)
acECI (55-60m)	55,0-60,0	Isótopos de Sr e Quimica (câtions e ânions)
alACBN (85-90m)	85,0-90,0	Isótopos de Sr e Quimica (câtions e ânions)
aBSC (85-90m)	85,0-90,0	Quimica (câtions e ânions)

(*) análises químicas realizadas por Tavares (em preparação)

Em campo, também foram medidas as alcalinidades das amostras pelo método da titulação, utilizando-se ácido sulfúrico padronizado em 100 mL de amostra, e indicador misto como indicador de viragem. Nas amostras que apresentaram pH maior que 8,1 foram realizadas inicialmente análises de alcalinidade parcial, utilizando fenoftaleína como indicador de viragem.

No caso dos isótopos estáveis, as amostras foram coletadas em frascos de vidro âmbar, que evitam a penetração de luz, preenchidos completamente e fechados com batoque, com a preocupação de não deixar bolhas, e desta forma evitar que as amostras sofram fracionamento isotópico, sendo mantidas sob temperatura ambiente. Em todas as coletas os frascos utilizados foram previamente lavados por três vezes com a água de amostragem.

5.2.3. Bombeamento de 24 horas em poço de abastecimento de Gália (P41)

Preliminarmente à instalação dos poços de monitoramento (fevereiro de 2010), foram realizadas amostragens de água no poço de abastecimento de Gália (P41), durante 24 horas de bombeamento. A amostragem foi realizada em intervalos de tempo de 15 e 30 minutos, 1, 3, 6, 9, 12, 18 e 24 horas, para análises isotópicas de O e D e análises químicas (cátions, ânions maiores e menores), utilizando-se os procedimentos de amostragem de água descritos no Item 5.2.2. O objetivo da amostragem foi avaliar o comportamento do bário em profundidade no aquífero, assim como avaliar a resposta dos isótopos de oxigênio e hidrogênio a esse comportamento, associado à presença de diferentes litologias (Formação Marília, com cimentação carbonática intensa e formações Adamantina e Araçatuba, com cimentação incipiente).

5.3. Análises Químicas

Conforme exposto anteriormente, as análises químicas de águas e rochas citadas no item 5.2, foram realizadas dentro do projeto de doutoramento “Hidrogeoquímica das anomalias de bário em aquiferos do Estado de São Paulo” de autoria de Tavares (em preparação).

Em relação às análises químicas de águas, as concentrações de bário, estrôncio e cálcio, utilizadas neste estudo, foram obtidas através de absorção atômica no laboratório do Centro de Pesquisa das Águas Subterrâneas (CEPAS) do IGc-USP. Em relação às rochas,

as concentrações de bário, estrôncio e cálcio, foram obtidas via fluorescência de Raio X (FRX), através de digestão total da amostra (fração total), no laboratório de Fluorescência de Raio-X do GMG-IGc-USP, e via Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), lixiviadas através do método USEPA 3050, pelo laboratório Bioagri Ambiental. Também são utilizadas neste estudo as concentrações de bário, estrôncio e cálcio, obtidas através de extração sequencial por Tavares (em preparação),.nas frações trocável, carbonato e óxidos-hidróxidos das rochas. A extração sequencial seguiu a metodologia adaptada de Silveira et al. (2006), e testada por Nogueiral (2008). As concentrações dos parâmetros foram determinados através de Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS), pelo laboratório Bioagri Ambiental.

Conforme exposto no item a seguir (item 6.4), as amostras de rocha selecionadas para análises isotópicas foram também submetidas, dentro deste projeto, à extração sequencial (frações carbonato, óxidos-hidróxidos e resíduos), para determinação das razões isotópicas de estrôncio e teores de bário, estrôncio e cálcio nas diferentes frações. As concentrações de bário, estrôncio e cálcio nas frações carbonato, óxido-hidróxidos e resíduos, foram determinadas através de ICP-OES no Laboratório de Química e ICP-OES/MS do GMG-IGc-USP.

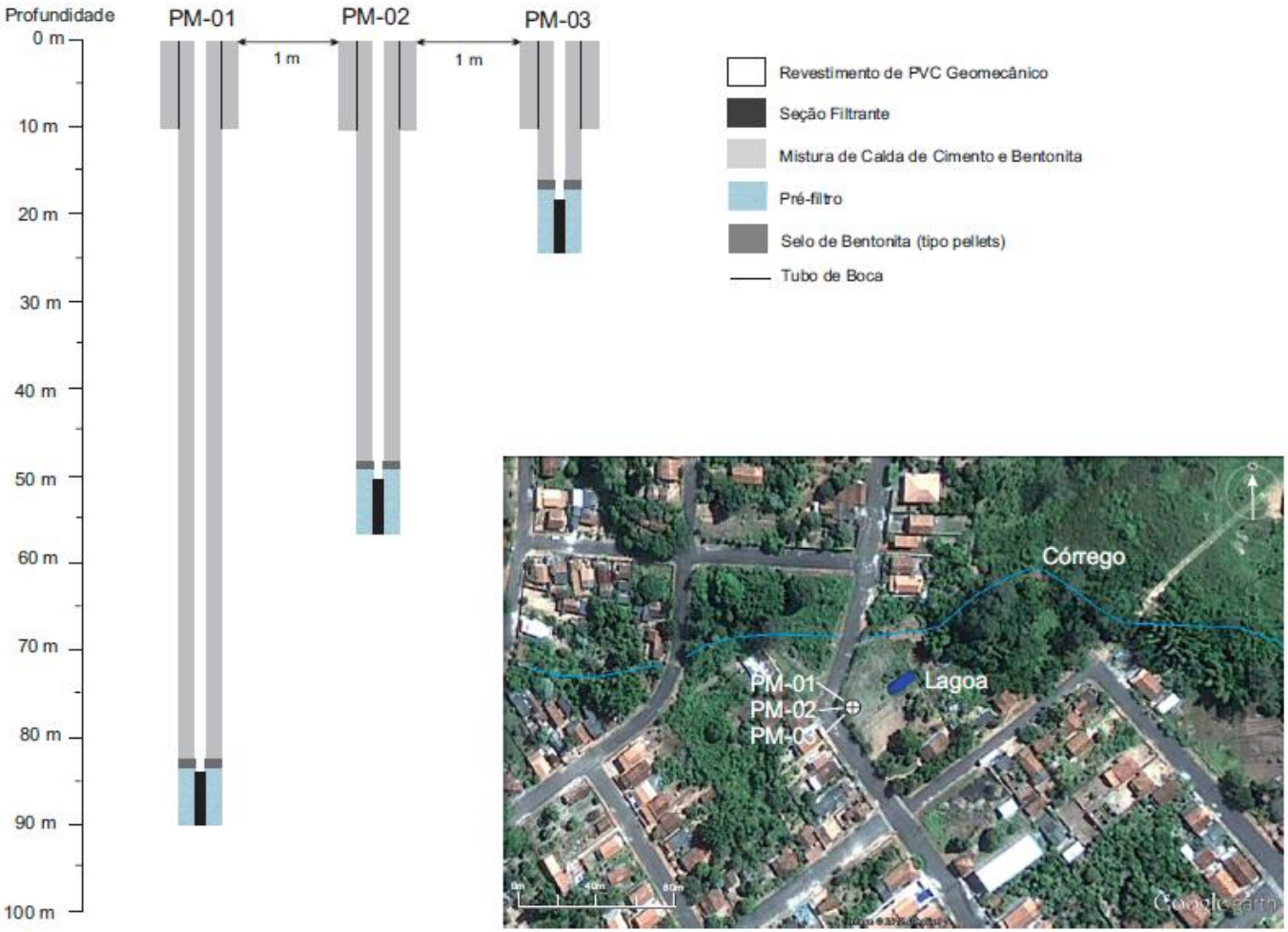


Figura 5: Localização do conjunto de poços multiníveis de Gália e poço de abastecimento de Gália (P41) em Gália e perfil contrutivo esquemático dos poço de monitoramento.

5.4. Análises Isotópicas

As análises isotópicas de oxigênio, hidrogênio e estrôncio foram realizadas no CPGeo (Centro de Pesquisas Geocronológicas), utilizando as facilidades desse centro, para preparação dos frascos de amostragem, e preparação das amostras de água e rochas para as análises isotópicas.

5.4.1. Isótopos Estáveis (^{18}O e D)

A análise de isótopos de oxigênio em amostras de água é feita a partir da troca isotópica que ocorre entre a água e gás CO_2 de composição isotópica conhecida. Após a reação, o gás é submetido à extração e purificação de CO_2, e então, analisado em espectrômetro de massa, para determinar as razões $^{18}O/^{16}O$.

A análise de isótopos de hidrogênio em amostras de água baseia-se na reação da água com cromo metálico a 820 ºC, a vácuo, gerando gás H_2. Após a reação o gás é então analisado em espectrômetro de massa para determinar as razões isotópicas de H/D.

As razões isotópicas de oxigênio ($^{18}O/^{16}O$) e hidrogênio (H/D) são expressas como a diferença entre a razão medida na amostra e a razão de um padrão de referência, utilizando-se a notação delta (δ). Os valores de $\delta^{18}O$ e δD são expressos em partes por mil (‰), em relação ao VSMOW (Viena Standard Mean Ocean Water), padrão de referência aceito internacionalmente.

5.4.2. Isótopos Radiogênicos

5.4.2.1. Amostras de Água

As análises isotópicas de estrôncio nas amostras de água foram preparadas seguindo a metodologia implantada por Martins *et al*. (2008).

A etapa inicial de preparação consiste na dissolução química das amostras, etapa esta comum para análises isotópicas de estrôncio. Aproximadamente 80 mL de amostra são evaporados a 80 °C em béquer de teflon Savillex® previamente descontaminado. O resíduo é então dissolvido em 1 mL de HNO_3 7N e 3 mL de HF (concentrado), deixado em aquecimento a 80 °C por 48 horas, e a solução evaporada. O resíduo gerado é diluído em 5 mL de HCl 6M e deixado em aquecimento por 24 horas. Posteriormente a solução é evaporada, e então convertida a HNO_3, com a adição de 1,0 mL de de HNO_3 concentrado.

A segunda etapa de preparação consiste na eluição do estrôncio da amostra através de coluna de troca iônica. São utilizadas colunas de teflon retrátil, com 80 mg de resina Eichrom® Sr Resin (resina não iônica de éster-polímero, 100-150 mesh). A coluna é inicialmente limpa com 20 mL de HCl 6M, e posteriormente condicionada com 2,2 mL de HNO_3 0,05M e 0,4 mL de HNO_3 2M. A amostra, previamente diluída com 1 mL de HNO_3 concentrado, é adicionada a coluna. Posteriormente, a amostra é condicionada com 1,0 mL de HNO_3 2M e 0,2 mL de HNO_3 2M, e então lavada com 1,0 mL de HNO_3 7M e 0,6 mL de HNO_3 2M para eluição do bário. O estrôncio é coletado com 3,0 mL de HNO_3 0,05M, e finalmente 1 µL de H_3PO_4 (0,25 M) é adicionado à solução antes da evaporação.

A última etapa consiste nas medidas das razões isotópicas no espectrômetro de massa. A amostra é depositada em filamento de tântalo com sílica-gel. No espectrômetro de massa por termo-ionização, ocorre o aquecimento do filamento com a amostra e a ionização do elemento. A cada lote de amostras atacadas, um branco analítico é preparado.

As razões isotópicas de estrôncio são obtidas por espectrometria de massa por ionização térmica (TIMS), utilizando-se espectrômetro de massa FINNIGAN MAT 262. Para cada amostra são realizadas, no mínimo, 100 medições. As razões isotópicas de $^{87}Sr/^{86}Sr$ foram corrigidas para o fracionamento de massa da razão $^{86}Sr/^{88}Sr$ = 0,1194. O valor médio para a razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ do padrão NBS-987 durante as análises, com erro 2 sigma, foi de 0.710232 ± 0.000016.

5.4.2.2. Amostras de Rocha/Sedimentos

A origem natural de bário nas águas subterrâneas está relacionada ao processo de interação rocha-água, desta forma, há interesse em avaliar a composição isotópica de estrôncio proveniente do “reservatório lábil” das rochas do aquífero. Para isso foram inicialmente realizados testes (descritos a seguir) em duas amostras de rocha coletadas em outro projeto, a fim de adiantar a definição dos procedimentos que seriam adotados. As amostras foram submetidas a dois procedimentos, um lixiviando-as com uma solução de HNO_3 0,5M e HCl 0,5M, e outro baseado no método EPA 3050b, utilizando HNO_3 (1:1). As razões isotópicas $^{87}Sr/^{86}Sr$ se apresentaram semelhantes para ambos os procedimentos de lixiviação (Tabela 4). Desta forma, optou-se por utilizar o método EPA 3050b nas amostras de rocha de Gália, uma vez que nestas amostras as concentrações de Sr obtidas via ICP-OES, utilizou-se do método EPA 3050b para lixiviação das amostras, desta forma poderíamos comparar a quimica com a isotopia.

O método 3050b promove a dissolução ácida de elementos que poderiam estar “ambientalmente disponíveis” (USEPA, 2009), sendo que os elementos presos em

estruturas silicáticas normalmente não são liberados neste procedimento. O método propõe dois tipos de ataques químicos, um utilizando somente HNO_3, e outro uma solução de HNO_3 e HCl (ambos concentrados). A utilização da solução de HNO_3 e HCl, melhora a solubilidade e recuperação de bário (USEPA, 2009), extraindo com maior eficiência tais elementos quando associados a óxidos-hidróxidos de ferro e manganês. Com base nessa referência e nos resultados obtidos a partir da extração sequencial e MEV (Tavares, em preparação), que mostram que o bário está fortemente associado aos minerais óxidos-hidróxidos optou-se por utilizar a solução de HNO_3 e HCl..

Como as rochas de Gália, apresentam cimentação carbonática intensa, uma etapa de lixiviação foi adicionada ao procedimento analítico, submetendo as amostras a uma extração sequencial. As amostras foram lixiviadas inicialmente com HAc 1M, capaz de lixiviar estrôncio e bário da fração carbonato, e sequencialmente com o método EPA 3050b, utilizando a solução de HNO_3 e HCl (ambos concentrados), capaz de lixiviar estrôncio e bário da fração óxido-hidróxido.

Os testes iniciais, citados acima, foram realizados em amostras de rocha coletadas no município de Urânia (arenitos da Formação Adamantina). Estas amostras apresentam similariedades aos litotipos estudados (arenitos da Formação Marília, descritos no item 6), quanto à granulometria (areia fina a média) e presença de óxidos-hidróxidos, contudo, com baixa cimentação carbonática. As amostras selecionadas, UrPM-3A(24-25m) e UrPM-3C(94-95m), correspondem aos intervalos entre 24-25m e 94-95m dos testemunhos de sondagem dos poços de monitoramento PM-3A e PM-3C, respectivamente, instalados em Urânia (Bertolo et al., 2011). As amostras foram selecionadas com base nas posições das seções filtrantes dos respectivos poços de monitoramento. Foram executados dois procedimentos de lixiviação: A – com 10 mL da mistura HNO_3 0,5M e HCl 0,5M e B - com 10 mL de HNO_3 (1:1) (adaptado do método EPA 3050b). Primeiramente, foi pesado 1 g de amostra em béquer Savillex® para cada procedimento e adicionados os respectivos ácidos. No procedimento A, as amostras foram agitadas por 30 minutos em ultrassom, e no procedimento B, aquecidas por 15 minutos em chapa elétrica a 95 ± 5° C. Após esta etapa, as soluções foram transferidas para tubos de ensaio e centrifugadas por 15 minutos. O líquido sobrenadante (L1) foi então removido para outro béquer Savillex® com o auxílio de uma pipeta, e o resíduo lavado por duas com água MILLIQ, sendo o líquido resultante da lavagem adicionado à solução L1. O resíduo foi transferido para o béquer Savillex® inicial, evaporado e pesado. Os resíduos foram dissolvidos com 4 mL da mistura 3HF:1HNO_3 (concentrados) e deixados em estufa a 150 °C por 5 dias. A solução foi então evaporada e o resíduo dissolvido com 1 mL de HCl 6M e deixado por 24 horas em estufa a 150 °C, antes de ser evaporado.

Foram utilizadas para as análises isotópicas apenas uma alíquota dos lixiviados (entre 3-5 mL) e uma alíquota da solução dos resíduos (entre 0,1-0,5 mL), calculadas com base nas concentrações de estrôncio das amostras em rocha total (Tabela 4), obtidas por FRX em estudos anteriores. No final dos procedimentos foram obtidos os lixiviados (UrPM-3A(24-25m)-A-L1, UrPM-3A(24-25m)-B-L1, UrPM-3C(94-95m)-A-L1 e UrPM-3C(94-95m)-B-L1) e os resíduos (UrPM-3A(24-25m)-A-RES, UrPM-3A(24-25m)-B-RES, UrPM-3C(94-95m)-A-RES e UrPM-3C(94-95m)-B-RES). As soluções finais foram então evaporadas e purificadas pela técnica de troca iônica, como descrito no procedimento de análises isotópicas das águas (item 5.4.2.1). As razões isotópicas de estrôncio foram obtidas por espectrometria de massa por ionização térmica (TIMS), utilizando-se espectrômetro de massa FINNIGAN MAT 262. As razões isotópicas de $^{87}Sr/^{86}Sr$ foram corrigidas para o fracionamento de massa da razão $^{86}Sr/^{88}Sr$ = 0,1194. O valor médio para a razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ do padrão NBS-987 durante as análises, com erro 2 sigma, foi de 0.710247 ± 0.000043. A média das concentrações dos brancos foi de 261 pg de estrôncio.

As amostras de rocha de Gália foram submetidas à extração sequencial, sendo inicialmente lixiviadas com HAc, e sequencialmente lixiviadas com o método EPA 3050b utilizando HNO_3 e HCl (concentrados). Primeiramente, 1 g de amostra foi pesado em béquer Savillex® e adicionados 8 mL de HAc 1M. As amostras foram deixadas em repouso reagindo à temperatura ambiente por 45 minutos, obtendo-se o lixiviado L1. O resíduo deste procedimento, previamente evaporado, foi então lixiviado com a mistura de 2,5 mL de HNO3 e 10 mL de HCl (concentrados), aquecido por 15 minutos na chapa a 95 ± 5°C, obtendo-se o lixiviado L2. O resíduo final foi dissolvido com a mistura de 3HF:1HNO_3 (concentrados) e HCl 6M, conforme descrito previamente. As amostras também foram submetidas à dissolução total, que consistiu primeiramente na pesagem de 0,180g de amostra em béquer Savillex®. As amostras foram então dissolvidas com a mistura de 3 mL de HF e 1 mL de HNO_3 (ambos concentrados) e deixadas em aquecimento por 5 dias em estufa à 150 ºC. As soluções foram evaporadas e os resíduos re-dissolvidos com 6 mL de HCl 6 M e deixados em estufa à 150ºC, por 24 horas. As soluções finais foram então evaporadas e o estrôncio purificado pela técnica de troca iônica, como descrito no procedimento de análises isotópicas das águas, e analisados no espectrômetro de massa. As amostras destas etapas foram denominadas aBCI-20-25m-L1, aBCI-20-25m-L2, aBCI-20-25m-Res, aBCI-20-25m-RT, aBRCBN-55-60m-L1, aBRCBN-55-60m-L2, aBRCBN-55-60m-Res, aBRCBN-55-60m-RT, acECI-55-60m-L1, acECI-55-60m-L2, acECI-55-60m-Res, acECI-55-60m-RT, alABCN-85-90m-L, alABCN-85-90m-L2, alABCN-85-90m-Res e alABCN-85-90m-RT. Uma alíquota de cada amostra (lixiviados e resíduos), aproximadamente 1 mL, foi separada e submetida a análises químicas de estrôncio, cálcio e bário, via ICP-OES, conforme descrito no item 5.3.

As razões isotópicas de estrôncio para as amostras de rocha total (RT) foram obtidas por espectrometria de massa por ionização térmica (TIMS), utilizando-se espectrômetro de massa FINNIGAN MAT 262, e as amostras dos lixiviados (L1 e L2) e resíduos (RES) utilizando-se espectrômetro de massa TRITON. As razões isotópicas de $^{87}Sr/^{86}Sr$ foram corrigidas para o fracionamento de massa da razão $^{86}Sr/^{88}Sr$ = 0,1194. O valor médio para a razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ do padrão NBS-987 durante as análises, com erro 2 sigma, foi de 0.710258 ± 0.000046. A média das concentrações dos brancos foi de 296 pg de estrôncio.

Tabela 4: Resultados isotópicos de estrôncio dos testes de rocha.

AMOSTRA	$^{87}Sr/^{86}Sr$	erro (2σ)	[Sr] FRX (ppm)
UrPM-3A (25-25m)-A-L1	0,712013	0,000069	63
UrPM-3A (25-25m)-B-L1	0,712189	0,000062	
UrPM-3A (25-25m)-A-RES	0,724658	0,000035	
UrPM-3A (25-25m)-B-RES	0,725591	0,000079	
UrPM-3C (94-95m)-A-L1	0,708394	0,000040	276
UrPM-3C (94-95m)-B-L1	0,708380	0,000037	
UrPM-3C (94-95m)-A-RES	0,720246	0,000070	
UrPM-3C (94-95m)-B-RES	0,721722	0,000066	

L1: lixiviado fração carbonato; L2: lixiviado fração óxidos; RES: fração resíduo; A: lixiviado com a mistura de HNO_3 0,5M e HCl 0,5M; B: lixiviado com HNO_3 (1:1).

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. Geologia e Hidrogeologia Local

O perfil geológico da área de estudo foi elaborado com base nos dados geológicos do poço de abastecimento de Gália e testemunhos de sondagem dos poços de monitoramento. Na área de estudo afloram os sedimentos da Formação Marília, com espessura de 90 metros, sotopostos pelos sedimentos da Formação Adamantina, Araçabuta, Birigui e basaltos da Formação Serra Geral.

O perfil geológico da área de estudo inicia-se por solos arenosos (areia muito fina a grossa) até aproximadamente 10 m de profundidade, passando a arenitos finos a médios, mal a moderadamente selecionados, por vezes intercalados por lentes de arenitos conglomeráticos, assim como, intercalados por lentes de arenito lamítico, com até 1m de espessura. Os arenitos apresentam cimentação carbonática intensa e/ou presença de nódulos carbonáticos dispersos. Estes litotipos correspondem aos sedimentos pertencentes à Formação Marília, atingindo 90 m de espessura. A partir desta profundidade inicia-se a Formação Adamantina, representada por arenitos finos a médios, com pouco matriz argilosa e seleção moderada, atingindo 60 m de espessura. Estes arenitos ocorrem sotopostos pelos sedimentos da Formação Birigui representados por arenitos médios a grossos, amarronzados, boa seleção, com apenas 4 metros de espessura. Abaixo destes ocorrem os basaltos da Formação Serra Geral, inicialmente alterados (10m de espessura), com textura granular e presença de quartzo, feldspatos e máficos, passando a rocha sã, densa e compacta.

A Figura 6 apresenta a seção hidrogeológica da área, elaborada partir dos dados dos geológicos e níveis d´água obtidos nos poços de monitoramento multiniveis (PM-01, PM-02 e PM-03) e poço de abastecimento de Gália (P41). O poço de abastecimento (P41), trata-se de poço tubular profundo, com 250m de profundidade, com filtros instalados nos aquíferos Marília, Adamantina e Araçatuba. Os poços de monitoramento multiníveis se restringem a Formação Marília, com filtros instalados em diferentes profundidades do Aquífero Marília (zona rasa - 18 m, zona intermediária - 52m, e zona profunda - 90m de profundidade), ressaltando, que o PM-01 está instalado no limite com a Formação Adamantina, captando águas de ambas as formações. Os níveis potenciométricos obtidos neste conjunto de poços indicam a ocorrência de um potencial de fluxo vertical descendente da água subterrânea no Aquífero Marília, assim como, é possível considerar um potencial de fluxo ascendente na área do córrego localizado a jusante.

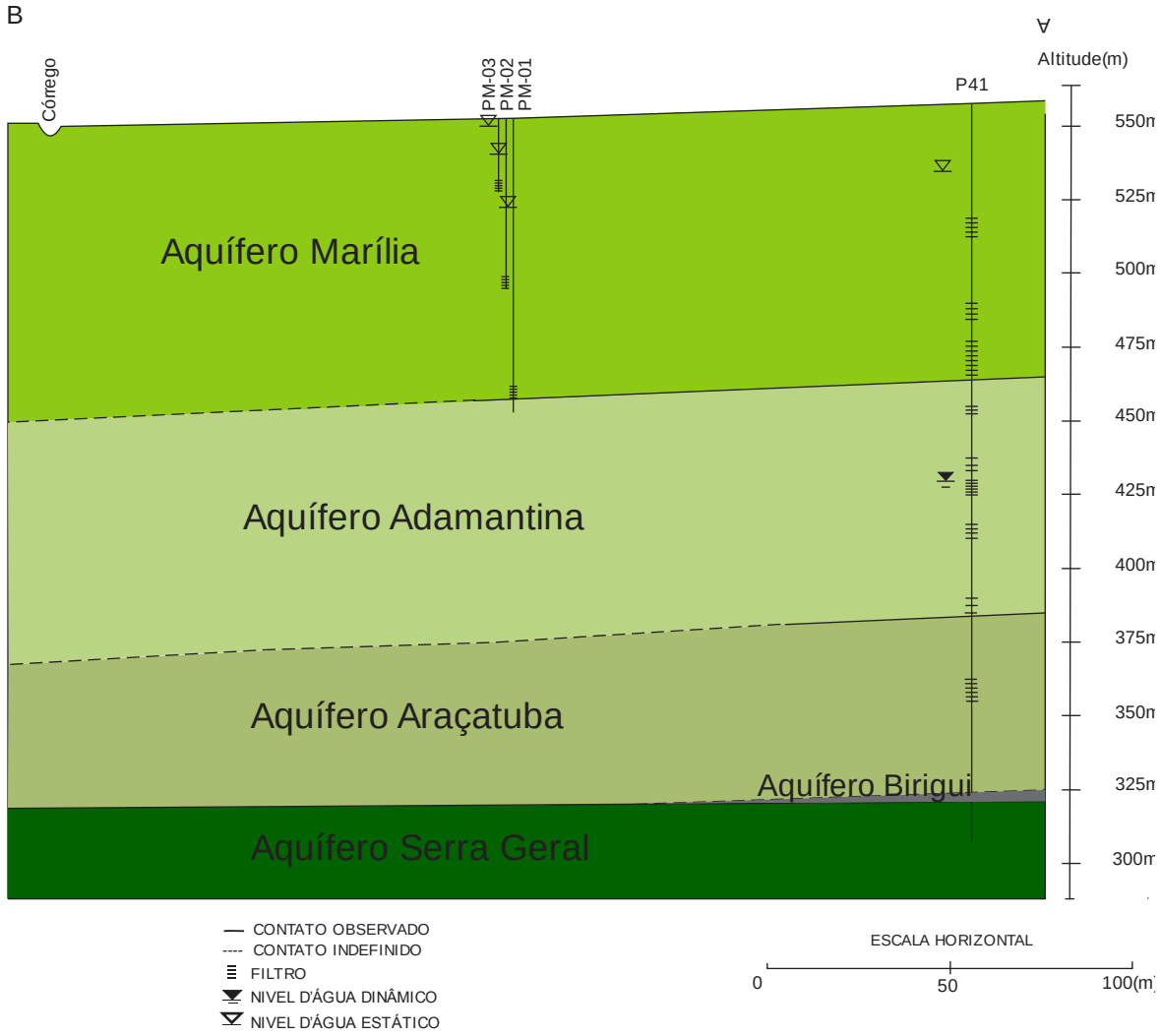


Figura 6: Seção Hidrogeológica da área de estudo, incluindo os poços de monitoramento multiníveis (PM-01, PM-02 e PM-03) e poço de abastecimento de Gália (P41).

6.2. Hidrogeoquimica Local

Neste item são apresentados dados quanto à mineralogia e química das rochas e águas da área de estudo, além de uma avaliação preliminar das possíveis fontes de bário. Os dados químicos e mineralógicos foram obtidos em trabalhos anteriores (Tavares, em preparação e Bertolo, 2011), e são utilizados neste estudo como base para avaliação das possíveis fontes de bário, subsidiando a interpretação dos dados isotópicos.

6.2.1. Quimica das Rochas

As rochas da área de estudo são compostas por quartzo, feldspato potássico (microclínio), calcita e filossilicatos (do tipo paligorskita), sendo que na amostra do arenito lamítico (alACBN) também ocorrem dolomita e illita (Tavares, em preparação). Dentre os minerais pesados são identificados calcita, apatita, turmalina, zircão, rutilo, granada e minerais opacos (Tavares, em preparação). Nas análises de microscopia ótica, óxidos-hidróxidos de Fe e Mn foram identificados "tingindo" ou como cutículas no cimento carbonático, assim como, óxidos-hidróxidos de Fe e Mn como cimento nos arenitos lamíticos (15-20m) e arenitos sem cimentação carbonática, além de cimentação filossicática e cutículas de filossilicatos nos grãos (Tavares, em preparação). A partir das análises de microscopia ótica, também foram identificados feldspatos com feições de alteração, destacando-se o predomínio de K-feldspatos, além da presença de plagioclásios. Análises de microssonda eletrônica de varredura (MEV) e extração sequencial também foram executadas (Tavares, em preparação), sendo que o MEV revelou bário associado a óxido-hidróxidos de Mn e K-feldspato, e a extração sequencial indicou que o bário encontra-se predominantemente associado as frações óxidos e resíduos, e secundariamente às frações trocável e carbonatos.

Quanto à composição química, os teores de bário identificados nos sedimentos estudados revelam anomalias do metal, quando comparados os valores máximos e medianos encontrados nos solos do Estado de São Paulo (223 e 39 mg/Kg, respectivamente) (CETESB, 2001). Tavares (em preparação) analisou nove amostras de rochas através de FRX (fração total) e ICP-OES (método EPA 3050b), selecionadas com base nos litotipos predominantes na área de estudo. Os resultados analíticos de FRX mostram teores de bário mais elevados nas amostras dos arenitos lamíticos (alACBN) e nos litotipos com baixa cimentação (aBSC e aCSCS), variando de 384 a 430 ppm, e teores inferiores nos arenitos com cimentação intensa ou presença de nódulos carbonáticos (acECI e aBRCBN), variando de 228 a 336 ppm. Os resultados de ICP-OES indicam teores de bário mais elevados nas amostras dos arenitos lamiticos (alACBN), variando de 75 a 128 ppm, e teores inferiores nas demais amostras, variando de 31 a 66 ppm. Não é observada correlação entre os teores de bário e a profundidade das amostras.

Em relação ao estrôncio, os dados de FRX e ICP-OES indicam as maiores concentrações nos arenitos lamíticos (alABCN) e secundariamente nos arenitos com cimentação carbonática intensa (acECI), com valores médios de 494 e 1446 ppm, respectivamente.

6.2.2. Quimica das Águas

Foram analisadas nove amostras de água subterrânea coletadas no P41, ao longo de um bombeamento de vinte e quatro horas (15 e 30 minutos, 1, 3, 6, 9, 12, 18 e 24 horas). Os dados físico-quimicos e concentrações de bário, estrôncio e cálcio são apresentados na Tabela 5.

A Figura 7 apresenta a variação de alguns parâmetros físico-químicos e concentrações de bário, estrôncio e cálcio ao longo do tempo de bombeamento. Observa-se de forma bem marcada, a partir de nove horas de bombeamento, a entrada de águas com características químicas distintas, definindo duas zonas hidroquimicas (Bertolo, 2011).

A primeira zona se refere a águas mais rasas até 6h de bombeamento, com teores elevados de bário, variando de 1,2 a 1,6 mg/L, e média de 1,48 mg/L. Esta zona é rica em cálcio, com teor médio de 31,6 mg/L, e valores de pH variando de 7,66 a 7,87. A segunda zona se refere a águas mais profundas, a partir de 9h de bombeamento, com teores inferiores de bário, variando de 0,69 a 0,86 mg/L, e média de 0,76 mg/L. Esta zona apresentra concentrações inferiores de cálcio, com teor médio de 18,8 mg/L, e valores de pH relativamente superiores, variando de 7,86 a 7,98. Em relação ao estrôncio, a primeira zona apresenta teores variando de 0,61 a 0,74 mg/L, e a segunda zona, teores inferiores, variando de 0,56 a 0,58 mg/L.

Analisando os resultados observa-se em relação ao estrôncio uma tendência de aumento das concentrações ao longo do tempo de bombeamento, que é quebrada de forma brusca a partir de nove horas de bombeamento, com a entrada de águas com teores inferiores de estrôncio e praticamente sem variação (Figura 7). Em relação ao bário observa-se uma tendência de diminuição das concentrações ao longo do tempo de bombeamento. Verifica-se que até três horas de bombeamento os teores de bário se apresentam praticamente constantes, variando de 1,5 a 1,6 mg/L. Entre três e nove horas de bombeamento observa-se um declínio acentuado das concentrações de bário, variando de 1,5 a 0,9 mg/L. A partir de nove horas de bombeamento esse declínio é quebrado com a entrada de águas com teores inferiores de bário (Figura 7).

Também foram analisadas seis amostras de água subterrânea dos poços de monitoramento multiníveis, coletadas ao longo de um ciclo hidrológico (setembro de 2010 e janeiro de 2011) (Tabela 5). Ressalta-se que os dados químicos do PM-01, na campanha de setembro de 2010, não foram utilizados nas interpretações, uma vez que apresentam erros analíticos elevados (Bertolo, 2011).

As concentrações de bário variam de 0,3 a 2,2 mg/L, com concentrações mais elevadas no PM-02 (zona intermediária do Aquífero Marília), variando de 1,5 mg/L a 2,2 mg/L, seguidas do PM-01 (zona profunda) com 0,9 mg/L, e PM-03 (zona rasa) com 0,3

mg/L. Em relação ao estrôncio, se observa uma leve tendência de aumento das concentrações de estrôncio com a profundidade. A zona rasa (PM-03) apresenta concentrações de 0,5 mg/L, zona intermediária (PM-02) concentrações entre 0,6 a 0,7 mg/L, e zona profunda (PM-01) concentrações de 0,8 mg/L. As concentrações de cálcio variam de 21,1 a 63,1 mg/L, e também apresentam um tendência de diminuição com a profundidade. A zona rasa (PM-03) apresenta concentrações de 63 mg/L, zona intermediária (PM-02) concentrações entre 21 e 29 mg/L, e zona profunda (PM-01) concentrações de 21 mg/L.. Em relação ao pH, se verifica um aumento dos valores de pH com a profundidade, entretanto, não se observa correlação com as concentrações de bário e estrôncio (Figura 8).

Os teores mais elevados de cálcio, nas zonas rasa e intermediária do Aquífero Marília, refletem o perfil geológico da área, que apresenta cimentação carbonática intensa nas zonas rasas e intermediária, passando a incipiente na zona profunda. Os dados do P41 também refletem o perfil geológico da área. As águas mais rasas, até 6 horas de bombeamento, apresentam teores elevados de cálcio, e seriam representativas do Aquifero Marília, rico em cimentação carbonática, enquanto as águas mais profundas, partir de 9 horas, com teores inferiores de cálcio, seriam apresentativas do Aquifero Adamantina, que apresenta cimentação carbonática incipiente..

Estudos preliminares envolvendo o poço de abastecimento de Gália (Fiume, 2010; Tavares, em preparação) indicam a forte correlação das anomalias de bário com as rochas da Formação Marília, ricas em cimentação carbonática (Bertolo, 2011). Segundo Tavares (em preparação), que avaliou os dados do P41 em conjunto com outros poços de abastecimento do Sistema Aquífero Bauru, as concentrações anômalas de bário estão fortemente correlacionadas a Formação Marília, onde as concentrações de íons tipicamente antrópicos são baixas, e a cimentação carbonática ocorre de forma mais intensa, revelando a origem natural de bário.

Neste sentido os dados químicos dos poços de monitoramento também indicam a origem natural do bário, uma vez que as concentrações anômalas de bário, que ocorrem nas zonas intermediária (PM-02 – 1,54 a 2,18 mg/L) e profunda do aquífero (PM-01 – 0,88 mg/L), estão associadas a concentrações baixas de nitrato (0,21 a 1,25 mg/L) e cloreto (0,55 a 2,85 mg/L), íons tipicamente antrópicos (Bertolo, 2011).

Tabela 5: Parâmetros físico-químicos, alcalinidade e concentrações bário, estrôncio e cálcio medidos nos poços de monitoramento multiníveis (setembro d2010 e janeiro de 2011) e poço de abastecimento de Gália (P41) (Fevereiro de 2010)

Amostra	Data	T°C água	pH	O.D. (mg/L)	Cond (µS/cm)	ORP (mV)	HCO_3 (mg/L)	CO_3 (mg/L)	Alcalinidade Total (mg/L de $CaCO_3$)	Ba^{2+} mg/L	Sr^{2+} mg/L	Ca^{2+} mg/L
PM01	21.07.10	24,1	9,37	na	264	186,5	93,8	10,8	95,09	0,34	1,46	7,42
PM01	28.01.11	25,6	8,25	3,2	211	115,5	108,6	0,95	90,58	0,88	0,76	21,11
PM02	22.07.10	27	8,86	na	276	66,4	159,2	5,69	140,13	1,54	0,58	21,08
PM02	29.01.11	23,7	7,93	3,5	289	582,1	165,9	0,70	137,13	2,18	0,65	28,77
PM03	22.07.10	23,8	7,04	na	443	87,7	219,4	0,12	180,17	0,28	0,53	63,09
PM.03	28.01.11	28	7,24	2,9	460	171,2	225,5	0,19	185,17	0,34	0,52	62,56
P41_15min	11.02.10	22,3	7,66	na	309	245	196,4	0,44	161,7	1,60	0,61	32
P41_30min	11.02.10	22,3	7,69	na	307	250	196,3	0,47	161,7	1,50	0,62	32
P41_1h	11.02.10	22,2	7,69	na	307	232,1	202,5	0,49	166,8	1,60	0,64	32
P41_3h	11.02.10	24,9	7,76	na	305	241,2	202,3	0,57	166,8	1,50	0,69	31
P41_6h	11.02.10	26,5	7,87	na	286	241,7	189,7	0,69	156,7	1,20	0,74	31
P41_9h	11.02.10	27,4	7,86	na	na	216,8	165,3	0,59	136,4	0,86	0,58	20
P41_12h	11.02.10	25,1	7,98	na	236	207,5	146,6	0,69	121,3	0,78	0,57	19
P41_18h	11.02.10	24,2	7,89	na	233	210,6	146,8	0,56	121,3	0,72	0,56	18
P41_24h	11.02.10	23,3	7,98	na	232	212,3	146,6	0,69	121,3	0,69	0,56	18
P41_CETESB	01.03.08	24	7,90	na	na	na	163,5	0,00	134,1	0,98	0,52	25
P41_CETESB	01.09.08	24	8,10	na	na	na	142,7	0,00	117,1	0,64	0,42	19,2
P41_CETESB	01.09.09	23,5	7,90	na	228,3	na	112,4	0,00	92,1	0,63	0,48	18,9

na: não avaliado

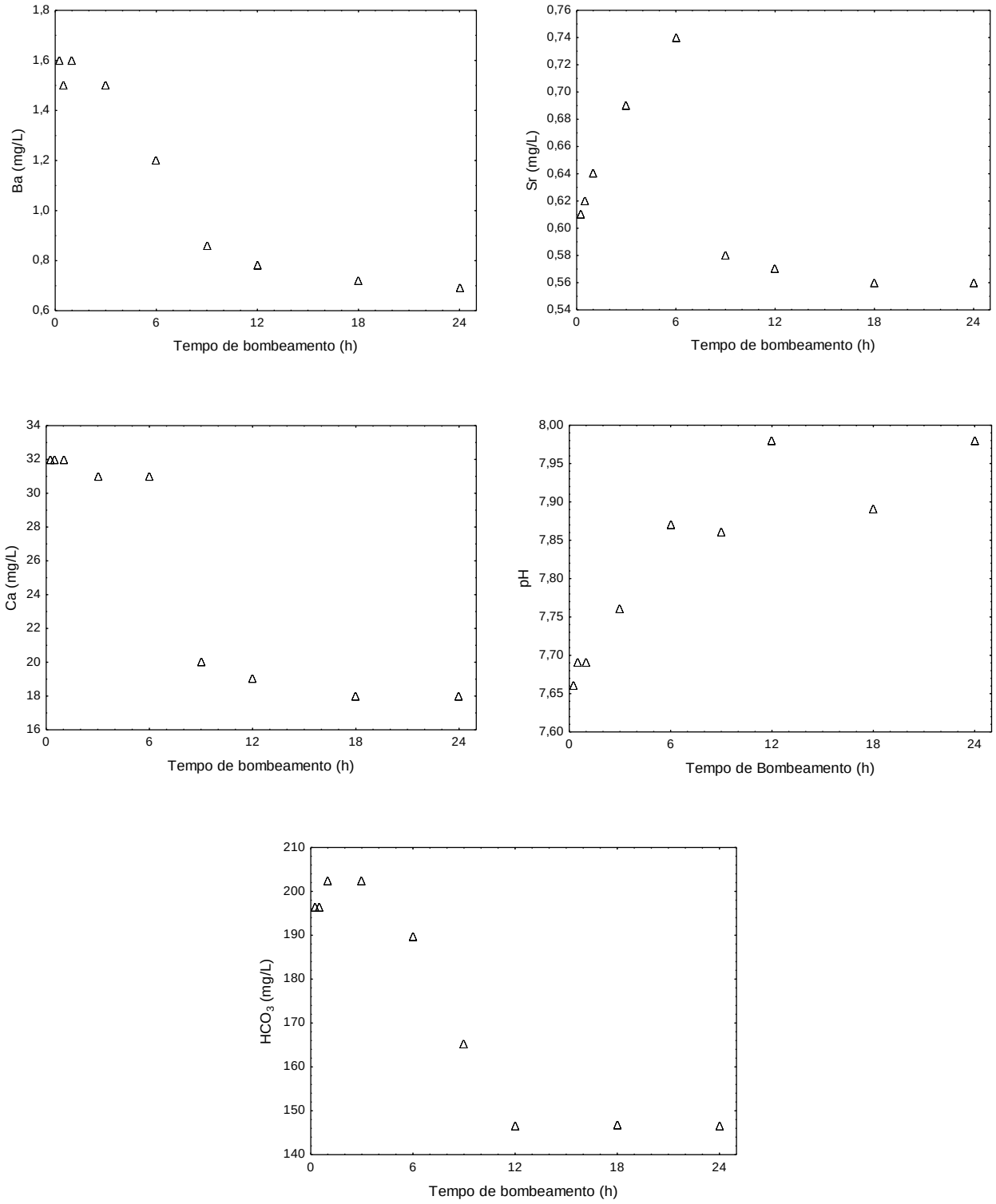


Figura 7: Variações de alguns parâmetros físicos-quimicos e analíticos ao longo do tempo de bombeamento do poço de abastecimento de Gália (P41).

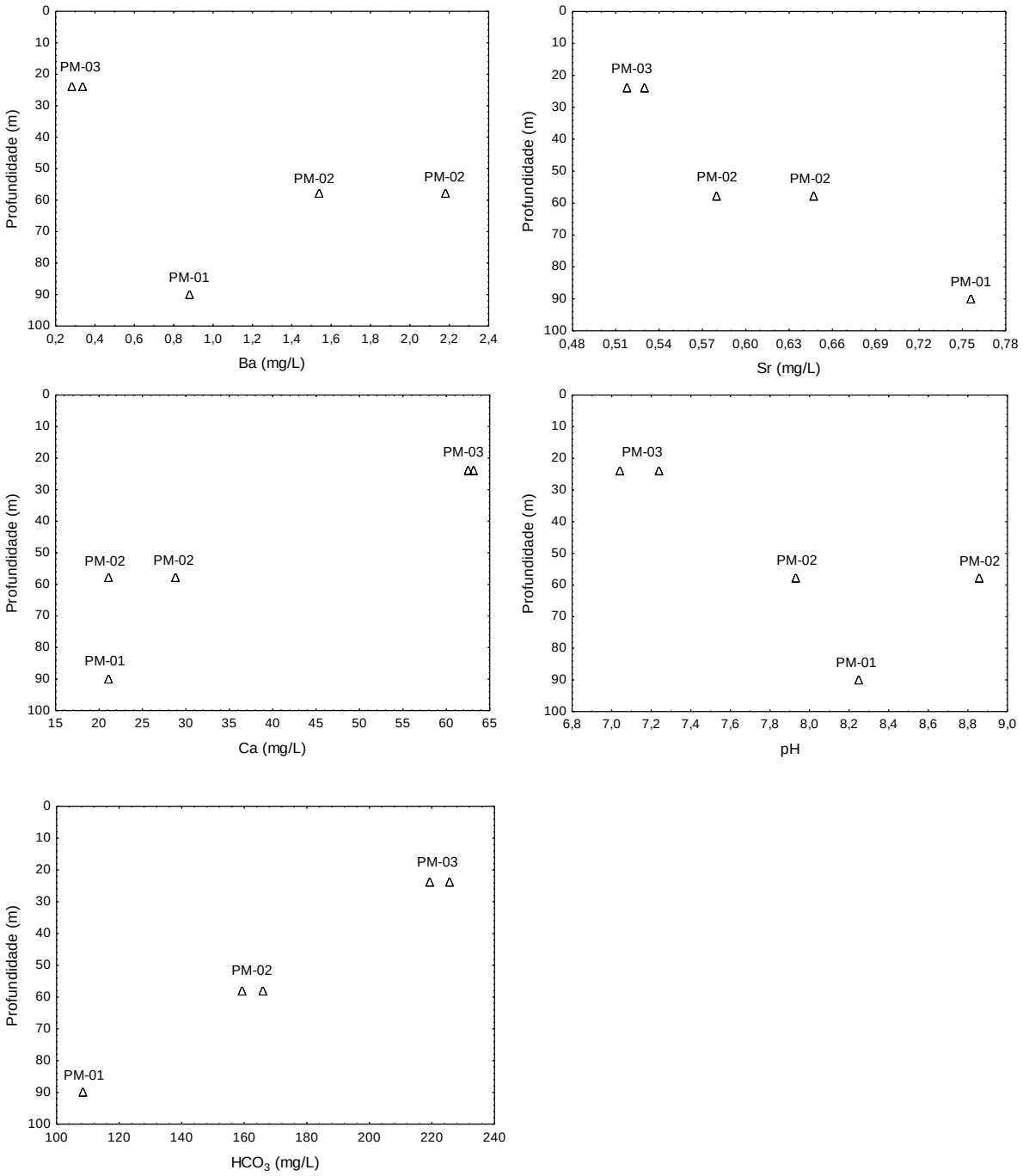


Figura 8: Variações de alguns parâmetros físicos-quimicos e analíticos nos poços de monitoramento multiníveis com a profundidade.

6.3. Correlações entre bário e estrôncio em água e rocha

Os dados de literatura (itens 4.3 e 4.4) indicam semelhança geoquímica entre bário e estrôncio, assim como a associação de ambos com carbonatos e óxidos-hidróxidos em minerais, fontes potenciais de bário na área de estudo. Entretanto, é necessário avaliar a correlação bário e estrôncio, nas rochas e águas subterrâneas da área de estudo, a fim de validar a aplicação dos isótopos de estrôncio como traçadores de fontes de bário, assim como, avaliar a correlação de bário e estrôncio com os dados físico-quimicos e outros parâmetros relevantes, como cálcio.

Para isso foram elaborados gráficos de correlação bário versus estrôncio para os dados de águas dos poços de monitoramento e poço de abastecimento de Gália (P41) (Tabela 5), assim como, para os dados de rochas de FRX, ICP-OES e extração sequencial (dados obtidos por Tavares, em preparação, item 6.3) (Tabela 6).

A Figura 9 apresenta os gráficos de correlações bário *versus* estrôncio para os resultados analíticos das rochas. Os dados de extração sequencial mostram alta correlação entre bário e estrôncio na fração trocável (r=0,99; p=0,008). Apesar do número limitado de dados, é possível identificar uma linha tendência que correlaciona de forma positiva bário e estrôncio na fração trocável. Nas demais frações as correlações entre bário e estrôncio são baixas e pouco significativas. Os dados de FRX mostram alta correlação negativa entre bário e estrôncio (r=0,82; p=0,024). Essa correlação é evidenciada com a exclusão dos dados do arenito lamitico (alABCN-85-90m) que apresenta teores muito elevados de bário (1443 mg/Kg) em relação as demais amostras (150 a 515 mg/Kg). Os dados de ICP-OES indicam boa correlação entre bário e estrôncio (r=0,88; p=0,004). A correlação é evidênciada devido aos altos teores de bário e estrôncio do arenito lamítico. De forma contrária, desconsiderando os dados do arenito lamítico, a correlação entre bário e estrôncio é baixa (r=0,26; p=0,57). Em relação às águas, foram analisados os dados do bombeamento de 24 horas do P41 e poços de monitoramento multiníveis nas campanhas de julho de 2010 e janeiro de 2011, além de dados históricos do P41 obtidos pela CETESB dentro do seu programa de monitoramento (Tabela 5).

No gráfico bário *versus* estrôncio (Figura 10) é possível observar boa correlação entre bário e estrôncio (r=0,74; p= 0,022). A boa correlação é evidenciada excetuando-se o PM-01, que apresenta concentrações mais elevadas de estrôncio em relação às demais amostras. Apesar desta exceção, é possível identificar uma linha de tendência que correlaciona bário e estrôncio nas águas subterrâneas. Neste gráfico foram analisados conjuntamente os dados dos poços de monitoramento e P41, uma vez que separadamente os dados dos poços de monitoramento não evidenciam as boas correlações observadas. Para os dados de bombeamento do P41, foram utilizados os valores médios dos teores de

bário e estrôncio de cada zona hidroquímica. A primeira zona hidroquímica (até seis horas de bombeamento) e segunda zona (partir de nove horas de bombeamento). A utilização de valores médios foi aplicado devido à variação pouco significativa dos teores de bário e estrôncio dentro de cada zona. Salienta-se que nessas interpretações foram desconsiderados os resultados analíticos do PM-01, campanha de janeiro de 2010, uma vez que, conforme já exposto, os mesmos apresentam problemas analíticos.

Analisando os dados do P41 também se verifica uma correlação indireta entre bário e estrôncio, associada aos carbonatos. Os dados químicos de bombeamento do P41 mostram que as águas representativas do Aquífero Marília, rico em cimentação carbonática, apresentam os maiores teores de cálcio, e estão associadas aos maiores teores de bário e estrôncio. Enquanto as águas que seriam representativas do Aquífero Adamantina, com cimentação carbonática incipiente, apresentam teores inferiores de cálcio, e estão associadas a teores inferiores de bário e estrôncio.

Analisando os dados dos poços de monitoramento, entretanto, não é possível observar essa mesma correlação. A partir da análise dos dados dos poços de monitoramento, verifica-se que as concentrações de bário e estrôncio não se correlacionam de forma direta com os teores de cálcio. As maiores concentrações de cálcio são observadas na zona rasa (PM-03), enquanto os maiores teores de bário na zona intermediária do Aquífero Marília (PM-02). Este compartamento sugere que mecanismos que controlam a disponibilidade de bário nas águas subterrâneas, como a presença de sulfato, estejam contribuindo para a redução dos teores de bário na zona rasa do aquífero (PM-03), e desta forma não se observe uma correlação direta entre bário e cálcio, assim como indicam os dados do P41.

A Figura 11 apresenta os gráficos de correlações de bário e estrôncio versus cálcio e bicarbonato, onde é possível visualizar a correlação indireta entre bário e estrôncio nas águas subterrâneas, associada aos carbonatos.

De forma geral os resultados analíticos mostram uma tendência de correlação entre bário e estrôncio, assim como, associa ambos aos carbonatos, fonte potencial de bário nas águas subterrâneas. Considerando a tendência de correlação observada, pode-se validar a utilização dos isótopos de estrôncio como traçadores de anomalias de bário na área de estudo.

Tabela 6: Concentrações de bário e estrôncio nas amostras de rocha em suas frações totais (FRX), lixiviado pelo método EPA 3050B (ICP-OES) e extração sequencial (fração trocável). Dados obtidos por Tavares (em preparação).

Amostras	FRX		ICP-OES		Extração Sequencial	
	Ba	Sr	Ba	Sr	Ba	Sr
alABCN (15-20m)	384	245	75	161	na	na
aBRCBN (15-20m)	324	150	31	35	na	na
aCECI (20-20m)	262	515	38	288	12	145
aCSCS (20-25m)	430	186	33	30	na	na
aCECI (55-60m)	228	472	53	221	33	158
aBRCBN (55-60m)	336	196	66	102	23	155
alACBN (85-90m)	444	1443	128	1118	63	185
aBSC (85-90m)	401	92	44	31	na	na

na: não avaliado

6.4. Possíveis fontes de bário

Conforme exposto no item 6.2, os dados químicos da área de estudo indicam que as concentrações anômalas de bário tem origem natural, pela interação rocha-água, e estão fortemente correlacionadas com as rochas da Formação Marília.

A partir desta indicação, neste item buscou-se avaliar previamente, com base nos dados químicos e mineralógicos, as possíveis fontes naturais de bário, a fim de subsidiar a definição da metodologia de ataque químico das amostras de rocha e a interpretação dos dados isotópicos.

Os dados químicos e mineralógicos das rochas estudadas identificam o cimento carbonático, os feldspatos (K-feldspato e plagioclásio), os argilominerais (caulinita, illita), e os óxidos-hidróxidos de Fe e Mn como possíveis fontes de bário (Bertolo, 2011).

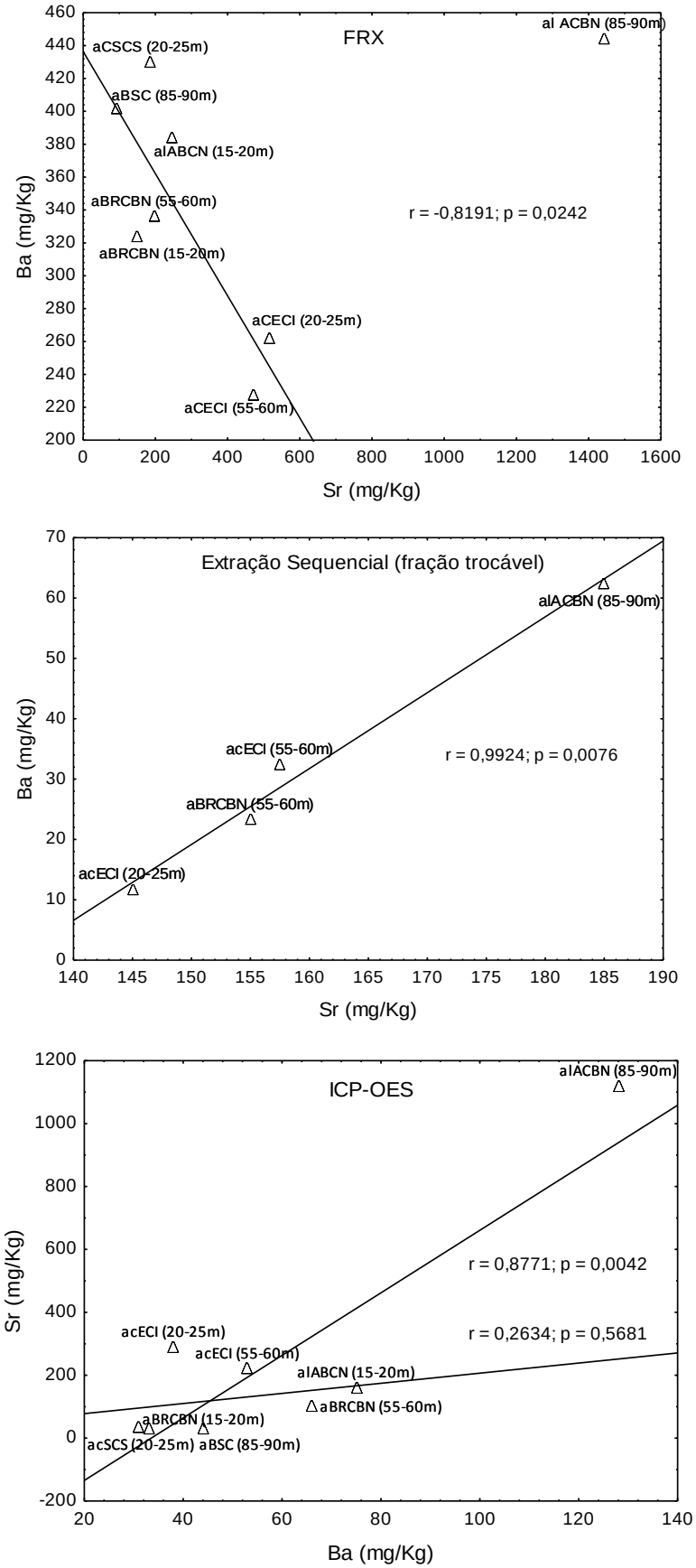


Figura 9: Gráficos de Correlação bário e estrôncio nas amostras de rocha em suas frações total (FRX), lixiviados pelo método EPA 3050b (ICP-OES) e extração sequencial (fração trocável).

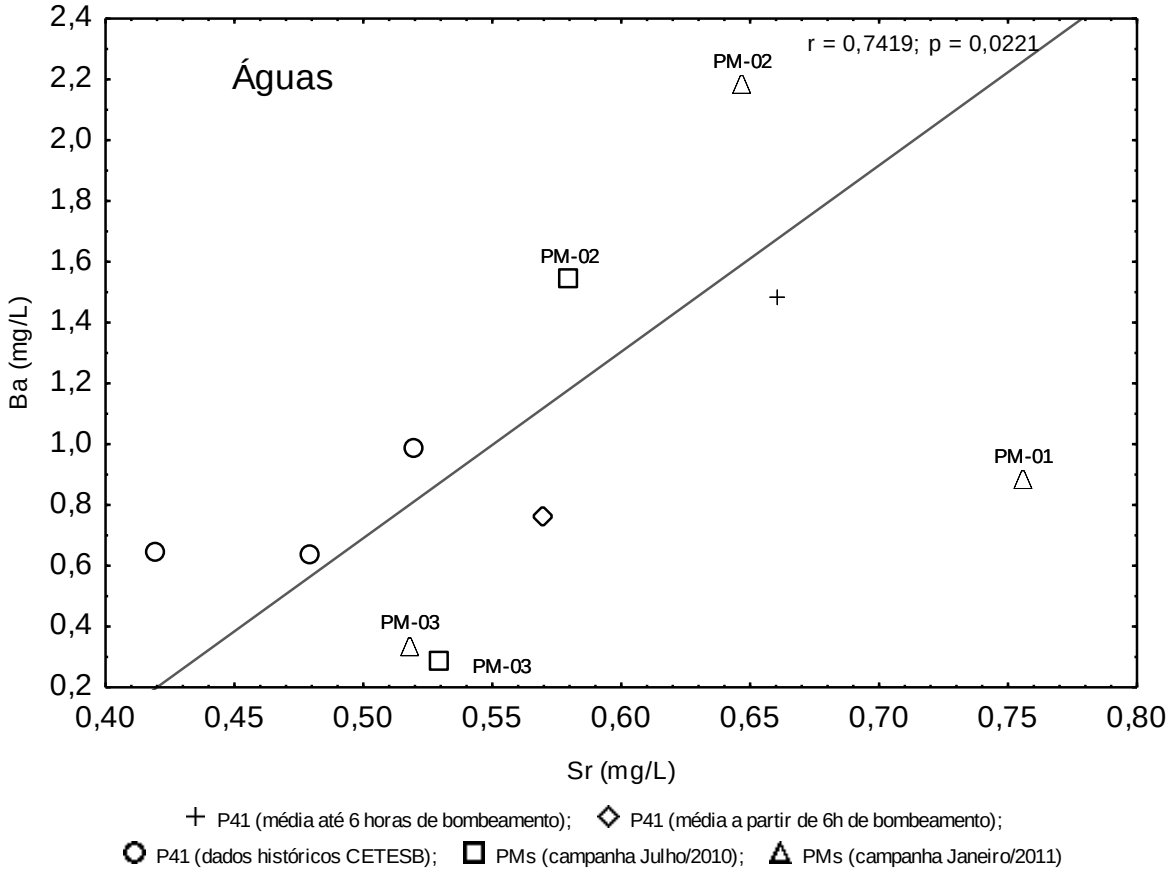


Figura 10: Gráficos de correlações entre bário e estrôncio para as amostras de águas

Para avaliar a partir de qual ou quais destas fontes o bário é liberado, é necessário entender quais processos geoquímicos controlam a liberação e disponibilidade de bário nas águas subterrâneas. O bário é liberado para as águas subterrâneas a partir do intemperismo das rochas/minerais fontes. Uma vez liberado, suas concentrações nas águas subterrâneas dependem inicialmente do pH do meio, da capacidade de troca catiônica e da presença de sulfato e carbonato, e são controladas por processos de precipitação/dissolução das espécies minerais contendo bário, troca catiônica e adsorção/dessorção em argilominerais e óxido-hidróxidos.

Para avaliação de alguns desses processos, utilizou-se de diagramas de estabilidade de silicatos, análises estatísticas de correlação (matrizes de Pearson), e cálculo dos índices de saturação (modelo Phreeqc) (Bertolo, 2011).

As matrizes de correlação de Pearson mostram correlação positiva de Ba com Ca, Mg, Sr, HCO_3 e SiO_2. Estas correlações podem indicar a dissolução de carbonatos e silicatos que resultam na liberação de Ca, Mg, HCO_3, SiO_2, Ba e Sr Bertolo, 2011).

Com base na mineralogia e observações das amostras de rochas, a correlação positiva de bário com Ca e SiO_2 pode indicar a alteração de minerais silicáticos como plagioclásio (anortita) (Equação 2), resultando na liberação de SiO_2, Ca^{2+}, e possivelmente Ba^{2+} e Sr^{2+} (Bertolo, 2011).

A tendência de alteração dos feldspatos é confirmada nos diagramas de estabilidade dos feldspatos, assim como, pelas feições de alteração observadas em lâminas (Tavares, em preparação). Os diagramas de estabilidade indicam a alteração de anortita e formação de caulinita (Equação 1), nas três profundidades avaliadas, assim como, a alteração de K-feldspatos e precipitação de caulinita (Equação 2), na zona rasa e de forma incipiente na zona intermediária (Bertolo, 2011).

$CaAl_2Si_2O_8$ (anortita) + $3H_2O \rightarrow Al_2Si_2O_5(OH)_4$ (caulinita) + Ca^{2+} + $2OH^-$ (Equação 1)

$4KAlSi_3O_8$ (K-feldspato) + $22H_2O \rightarrow Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$ (caulinita) + $4K^+$ + $4OH^-$ + $8H_4SiO_4$ (Equação 2)

Além da alteração de silicatos, a correlação positiva de bário com cálcio (r = 0,69, p = 0,00004), magnésio (r = 0,83, p = 0,0010), bicarbonato (r = 0,70, p = 0,00003) e estrôncio (r = 0,55 p = 0,033) pode indicar a dissolução de carbonatos, como calcita, dolomita ou baritocalcita, resultando na liberação de Ca^{2+}, Ba^{2+} e Sr^{2+} (Figura 11).

Os resultados de modelagem não indicam a dissolução de calcita e dolomita, com exceção de calcita nas águas do aquífero raso (PM-03) na campanha de Jul/2010, entretanto, indicam a dissolução de baritocalcita ($BaCa(CO_3)_2$) na campanha de Jan/2011, campanha em que se observa um aumento das concentrações de bário nas águas subterrâneas (Bertolo, 2011).

A correlação positiva entre bário, cálcio e bicarbonato, assim como, a observação de aumento dos teores de bário na segunda campanha, possivelmente ligado a diminuição dos teores de SO_4 e a dissolução de baritocalcita ($BaCa(CO_3)_2$), identificam os carbonatos como fontes potenciais de bário para as águas subterrâneas. As observações constatadas em MEV e na extração sequencial, associando bário aos óxidos-hidróxidos, também colocam os mesmos como fontes potenciais de bário, juntamente como os feldspatos, que apresentam indicativos de alteração, e associação com bário, constatada em MEV (Bertolo, 2011).

Uma vez que o bário presente nas águas subterrâneas é proveniente do processo de interação rocha-água, suas fontes naturais estão relacionadas às frações móveis das rochas. Sendo assim, os feldspatos, que apresentam baixas taxas de intemperismo, podem ser considerados como fontes primárias de bário, entretanto, a liberação e disponibilidade de bário nas águas subterrâneas, deve estar associada aos carbonatos e óxidos-hidróxidos,

que apresentam reações cinéticas de dissolução rápidas, e tanto podem funcionar como fontes primárias como secundárias de bário.

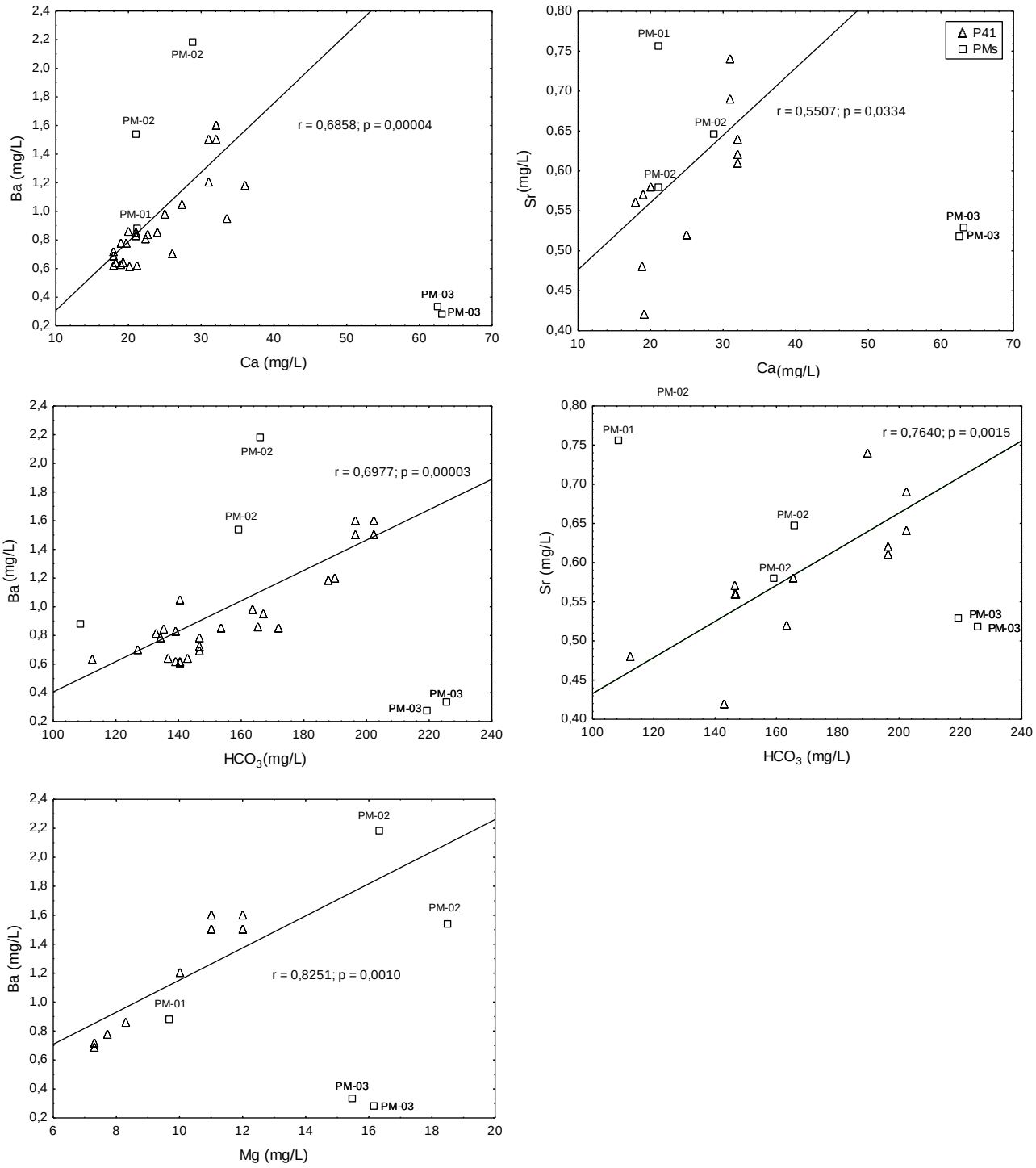


Figura 11: Gráficos de correlação entre bário, cálcio, magnésio e estrôncio nas águas subterrâneas

6.5. Isótopos Estáveis

Foram submetidas a análises isotópicas de oxigênio e hidrogênio, nove amostras de água subterrâneas coletadas ao longo do bombeamento de 24 realizado no poço de abastecimento de Gália (P41), três amostras de águas subterrâneas coletadas nos poços de monitoramento (PM-01, PM-02 e PM-03), além de uma amostra de água do córrego e uma amostra de água da lagoa. A Tabela 7 apresentra os dados isotópicos de O e D.

A Figura 11 apresenta os gráficos de $\delta^{18}O$ versus δD com todos os resultados obtidos. Os dados isotópicos do bombeamento de 24h realizado no poço de abastecimento (P41) revelam, de forma bem marcada, dois grupos de águas (Figura 12 A). O primeiro grupo apresenta valores de $\delta^{18}O$ entre -7,11 a -7,43 ‰ e -43,57 e -50,68 ‰ para δD, e o segundo grupo, valores de $\delta^{18}O$ e δD empobrecidos em relação ao primeiro, com $\delta^{18}O$ entre -8,55 e -8,74 ‰ e -58,37 a 61,53 ‰ para δD.

Segundo Mazor (1991), a distribuição ao longo da reta meteórica se dá de acordo com a profundidade das amostras, ou seja, amostras mais profundas apresentam valores mais empobrecidos, e amostras mais rasas, valores mais enriquecidos em isótopos pesados de O e H.

Analisando o gráfico (Figura 12 A), verifica-se que o primeiro grupo está associado a águas mais rasas, que de acordo com os dados químicos apresentam teores elevados de bário e cálcio, representando águas do Aquífero Marília, rico em cimentação carbonática. O segundo grupo associado a águas mais profundas, com teores inferiores de bário e cálcio, representariam águas do Aquífero Adamantina, com cimentação carbonática incipiente.

As águas dos poços de monitoramento apresentam valores de $\delta^{18}O$ entre -7,22 e -7,50 ‰ e entre -46,80 e -48,00 ‰ para δD, que se assemelham as águas do primeiro grupo, representativas do Aquífero Marília. Na Figura 12 B observa-se que as águas do PM-01 apresentam valores de $\delta^{18}O$ empobrecidos em relação aos PM-02 e PM-03. O PM-01 encontra-se instalado na base da Formação Marília, no contato com a Formação Adamantina, e desta forma, captando águas de ambas as formações. Os dados deste ponto revelam, como esperado, uma maior influência das águas da Formação Marília. De acordo com os dados hidrogeológicos há uma tendência de fluxo vertical descendente na área, e desta forma, as águas captadas no PM-01 apresentam maior influência das águas do Aquífero Marília.

Em relação às águas superficiais, os valores de $\delta^{18}O$ variam de -5,35 a -7,20 ‰, e de -34,10 e -47,10 ‰ para δD. As águas do córrego apresentam semelhança com as águas dos poços de monitoramento, enquanto as águas da lagoa enriquecidas em relação a estes. Os dados sugerem que o córrego é alimentado por águas subterrâneas da Formação Marília, enquanto as águas da lagoa seriam representativas de águas da chuva.

Tabela 7: Resultados Isotópicos de estrôncio, oxigênio e hidrogênio para amostras de rocha e águas subterrâneas dos poços de monitoramento e poço de abastecimento.

Tipo	Data de Amostragem	Amostra	$^{87}Sr/^{86}Sr$	erro (2s)	Sr (ppm)	Ba (ppm)	Ca (ppm)	$d^{18}O$ (V-SMOW) ‰	dD (V-SMOW) ‰
Águas Superficiais	23/07/2010	Córrego	na					-5,34	-34,10
	23/07/2010	Lagoa						-7,20	-47,10
	20/09/2008	Chuva Urânia	0,714573	0,000056	na	na	na	na	na
	Abr/04 a Mar/05	Chuva USP (média)	-	-	0,006	0,010	0,441	na	na
Poço de Abastecimento (P41)	11 e 12/02/2010	P41-(15min)	na		0,61	1,60	32,0	-7,17	-49,61
		P41-(30min)			0,62	1,50	32,0	-7,14	-48,02
		P41-(1h)			0,64	1,60	32,0	-7,11	-43,57
		P41-(3h)			0,69	1,50	31,0	-7,16	-45,40
		P41-(6h)			0,74	1,20	31,0	-7,43	-50,68
		P41-(9h)			0,58	0,86	20,0	-8,55	-58,37
		P41-(12h)			0,57	0,78	19,0	-8,74	-61,53
		P41-(18h)			0,56	0,72	18,0	-8,64	-61,29
		P41-(24h)			0,56	0,69	18,0	-8,62	-60,26
Gália Poços de Monitoramento (Campanha Jul/2010)	21 a 23/07/2010	PM-01	0,708990	0,000023	1,46	0,34	7,4	-7,50	-48,00
		PM-02	0,709295	0,000064	0,58	1,54	21,1	-7,23	-47,30
		PM-03	0,709054	0,000046	0,53	0,28	63,1	-7,22	-46,80
		LAGOA	na					-5,34	-34,10
		CÓRREGO						-7,20	-47,10
Rocha	11-16/05/2010	(acECI-20-25m)-L1	0,708468	0,000040	248	27	54365	na	
		(acECI-55-60m)-L1	0,707606	0,000032	193	56	43331		
		(aBCBN-55-60m)-L1	0,709018	0,000035	22	50	3079		
		(alABCN-85-90m)-L1	0,711250	0,000042	24	34	1061		
		(acECI-20-25m)-L2	0,707889	0,000047	332	34	104702		
		(acECI-55-60m)-L2	0,707605	0,000035	195	37	50202		
		(aBCBN-55-60m)-L2	0,707871	0,000033	46	49	7742		
		(alABCN-85-90m)-L2	0,711156	0,000054	75	154	2884		
		(acECI-20-25m)-RES	0,729203	0,000036	54	283	6113		
		(acECI-55-60m)-RES	0,731014	0,000056	-	-	-		
		(aBCBN-55-60m)-RES	0,736008	0,000052	39	327	704		
		(alABCN-85-90m)-RES	0,711688	0,000059	44	364	214		
		(acECI-20-25m)-RT	0,710114	0,000057	515	nd	115638		
		(acECI-55-60m)-RT	0,710441	0,000053	472	228	98700		
		(aBRCBN-55-60m)-RT	0,710063	0,000042	196	nd	36070		
		(alABCN-85-90m)-RT	0,717018	0,000055	1446	444	79117		

(na) não analisado; (nd): não detectado; (-) problemas analíticos

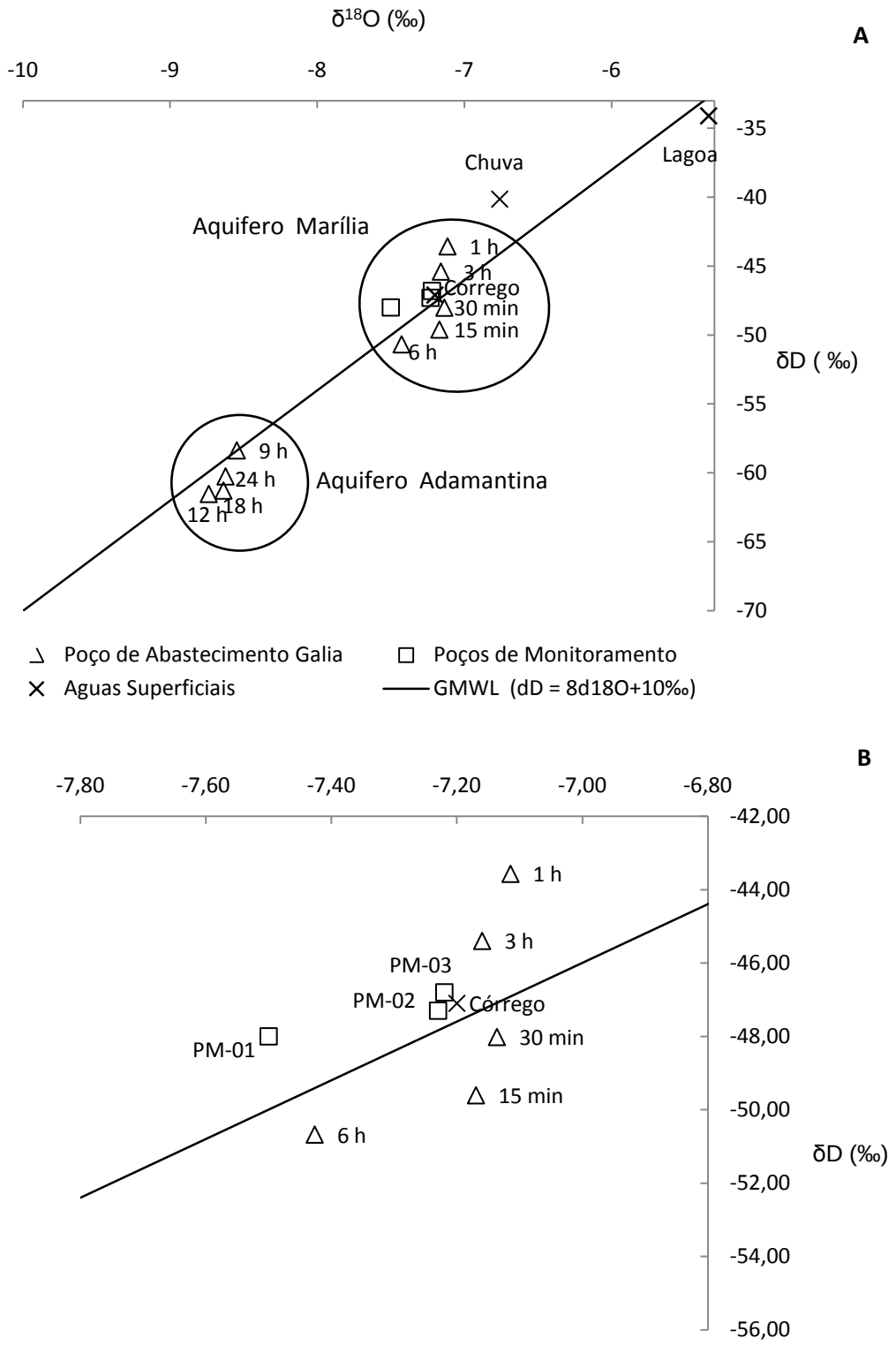


Figura 12: Gráficos de δ18O versus δD para as águas subterrâneas do poço de abastecimento de Gália (P41) coletadas ao longo do bombeamento de 24 horas, poços de monitoramento (PM-01, PM-02 e PM-03) e águas superficiais

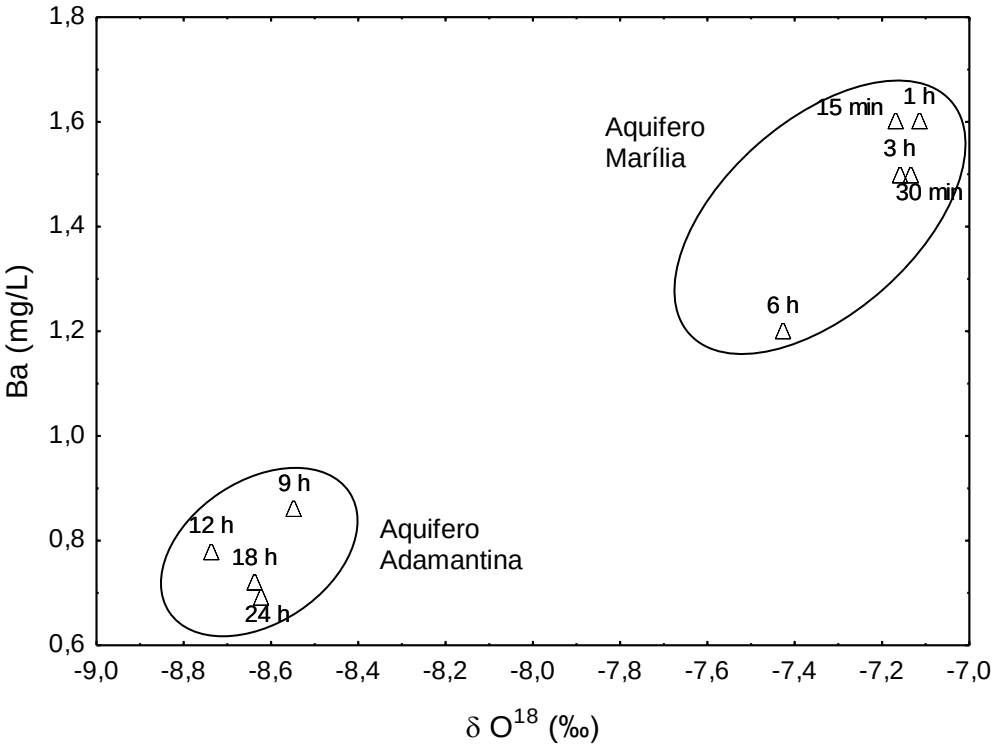
Os resultados isotópicos de oxigênio e hidrogênio corroboram com os dados químicos, mostrando igualmente um zoneamento do Aquífero Bauru, neste caso isotópico, permitindo distinguir entre as águas do Aquifero Marília e Adamantina. Este mesmo zoneamento é observado nos gráficos de correlação entre $\delta^{18}O$, δD e bário para as águas do P41 ao longo do bombeamento de 24 h (Figura 13). Estes resultados revelam os isótopos de oxigênio e hidrogênio como bons traçadores das anomalias de bário associadas ao Aquifero Marília.

6.6. Isótopos de estrôncio

Foram submetidas a análises isotópicas de estrôncio, três amostras de água subterrânea dos poços de monitoramento, referentes à campanha de setembro/2010, além de quatro amostras de rocha total e dezesseis amostras de lixiviados. Nos lixiviados, além do estrôncio, foram analisadas as concentrações de bário e cálcio. Na elaboração dos gráficos, para as águas do PM-01, foram utilizadas as concentrações de estrôncio, cálcio e bário da campanha de janeiro de 2011, uma vez que os resultados analíticos da campanha de setembro de 2010 apresentaram problemas analíticos, e não são esperadas variações sazonais nesta profundidade (90m). Além dos resultados deste estudo, são utilizados dados isotópicos de estrôncio de águas de chuva do município de Urânia (Maldaner, 2010), e concentrações médias de estrôncio, cálcio e bário obtidas em águas de chuva da USP (Martins, 2008). Os resultados isotópicos são apresentados na Tabela 7.

As razões de $^{87}Sr/^{86}Sr$ nas águas dos poços de monitoramento variam de 0,7090 a 0,7093, enquanto as concentrações de estrôncio variam de 0,53 a 0,58 ppm. Considerando o erro analítico médio de 0,000037, constata-se que as amostras de água subterrâneas apresentam razões isotópicas de estrôncio semelhantes.

Para as rochas em suas frações totais (RT), os resultados de $^{87}Sr/^{86}Sr$ variam de 0,7101 a 0,7170, enquanto as concentrações de estrôncio variam de 196 a 1446 ppm. Nos resíduos (RES), as razões de $^{87}Sr/^{86}Sr$ variam de 0,7117 a 0,7360, enquanto as concentrações de estrôncio variam de 14 a 47 ppm. Em relação aos lixiviados, as razões de $^{87}Sr/^{86}Sr$ nos lixiviados do L1, representativos da assinatura isotópica dos carbonatos, variam de 0,7076 a 0,7113 e as concentrações de estrôncio de 8 a 269 ppm. Nos lixiviados do L2, representativos da assinatura isotópica de óxidos-hidróxidos, as razões de $^{87}Sr/^{86}Sr$ variam de 0,7076 a 0,7112, enquanto as concentrações de estrôncio variam de 13 a 300 ppm.



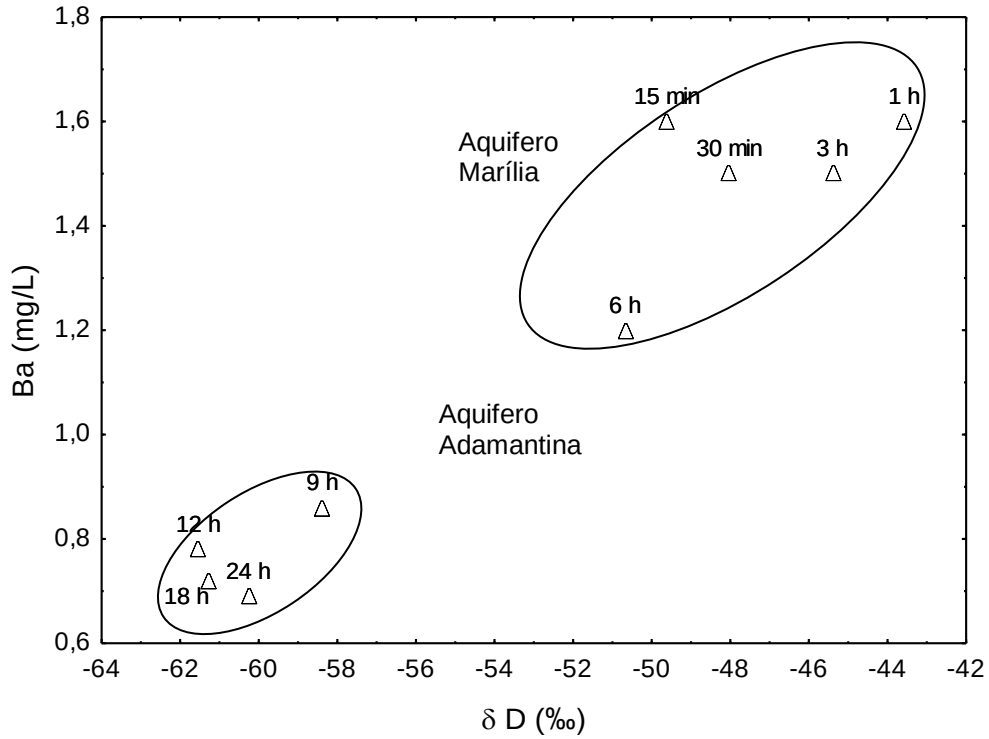


Figura 13: Gráficos de correlação entre Ba versus $\delta^{18}O$ e δD para as águas subterrâneas

De forma geral, os lixiviados (L1 e L2) apresentam razões de $^{87}Sr/^{86}Sr$ menos radiogênicas que as rochas em suas frações totais (RT). As rochas em suas frações totais (RT) apresentam razões de $^{87}Sr/^{86}Sr$ intermediárias entre as razões de $^{87}Sr/^{86}Sr$ dos lixiviados (L1 e L2) e resíduos (RES), com razões muito mais próximas aos lixiviados (L1 e L2), com exceção da amostra do arenito lamítico (alACBN), que apresenta razões de $^{87}Sr/^{86}Sr$ na fração total, superiores a razão do seu respectivo resíduo.

Analisando as razões isotópicas em relação aos diferentes litotipos estudados, observa-se que os arenitos lamíticos (alABCN) apresentam razões de $^{87}Sr/^{86}Sr$ mais elevadas, em relação ao arenitos ricos em cimentação carbonática (acECI e aBRCBN), nas frações totais (RT) e nos lixiviados (L1 e L2).

Os dados isotópicos foram lançados em um gráfico de dispersão $^{87}Sr/^{86}Sr$ *verus* Sr para a identificação dos *end-members* e visualização das contribuições das águas superficiais e frações lábeis das rochas, na composição isotópica das águas subterrâneas.

No gráfico de $^{87}Sr/^{86}Sr$ *vs* Sr (Figura 14) observa-se uma linha de tendência linear, correlacionados as razões de $^{87}Sr/^{86}Sr$ de parte dos lixiviados, as águas subterrâneas e águas de chuva. Verifica-se que as águas subterrâneas apresentam assinatura isotópica intermediária às águas de chuva e parte dos lixiviados, indicando

As águas de chuva e lixiviados (L1 e L2) funcionam como *end-members* na composição isotópica das águas subterrâneas. Destaca-se que as razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ das águas subterrâneas (0,7090 a 0,7093) apresentam maior semelhança às razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ dos lixiviados L1 dos litotipos acECI (0,7085) e aBRCBN (0,7090), representativos dos arenitos com cimentação carbonática intensa e presença de nódulos carbonáticos, respectivamente. Revelando que a composição isotópica das águas subterrâneas é mais representativa da assinatura isotópica dos carbonatos (L1), em relação à assinatura dos óxidos-hidróxidos (L2). Os dados também revelam que a assinatura isotópica das águas não apresentam semelhanças à assinatura isotópica dos lixiviados do arenito lamítico (alACBN). As razões de $^{87}Sr/^{86}Sr$ dos lixiviados do arenito lamítico (alACBN - 0,711) são mais elevadas, enquanto as razões dos arenitos ricos em carbonatos (acECI e aBRCBN – 0,7085 e 0,7090, respecitvamente) apresentam semelhança com as águas (0,7090 a 0,7093), revelando os carbonatos como a fonte potencial de estrôncio para as águas subterrâneas. Dada a tendência de correlação entre estrôncio e bário, pode-se concluir que os carbonatos são também a fonte potencial de bário para as águas subterrâneas da área de estudo..

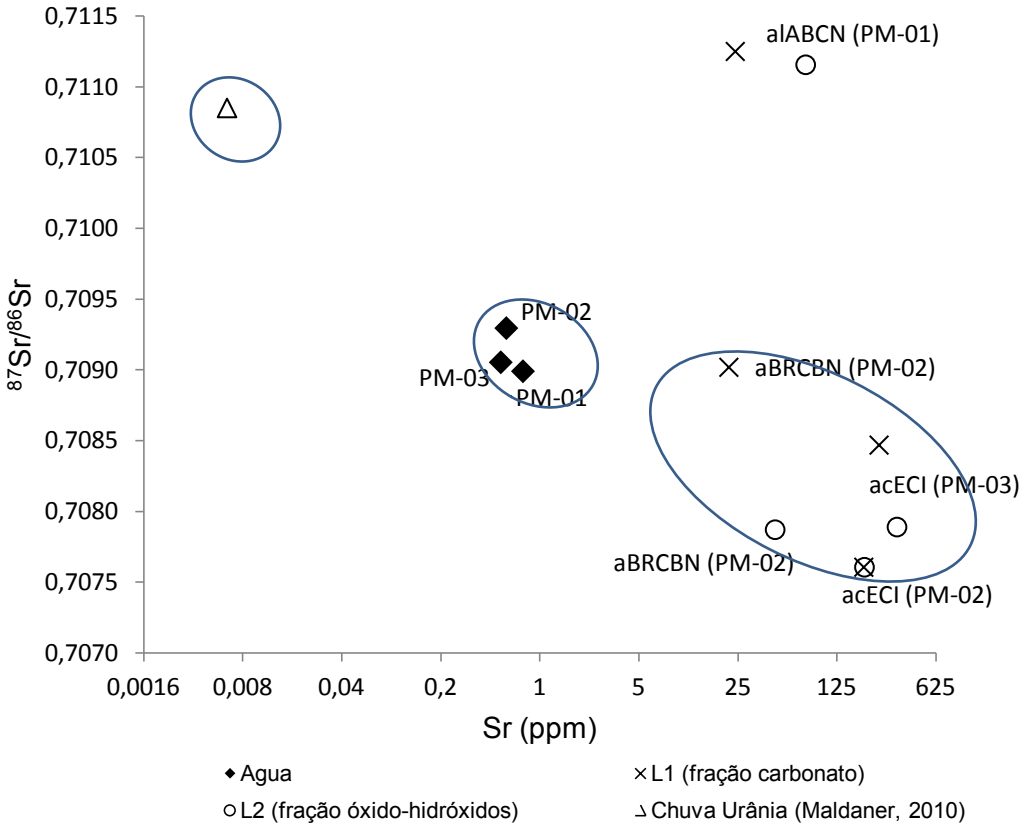
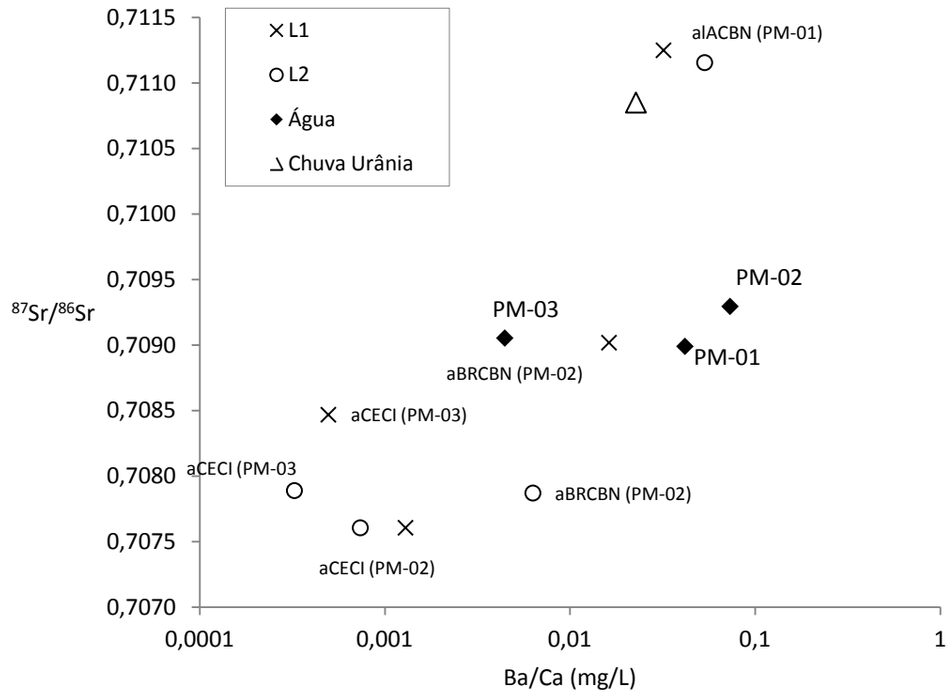


Figura 14: Gráfico $^{87}Sr/^{86}Sr$ vs Sr para as amostras de águas subterrâneas, superficiais e lixiviados

Para avaliar a origem do bário, além das razões $^{87}Sr/^{86}Sr$, foram utilizadas as razões Sr/Ca e Ba/Ca, uma vez que o estrôncio e bário apresentam raio iônico similar ao do Ca, e são considerados como substitutos do Ca em carbonatos (Dogramaci e Herczeg, 2002).

Nos gráficos $^{87}Sr/^{86}Sr$ vs Sr/Ca e $^{87}Sr/^{86}Sr$ vs Ba/Ca também se observa uma distribuição linear dos resultados, onde os lixiviados e águas de chuva funcionam como *end-members* da composição isotópica das águas subterrâneas (Figura 15). Verifica-se que as águas subterrâneas apresentam maior semelhança aos arenitos ricos em carbonatos (aBRCBN e aCECI) em suas frações carbonato (L1), assim como mostram os dados no gráfico $^{87}Sr/^{86}Sr$ vs Sr. Também se observa que o litotipo alACBN apresenta razões de $^{87}Sr/^{86}Sr$ um pouco superiores as águas de chuva, sugerindo, assim como no gráfico $^{87}Sr/^{86}Sr$ *vs* Sr, a baixa influência deste litotipo na composição isotópica de estrôncio das águas subterrâneas.

Destaca-se também que as águas das zonas rasa (PM-03), intermediária (PM-02) e profunda (PM-01) apresentam razões de $^{87}Sr/^{86}Sr$ semelhantes, não sendo observadas mudanças das razões isotópicas com a profundidade. Esta observação revela que a águas da zona profunda não refletem a composição geoquímica das rochas nestas profundidades, e sim, a composição geoquímica dos carbonatos adquirida ao longo do caminho de fluxo.



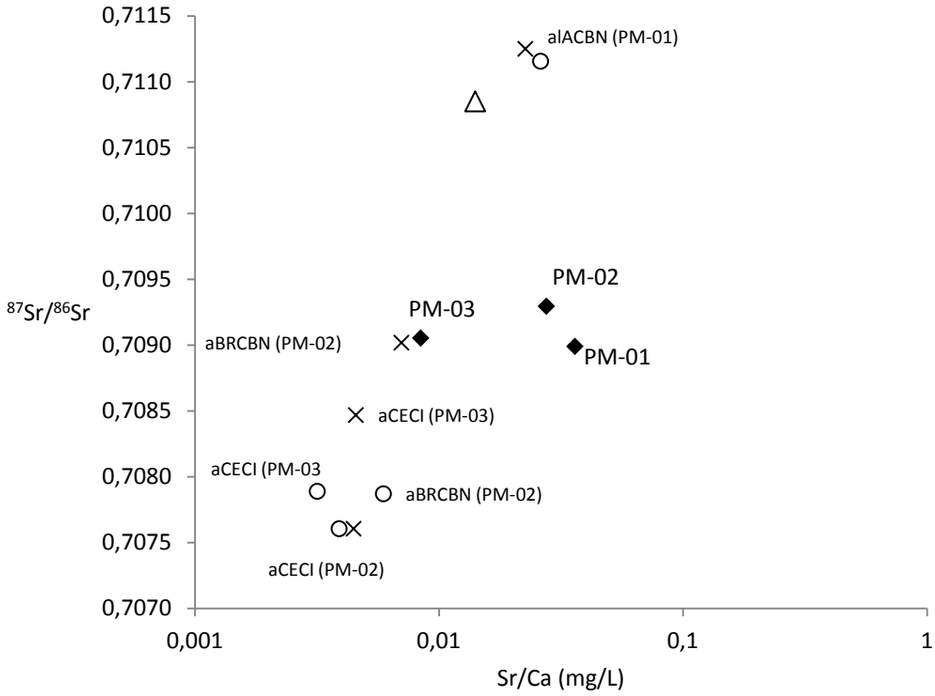


Figura 15: Gráficos $^{87}Sr/^{86}Sr$ vs Sr/Ca e Ba/Ca para as amostras de águas subterrâneas, superficiais e lixiviados

7. CONCLUSÕES

Os dados isotópicos de estrôncio indicam a origem natural para as anomalias de bário nas águas subterrâneas de Gália, corroborando com os dados químicos. A assinatura isotópica de estrôncio das águas subterrâneas apresenta semelhança à assinatura isotópica das rochas, indicando a origem geogênica de estrôncio. Dada a tendência de correlação observada entre bário e estrôncio, os dados isotópicos de estrôncio também indicam a origem natural de bário nas águas subterrâneas.

Em relação às fontes de bário, os dados químicos indicam tanto os carbonatos, quanto os óxidos-hidróxidos como fontes potencias. Respondendo a está questão, os isótopos de estrôncio mostram que a assinatura isotópica das águas subterrâneas apresentam maior semelhança a assinatura isotópica dos carbonatos, corroborando com os dados químicos que mostram que a disponibilidade de bário nas águas subterrâneas é controlada pela precipitação / dissolução de carbonatos. Destaca-se o litotipo aBRCBN (arenito com intensa presença de nódulos carbonáticos), com razões isótopicas de estrôncio mais próximas as das águas subterrâneas.

Com base na caracterização isotópica de estrôncio pode-se concluir que as anomalias de bário presentes nas águas subterrâneas de Gália são potencialmente de origem natural, tendo como fonte potencial a cimentação e nódulos carbonáticos presentes nas rochas da Formação Marília.

Os resultados deste estudo indicam os isótopos de estrôncio como bons traçadores de anomalias de bário nas águas subterrâneas estudadas. Em relação aos isótopos estáveis de oxigênio e hidrogênio, os mesmos também se mostram bons traçadores de anomalias de bário, uma vez que permitem distinguir as águas do Aquífero Marília, ricas em bário, das águas do Aquífero Adamantina, com teores inferiores de bário.

Os resultados deste estudo são um passo importante na avaliação das anomalias de bário nas águas subterrâneas do Estado de São Paulo, e colocam os isótopos de estrôncio, oxigênio e hidrogênio, como ferramentas potenciais para gestão dos recursos hídricos subterrâneos. Espera-se com este trabalho subsidiar as próximas ações da agência ambiental, contribuindo para uma eventual revisão dos padrões de referência de qualidade para as águas do Aquífero Bauru, na região onde ocorrem as rochas da Formação Marilia. Assim como, auxiliar os órgãos responsáveis pelo abastecimento público desta região, a adotar medidas de restrição ou regras para captação das águas no Aquífero Marília.

Este trabalho é um passo inicial na utilização de isótopos de estrôncio para identificação de anomalias de bário em águas subterrâneas. A metodologia aplicada neste estudo poderá também subsidiar a investigação de outros casos de anomalias de bário, cuja

origem não é claramente definida, assim como, tem um papel importante na difusão da metodologia ainda pouco utilizada no país.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEMAYEHU,T.,LEIS, A., EISENHAUER, A., DIETZEL, M. (2011). MULTI-PROXY APPROACH ($^{2}H/H$, $^{18}O/^{16}O$, $^{13}C/^{12}C$ and $^{8}7Sr/^{86}Sr$) for the evolution of carbonate-rich groundwater in basalt dominated aquifer of Axum area, northern Ethiopia, Chemie der Erde - Geochemistry, In Press.

BANNER, J. L., WASSERBURG, G.J., DOBSON, P.F., CARPENTER, A. B., MOORE. C. H. (1989). Isotopic and trace element constraints on the origin and evolution of saline groundwaters from central Missouri, Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 53, Issue 2, February 1989, Pages 383-398.

BARCELOS J.H. e SUGUIO K. (1987). Correlação e extensão das unidades litoestratigráficas do Grupo Bauru definida em território paulista, nos estados de Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso do Sul e. Paraná. In: SBG/Núcleo SP, Simpósio Regional de Geologia, 6, Rio Claro, Atas, 1:313-321.

BATEZELLI, A.; PERINOTTO, J. A. J.; ETCHEBEHERE, M. L. C.; FULFARO, V. J., SAAD, A. R. (1999). Redefinição litoestratigráfica da unidade Araçatuba e da sua extensão regional na Bacia Bauru, Estado de São Paulo, Brasil. In: SIMPÓSIO SOBRE O CRETÁCEO DO BRASIL, 5.; p. 195-200.

BERTOLO, R.A. (2011). Investigação de anomalias hidrogeoquímicas de bário em aquíferos do Estado de São Paulo. Relatório Parcial, CNPQ (Processo 577561/2008-1).

BERTOLO, R.A. ; BOUROTTE, C. ; HIRATA, R C A ; MARCOLAN, L N O ; SRACEK, O. (2011). Geochemistry of natural chromium occurrence in a sandstone aquifer in Bauru Basin, São Paulo State, Brazil.. Applied Geochemistry, v. 26, p. 1353-1363.

BODEK, I., LYMAN, W., REEHL, W. F., & ROSENBLATT, D. H. (1988). Environmental inorganic chemistry : properties, processes, and estimation methods. New York : Pergamon Press.

BULLEN, T.D., KRABBENHOFT, D.P., AND KENDALL, C., 1996. Kinetic and mineralogic controls on the evolution of groundwater chemistry and 87Sr/86Sr in a sandy silicate aquifer, northern Wisconsin: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 60 pp. 1807-1821.

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, São Paulo. 105 p.

CAPO, R.C.; STEWART, B.W.; CHADWICK, O.A. 1998. Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: Theory and methods. Geoderma, 82(1-3): 197-225.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (1997). Uso das águas subterrâneas para abastecimento público no Estado de São Paulo. São Paulo SP: 48p.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (2001). Relatório de estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. 231 p.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (2005). Decisão de Diretoria Nº 195-2005- E, de 23 de novembro de 2005. Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005, em substituição aos Valores Orientadores de 2001, e dá outras providências.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (2010). Relatório de qualidade das águas subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo: 2007 - 2009. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/agua_sub/rede_resultados.asp.

CHEN, C.-C., & HAYES, K. F. (1999). X-ray absorption spectroscopy investigation of aqueous Co(II) and Sr(II) sorption at clay–water interfaces. Geochimica et Cosmochimica Acta, 63(19–20), 3205–3215.

CHIANG, P. N., WANG, M. K., HUANG, P. M., WANG, J. J., & CHIU, C. Y. (2010). Cesium and strontium sorption by selected tropical and subtropical soils around nuclear facilities. Journal of Environmental Radioactivity, 101(6), 472–481.

CLARK, I. e FRITZ, P. (1997). Environmental isotopes in hydrogeology. 1a ed. New York, Lewis Publishers. 328p.

CRAIG, H. 1961. Isotopic variation in meteoric waters. Science, 133: 1702.

CPRM – SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL (2006).. Geologia e Recursos Minerais do Estado de São Paulo. São Paulo: CPRM, Mapa Geológico Estadual. Escala 1:750.000.

DAEE – DEPARAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA (1979). Estudo de águas subterrâneas, Regiões Administrativas 10 e 11: Presidente Prudente e Marília. São Paulo: v.1 e v.2.

DILL, H. G. (2010). The “chessboard” classification scheme of mineral deposits: Mineralogy and geology from aluminum to zirconium. Earth-Science Reviews, 100(1-4), 1–420.

EYLEM, C., ERTEN, H.N., GÖKTÜRK, H. (1990). Sorption-desorption behaviour of barium on clays, Journal of Environmental Radioactivity, 11(2): 183-200

FAURE, G. & MENSING, T.M. (2005). Isotopes: principles and applications. John Wiley & Sons
Ed. 897p.

FERNANDES, L. A. (1992). A cobertura cretácica suprabasáltica no Paraná e Pontal do Paranapanema (SP): os grupos Bauru e Caiuá. São Paulo, 1992. 129f. Dissertação (Mestrado em Geologia Sedimentar) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

FERNANDES, L. A. (1998). Estratigrafia e Evolução Geológica da Parte Oriental da Bacia Bauru (Ks, Brasil). Tese (Doutoramento) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo. 216 p.

FERNANDES, L. A. (2004). Mapa litoestratigráfico da parte oriental da Bacia Bauru. Boletim Paranaense de Geociências, n. 55, p. 53-66..

FERNANDES, L. A. (2010). Calcretes e registros de paleossolos em depósitos continentais neocretáceos (Bacia Bauru, Formação Marília). Revista brasileira de. geociências, São Paulo, 40(1): 19:35.

FERNANDES L.A. & COIMBRA A.M. (1994). O Grupo Caiuá (Ks): revisão estratigráfica e contexto deposicional. Rev. Bras. Geociências, 24(3):164-176.

FERNANDES, L. A. e COIMBRA, A. M. (2000). Revisão Estratigráfica da Parte Oriental da Bacia Bauru (Neocretáceo). Revista Brasileira de Geociências, 30: 723–734.

FIUME, B. (2010). Hidrogeoquímica do bário em poços de Abastecimento do Estado de São Paulo Monitorados pela CETESB. Monografia de Trabalho de Formatura - Instituto de Geociencias, Universidade de São Paulo, São Paulo.

FROST, C. D. e TONER, R. N. (2004). Strontium isotopic identification of water-rock interaction and ground water mixing. Ground Water, 42 (3): 418-432.

GILKESON, R.H.; SPECHT, S.A.; CARTWRIGHT, K.; GRIFFIN, R.A.; LARSON, T.E. (1978). Geologic Studies to Identify the Source for High Levels of Radium and Barium in Illinois Groundwater Supplies: A Preliminary Report. University of Illinois Water Resources Center Research Report 135, Urbana, IL.

GOSSELIN, D.C.; HARVEY, F.E.; FROST, C.; STOTLER, R; MACFARLANE, P.A. (2004). Strontium isotope geochemistry of groundwater in the central part of Dakota (GreatPlains) aquifer, USA. Applied Geochemistry, 19: 359-377.

HEM, J.D. (1985). Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. Third Edition. US Geological Survey Water-Supply Paper 2254, p. 272.

HOSONO, T., WANG, C.-H., UMEZAWA, Y., NAKANO, T., ONODERA, S.-ICHI, NAGATA, T., YOSHIMIZU, C., ET AL. (2011). Multiple isotope (H, O, N, S and Sr) approach elucidates complex pollution causes in the shallow groundwaters of the Taipei urban area. Journal of Hydrology, 397(1-2), 23-36. doi:10.1016/j.jhydrol.2010.11.025

IPT - INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO (2000). Diagnóstico da situação atual dos recursos hídricos e estabelecimento de diretrizes

técnicas para a elaboração do Plano da Bacia Hidrográfica do Tietê-Jacaré. Convênio IPT/DAEE. São Paulo. (IPT. Relatório 40674).

IRITANI, M. A.; EZAKI, S. (2008) As águas subterrâneas do Estado de São Paulo. São Paulo : Secretaria de Estado do Meio Ambiente - SMA, 2008.

JACOBSON, A.D., WASSERBURG, G.J. (2005). Anhydrite and the Sr isotope evolution of groundwater in a carbonate aquifer, Chemical Geology, Volume 214, Issues 3-4, 25 January 2005, Pages 331-350.

JOHNSON, T. M, DEPAOLO, D. J. (1997). Rapide exchange effects o isotope ratios in groundwaters systems 1. Development of a transport-dissolution-exchange model. Water Resources Research, Vol. 33, no 1, pages 187-195.

KABATA-PENDIAS, A., & PENDIAS, H. (2001). Elements of Group II. In Trace elements in soil and plants. CRC Press, Boca Raton, FL

KENDALL, C. e MCDONNELL, J. J. (Eds.), (1998). Isotope Tracers in CatchmentHydrology, Elsevier Science, Amsterdam, 839 p.

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

MALDANER, C. H. (2010). Recarga de aquífero em área urbana: estudo de caso de Urânia (SP). Dissertação de Mestrado - Instituto de Geociencias, Universidade de São Paulo.

MARANDI, M.; KARRO, E.; PUURA, E. (2004). Barium anomaly in the Cambrian-Vendian aquifer system in North Estonia. Environmental Geology, 47:132–139.

MARSHALL, C. P., & FAIRBRIDGE, R. W. (1999). Encyclopedia of geochemistry / edited by C.P. Marshall and R.W. Fairbridge. Dordrecht ; Boston : Kluwer Academic Publishers.

MARTINS, V.; BABINSKI, M.; RUIZ, I. R.; SATO, K.; SOUZA, S. L.; HIRATA, R. (2008). Establishing the analytical procedures for determination of Pb and Sr isotopic composition on water samples by ID-TIMS. Química nova.

MARTINS, V. (2008). Aplicação de isótopos de Pb, Sr, H e O como traçadores da recarga e da contaminação de aquíferos metropolitanos: um exemplo da Bacia do Alto Tietê: um exemplo da Bacia do Alto Tietê.São Paulo, 220p. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociencias, Universidade de São Paulo.

MAZOR, E. (1991). Applied chemical and isotopic groundwater hydrology. Open University Press, Suffolk, Great Britain, 274 p.

MCKENZIE, B. R. M. (1972). The Manganese Oxides in Soils - A review. Review Literature and arts of the americas.

MCNUTT, R.H. (2000). Strontium Isotopes. In: Cook, P.G., Herczeg, A.L. (Eds.), Environmental Tracers in Subsurface Hydrology. Kluwer Academic Publishers, pp. 234–260.

MILLOT, R., GUERROT, C., INNOCENT, C., NÉGREL, P., e SANJUAN, B. (2011). Chemical, multi-isotopic (Li–B–Sr–U–H–O) and thermal characterization of Triassic formation waters from the Paris Basin. Chemical Geology, 283(3-4), 226-241.

MINEROPAR (2001). Atlas geoquímico do Estado do Paraná. Curitiba: Minerais do ParanáS.A. 80 p.

MMA – MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (2009). Resolução CONAMA No420

MS – MINISTÉRIO DA SAÚDE (2011). Portaria 2.914 – Padrões de Potabilidade.

MOKRIK, R.; KARRO, E.; SAVITSKAJA, L.; DREVALIENE, G. (2009). The origin of barium in the Cambrian-Vendian aquifer system, North Estonia. Estonian Journalof Earth Sciences, v.53, n. 3, p. 193-208.

MOORE & STAUBITZ (1984). Distribution and source of Barium in groundwater at Cattaraugus Indian reservation, southwestern NY. New York: U.S Geological Survey, 1984. 21p. (Water-Resources Investigations Report 84-4129).

NEGREL, P. (2006). Water-granite interaction: Clues from strontium, neodymium and rare earth elements in soil and waters, Applied Geochemistry, Volume 21, Issue 8, August 2006, Pages 1432-1454.

NOGUEIROL, R. C. (2008). Extração Sequencial e especiação de metais pesados e emissão de gases do efeito estufa em Neossolo Litólico contaminado com resíduo rico em Ba, Cu, Ni , Pb e Zn. Tese de Mestrado. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queirós (ESALQ), Universidade de São Paulo (USP), Pircicaba. 123 p.

PARKMAN, R. H., CHARNOCK, J. M., LIVENS, F. R., & VAUGHAN, D. J. (1998). A study of the interaction of strontium ions in aqueous solution with the surfaces of calcite and kaolinite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 62(9), 1481–1492

PAULA E SILVA, F. (2003). Geologia de subsuperfície e hidroestratigrafia do Grupo Bauru no Estado de São Paulo. Tese (Doutoramento) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista. Rio Claro. 166 p.

PAULA E SILVA, F.; CHANG, H.K.; CAETANOCHANG, M.R. (2003). Perfis de referência do Grupo Bauru (K) no Estado de São Paulo. Revista Geociências, v. 22 (número especial). Rio Claro. p. 21-32.

PAULA E SILVA, F.; CHANG, H.K.; CAETANO CHANG, M.R. (2005). Estratigrafia de subsuperfície do Grupo Bauru (K) no Estado de São Paulo. Revista Brasileira de Geociências, v. 35, n.1, pp. 77-88.

PAULA E SILVA, F.; CHANG, H.K.; CAETANO CHANG, M.R. (2005). Hidroestratigrafia do Grupo Bauru (K) no Estado de São Paulo. Águas Subterrâneas, v.19, n.2, pp.19-36.

PRANDI, E. (2010). Gestão integrada das águas do Sistema Aquífero Bauru nas Bacias Hidrográficas dos rios Aguapeí e Peixe/SP. Tese (Doutoramento) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 142 p.

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. 1v. p.37-46.

ROZANSKI, K.; ARAGUÁS-ARAGUÁS, L.; GONFIANTINI, R. (1993). Isotopic patters in modernglobal precipitation, In: Swart, P. K.; Lohmann, K. C.; McKenzie, J.; Savin, S. (ed.)Climate Change in Continental Isotopic Records, Geophysical Monograph Series, 78, pp. 1-36, AGU, Washington, DC.

SAVAZZI, E. A. (2008). Determinação da Presença de Bário, Chumbo e Cromo em amostras de água subterrânea coletadas no Aquífero Bauru. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto - Universidade de São Paulo. 74 p.

SCHOFIELD, S., e JANKOWSKI, J. (2004). Hydrochemistry and isotopic composition of Na–HCO_3-rich groundwaters from the Ballimore region, central New South Wales, Australia. Chemical Geology, 211(1-2), 111-134.

SELIM, H. M. E., & KINGERY, W. L. (2003). Geochemical and hydrological reactivity of heavy metals in soils. Lewis Publishers.

SHAND, P., DARBYSHIRE, D.P.F., LOVE, A.J., EDMUNDS, W.M. (2009). Sr isotopes in natural waters: Applications to source characterisation and water-rock interaction in contrasting landscapes, Applied Geochemistry, Volume 24, Issue 4, 12th International Symposium on Water-Rock Interaction (WRI-12), Pages 574-586.

SILVEIRA, M.L.; ALLEONI, L.R.F.; O'CONNOR, G.A.; CHANG, A.C. (2006). Heavy metal sequential extraction methods - A modification for tropical soils. Chemosphere, v. 64, pp. 1929-1938.

SOARES P.C.; LANDIM P.M.B.; FÚLFARO V.J.; SOBREIRO NETO A.F. 1980. Ensaio de caracterização do Cretáceo no Estado de São Paulo: Grupo Bauru. Rev. Bras. Geociências, 10(3):177-185.

STILLE, P. e SHIELDS, G. 1997. Radiogenic Isotope Geochemistry of Sedimentary and Aquatic Systems. Springer-Verlag, Berlin, 217 p.

STUCKLESS, J. S., PETERMAN, Z. E., MUHS, D. R. (1991). U and Sr Isotopes in Ground Water and Calcite, Yucca Mountain, Nevada: Evidence Against Upwelling. USGS Staff Published Research.

TAVARES, T. (em preparação). Investigação de anomalias hidrogeoquímicas de bário em aquíferos do Estado de São Paulo. Tese de Doutoramento. Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.

TAVARES, T.; FIUME, B.; BERTOLO, R.; MODESTO, R. P. (em preparação). Ocorrência de bário em poços de abastecimento do Estado de São Paulo.

UNDERWOOD, E. C.; FERGUSON, G. A.; BETCHER, R. PHIPPS, G. (2009). Elevated bário Concentration in a Sandstone Aquifer. Journal of Hydrogeology, v. 376, p. 126-131.

USEPA - UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. (2009). USEPA 3050B, Method 3050B. Acid Digestion of Sediments, Sludges and Soils.

WHO (1996). Guidelines for drinking-water quality. 2nd edn., Vol. 2: Health criteria and other supporting information. World Health Organization, Geneva.