UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

HIDROGEOQUÍMICA DOS AQUÍFEROS TUBARÃO E CRISTALINO NA REGIÃO DE SALTO (SP)

Sibele Ezaki

Orientador: Prof. Dr. Raphael Hypolito

TESE DE DOUTORAMENTO

Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia

SÃO PAULO
2011

Autorizo a reprodução total ou parcial deste trabalho, desde que citada a fonte.

Ezaki, Sibele

Hidrogeoquímica dos Aquíferos Tubarão e Cristalino na Região de Salto (SP) / Sibele Ezaki – São Paulo, 2011.

180 p. : il.

Tese (Doutoramento): IGc/USP

Orient.: Hypolito, Raphael

1. Hidrogeoquímica 2. Aquífero Tubarão. 3. Aquífero Cristalino. 4. Fluoreto. 5. Salinidade. I. Título.

Dedico este trabalho a meus pais
José e Tomomi

E aos saltenses

Agradecimentos

Agradeço a todas as pessoas e instituições que colaboraram, participaram e acompanharam o desenvolvimento deste trabalho e compartilho a satisfação e alegria de finalizar esta pesquisa.

Agradeço, primeiramente, ao Professor Raphael Hypolito, pela amizade e confiança, pelas experiências transmitidas, por ter me orientado neste e em tantos outros trabalhos e me iniciado na pesquisa científica.

Ao Senhor Francisco Moschini, que se envolveu e participou de todos os trabalhos de campo, desde o reconhecimento da área às amostragens, e viabilizou o contato com muitos proprietários e principais entidades da região.

Ao Centro de Pesquisa de Águas Subterrâneas - CEPAS do Instituto de Geociências da USP, que forneceu a infra-estrutura laboratorial desta pesquisa.

Ao CNPq (Proc. Nº 473081/2006-7) e à FAPESP (Proc. Nº2006/51699-0), pelos auxílios à pesquisa.

Ao SAE de Salto, nas pessoas do Eng. Márcio Mendes e do Senhor Francisco Moschini que forneceram dados e informações sobre a região.

Ao SAAE de Indaiatuba, nas pessoas do Eng. Caio Sampaio e Ildo Souza Dias que forneceram dados sobre poços da região e, da Fernanda Aparecida Leme, técnica de controle de qualidade, que colaborou com análises químicas de amostras de água superficial.

Ao Instituto Geológico, que forneceu infra-estrutura para os trabalhos de campo.

Aos professores do Curso de Pós-Graduação da USP, na pessoa do Coordenador do Programa de Recursos Minerais e Hidrogeologia, Prof. Teodoro Isnard R. de Almeida.

Aos professores Setembrino Petri, Paulo César F. Giannini, José Moacyr Coutinho e Gaston E. Henrich Royas, sempre solícitos em ensinar e discutir.

Ao Prof. José Moacyr Vianna Coutinho, que me auxiliou e orientou na análise petrográfica de rochas ígneas.

Ao Prof. Fabio Taioli, co-orientador no início do doutorado.

À Annabel Perez-Aguilar, que me orientou nos trabalhos de campo de geologia, nas discussões e interpretações de dados e na elaboração das publicações.

A meu esposo Artur, companheiro de todas as horas, que também participou dos trabalhos de campo e auxiliou nas discussões geológicas.

À Sandra Andrade que me orientou inúmeras vezes nas análises e tratamentos de dados químicos e físico-químicos.

Aos técnicos de laboratório do IGc-USP: Flávio Machado (FRX), Paulo Mori (FRX); Isaac (MEV); Sandra e Marinês (ICP-OES); Elaine e Victor (LabSed), Sueli (Geoquímica) que auxiliaram na execução de análise e interpretação de dados.

Aos técnicos do IGc-USP que auxiliaram na preparação de amostras: José Paulo, Samuel e Vasco.

Aos colegas do CEPAS: Lúcia Helena Silva, Paulo Rodrigues de Lima; Gisele B. Magdaleno; Daniela C. Gamito, que auxiliaram nos trabalhos laboratoriais e de campo. E ao Vinicius (Pentelho), Fernando (Fefo) e Mariana (Mocotó), por alegrarem os trabalhos no laboratório.

À Mirtis Malagutti, Emílio Spagnol e Márcia Stradiotto, do LEBAC-UNESP, pelas análises de águas e auxílio.

Às queridas Ana Paula Cabanal e Magali Rizzo da Seção de Pós-Graduação, que sempre ajudaram nas questões acadêmicas.

Ao Tadeu da Seção de Apoio Acadêmico da Pós-Graduação.

Ao Antonio Kikuda do Laboratório de Informática Geológica.

Aos amigos e colegas da pós-graduação Cláudia Moura, Silvia Cremonez Nascimento, Janaina M. Forturnato, Marisa S.Pugas, Robercal Berrocal, Rejane Rocha, Sandra Procel Guerra, Leonardo Marcolan, Aníbal Muchi, Valéria Guimarães, Arthur Chahud, Giselle Utida, Evelyn Sanchez, pelos bons e felizes momentos.

A Alejandro Salazar e Marta Edith Velasquez, pelas fotografias das lâminas petrográficas.

Aos amigos do Núcleo de Hidrogeologia do IG-SMA, Luciana, Amélia, Cláudia e, em especial, ao Geraldo H. Oda, Carla Veiga e Mara A. Iritani, companheiros de campo; e aos técnicos de campo do IG-SMA Santo Duarte Camargo e Aparecido Magalhães.

A meus pais, minhas irmãs Simone e Lilian e familiares, e à D. Marieta, que sempre me apoiaram e se felicitaram com cada conquista.

A todos os amigos.

RESUMO

Hidrogeoquímica dos Aquíferos Tubarão e Cristalino na Região de Salto (SP)

O estudo hidrogeoquímico dos aquíferos Tubarão (sedimentar, granular) e Cristalino (granítico, fissural) na Região de Salto (SP), tem como proposta avaliar os processos da interação água-solo-rocha que influem na composição química das águas e discutir a origem de anomalias de fluoreto e salinidade. Para averiguar a relação dessas anomalias com fontes naturais ou antropogênicas, foram estudados processos geoquímicos envolvidos nos níveis rasos e profundos de duas microbacias hidrográficas, onde se têm instaladas várias industriais.

As águas dos aquíferos apresentam concentrações iônicas, pH e condutividade elétrica mais elevados em relação às águas subterrâneas rasas, sendo predominantemente bicarbonatadas cálcicas e sódicas no Aquífero Cristalino e bicarbonatadas e sulfatadas sódicas no Tubarão. A salinidade, pH e concentração de sódio destas águas tende a aumentar com a profundidade e no sentido do fluxo subterâneo das áreas de recarga para as de descarga nos principais rios da região.

As anomalias geoquímicas ocorrem somente nas águas profundas. A origem do fluoreto é atribuída a alteração de biotita nos granitos e de micas e argilominerais nas rochas sedimentares. O F^- está associado a águas bicarbonatadas e sulfatadas sódicas e a valores alcalinos de pH.

Os focos de maior salinidade ocorrem em localidades próximas ao Rio Tietê e ao Rio Jundiaí. Ela pode estar associada a lineamentos estruturais de direção NE e NW, mas não se descarta a hipótese de águas residuais aprisionadas durante a deposição marinha dos sedimentos ou à circulação restrita da água subterrânea no Aquífero Tubarão.

O sistema profundo encontra-se relativamente isolado em relação aos níveis subsuperficias rasos/superficiais, constatado pelos distintos fluxos subterrâneos e características físico-químicas e químicas. Os solos, sedimentos e águas superficiais e de poços cacimba apresentam evidências de degradação ocasionada por lançamento de esgotos e de um antigo lixão.

Palavras-chave: Aquífero Tubarão, Aquífero Cristalino, Fluoreto, Salinidade

ABSTRACT

Hydrogeochemistry of Tubarão and Crystalline aquifers in the Region of Salto (São Paulo State)

The hydrogeochemical study of Tubarão (sedimantary, granular) and Cristallyne (Granitic, fissural) aquifers in Salto Region, evaluates water-soil-rock interaction processes that have influence on water chemical composition and discuss the origin of fluoride and salinity anomalies in ground waters. To investigate the correlation between these anomalies with natural or antropogenic sources, geochemical process studies considering shallow and deep portions were conducted in two small watersheds, where several industries are installed.

Deep ground waters present higher ionic concentrations, pH and electrical conductivity when compared to shallow ground waters; they are mainly bicarbonated calcic and sodic in the Crystalline Aquifer and bicarbonated or sulfated sodic in Tubarao Aquifer. The salinity, pH and sodium concentration of these water rise with deepness and from recharge to discharge areas in the main regional rivers.

Geochemical anomalies only occur in deep waters. The origin of fluoride is attributed to biotite alteration in granites and to micas and clayminerals in sedimentary rocks. The fluoride is associated to bicarbonated and sulfated sodic waters and alcaline pH values.

Focal points of high salinity occur in places near Tietê River and Jundiaí River. It can be associated to structural lineaments with NE and NW directions, but the hypothesis of residual waters that remained in the pore spaces of rocks during marine deposition of sediments cannot be rejected, as well as restrict portions of ground water circulation in the Tubarão Aquifer.

The deep system is relatively isolated to the superficial and shallow subterraneous levels, verified by their distinct water flow and physicochemical and chemical properties. Soils, sediments and superficial waters and shallow groun dwater present evidences of degradation, caused by sewerage and an old waste dump.

Keywords: Tubarão Aquifer, Crystalline Aquifer, Fluoride, Salinity

LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura 1. Localização da área de estudo e principais acessos. 4

Figura 2. Mapa geológico regional. 7

Figura 3. Quadro estatigráfico do Grupo Tubarão na Bacia do Paraná (Chahud, 2007). 8

Figura 4. Blocodiagrama mostrando a paleofisiografia do Subgrupo Itararé na região de Capivari (Stevaux et al., 1987). 10

Figura 5. Seção geológica esquemática da região estudada. 13

Figura 6. Esquema dos poços tubulares por aquifero explotado. 21

Figura 7. Localização dos pontos de coleta de água dos poços amostrados na Região de Salto. 22

Figura 8. Mapa geológico local com pontos de afloramento (Fonte: Neves, 2005; Bistrichi et al., 1981; Galembeck,1997) . 39

Figura 9. Localização dos pontos amostrados no afloramento da Rod. Açúcar. 42

Figura 10. Poços tubulares profundos cadastrados na Região de Salto (SP). 49

Figura 11. Mapa de contorno do topo do embasamento cristalino. 51

Figura 12. Mapa potenciométrico da Região de Salto-Indaiatuba. 52

Figura 13. Classificação das águas subterrâneas do Aquífero Cristalino (C) e Cristalino com pequena cobertura sedimentar (CT) – Diagrama Piper (% meq/L). 63

Figura 14. Projeção dos dados de água subterrânea em diagramas de estabilidade log $[K^+]/[H^+]$ em função de log $[H_4SiO_4]$. 65

Figura 15. Projeção dos dados de água subterrânea em diagramas de estabilidade log $[Na^+]/[H^+]$ em função de log $[H_4SiO_4]$. 65

Figura 16. Diagramas de pH e de condutividade elétrica ($\mu S\ cm^{-1}$) das soluções de granito em função do tempo. 66

Figura 17. Diagramas de pH e condutividade elétrica do lixiviado do granito versus $1/\sqrt{t^2}$. 67

Figura 18. Diagramas de pH, condutividade elétrica ($\mu S\ cm^{-1}$), F^-, Cl^-, SO_4^{2-} e SIO_2 da solução de granito em função do tempo. 70

Figura 19. Projeção dos dados de água subterrânea do Aquífero Tubarão em diagrama de estabilidade log $[K^+]/[H^+]$ em função de log $[H_4SiO_4]$. 82

Figura 20. Diagrama de estabilidade log $[Na^+]/[H^+]$ em função de log $[H_4SiO_4]$ - água do Aquífero Tubarão. 82

Figura 21. Classificação das águas subterrâneas do Aquífero Tubarão (T) - Diagrama de Piper (% meq/L). 85

Figura 22. Diagramas de pH e de condutividade elétrica ($\mu S\ cm^{-1}$) das soluções em função do tempo. 88

Figura 23. Diagramas de pH e condutividade elétrica do lixiviado do granito versus $1/\sqrt{t^2}$. 89

Figura 24. Diagramas de pH, condutividade elétrica ($\mu S\ cm^{-1}$), F^-, Cl^-, SO_4^{2-} e SIO_2 das soluções em função do tempo. 92

Figura 25. Diagramas de concentração de Ca, Na, K, Mg, Fé e Al das soluções em função do tempo. 93

Figura 26. Classificação das águas subterrâneas do Aquífero Tubarão/Cristalino (TC) e Cristalino com cobertura sedimentar (CT) – Diagrama Piper (% meq/L). 99

Figura 27. Projeção dos dados de água subterrânea dos sistemas mistos (TC e CT) em diagramas de estabilidade log $[K^+]/[H^+]$ em função de log $[H_4SiO_4]$. 101

Figura 28. Projeção dos dados de água subterrânea dos sistemas mistos (TC e CT) em diagramas de estabilidade log $[Na^+]/[H^+]$ em função de log $[H_4SiO_4]$. 101

Figura 29. Mapa de distribuição da composição química das águas subterrâneas no Município de Salto (SP). 103

Figura 30. Perfil Hidroquímico das águas subterrâneas dos Aquíferos Tubarão e Cristalino. 104

Figura 31. Perfil Hidroquímico das águas subterrâneas dos Aquíferos Tubarão e Cristalino. 105

Figura 32. Mapa de distribuição de TSD em poços profundos de Salto e porção sul de Indaiatuba. 112

Figura 33. Mapa de isovalores de STD em poços profundos de Salto e porção sul de Indaiatuba. 112

Figura 34. Correlação entre TSD e cloreto e sulfato nas águas subterrâneas. 114

Figura 35. Correlação entre TSD e cálcio, sódio e magnésio nas águas dos poços. 114

Figura 36. Concentrações de cloreto em águas subterrâneas da Região de Salto-Indaiatuba. 116

Figura 37. Concentrações de sulfato em águas subterrâneas da Região de Salto. 118

Figura 38. Campo de estabilidade de F-apatita e OH-apatita. 124

Figura 39. Concentração de fluoreto em poços tubulares de Salto e sul de Indaiatuba (SP). 130

Figura 40. Diagrama $[F^-]$ em função de pH. 132

Figura 41. Diagrama $[F^-]$ x pH em função dos aquíferos. 133

Figura 42. Diagrama $[F^-]$X $[HCO_3^-]$ em função dos aquíferos. 133

Figura 43. Diagrama $[F^-]$X $[Na^+]$ em função dos aquíferos. 134

Figura 44. Diagrama $[F^-]$X $[Ca^{2+}]$ em função dos aquíferos. 134

Figura 45. Diagrama $[F^-]$X $[Mg^{2+}]$ em função dos aquíferos. 135

Figura 46. Diagrama $[F^-]$X $[K^+]$ em função dos aquíferos. 135

Figura 47. Diagrama $[F^-]$ X [CE] em função dos aquíferos. 136

Figura 48. Diagrama índice de saturação da fluorita em relação a CE por aquífero. 137

Figura 49. Diagrama índice de saturação da calcita em relação a CE por aquífero. 137

Figura 50. Localização dos pontos de amostragem de água e solo no Condomínio Santa Filomena. 138

Figura 51. Localização dos pontos de amostragem de água, solo e sedimentos na Microbacia do Córrego do Ajudante. 139

Figura 52. Classificação textural de amostras de solos/sedimentos segundo Shepard (a) da Microbacia Cond. Santa Filomena e (b) da Microbacia do Córrego do Ajudante. 141

Figura 53. Íons de metais pesados Cd, Zn, Pb, Ni, Cu e Cr nas águas intersticiais (a) e adsorvidos às partículas sólidas de sedimentos (b). 149

Figura 54. Localização dos poços cacimba amostrados. 151

Figura 55. Classificação das águas subterrâneas em poços cacimba - Diagrama Piper (% meq/L). 154

Figura 56. Diagramas de atividade das águas de poços cacimba: log $[K^+]/[H^+]$ em função de log $[H_4SiO_4]$ 156

Figura 57. Diagramas de atividade das águas de poços cacimba: log $[Na^+]/[H^+]$ em função de log $[H_4SiO_4]$ 156

Figura 58. Mapa potenciométrico na Microbacia do Córr. Ajudante: (a) aquífero raso; (b) aquífero profundo. 158

Figura 59. Gráficos representando parâmetros físico-químicos e químicos em função da distância à Foz do Córrego do Ajudante no Rio Tietê. 160

Figura 60. Áreas com anomalias de fluoreto em poços tubulares. 167

LISTA DE TABELAS

Pág.

Tabela 1. Dados dos poços tubulares amostrados na Região de Salto. 23

Tabela 2. Métodos analíticos e preservantes utilizados para análises químicas de água. 25

Tabela 3. Cálculo dos componentes da alcalinidade. 30

Tabela 4. Composição média das águas do Aquífero Cristalino, isento e com cobertura sedimentar. 38

Tabela 5. Quantidade de poços por aquífero explotado. 50

Tabela 6. Médias e medianas de profundidade, nível estático, vazão e capacidade específica dos poços da área estudada. 50

Tabela 7. Composição mineralógica de granitos de Salto, expressos em % peso. 53

Tabela 8. Composição química de granitos de Salto. 55

Tabela 9. Composição química de amostras do terreno granítico de Salto – rochas sãs (3D e 5E), rochas alteradas (3B e 5C) e solo (3A, 5A e 5B). 56

Tabela 10. Composição química do granito do Ponto 3 (em % peso e fração molar) e porcentagem de alteração . 57

Tabela 11. Composição química do granito do Ponto 5 (em % peso e fração molar) e porcentagem de alteração . 58

Tabela 12. Valores médios, mínimos e máximos de dados físico-químicos e químicos das águas do Aquífero Cristalino (C) e Cristalino com cobertura sedimentar (CT) da Região de Salto. 61

Tabela 13. Análises físico-químicas e químicas das águas de poços tubulares – Região de Salto. 62

Tabela 14. Resultados dos experimentos de alteração: granitos (10 e 5E) – medições de pH e de condutividade elétrica ($\mu S\ cm^{-1}$). 66

Tabela 15. Dados de pH e de condutividade elétrica de granito lixiviado projetados para tempo infinito. 68

Tabela 16. Concentrações iônicas ($mg\ dm^{-3}$) nas soluções finais do equilíbrio água/rocha. 68

Tabela 17. Resultados dos experimentos de alteração do granito (5E) da Região de Salto. 69

Tabela 18. Mobilidade Relativa dos elementos do granito 5E. 71

Tabela 19. Concentrações de fluoreto ($mg\ dm^{-3}$) na solução após contato com biotitas de granitos. 73

Tabela 20. Rochas sedimentares - mineralogia. 75

Tabela 21. Composição química média de arenitos, siltitos, ritmitos e folhelhos de Salto (SP). 78

Tabela 22. Composição química total de amostras de rochas sedimentares de Salto. 79

Tabela 23. Análises químicas das águas de poços tubulares que explotam o Aquífero Tubarão – Região de Salto. 83

Tabela 24. Valores médios, mínimos e máximos de dados físico-químicos e químicos das águas do Aquífero Tubarão(T) da Região de Salto-SP. 84

Tabela 25. Resultados dos experimentos de alteração: arenito alterado (25-C) e são (29-C), siltito (29-B) e folhelho (27-A) – medições de pH e de condutividade elétrica ($\mu S\ cm^{-1}$). 87

Tabela 26. Dados de pH e de condutividade elétrica projetados para tempo infinito. 89

Tabela 27. Concentrações iônicas ($mg\ dm^{-3}$) nas soluções finais do equilíbrio água/rocha. 90

Tabela 28. Resultados dos experimentos de alteração do siltito (29-B), arenito (29-C) e folhelho (27-A) da Região de Salto. 91

Tabela 29. íons dominantes nas soluções dos experimentos. 94

Tabela 30. Mobilidade relativa dos elementos do arenito (29-C) e do siltito (29-B). 95

Tabela 31. Mobilidade relativa dos elementos do folhelho (27-A). 96

Tabela 32. Valores médios, mínimos e máximos de dados físico-químicos e químicos das águas dos poços mistos TC e CT da Região de Salto-SP. 97

Tabela 33. Análises químicas das águas de poços tubulares mistos (TC e CT) – Região de Salto. 98

Tabela 34. Hipóteses sobre a origem da salinidade em granitos. 109

Tabela 35. Distribuição de flúor total na água do mar. 122

Tabela 36. Dados de poços e de concentração de fluoreto obtidos neste trabalho e compilados de relatórios. 129

Tabela 37. Resultados texturais e mineralógicos de amostras de solo/sedimento das microbacias do Condomínio Santa Filomena e do Córrego do Ajudante. 140

Tabela 38. Resultados de pH e CTC de solos e sedimentos das microbacias estudadas. 143

Tabela 39. Composição química de solos/sedimentos coletados no Condomínio Santa Filomena (Microbacia Tietê) e Microbacia Córrego Ajudante. Constituintes maiores são apresentados em % e os traços em $mg\ kg^{-1}$. 144

Tabela 40. Composição química total de sedimentos da Micro-Bacia do Córrego do Ajudante. Constituintes maiores são apresentados em % e os traços em $mg\ kg^{-1}$. 146

Tabela 41. Extrações iônicas (em $mg\ kg^{-1}$) de solo em água e HNO_3 (8M). 148

Tabela 42. Extrações iônicas (em $mg\ kg^{-1}$) de solo e sedimento em H_2O. 150

Tabela 43. Dados de poços cacimba na região de Salto. 152

Tabela 44. Análises químicas de águas de poços cacimba da região de Salto. 153

Tabela 45. Características e resultados analíticos das águas subterrâneas coletadas nos poços cacimba e tubulares (valores médios) na Microbacia do Córr. do Ajudante. 155

Tabela 46. Resultados analíticos das águas superficiais do Córrego do Ajudante. 159

SUMÁRIO

Pág.

RESUMO i

ABSTRACT ii

LISTA DE FIGURAS iii

LISTA DE TABELAS vi

1. INTRODUÇÃO 1

2. OBJETIVOS 3

3. LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO 4

4. GEOLOGIA 6

4.1. GELOGIA REGIONAL 6

4.2. HIDROGEOLOGIA REGIONAL 13

5. MATERIAIS E MÉTODOS 16

5.1. POÇOS 16

5.2. AMOSTRAGEM 18

Rochas 18

Solos 20

Águas Subterrâneas 20

Águas Superficiais 25

Sedimentos de Fundo 26

5.3. TRABALHOS LABORATORIAIS 27

Tratamento e Análises de Amostras Sólidas 27

Tratamento e Análises de Amostras Líquidas 30

5.4. TRABALHOS EXPERIMENTAIS 31

Alteração de Rochas 31

Alteração de Biotita 35

6. GEOLOGIA LOCAL 39

6.1. HIDROGEOLOGIA LOCAL 49

7. RESULTADOS E DISCUSSÕES 53

PARTE I – PROCESSOS GEOQUÍMICOS EM ÁGUAS PROFUNDAS 53

7.1. GRANITOS 53

Caracterísiticias petrográficas e químicas 53

Interações Água-Solo-Rocha 58
Hidroquímica do Aquífero Cristalino 61
Equilíbrio Mineral 64
Resultados Experimentais de Alteração de Rocha 66
Resultados Experimentais de Alteração de Biotita 73
7.2. ROCHAS SEDIMENTARES 74
Características petrográficas mineralógicas e químicas 74
Interações Água-Rocha 80
Hidroquímicia do Aquífero Tubarão 82
Resultados Experimentais de Alteração de Rochas Sedimentares 86
7.3. POÇOS MISTOS 97
Hidroquímica dos Poços Mistos 97
Equilíbrio Mineral 100
7.4. DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DOS TIPOS HIDROQUÍMICOS 101
7.5. SALINIDADE DAS ÁGUAS 106
Revisão de Literatura 106
Total de Sólidos Dissolvidos 111
Cloretos e Sulfatos 115
7.6. FLUORETOS NAS ÁGUAS PROFUNDAS 119
Flúor 119
Fluoretos na área de estudo 128
PARTE II – PROCESSOS GEOQUÍMICOS SUPERFICIAIS E SUBSUPERFICIAIS RASOS 138
7.7. SOLOS E SEDIMENTOS 139
Granulometria, Textura e Mineralogia 139
pH e Capacidade de Troca Catiônica 142
Composição Química 143
Extrações 147
7.8. ÁGUAS SUBTERRÂNEAS RASAS 151
7.9. ÁGUAS SUPERFICIAIS 159
8. DISCUSSÕES FINAIS 163
9. CONCLUSÃO 170
10. REFERÊNCIAS 172

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, nos Municípios de Salto e Indaiatuba (SP) tem havido uma crescente de demanda do uso da água subterrânea, em função da expansão urbana e da industrialização acompanhadas do crescimento populacional. Este processo de desenvolvimento se instalou no eixo Sorocaba-Campinas, desde a década de 1960, em decorrência da descentralização industrial da Região Metropolitana de São Paulo em direção ao Interior.

O abastecimento público em Salto e Indaiatuba se dá na sua quase totalidade por captação em cursos d'água (SNIS, 2008), cujo potencial é limitado em função dos estágios de degradação em que se encontram importantes rios como o Tietê e o Jundiaí.

Apesar da baixa produtividade dos aquíferos da região, os Aquíferos Tubarão (vazão média 7,3 m^3/h) e Cristalino (7,0 m^3/h) (Pereira, 1997), a água subterrânea deixou de ser um recurso alternativo, e vem assumindo importante papel no desenvolvimento econômico e social, comprovado pelo crescente número de poços tubulares para uso privado nas últimas décadas.

Isto demonstra a necessidade de se conhecer não apenas o potencial dos aquíferos em termos de exploração, visando planejamento e uso adequado dos recursos disponíveis, mas também as características químicas e físico-químicas das águas, visando à manutenção e proteção de sua qualidade.

Neste trabalho houve um interesse especial nos aspectos qualitativos das águas subterrâneas, decorrentes de registros e depoimentos sobre a ocorrência de fluoreto em elevadas concentrações, de águas salobras e problemas associados à dureza da água (incrustações). Essas condições levaram alguns usuários a inutilizar seus poços tubulares e reativar poços cacimba para abastecimento.

A importância do estudo do flúor em águas se deve aos efeitos significativos na saúde humana, podendo ser benéfico à saúde dental quando em pequenas concentrações (entre 0,6 e 0,8 mg dm^{-3}) ou acarretar doenças como fluorose dentária ou esqueletal, quando em elevados níveis de exposição. Para a Organização Mundial da Saúde a concentração máxima de fluoreto em

água potável é de 1,5 mg dm^{-3} (WHO, 2006), valor também adotado pela Portaria Nº 518, de 25/03/2004 do Ministério da Saúde do Brasil.

A origem dessas anomalias, de salinidade e de fluoreto, nos aquíferos desta região foi pouco estudada, podendo ser mencionados os trabalhos sobre fluoreto de Pinheiro *et al. (*1965), Perroni *et al*. (1985) e Ribeiro (1992) para o Aquífero Tubarão na Bacia Sedimentar do Paraná e de Ribeiro (1992) para o Embasamento Cristalino. Outras unidade da Bacia do Paraná foram alvo de maior investigação como o Aquífero Serra Geral (Giampá & Franco Filho, 1982; Perroni *et al*., 1985; Nanni *et al*., 2008), Aquífero Guarani (Silva, 1983; Perroni *et al*., 1985; Kimmelmann *et al*., 1990; Sracek & Hirata, 2002; Silvério da Silva *et al*., 2004 e 2006; Marimon, 2006), Aquífero Guarani relacionado à Bauru e/ou Serra Geral (Fraga & Lisboa, 1978 apud Fraga, 1992; Szikszay et al., 1981; Perroni *et al*., 1986 *apud* Fraga, 1992; Fraga, 1992) e Formações Ponta Grossa e Irati (Kern *et al,* 2007).

A possibilidade desta origem ser natural levou ao estudo da inter-relação entre a composição mineralógica das rochas e das soluções aquosas em equilíbrio, por meio de análises hidrogeoquímicas. Ainda, para compreender o comportamento do fluoreto nos aquíferos foram realizados experimentos simulando a alteração das rochas e as condições de liberação do íon para as soluções. Os processos geoquímicos nas porções mais profundas dos aquíferos são abordados na primeira parte do Capítulo 7 - Resultados, considerando separadamente os granitos (Aquífero Cristalino) e as rochas sedimentares (Aquífero Tubarão).

Também foi considerada a possibilidade da origem estar associada a atividades antropogênicas. Como a contaminação normalmente ocorre nas porções mais superficiais do terreno, foram estudados processos geoquímicos envolvidos no comportamento de íons contaminantes em solos, sedimentos, águas superficiais e subterrâneas rasas, na segunda parte do Capítulo 7.

Para esses estudos, foram delimitadas áreas menores, correspondentes a microbacias hidrográficas. A microbacia, como unidade territorial de trabalho, permite a análise das interações rocha-solo/sedimento-

água-(contaminante) em um sistema mais raso, bem como de sua relação com outro mais profundo e regional.

Foi selecionada uma microbacia onde se têm instalado um distrito industrial (Tranqüilo Gianinni), um aterro sanitário, e onde se conhecia previamente a ocorrência de anomalia de fluoreto. Selecionou-se ainda outra microbacia, ocupada por condomínio de chácaras (Condomínio Santa Filomena), situada na proximidade e circundada pelo Rio Tietê. Nela ocorrem fluoreto e águas salobras em teores consideráveis.

Uma terceira microbacia, próxima ao Cond. Santa Filomena e ao Rio Tietê, onde se tem instalado outro distrito industrial (Parque do Lago) foi objeto de estudo de outro Projeto de Pesquisa de Mestrado vinculado a este. Neste distrito também há ocorrência de anomalia de fluoreto e a maior salinidade detectada na região.

2. OBJETIVOS

Estudar as propriedades hidrogeoquímicas dos Aquíferos Tubarão e Cristalino e respectivos mantos de intemperismo na região de Salto-Indaiatuba.

Discutir a origem das anomalias geoquímicas das águas subterrâneas profundas (fluoreto e salinidade).

Estudar os processos geoquímicos envolvidos no comportamento de poluentes em sistemas água-rocha-solo em microbacias hidrográficas da região.

3. LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo abrange a o Município de Salto (SP) e a porção sudoeste do Município de Indaiatuba (SP), ocupando aproximadamente 230 km^2. Estende-se numa faixa ao longo de trecho da Rodovia Santo Dummont (SP-75) que se inicia nas proximidades do limite de Salto/Indaiatuba até a Rodovia do Açúcar e Rio Tietê, margeada pelo Rio Jundiaí.

A área está contida entre as coordenadas UTMN/UTME (m): 7.441.500/273.500 e 7.428.000/256.000 (Figura 1).

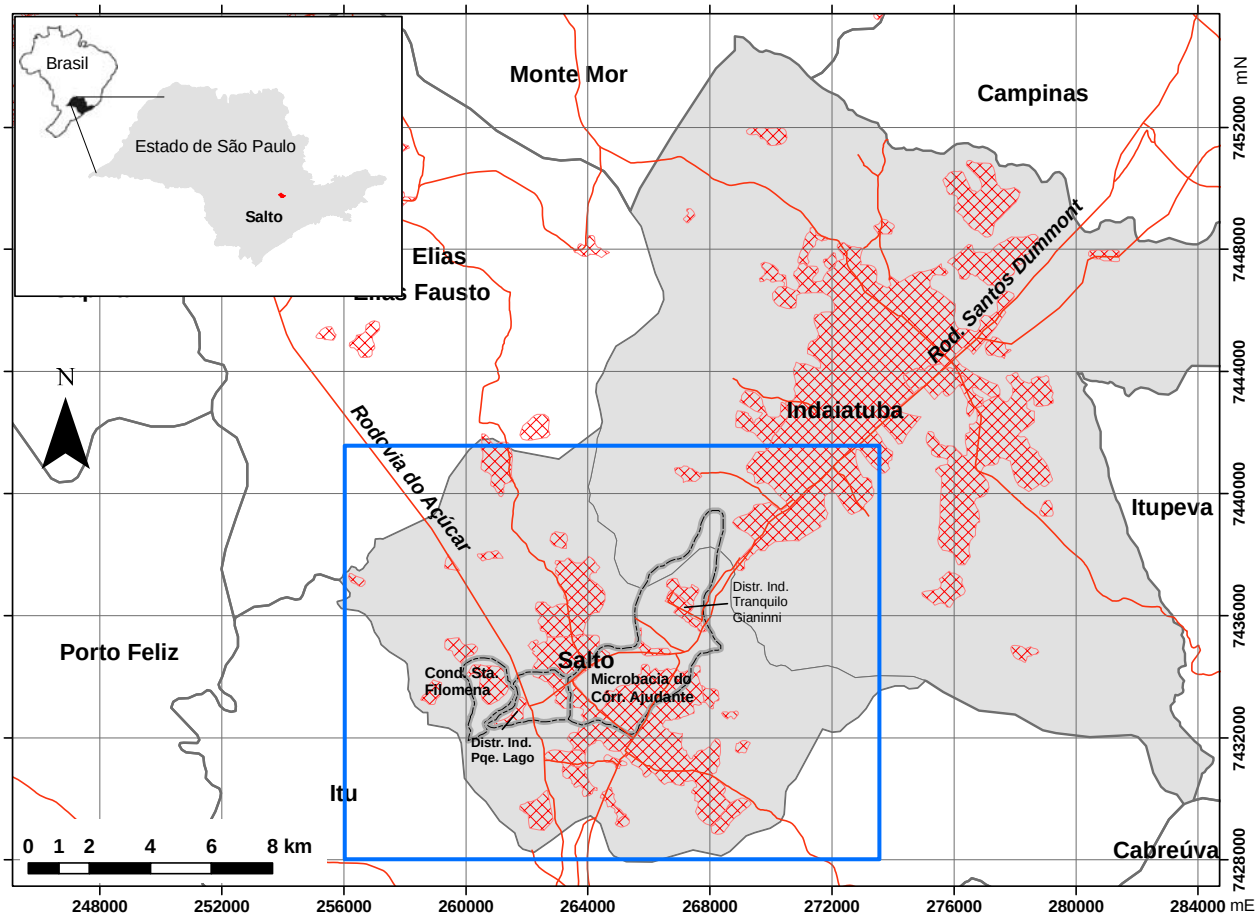

Figura 1. Localização da área de estudo e principais acessos.

O acesso aos Municípios de Salto e Indaiatuba se dá pelas Rodovias Castelo Branco (SP-280) e do Açúcar (SP-308), nas porções ao sul e a oeste, ou pela Rodovia dos Bandeirantes (SP-348) e Santos Dumont (SP-75), ao

norte. A Rodovia SP-75 interliga os Municípios de Salto, Indaiatuba e Campinas, constituindo importante corredor de escoamento de produção, ao longo do qual se encontram instaladas inúmeras indústrias, isoladas ou em distritos.

Dada a extensão da área, para o estudo dos processos geoquímicos próximos à superfície, foram selecionadas três áreas-alvo (20 km^2), que correspondem à microbacia do Córrego do Ajudante, onde se tem instalado o Distrito Industrial Tranqüilo Gianinni, e a duas microbacias menores próximas ao Rio Tietê, numa das quais se encontra um condomínio e na outra o Distrito Industrial Parque do Lago (Figura 1).

O Distrito Industrial Tranqüilo Gianinni, ou área industrial Lajeado conforme o *Macrozoneamento do Plano Diretor da Estância Turística de Salto* - Lei Nº 2771/2006, localiza-se na porção mais ao norte de Salto e atinge o limite com Indaiatuba. Acompanha a Rodovia Santos Dumont e também ocupa a porção entre esta rodovia e o bairro residencial Primavera e a Fazenda Vesúvio. Nesta área também está situado o aterro municipal de Salto (antigo lixão).

A microbacia onde se encontram chácaras do Condomínio Santa Filomena é limitada pelo Rio Tietê em quase toda sua extensão. Próxima a ela, o Distrito Industrial Parque do Lago situa-se em pequena área isolada entre o Rio Tietê e a Rodovia do Açúcar. No seu limite sul foi criado um parque turístico municipal, o Parque do Lago.

4. GEOLOGIA

4.1. GEOLOGIA REGIONAL

A área estudada situa-se na borda leste da Bacia Sedimentar do Paraná, no Estado de São Paulo, onde sedimentos permo-carboníferos do Subgrupo Itararé do Grupo Tubarão encontram-se em contato e recobrem o Embasamento Cristalino pré-cambriano (Almeida *et al*., 1981; Bistrichi *et al.,* 1981; Sachs,1999 a,b) representado, nesta região, por dois domínios de rochas separados pelas zonas de cisalhamento Jundiuvira e Itu (Figura 2).

A sul destas zonas de cisalhamento, ocorrem rochas do Grupo São Roque (Hasui e*t al.* 1981,1984) ou Domínio Tectônico São Roque (Sachs, 1999 a,b; Morais, 1999), de baixo a médio grau metamórfico, representadas por quartzitos, filitos, metarenitos, metarritmitos, e rochas calciossilicáticas e metavulcânicas intercaladas em camadas e lentes (Hasui e*t al.,* 1981,1984; Neves, 2005).

Ao norte das falhas ocorrem rochas de idade pré-cambriana de médio a alto grau metamórfico do Complexo Amparo, representadas predominantemente por gnaisses, com intercalações de quartzitos, xistos, anfibolitos, gonditos e metaultrabasitos (Hasui *et al*., 1981; Schobbenhaus Filho *et al.*, 1984; Neves, 2005).

As rochas do Complexo Amparo são cortadas por granitóides intrusivos do Complexo Granitóide Itú, posicionado segundo Neves (2005) também no pré-Cambriano, tendo idades variando do Neoproterozóico ao Eo-Paleozóico (Pascholati, 1990; Galembeck, 1997). São isotrópicos, de granulação fina a grossa, constituídos basicamente de quartzo, microclínio, oligoclásio e biotita (Hasui *et al.,* 1981). Também denominados por Galembeck *et al* (2001) de microclínio granitos leucocráticos, têm como principais minerais acessórios titanita, allanita, opacos e zircão, além de biotita como principal mineral máfico, e anfibólio, subordinadamente.

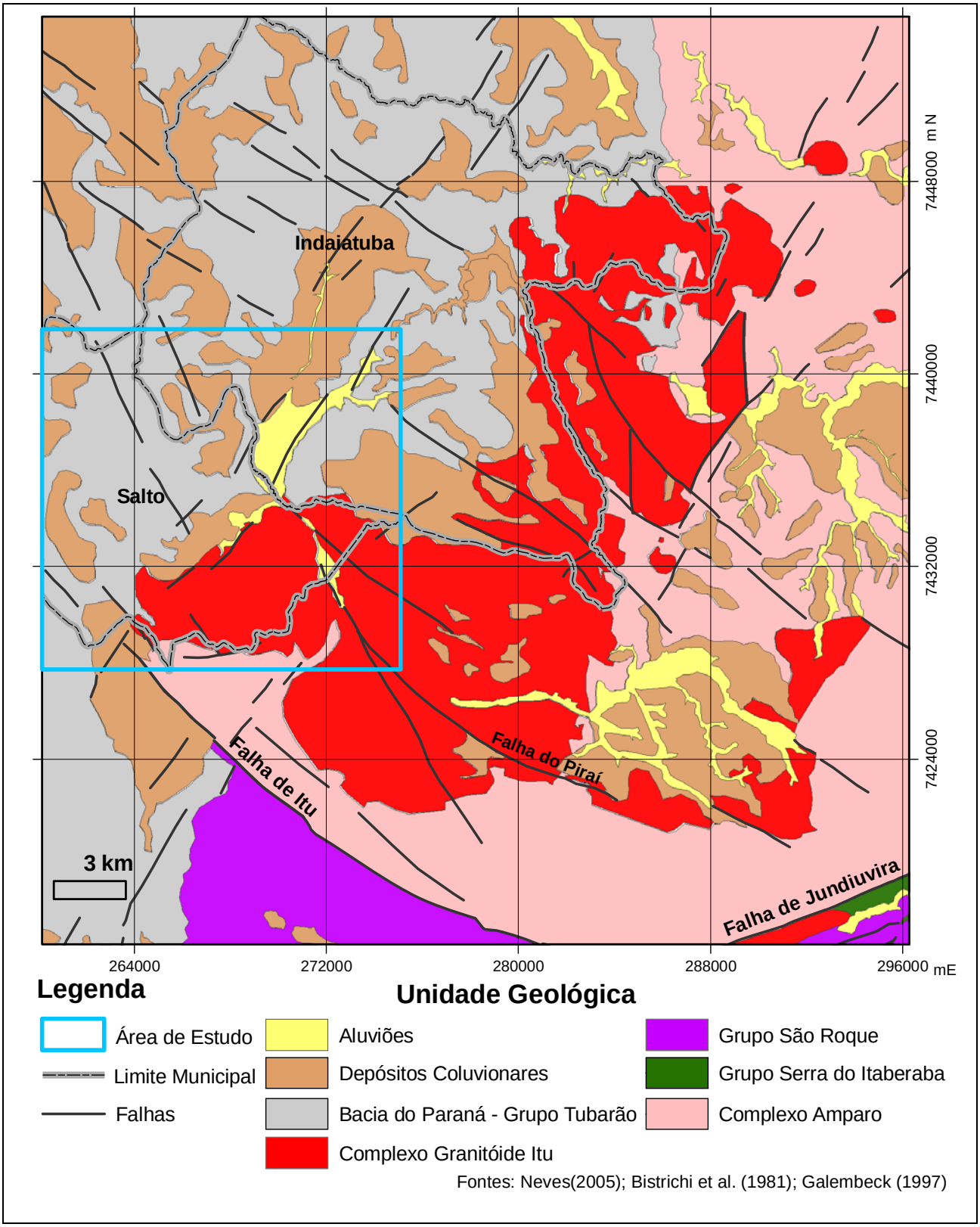

Figura 2. Mapa geológico regional.

A Bacia Sedimentar do Paraná é representada na região estudada pelo Subgrupo Itararé – Grupo Tubarão, com idade de deposição Neopaleozóica, distribuindo-se do Neocarbonífero ao Eopermiano (França & Potter, 1988; Petri & Souza, 1993; Souza, 2006, entre outros).

As rochas do Subgrupo Itararé correspondem à unidade basal e mais espessa do Grupo Tubarão, podendo sobrepor diretamente o Embasamento, ou sedimentos devonianos da Fm. Furnas (Gr. Paraná) (Figura 3). A espessura do Gr. Tubarão chega a 1000 m no centro da bacia do Paraná. Na região de Paraguaçu Paulista (SP) atinge 1300m; nas proximidades de Itu atinge 300 m diminuindo expressivamente em direção à leste, apresentando-se em forma de cunha (Oda, 1998).

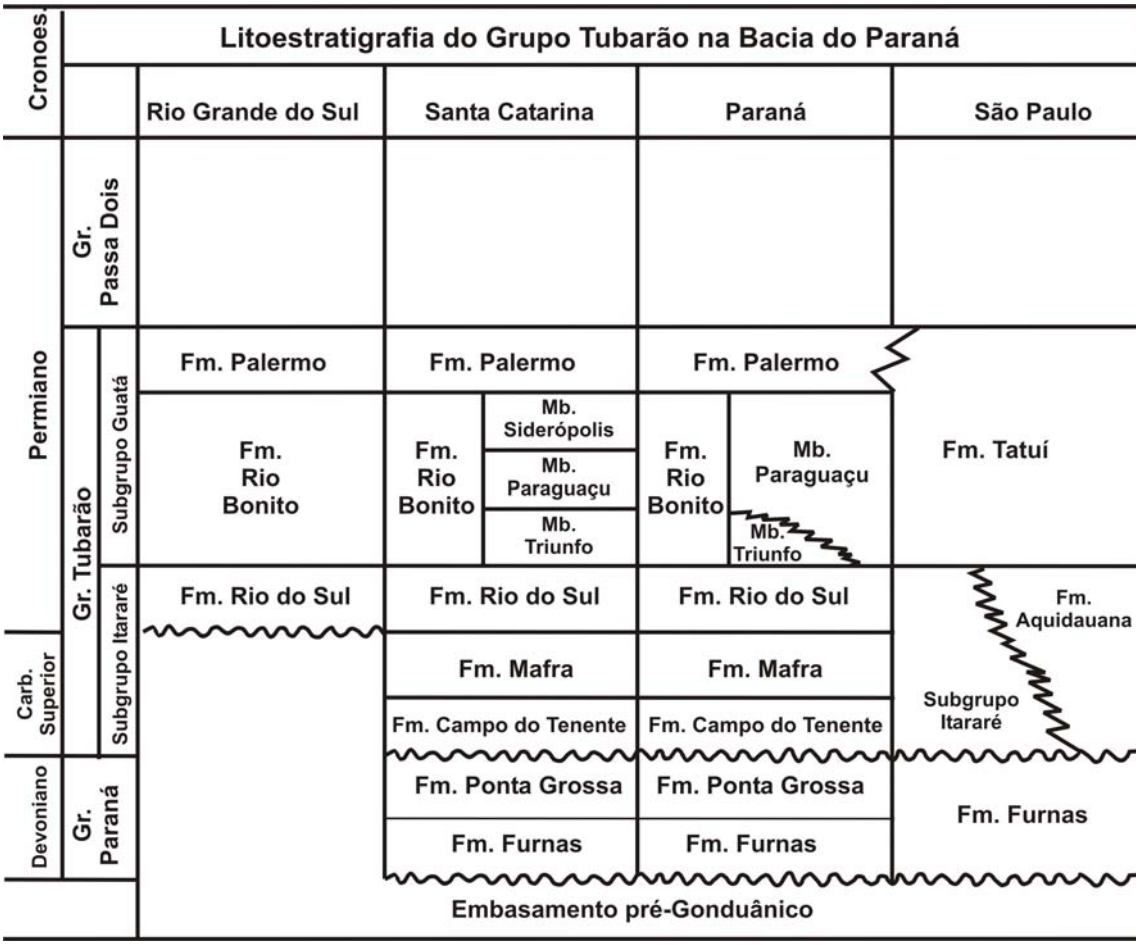

Figura 3. Quadro estatigráfico do Grupo Tubarão na Bacia do Paraná (Chahud, 2007).

Constitui-se de litotipos bastante variáveis e descontínuos representados por intercalações e associações de arenitos, siltitos, folhelhos, argilitos, diamictitos e ritmitos, com variação e interdigitação faciológica, tanto horizontal como verticalmente.

Esta unidade foi formada sob grande variedade de ambientes deposicionais que se desenvolveram na interface entre o continente e porções marinhas proximais, plataformais e mais distais, sob influência glacial, periglacial ou interglacial.

No Estado de São Paulo, o Subgrupo Itararé permaneceu indiviso dada a não comprovação da continuidade lateral de formações. Contudo, algumas propostas de associações litológicas e divisão estratigráfica em escalas regional ou local foram apresentadas por Soares *et al*. (1977); DAEE-UNESP (1980); Caetano-Chang (1984); Souza Filho (1986); Stevaux e*t al.* (1987); Petri & Pires (1992), etc.

Em escala regional, o Subgrupo Itararé foi dividido em três unidades por Landim & Soares (1979) para o mapeamento do Grupo Tubarão no Estado de São Paulo (DAEE-UNESP, 1980): inferior, média e superior (I e II). A unidade inferior é composta por arenitos finos a médios, imaturos, com bolsões conglomeráticos, lamitos arenosos conglomeráticos maciços ou gradados; a unidade média é formada por siltitos e arenitos finos, ritmitos, folhelhos e lamitos arenosos conglomeráticos; e a superior corresponde a arenitos finos a grosseiros, siltitos e lamitos. Estas unidades foram adotadas nos estudos hidrogeológicos do DAEE (1981 b,c).

Em escala local, correspondem àquelas unidades propostas por Soares *et al*. (1977) na região de Tietê (SP) e por Stevaux *et al.* (1987) na área da Bacia do Rio Capivari (SP), denominadas da base para o topo de Formações Itu, Capivari e Tietê.

Na porção basal a Fm. Itu subdivide-se em um nível inferior, constituído de folhelho rítmico, ritmito e secundariamente de diamictito, conglomerado e arenito de granulação variável e outro, superior, arenítico intercalado a diamictito. Assenta-se sobre o embasamento cristalino e associa-se a leques

aluviais e subaquosos. Também ocorrem nesta unidade estrias glaciais e pavimentos de clastos.

A Fm. Capivari, na porção intermediária, constitui-se de siltitos, ritmitos e diamictitos, predominantemente, e de arenito fino a médio, argiloso, estando associada a frentes deltaicas.

A Formação Tietê é constituída de arenitos finos, grossos a conglomeráticos e diamictitos, arenitos argilosos com carvão associado. O ambiente de sedimentação estaria associado a origem fluvial/canais distributários/barros arenosos transgressivos, sendo o pacote sedimentar considerado um aquífero de elevada vazão e boa prospectividade.

Conforme Stevaux *et al* (1987), os sedimentos na região que hoje corresponde ao Município de Salto, teriam se formado em ambientes de leques subaquosos plataformais superpostos por frente deltaica, de lentes de ritmitos, lamitos e arenitos de depósitos de correntes de turbidez embutidos em grandes pacotes de folhelhos, desenvolvidos sobre o paleo-relevo acidentado do Embasamento Cristalino, sob influência glacial (Figura 4).

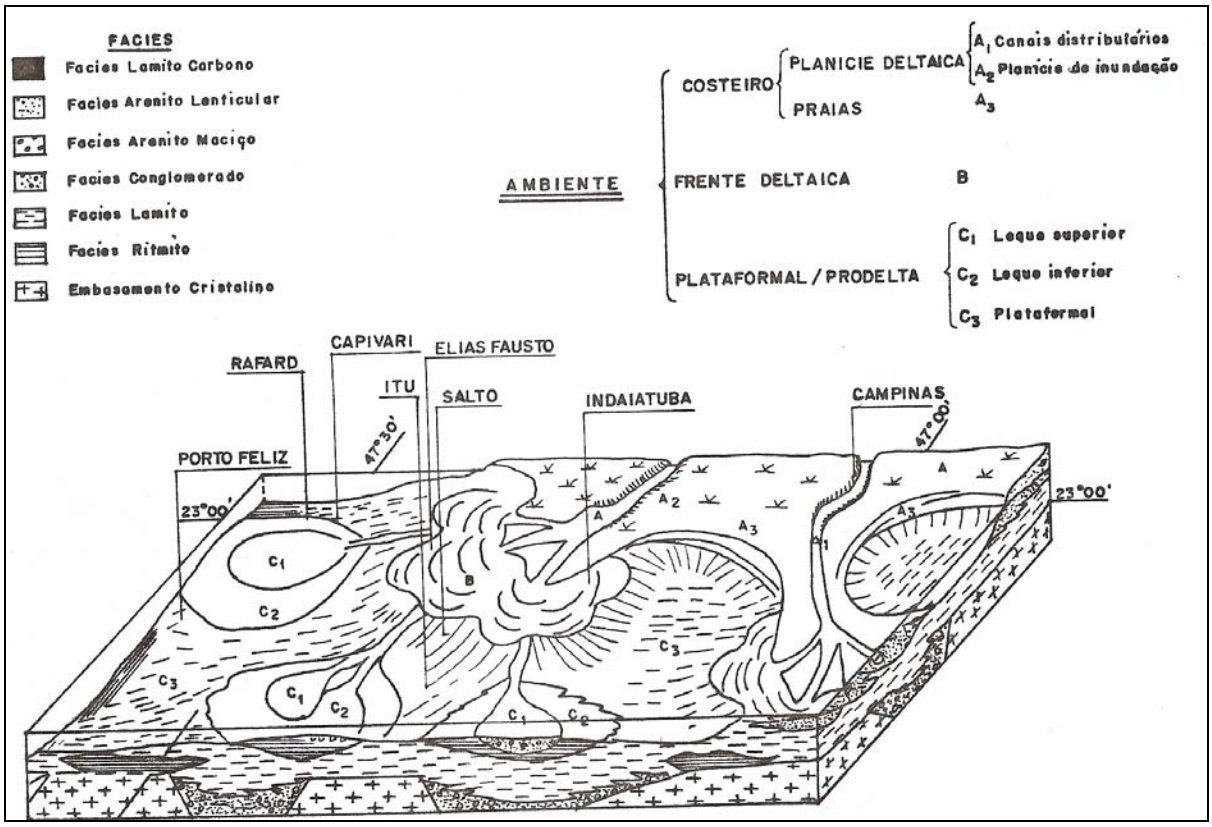

Figura 4. Blocodiagrama mostrando a paleofisiografia do Subgrupo Itararé na região de Capivari (Stevaux *et al*., 1987).

Na região entre Itu e Indaiatuba (SP), Salvetti (2005) também demonstrou a influência da glaciação, que ocorreu no Neopaleozóico (Carbonífero Médio - Permiano Inferior). A Bacia do Paraná se instalou sobre relevo irregular com altos e baixos topográficos originados por fatores tectônicos e glaciais. O avanço da geleira, de SE para NW (Santos, 1996; Salvetti, 2005; Perez-Aguilar *et al.* 2009a), ocasionou formas erosivas (como a rocha moutonée de Salto), estrias sobre embasamento e depósitos de tilitos (diamictitos compactos) e proglaciais de arenitos grossos preenchendo irregularidades e depressões do embasamento.

Numa fase de transgressão marinha (Permiano Inferior) e de recuo do gelo, terras altas ficaram emersas e atuaram como fontes de sedimentos para um sistema de leques subaquosos (Souza Filho, 1986). Prevaleceram processos de tração e suspensão, escorregamento, fluxo de massa e decantação. Salvetti (2005) descreveu uma sucessão de arenitos com fragmentos de folhelho recoberta por conglomerados desestruturados em ambiente de alta energia, que foram recobertos por sedimentos de fluxo gravitacional (fluxo arenoso de detritos).

Com a ascensão do mar, na região de Indaiatuba, predominou a deposição de seqüências arenosas relacionadas a intensas descargas de água de degelo provenientes do norte (alto estrutural de Campinas) e de leste e oeste. Concomitantemente, entre Salto e Itu, formaram-se plataformas de sedimentação marinha, com deposição de folhelhos e ritmitos por decantação com quedas de clastos a partir de gelo flutuante, em porções protegidas da ação de ondas e de correntes litorâneas.

Após a máxima transgressão, iniciou-se um período de rebaixamento do nível do mar e de compensação glácio-isostática que permitiram o retorno progressivo das condições proximais, com a instalação de corpos deltáicos progradantes e fluxos arenosos subaquosos.

Finalmente, últimos eventos de deposição de sedimentos na área de estudo estão representados por coberturas de depósitos coluviais e/ou eluviais do Terciário constituídos principalmente por conglomerados, argilitos e arenitos (Hasui *et al.* 1981; Neves, 2005).

Em termos de geologia estrutural, destacam-se três principais grupos de lineamentos com orientações NW, NE e E-W. As direções NW e NE correspondem a zonas de fraqueza herdadas do embasamento pré-Cambriano e reativadas durante o Fanerozóico. As estruturas E-W associam-se, principalmente, à ruptura do supercontinente Gondwana e à abertura do Atlântico Sul, durante o Mesozóico (Zalán *et al.*, 1990; 1991).

Importantes falhas se manifestam de forma contínua por alguns quilômetros e representam as principais descontinuidades físicas das áreas de embasamento justapondo, às vezes, rochas de diferentes idades umas com as outras e mesmo rochas do embasamento com sedimentos da Bacia do Paraná. As Falhas de Itu, Piraí, Cururu, da Fonte e Cachoeira, de direção NW, colocam em contato corpos granitóides com rochas do Complexo Amparo (Neves, 2005).

Nas áreas urbanas de Indaiatuba, Salto e região, estão presentes estruturas de direção NE, associadas à zona de cisalhamento de Campinas (ZCC), de direção aproximada N30E, na borda da bacia. À norte de Indaiatuba, na Região de Campinas, os gnaisses desta ZCC apresentam foliação metamórfica principal de direção geral NE-NNE-NS (Fernandes, 1997). Também ocorrem falhas normais de rejeitos métricos e mergulhos elevados a médios, com direções predominantes N30-60E e EW-WNW, que foram interpretadas como sendo sincrônicas à tectônica extensional, contemporânea à colocação dos diabásios.

Na região estudada um sistema de falhas normais de direção NE (média N30E) e, subordinadamente NW, provocou visível abaixamento da borda leste da bacia, causando o abatimento de blocos tectônicos e colocando lado a lado rochas sedimentares paleozóicas e rochas cristalinas pré-cambrianas (Neves, 2005). Em Salto, foram medidas falhas normais de direção média N45E (granitóides) e N25W (granitóides e Subgrupo Itararé) (Relatório do Projeto FAPESP Nº 06/51699-0 "*Processos geoquímicos envolvidos no comportamento de poluentes em sistemas água-rocha-manto de intemperismo em áreas industriais de Salto – São Paulo*"; Coord: Raphael Hypolito, IGc/USP).

Na Bacia do Rio Jundiaí, Neves (2005) identificou juntas de direções similares no Embasamento e no Subgrupo Itararé, com família principal NE, seguida de NW, além de EW com variação para ENE-WSW. Elas também ocorrem em coberturas cenozóicas.

4.2. HIDROGEOLOGIA REGIONAL

Na área de estudo são abrangidos dois sistemas principais representados pelos Sistemas Aquíferos Cristalino e Tubarão (Figura 5).

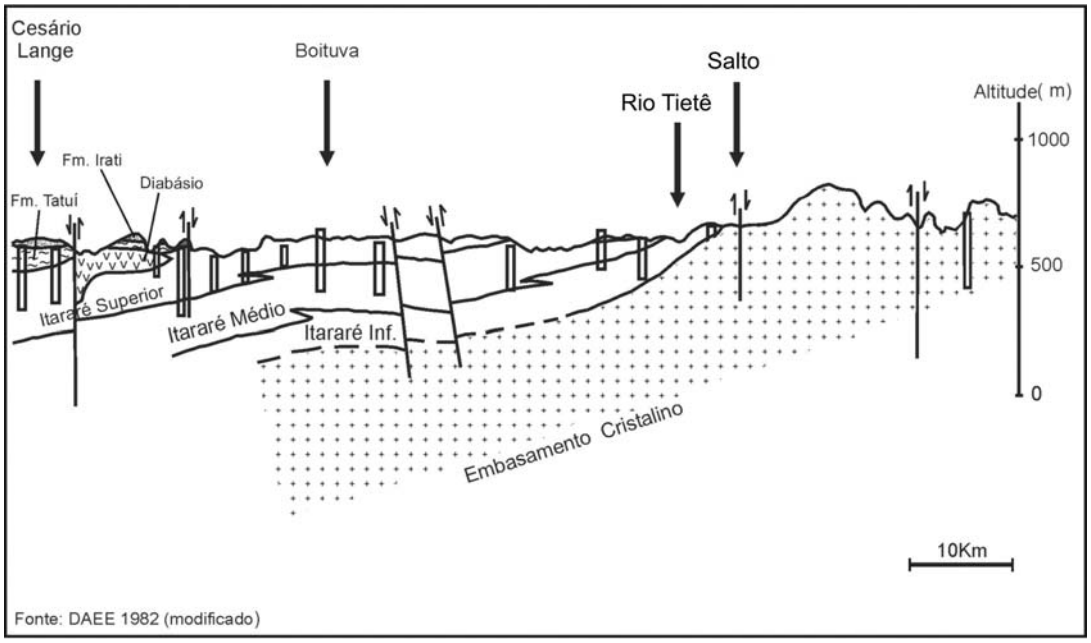

Figura 5. Seção geológica esquemática da região estudada.

O primeiro caracteriza-se pelo fluxo de água através de descontinuidades como falhas, juntas e fraturas nas rochas do Embasamento Cristalino e o outro através de interstícios de sedimentos clásticos das rochas do Grupo Tubarão-Subgrupo Itararé. O manto de intemperismo foi aqui considerado como um sistema abrigando um aquífero de porosidade granular.

O **Aquífero Cristalino** corresponde a porções da rocha granítica com descontinuidades (fraturas, falhas) preenchidas por água, sendo um aquífero de ocorrência localizada e descontínua. Ocorre na porção leste do Município de Salto e porção sudeste de Indaiatuba.

As vazões mais elevadas encontram-se em poços geralmente associados a lineamentos estruturais. Pelos estudos de águas subterrâneas realizados por DAEE (1981b), na Região Administrativa de Sorocaba, a capacidade específica mediana deste aquífero é de 0,22 m^3/h/m, com 70% das amostras entre 0,055 e 0,90 m^3/h/m nos poços locados em lineamentos de drenagem. Para os poços situados fora destes lineamentos de drenagem a mediana é inferior, com valor de 0,038 m^3/h/m, e 70% das amostras entre 0,009 e 0,15 m^3/h/m. A transmissividade também apresenta-se variável de 0,3 a 196 m^2/dia nesta região (DAEE 1981b). Valores próximos foram encontrados por Pereira (1997) na Região Metropolitana de Campinas: capacidade específica mediana e média de 0,1 m^3/h/m (intervalos de 0,05 a 0,5) e 0,28 m^3/h/m; vazão mediana e média de 5,2 m^3/h e 7,3 m^3/h.

O escoamento da água subterrânea regional deste sistema aquífero na Bacia do Rio Jundiaí dirige-se para oeste, rumo à Bacia Sedimentar (Neves 2005).

O **Aquífero Tubarão** é um aquífero livre com características locais de semi-confinado devido à disposição irregular de camadas e lentes de sedimentos finos (lamito, siltito, folhelho) em meio a sedimentos clásticos grossos (arenito, conglomerado e diamictito), conforme seu ambiente sedimentar de deposição. Isolamento de corpos arenosos, baixa permeabilidade devido presença de lentes de argila e baixa porosidade, dificultam o fluxo vertical da água, conferindo-lhe características anisotrópicas (DAEE,1981 a,b).

Vidal (2002) determinou vazões medias de 9,42 m^3/h, variando de 1 m^3/h a 140 m^3/h para este aquífero. Este autor indicou fluxo regional das águas subterrâneas, de leste para oeste, da borda para o interior da Bacia do Paraná, podendo apresentar direção N-S próximo a vales dos principais rios da região (Rio Capivari, Rio Tietê e Rio Sorocaba).

Este aquífero é um reservatório subterrâneo de produtividade limitada, contendo localmente áreas de maior potencial. A capacidade específica para as Regiões de Campinas e Sorocaba variam, respectivamente, de 0,002 a 7,5 m^3/h/m e de 0,005 a 8,5 m^3/h/m. Na Região Administrativa de Sorocaba, a

mediana é de 0,1 m^3/h/m com 70% das amostrar no intervalo de 0,02 a 0,5 m^3/h/m (DAEE 1981 a,b).

Pereira (1997) apresentou valores medianos de capacidade específica e vazão na Região Metropolitana de Campinas de 0,125 m^3/h/m e 7 m^3/h para poços situados fora dos lineamentos de drenagem; associados a lineamentos, estes valores são mais elevados, 0,14 m^3/h/m e 12 m^3/h, respectivamente.

O **Manto de alteração** de rocha ou manto de intemperismo considerado neste trabalho corresponde a zonas de rochas alteradas pelo intemperismo físico-químico, cuja espessura varia desde a superfície até o contato com o substrato rochoso. Engloba saprolito, derivado da desagregação de material, e solo residual, derivado da dissolução rochosa.

Acima do manto de intemperismo podem ocorrer coberturas coluviais (depósitos colúvio-eluviais) que a ele se somam quanto a seu papel armazenador de água.

Os estudos sobre manto de alteração normalmente estão associados a embasamentos cristalinos, uma vez que, apesar de sua heterogeneidade, desempenham importante papel na recarga para o aquífero fraturado (Neves 2005).

Em zonas de clima úmido, o manto saturado apresenta alta capacidade de armazenamento d'água e baixa capacidade de circulação, enquanto que no aquífero fraturado ocorre o contrário (Bertachini, 1987).

O manto desempenha também importante papel na atenuação de poluentes, protegendo os aquíferos.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia utilizada consistiu, fundamentalmente, de levantamento de dados e informações sobre a geologia regional e as características hidrogeológicas dos aquíferos na área de estudo. Envolveu pesquisa bibliográfica, visitas e trabalhos de campo, trabalhos laboratoriais seguidos de tratamento e interpretação dos dados hidrogeoquímicos. Os estudos culminaram com trabalhos experimentais de alteração de rochas e minerais, que foram correlacionados aos dados obtidos em campo.

Para preparação dos mapas temáticos (localização, geológico, potenciométrico, etc.) utilizou-se um conjunto de materiais que consistiram de: carta topográfica elaborada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE (1970, 1973) em escala 1:50.000; carta topográfica do Instituto Geográfico e Cartográfico – IGC em escala 1:10.000; fotografias aéreas do IBC-GERCA, escala aproximada 1:25.000; e imagens de radar SRTM- *Shuttle Radar Topogrphy Mission*.

As bases de dados de poços e os mapas foram construídos a partir dos programas computacionais Excel, Access (Microsoft), Surfer Versão 8 (Golden Software), ArcView 9.2 (ESRI) e Suíte de Aplicativos Gráficos Corel Draw 12.

Foram realizados trabalhos de campo para reconhecimento geral da área no Município de Salto, tendo como referência principalmente os trabalhos de Galembeck (1997) para os granitóides de Itu e os de Salvetti (2005) e Neves (2005) para a caracterização das unidades sedimentares.

5.1. POÇOS

Foram levantados dados de poços tubulares no Município de Salto e porção sudeste de Indaiatuba, próxima aos limites com Salto, compreendidos entre as coordenadas UTMN/UTME: 7.442.000/273.500 m e 7429000/256.000

m (Sistema de Projeção Universal Transverso de Mercator, Datum Córrego Alegre – Zona 23S).

Foram compiladas informações contidas nos relatórios de poços fornecidos por empresas privadas de perfuração junto ao DAEE-Departamento de Águas e Energia, responsável pelo licenciamento de perfuração de poços e outorga de uso da água no Estado de São Paulo. Também foram consultados e compilados dados de cadastros de poços diretamente em algumas companhias perfuradoras atuantes na região como: Edisonda, Jundsondas, Constroli, Lucksondas, Prosondas, Planeta Sondas e Zezinho Poços.

Estas informações foram incorporadas ao Cadastro de Poços Tubulares Profundos do Instituto Geológico/Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo.

Trabalhos de campo foram efetuados em conjunto com técnicos do IG/SMA, para averiguação de dados, cadastramento e georreferencimento de poços tubulares no Município de Salto e da porção sudeste de Indaiatuba. Durante os levantamentos dos poços tubulares profundos foram também cadastrados poços cacimba.

Os trabalhos de caracterização hidrogeológica basearam-se em dados obtidos de relatórios de perfuração de poços, como níveis dinâmico e estático, vazão, litologia, profundidade, etc. A partir de dados de medida do nível estático e cota do terreno, foram elaborados mapas potenciométricos regionais, com indicação das direções preferenciais de escoamento da água subterrânea. E com as cotas de topo do Embasamento Cristalino na região foram delineados os contornos estruturais para definir a geometria aproximada do Aquífero Tubarão.

Utilizou-se método de interpolação automática, como krigagem, com recursos do programa Surfer 8.0.

5.2. AMOSTRAGEM

Nas campanhas para reconhecimento da geologia local e levantamento do uso e ocupação do solo foram efetuadas amostragens de rochas, solos, águas (subterrâneas e superficiais) e sedimentos.

Rochas

Em locais onde ocorria exposição de rochas (graníticas e sedimentares), foram coletadas amostras com auxílio de marreta e martelo.

No Município de Salto, foram coletadas amostras de rocha granítica sã (paralelepípedos com cerca de 25 cm X 15 cm X 10 cm) e de seu manto de alteração (cerca de 5 kg), ao longo de dois perfis de solo. Estes perfis localizam-se na Fazenda Monte Belo, cujo acesso é realizado pela Rodovia Hilário Ferrari, que liga Salto a Jundiaí/Cabreúva. Conforme informações locais, a amostra de rocha sã do Perfil 1 (Ponto 3) corresponde ao Granito “Pinta Branca” (Fotos 1 e 2), e do Perfil 2 (Ponto 5) foi denominado de “Rosa Salto” (Foto 3).

Foto 1. Perfil 1 - Granito Pinta Branca alterado (Ponto 3).

Foto 2. Granito Pinta Branca são (Ponto 3).

Nos perfis de alteração dos granitos foram obtidas, do topo para a base: (a) solo escuro com alto teor de matéria orgânica; (b) solo de alteração - Horizonte B; (c) material bastante alterado, sem estrutura da rocha; (d) material alterado com estrutura da rocha preservada - saprolito; (e) blocos de rocha sã.

Foto 3. A– Extração de Granito Rosa Salto no Ponto 5; **B–** Perfil 2: Granito Rosa Salto. **C–** Detalhe da textura da rocha preservada em material de alteração (Ponto 5).

As rochas sedimentares foram coletadas em afloramento situado no km 37 da Rodovia do Açúcar, entroncamento com Rodovia SP-75 (Pontos 25 e 26), onde se obteve boa exposição para os trabalhos de amostragem. Dado o bom estado destas rochas, suas amostras foram utilizadas nos experimentos de alteração (item 7.2) como litotipos representativos do Subgrupo Itararé em Salto.

Solos

Para coleta de solo foi utilizado trado manual tipo caneco com 4” de diâmetro. Em locais onde a presença de seixo ou cascalho impossibilitava o avanço do trado foram coletadas amostras até somente 30-50 cm de profundidade.

A amostragem de solos foi realizada em três pontos da microbacia do Córrego do Ajudante, e em dois pontos no Condomínio Santa Filomena situado em microbacia próxima ao Rio Tietê. Neste condomínio também se coletaram amostras de solo/sedimento de uma área alagadiça situada entre o Rio Tietê e chácaras (Pontos 21 e 22 – Foto 4) e à margem do Rio Tietê (Pontos 23 e 24 – Foto 5), com o objetivo de avaliar a influência do extravasamento/inundação do Rio Tietê sobre suas características.

Foto 4. Amostra de solo (S3) coletada no centro do antigo lago do Cond. Santa Filomena (Pontos 21 e 22).

Foto 5. Amostra de solo (S4) coletada à margem do Rio Tietê (Pontos 23 e 24).

Águas Subterrâneas

A coleta de águas subterrâneas foi realizada em 2007, 2008 e 2010, com amostragens em 34 poços tubulares profundos e 23 poços cacimba, todos em atividade. Alguns poços (7 poços cacimba e 11 tubulares) foram amostrados mais de uma vez para averiguar variação composicional em função do período seco ou chuvoso.

Os poços foram agrupados quanto ao aquífero explotado, levando em consideração a litologia aos quais estão associados e aspectos construtivos dos poços:

1) T – Tubarão: poços que atravessam somente o Grupo Tubarão;
2) C – Cristalino: poços que penetram somente no granito;
3) Misto TC – Tubarão/Cristalino: poços que atravessam os Aquíferos Cristalino e o Tubarão em proporções similares;
4) Misto CT: poços que explotam o Aquífero Cristalino e apresentam cobertura sedimentar de pequena espessura (22 a 48 m).

A Figura 6 apresenta de forma esquemática poços instalados nos aquíferos Tubarão, Cristalino e poços mistos.

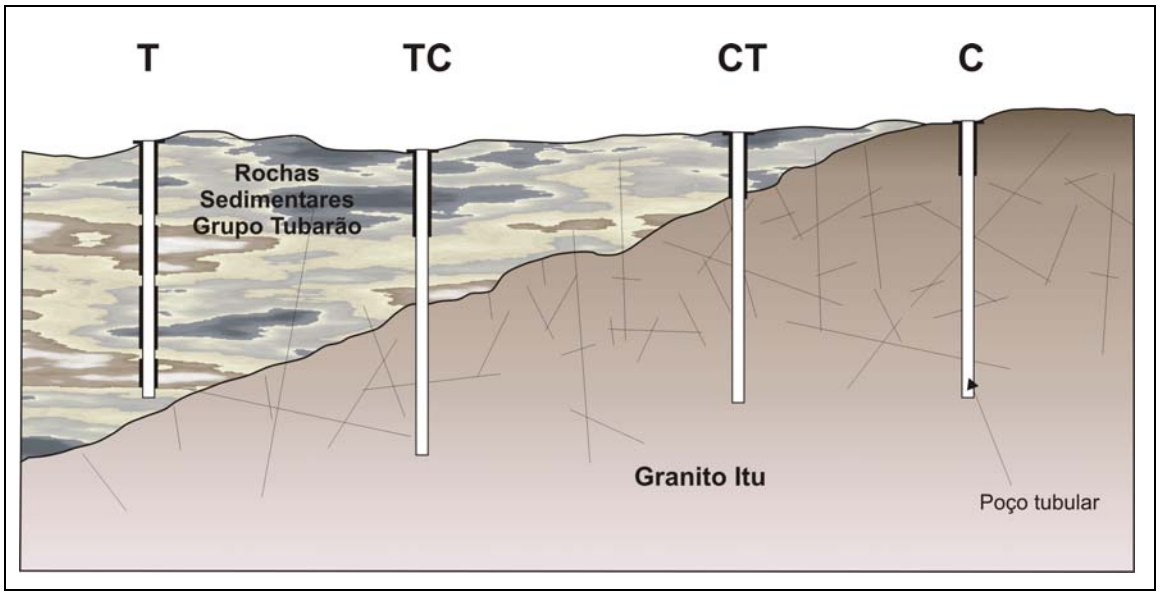

Figura 6. Esquema dos poços tubulares por aquifero explotado.

Na Figura 7 é apresentada a localização dos poços selecionados para amostragem, e classificados quanto ao aquífero explotado.

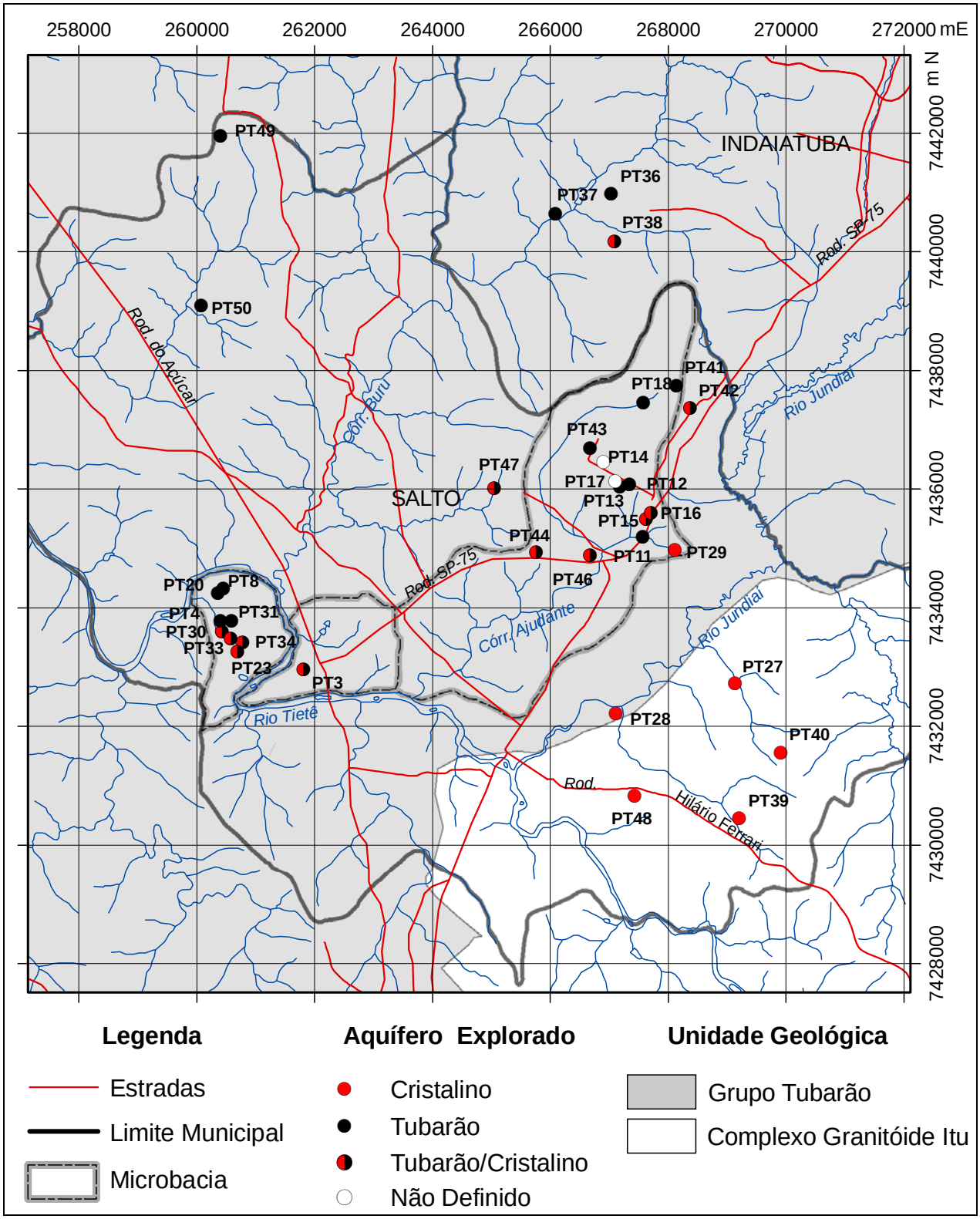

Figura 7. Localização dos pontos de coleta de água dos poços amostrados na Região de Salto.

Dos poços profundos, 4 explotam água do Aquífero Cristalino, 1 do Manto de Intemperismo do Granito; 12 do Tubarão, 15 são mistos (TC-Tubarão/Cristalino ou CT) e não foi definido o aquífero explorado para os poços PT-14 e P-17.

Na Tabela 1 são fornecidas as características dos poços tubulares.

Tabela 1. Dados dos poços tubulares amostrados na Região de Salto.

	Local	Coordenadas		Prof. (m)	Ano Constr.	Nível Estático (m)	Vazão (m^3/h)	Aquífero*	espessura sedim/manto (m)	Revestimento Tubo Boca (m)
		UTME (m)	UTMN (m)							
PT-03	Thermoid - Distr Ind. Pqe Lago	261798	7432931	198	2000	25,70	6,90	CT	48	52
PT-04	Cond. Sta Filomena	260414	7433560	172	2008	38,00	1,30	TC	150	18
PT-08	Cond. Sta Filomena	260439	7434302	80	-	-	-	T	-	-
PT-11	Granja Piu-Piu	267562	7435168	65	1973	63,00	25,00	T	65	7
PT-12	Chanceller 1 – Distr. Ind Tranquili	267329	7436052	200	-	102,45	15,00	T	200	40
PT-13	Chanceller 2 – Distr. Ind Tranquili	267167	7436017	216	2004	115,13	20,00	T	216	42
PT-14	Extol - Distr. Ind. Tranquili	266892	7436420	300	-	-	-	ND	-	-
PT-15	Ypê 1 – Distr. Ind. Tranquili	267621	7435457	160	-	-	12,00	CT	-	-
PT-16	Ypê 2 – Distr. Ind. Tranquili	267695	7435568	182	2003	30,00	15,00	CT	30	30
PT-17	Faculdade Santana - Distrito Ind Tranquili	267089	7436108	54	-	30,00	-	ND	-	-
PT-18	Faz Vesúvio	267566	7437427	150	1974	58,30	24,00	T	150	27
PT-20	Cond. Sta Filomena	260348	7434223	80	-	-	-	T	-	-
PT-23	Cond. Sta Filomena	260762	7433382	300	2004	36,500	3,40	CT	38	40
PT-27	Eucatex Química	269124	7432704	175	1993	2,75	14,40	C	11	12
PT-28	Eucatex Madeira	267098	7432181	142	2001	14,00	17,50	C	22	22
PT-29	Pyrosol	268108	7434943	150	-	-	-	TC	24	-
PT-30	Cond Sta Filomena	260393	7433757	138	2000	15,00	0,56	CT	22	24
PT-31	Cond Sta Filomena	260580	7433750	120	2005	15,00	0,56	CT	30	-
PT-33	Cond Sta Filomena	260565	7433455	138	-	26,70	-	CT	-	-
PT-34	Cond Sta Filomena	260680	7433229	140	2000	-	0,4	CT	-	-
PT-36	GM-1	267020	7440950	150	1974	23,00	5,90	T	150	150
PT-37	GM-2	266080	7440610	150	1980	4,00	14,40	T	120	120
PT-38	GM-3	267080	7440150	167	1989	7,00	10,50	TC	154	154
PT-39	Faz Santa Cruz	269200	7430430	40	1986	4,00	-	M	-	20
PT-40	Sitio São Francisco	269905	7431525	160	-	-	-	C	-	-
PT-41	Lojas CEM 1 - Rod SP-75 Km 46	268137	7437717	150	1998	43,05	8,00	T	150	28
PT-42	Lojas CEM 2 - Rod SP-75 Km 46	268359	7437340	276	2002	64,00	5,00	TC	144	25
PT-43	Nutriplus / Novik	266659	7436658	175	1985	25,00	3,00	T	170	31
PT-44	Concrebase - Rod SP-75 Km 41,5	265746	7434903	170	1991	68,60	4,00	TC	100	40
PT-46	Talgo – Rod SP-75 Km 42,2	266663	7434854	180	1998	45,00	10,70	TC	66	21
PT-47	Brotale – Estr. Lageado 4950	265031	7435988	282	2007	78,00	6,50	TC	150	14
PT-48	Continental	267.419	7.430.794	270	2008	-	-	C	-	-
PT-49	Maracajás	260.393	7.441.919	190	1998	-	-	T	-	-
PT-50	Sitio Refazenda	260.063	7.439.064	120	2004	-	-	T	-	-

* T- Tubarão; C- Cristalino; TC- Tubarão/Cristalino; CT- Cristalino com cobertura sedimentar do Tubarão pouco espessa; ND- Não Definido

As amostras de água dos poços tubulares foram coletadas na saída do poço, tendo-se o cuidado de efetuar limpeza previa das linhas de tubulação com bombeamento por 15 minutos. Em geral, os poços apresentaram bom aspecto em termos de proteção sanitária, principalmente os pertencentes às indústrias (Fotos 6 e 7), onde a área da laje concretada é maior (cerca de 2 m^2). Em sítios e condomínios, as lajes têm em média 1 m² de área e, às vezes, inexistem.

Foto 6. Poço Tubular PT-41 – Lojas CEM.

Foto 7. Poço Tubular PT-12 – Indústria Chanceller (Distrito Tranquili Gianinni), ao lado do Aterro de Salto.

A amostragem da água em poços cacimbas foi realizada nas microbacias do Córrego do Ajudante e próximo ao Rio Tietê, no Condomínio Santa Filomena.

Para poços cacimba (Fotos 8 e 9), as águas também foram bombeadas com saída na boca do poço (mangueira, torneira) ou utilizando amostrador do tipo *bayler*, descartável.

Foto 8. Poço Cacimba PC-26 à jusante do Aterro de Salto; problemas com coliformes totais.

Foto 9. Poço Cacimba PC-20 – Condomínio Santa Filomena.

Os parâmetros analisados em campo foram: Temperatura, pH, Eh (respectivamente com eletrodos de vidro e combinado de platina, modelo multiline P3 – marca WTW), Condutividade Elétrica (P3/cond. WTW) e Alcalinidade (Hypolito *et al.,* 2008).

As amostras foram acondicionadas em frascos de polietileno (500 mL e 1 L), preservadas à temperatura inferior a 4ºC e encaminhadas para laboratório. Apesar de transparentes as amostras foram filtradas à vácuo com filtro de acetato de celulose 0,45 μm, e adicionados agentes preservantes. Os agentes preservantes, assim como os métodos de análises químicas encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2. Métodos analíticos e preservantes utilizados para análises químicas de água.

Laboratório	Analitos	Preservante	Método Analítico
CEPAS-IGc/USP	Na^+, K^+	H_2SO_4	Fotometria de Chama - Micronal
CEPAS-IGc/USP	Ca^{2+}, Mg^{2+}, $Fe_{(t)}$, Mn^{2+}, Al^{3+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cr^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Na^+, K^+	HNO_3 (pH < 2)	Espectrofotometria de Absorção Atômica (AAA)
Activation Laboratories Química-IGc/USP LEBAC-UNESP			ICP-AES
CEPAsÍGc/USP CEIMIC LEBAC-UNESP	SO_4^{2-}, NO_3^-, NO_2^-, Cl^-, F^-, Br^-, PO_4^{3-}, SiO_4^{4-}	amostras conservadas à 4ºC	Cromatografia Iônia Líquida

Águas Superficiais

As coletas de águas superficiais e de sedimentos de corrente foram efetuadas ao longo do curso d'água principal do Córrego do Ajudante desde sua nascente até a foz (Pontos 31, 32, 35, 36, 37, 38).

As amostras **31** e **32** foram coletadas na represa da Fazenda Vesúvio (Foto 10), que englobou inúmeras nascentes. A amostra **35** foi obtida próximo à Indústria Talgo (hidrogenação de óleo vegetal; materiais graxos e derivados); a **36**, no Bairro Santo Antônio, densamente urbanizado (Foto 11); a **37**, próxima ao antigo Curtume Telesi (couros e peles) (Foto 12) e a **38** coletada junto à foz do Córrego Ajudante/Rio Tietê. As amostras **33** e **34** foram coletadas em um

dos tributários do Córrego do Ajudante, à jusante do Aterro de Salto (antigo lixão) (Foto 13), e a amostra **39**, do Rio Tietê.

Foto 10. Represa da Fazenda Vesúvio (Ponto 31).

Foto 11. Amostragem em tributário do Córrego do Ajudante (Ponto 33).

Foto 12.coleta de água do Córr. Do Ajudante na área urbana (Ponto 36).

Foto 13. Amostragem de trecho ao lado do antigo Curtume (Ponto 37).

Sedimentos de Fundo

Com auxílio de pás plásticas e tubos de PVC de 1,5 m de comprimento e 2” de diâmetro foram coletadas amostras de sedimentos associados aos locais de amostragem de água superficial na calha de drenagem (Pontos 32 a 38 - Fotos 14 a 17), e acondicionadas em sacos plásticos.

Foto 14. Amostra de sedimento coletada em tributário do Córr. Ajudante (Ponto 34).

Foto 15. Sedimento no Córr. Ajudante, próximo à indústria Talgo (Ponto 35).

Foto 16. Coleta no Córr. Ajudante, Bairro Santo Antônio (Ponto 36)

Foto 17. Sedimento de fundo coletado próximo a sua foz no Rio Tietê (Ponto 38).

Devido às características argilosas semelhantes à do solo, as amostras sofreram os mesmos tratamentos para análises mineralógicas e químicas.

5.3. TRABALHOS LABORATORIAIS

Tratamento e Análises de Amostras Sólidas

Granitos

As amostras de granito passaram por um processo de separação das partes alteradas, lavagem e secagem em estufa (40ºC). Em seguida, foram fragmentadas a frações menores que 0,5 cm por prensagem, homogeneizadas e quarteadas.

Uma alíquota de cada amostra foi cominuída em moinho de ágata até aproximadamente 100% passante em peneira de malha 200 *mesh* e encaminhada para análise de elementos maiores (pastilhas fundidas) no Laboratório de Fluorescência de Raios X (FRX) do IGc/USP com o equipamento PW2400 da Phillips. As amostras também foram pulverizadas à fração menor que 700 *mesh* (pastilhas prensadas) para análise de elementos-traço por FRX.

Foram executadas 5 seções delgadas de amostra de granito para estudo petrográfico.

Rochas Sedimentares

As amostras de rocha mais litificadas como as de arenito e siltito também foram fragamentadas até a fração menor que 0,5 cm (prensa), homogenizadas e quarteadas. As amostras mais finas de folhelho foram secas em bandejas à temperatura ambiente. Todas as amostras passaram pelo mesmo processo de cominuição que o granito para posterior análise por FRX.

Foram preparadas 5 amostras de arenito e 2 de siltito por impregnação com resina para execução de seções delgadas.

A mineralogia das rochas sedimentares em frações finas (argila e silte fino) de 20 amostras foi determinada por Difração de Raios X no Laboratório de DRX (X/D5000 da Siemens) do IGc/USP. Algumas lâminas com amostras de argila foram tratadas em etilenoglicol (2ª etapa) e aquecidas a 550ºC em mufla por 5 h (3ª etapa) para análise.

Solos e Sedimentos

As amostras de solo e sedimento foram secas ao ar livre por 48h em bandejas, a seguir destorroadas, homogeneizadas e quarteadas. Os materiais foram peneirados para separação das frações maiores e menores que 2 mm, tendo sido utilizada para as análises de interesse a frações menores que 2mm.

Análises granulométricas foram realizadas no Laboratório de Geoquímica – IGc/USP por pipetagem com eliminação prévia da matéria orgânica com água oxigenada.

A análise mineralógica das frações argila e silte fino de solo/sedimento foi executada através de Difratometria de Raios X com radiação Cu Kα (X/D5000-Siemens) no Laboratório de DRX, IGc/USP.

Para determinar a natureza das cargas das partículas coloidais dos solos, foram determinados os valores de ΔpH pela diferença do pH H_2O e pH KCl conforme Tan (1982) e Mekaru & Uehara (1972).

Os valores de pH de solos foram determinados pelo método de Raij *et al.* (1987), que implica na medição potenciométrica da atividade hidrogeniônica no sobrenadante das misturas de solo/KCl (1N) e solo/ H_2O na proporção 10 mL : 25 mL (solo:solução).

A Capacidade de Troca Catiônica (CTC) foi determinada e calculada pela soma dos cátions trocáveis (K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}) com acidez potencial (H^+ + Al^{3+}) no Laboratório de Fertilidades dos Solos da ESALQ-USP.

Para determinação da concentração de íons metálicos presentes na água intersticial (fração disponível) e adsorvidas às partículas sólidas (fração fracamente ligada) foram efetuadas extrações. Utilizou-se a metodologia de Marques (2003) e Hypolito *et al*. (2009) para realização das extrações com água para quantificar íons intersticiais e em meio nítrico (HNO_3 8M) para extrações dos íons adsorvidos e intersticiais.

As amostras de solo foram mantidas a 40ºC e em dessecador por 1 h. Na sequência, pesou-se com precisão (até a 4ª decimal) 1 g de solo transferindo para béquer de 150 mL e adicionados 50 mL de solução (água destilada ou ácido nítrico). O conteúdo foi agitado a cada 30 minutos e filtrado após 2 h. A solução avolumada foi analisada por ICP-OES no Laboratório de Química do IGc/USP para determinação dos teores dos íons metálicos.

A determinação da concentração total de íons metálicos dos solos e sedimentos, com a contribuição de metais da rede cristalina dos minerais, foi efetuada por Fluorescência de Raios X (PW2400-Phillips – Laboratório de FRX, IGc/USP).

Tratamento e Análises de Amostras Líquidas

Amostras das águas dos 34 poços tubulares (PT) e 23 poços rasos tipo cacimba (PC) foram encaminhadas para análise química para os laboratórios: Hidrogeoquímica II/CEPAS-IGc/USP (cátions - Espectofotometria de Absorção Atômica - Cg AA 7000 BC e fotometria de chama – Micronal B62 e ânions por Cromatografia Líquida de Íon – Dionex-2010i); LEBAC/UNESP (cátions por ICP-AES; ânions por Cromatografia Iônica); CEIMIC (ânions por colorimetria); Activation Laboratories – Canadá (cátions por ICP-MS).

As amostras geradas nos processos de extração em água destilada e em meio nítrico foram analisadasem laboratórios do IGc/USP.

Amostras de águas superficiais coletadas em 9 pontos (Pontos 31 a 39) foram encaminhadas em duplicata para o Laboratório de Serviço Autônomo de Água e Esgoto – SAAE para análise de parâmetros físico-químicos e químicos ($Fe_{(t)}$, NH_4^+, NO_3^-, SO_4^{2-}, DQO etc.)

Os valores de totais de sólidos dissolvidos (TSD) foram calculados pela razão: TSD calculado/Condutividade Elétrica = 0,65 (0,55–0,7) em $mg\ dm^{-3}$ (Eaton *et al.*, 1995). Utilizou-se o fator de conversão 0,65 obtido através da média de valores (TSD/CE) extraídos de relatórios de poços da região. A força iônica (I) foi calculada pela relação: $I = CE \times 1{,}6 \times 10^{-5}$ (Griffin & Jurinak, 1973).

Os valores de Alcalinidade Total (T) e Parcial (P) foram calculados a partir da fórmula: $(CaCO_3)\ mg/L = (N_{(H2SO4)} \times V\ mL_{(H2SO4)} \times 50{,}045 \times 10^3) / (V_{aliq}\ mL)$. A partir dos resultados foram calculados os componentes da alcalinidade (HCO_3^-, CO_3^{2-} e OH^-) conforme a Tabela 3.

Tabela 3. Cálculo dos componentes da alcalinidade.

Resultados	Alcalinidades		
	OH^-	CO_3^{2-}	HCO_3^-
P = 0	Zero	Zero	T
P < T/2	Zero	2P	T-2P
P = T/2	Zero	2P = T	Zero
P > T/2	2P - T	2 (T - P)	Zero
P = T	T	Zero	Zero

P: alcalinidade parcial; T: alcalinidade total (Fonte: Pivelli & Kato, 2005)

Com os resultados físico-químicos das análises das águas foi efetuado cálculo do erro prático (em %) a partir da equação:

$$Erro = \frac{\sum \hat{a}nion - \sum c\acute{a}tion}{\sum \hat{a}nion + \sum c\acute{a}tion} \cdot 100$$, com ânions e cátions em meq/L.

Considerou-se o erro teórico em relação à condutividade elétrica das águas na avaliação das percentagens máximas permitidas para o erro prático (Custódio & Llamas, 1983):

Condutividade Elétrica ($\mu S\ cm^{-1}$)	50	200	500	2000	>2000
Erro permitido (%)	30	10	8	4	<4

Do total de 49 análises químicas em amostras de águas subterrâneas de poços tubulares apenas as amostras PT18-2, PT20-2, PT23-1 e PT31 apresentaram elevados erros práticos.

A partir dos dados analíticos, calculou-se o índice de saturação mineral (SI) para representação das condições de equilíbrio solução/minera pela a relação SI = $\log_{10}$ (IAP/$K_{mineral}$). SI=0, significa mineral em equilíbrio com solução; SI<0, amostra subsaturada na fase mineral; e SI>0, é saturada na fase mineral (Stumm & Morgan, 1996).

5.4. TRABALHOS EXPERIMENTAIS

Alteração de Rochas

A origem de fluoretos nas águas subterrâneas foi estudada experimentalmente a partir de alteração de materiais geológicos coletados em superfície na borda da Bacia do Paraná na Região de Salto. Nos experimentos enfatizou-se a influência da força iônica no mecanismo da liberação iônica como será visto a seguir.

Selecionaram-se alguns tipos de rocha: os granitos 10 e 5D representando o Aquífero Cristalino, e arenitos 25A-C e 26C-c, folhelho 26A-a

e siltito 26C-b, pertencentes ao Aquífero Tubarão. Embora predominem rochas sedimentares de textura fina segundo as descrições de sondagem de poços, é necessário destacar que a composição das águas do Aquífero Tubarão representam uma mistura de águas resultantes do contato com variados litotipos.

Com o objetivo de acelerar o processo de alteração os materiais geológicos foram fragmentados e reduzidos à fração 0,075 mm (200 mesh) em moinho de disco (de tungstênio) no Laboratório de Tratamento de Amostras – LTA do IGc/USP.

Massas conhecidas das amostras foram submetidas a processos de alteração rocha/água com controle do tempo e de pH, condutividade elétrica e temperatura.

Experimento (1)

O Experimento (1) simulou condições de alteração das rochas em porções mais profundas dos aquíferos correspondentes aos poços tubulares da região com profundidades médias de 150 m podendo atingir 300m.

Foram efetuados testes preliminares para se avaliarem as condições ideais dos experimentos e assim, definiu-se o período de tempo para estabilização do pH e da condutividade elétrica para o sistema em equilíbrio.

Pesaram-se, até a 4ª casa decimal, cerca de 10 g de amostra de cada tipo de material. As amostras foram transferidas para béqueres de 400 mL e, com pipeta volumétrica, adicionaram-se100 mL de água destilada (pH=5,34 e CE=4 μS cm^{-1}). Os frascos foram hermeticamente fechados com filme plástico, fixados na mesa agitadora horizontal (Quimis/Q225M) (Foto 18) e nos experimentos a rotação média foi de 200 rpm.

Foto 18. Mesa agitadora com as amostras solo/água do Experimento 1.

No mecanismo de alteração das rochas o ataque da solução aquosa na superfície exposta dos minerais ocorre através da dissolução e formação de compostos pouco solúveis, formando uma capa protetora de géis que blinda os minerais reatardando a evolução do fenômeno de dissolução, como nos exemplos:

$$Al^{3+}\,(aq) + 3\,H_2O\,(l) = Al(OH)_3\,(s) + 3\,H^+\,(aq)$$

$$Fe^{3+}\,(aq) + 3\,H_2O\,(l) = Fe(OH)_3\,(s) + 3\,H^+\,(aq)$$

$$SiO_4^{4-}\,(aq) + 2H_2O\,(l) = H_4SiO_4\,(aq)$$

Objetivando evitar a formação dessas películas na superfície dos grãos minerais, que poderiam retardar e mesmo impedir a evolução do processo de alteração, foram adicionadas barras magnéticas revestidas de teflon (3mm x 10 mm) para agitação das misturas e, desta forma, com o atrito desfazer esse filme protetor.

As primeiras medições de pH e condutividade elétrica das soluções foram efetuadas após a agitação por 20 minutos e repouso de 5 minutos. Todas as leituras seguintes foram realizadas após período de agitação/contato definidos.

Tomando por base o controle do tempo em testes efetuados com os mesmo materiais, em que se teve garantido o equilíbrio rocha/solução, os experimentos cessaram após cerca de 300 horas de agitação.

A eficiência (evolução) do processo de alteração das rochas pode ser avaliada pelas análises químicas das soluções finais em contato com as rochas.

Uma vez atingidos os equilíbrios as misturas foram filtradas (membrana de acetato de celulose 0,45 μm), os ânions F^-, SO_4^{2-} e Cl^-, determinados por Comatografia Iônica (IGCE/UNESP), cátions Na^+, K^+, Ca^{2+} e Mg^{2+} por ICP-OES (IGc/USP) e SiO_2 por espctomefotrometria (HACH/DR-2000).

Experimento (2)

O segundo experimento foi realizado simulando condições superficiais dos aquíferos, sujeitas ao ataque de águas ácidas sob influência do CO_2 atmosférico. Foram utilizadas as seguintes rochas: granito (5E); arenito (26C-c); siltito (26C-b) e folhelho (26A-a).

Em frascos plásticos de PEAD com capacidade de 150 mL e munidos de tampas rosqueáveis, tranferiram-se 10 g (até a quarta decimal) de amostra moídas a 200 mesh. Adicionaram-se com pipeta volumétrica, 100 mL de água destilada, com pH e condutividade elétrica conhecidos.

Em cada frasco foram introduzidas barras magnéticas revestidas de teflon (3mm x 10 mm) para garantir maior atrito entre as partículas e evitar formação de película/filme de gel.

Visando acelerar a alteração mineral das rochas e representar a ação de água da chuva, os frascos foram hermeticamente fechados com tampa rosqueável após saturação com CO_2.

Para cada tipo de rocha foram preparados 7 frascos contendo a mistura rocha/água e para cada experimento estabeleceram-se os seguintes tempos de contato e de agitação: 1 h, 5 h, 10 h, 24 h, 48 h, 100 h e 200 h.

Os frascos foram colocados em mesa agitadora microprocessada (Quimis/Q225M), com rotação média de 230 rpm, em movimento orbital (Foto 19).

Foto 19. Agitação de frascos do experimento 2.

Após os períodos de tempo de contato, a mistura foi mantida em repouso por 5 minutos e medidos os valores de pH e condutividade elétrica. Separaram-se as fases líquidas das misturas por filtração (membrana de acetato de celulose 0,45 μm) para determinação de SiO_2 (Espectrofotometria - HACH/DR-2000) e F^-, SO_4^{2-} e Cl^- (Cromatografia iônica). Para a determinação de Na^+, K^+, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} e Fe_{total}l (ICP-OES) as amostras foram preservadas em HNO_3 (pH <2).

Alteração de Biotita

Três amostras de granitos (3D, 5E e 10) foram fragmentadas (em prensa hidráulica) e peneiradas separando-se a fração de 0,500 mm (35 mesh) e 0,150 mm (100 mesh) , que foi submetida à separação de minerais ferro-magnéticos com um ímã. As biotitas da amostra 10 apresentaram granulometria menor que as demais, com predomínio da fração de 0,250 mm (60 mesh) a 0,150mm (100 mesh).

Em seguida, as amostras foram submetidas a campo magnético (corrente 1,5 ampères) no equipamento Frantz no Laboratório de Tratamento de Amostras (LTA) do IGc/USP separando os minerais máficos.

Visando simular condições mais próximas ao do Aquífero Cristalino os grãos de biotita não foram reduzidas à fração menor que 200 mesh como no experimento com as rochas,

Junto aos minerais máficos restaram, ainda, partículas muito finas de outros minerais félsicos, sendo necessária a lavagem com água destilada para remoção do material suspenso e secagem. Finalmente, utilizando folha de papel sulfite para obteve-se a separação das biotitas em quantidades adequadas.

A separação de biotita mostrou-se altamente eficiente com rendimento superior a 99% (Foto 20). As partículas que acompanharam a biotita consistiram de grãos de quartzo e raros grãos de epidoto (Foto 21).

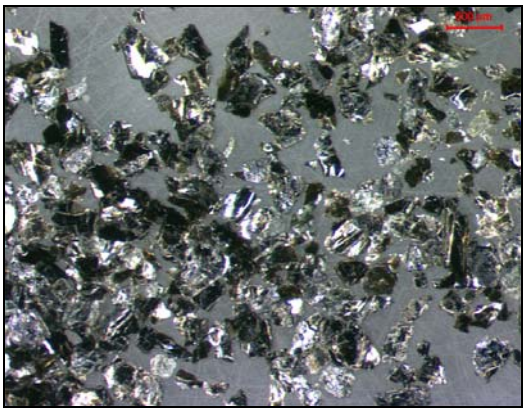

Foto 20. Imagem de biotitas separadas para experimento.

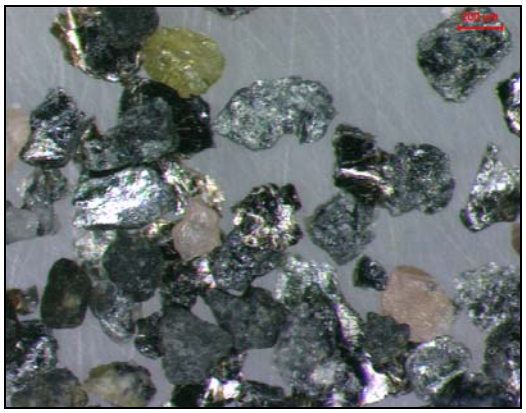

Foto 21. Imagem de biotitas separadas para experimento.

Experimento (3)

Cerca de 1 g de amostra de biotita, pesada até a 4ª decimal, foi introduzida em frasco plástico de PEAD com 100 mL de capacidade. Em seguida foram pipetados 20 mL de água destilada, com pH e condutividade elétrica previamente medidos e introduzida barra magnética de 3mm x 10 mm em cada frasco.

Os frascos foram tampados e aquecidos (70 ºC) em chapa aquecedora com agitação magnética por 24 horas (sistema fechado). Para controle da temperatura foi utilizado um variador de voltagem (Varivolt).

O experimento foi realizado com três granitos (3D, 5E e 10) com agitação por 24h e 48h em frascos distintos. Ao final deste período o pH da solução foi medido e a solução filtrada e destinada à determinação da concentração de fluoreto liberados dos minerais.

Experimento (4)

Como os poços com elevadas concentraçõe de F-, de modo geral, apresentam pH médio 8, realizaram-se experimentos com biotitas dos granitos (3D, 5E e 10) com agitação por 24h e 48h em frascos distintos, ajustando pH para 8,0 com NaOH (0,1%).

Foi pesado até milésimo de grama 1 g de amostra de biotita e transferido para frasco com 100 mL de capacidade. Em seguida, foram introduzidos 20 mL de água destilada, com pH e condutividade elétrica medidos.

A água utilizada nos experimentos foi previamente fervida e, depois de fria, borbulhou-se N_2 por 3 minutos para criar um ambiente inerte.

Experimento (5)

Um último experimento foi realizado similarmente aos anteriores, desta vez, no entanto, simulando o ambiente natural de ocorrência das águas no aquífero Cristalino considerando a influência da cobertura sedimentar. As águas de alguns poços (PT-03, PT-16, PT-30 e PT-31) que explotam o Cristalino, sendo este sobreposto por sedimentos, apresentam força iônica mais elevada em relação aos casos em que o aquífero Cristalino está isento de cobertura sedimentar (Tabela 4).

Tabela 4. Composição média das águas do Aquífero Cristalino, isento e com cobertura sedimentar.

Características das Águas de Poços	Aquífero Cristalino	Aquífero Cristalino com cobertura sedimentar
Quantidade de poços	4	5
Profundidade (m)	187,00	172,00
pH	7,16	7,60
CE (μS/cm)	249	685
Força iônica	0,0040	0,0109

Foi pesado até milésimo de grama 1 g de amostra de biotita e transferido para frasco com 100 mL de capacidade. Em seguida, foram introduzidos 20 mL de solução de NaCl (com condutividade elétrica de 800 μS cm^{-1}).

O pH também foi controlado, acima do valor de 7,5 e ajustado com NaOH (0,1%).

O frasco foi vedado com tampa e agitado por 24 horas. Após este período, o procedimento executado foi o mesmo dos experimentos anteriores.

6. GEOLOGIA LOCAL

A caracterização da geologia local envolveu os granitos e rochas sedimentares do Subgrupo Itararé da porção centro-leste de Salto e sudoeste de Indaiatuba. Foram visitados alguns afloramentos que se apresentaram relativamente preservados (Figura 8).

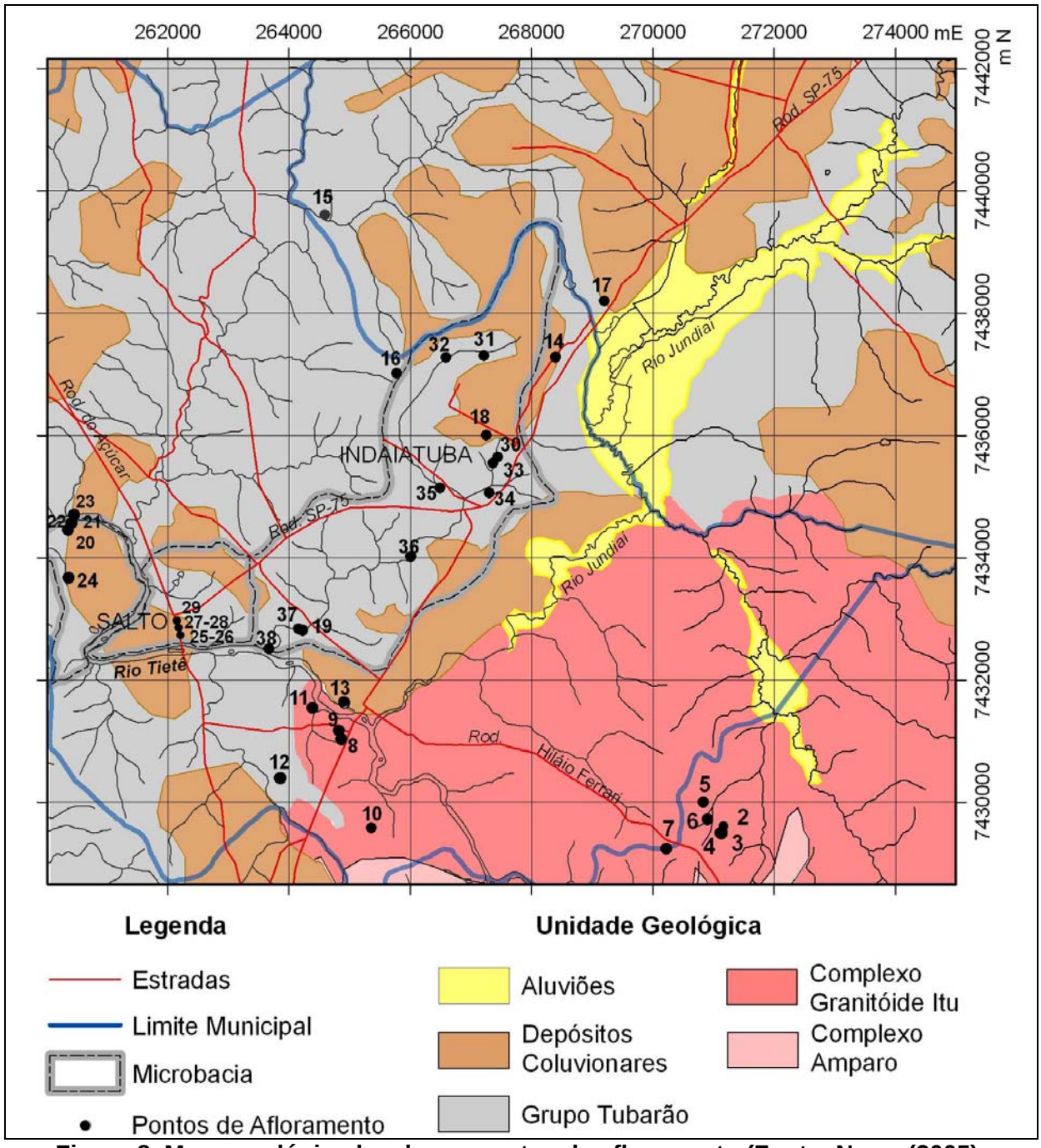

Figura 8. Mapa geológico local com pontos de afloramento (Fonte: Neves(2005); Bistrichi et al. (1981); Galembeck (1997) .

Na porção sudeste do Município de Salto, ocorrem as rochas do Complexo Granitóide Itu. Algumas lavras de granito róseo foram visitadas. Atualmente, elas ainda representam importante atividade econômica local (Pontos 3, 5, 7, 8 e 10 da Figura 8) (Fotos 22 e 23).

Foto 22. Extração de bloco de granito, próximo do Parque da Rocha Moutonée, Salto (SP) – Ponto 8.

Foto 23. Extração de bloco de granito, Bairro Jurumirim, Salto (SP) – Ponto 10.

Na Fazenda Monte Belo, em Salto, onde ocorrem os granitos acima mencionados, foi observada uma área com poucos metros de extensão, com abundância de seixos facetados de rocha quartzítica (Fotos 24 e 25) sobre os granitos (Ponto 2 da Figura 8). Estes foram interpretados como vestígios de antigo pavimento contendo clastos transportados por geleira (Pérez-Aguilar *et al*., 2009a, 2009b).

Foto 24. Pavimento de clastos transportados por geleira (Ponto 2).

Foto 25. Destaque para os seixos de quartzito (Ponto 2).

Na localidade do Ponto 12 (Figura 8), próximo à Cerâmica Guaraú, foi descrita superfície em granito, bem marcada por estriais (Foto 26). Sobre esta encontra-se pacote de sedimentos psamíticos estratificados, com dobras atectônicas suaves, contendo clastos centimétricos com formas achatadas e por vezes estriados, de quartzito, arenito e granito. A natureza das estruturas e feições geológicas indicam a ação glacial (Foto 27) (Perez-Aguilar *et al.*, 2009a, 2009b).

Foto 26. Granito estriado por ação glacial.

Foto 27. Sedimentos lamíticos sobre granito.

Em importante corte de estrada no entroncamento da SP-75 com a Rodovia do Açúcar (km 37), a sul de Salto, estão expostas rochas do Subgrupo Itararé (Pontos 25 e 26 das Figuras 8 e 9).

Foram efetuadas obras de engenharia que propiciaram a exposição de afloramento em corte de estrada com cerca de 30 m de altura e 100 m de extensão, onde estão expostos siltitos, folhelhos, ritmitos, arenitos e conglomerado (Fotos 28 a 32).

Figura 9. Localização dos pontos amostrados no afloramento da Rod. Açúcar.

Na base do afloramento ocorrem níveis irregulares de conglomerados maciços (1 – 2m de espessura) (Fotos 28 A e C) intercalados com arenitos maciços médios a grossos (< 1m) (Fotos 29 A e B), em camadas tabulares a acanaladas.

O conglomerado é polimítico, sustentado por clastos arredondados a subangulosos, centimétricos a decimétricos, de siltito, arenito fino arcosiano, granito, diabásio, quartzito, xisto, micaxisto, granulito, em matriz areno-siltosa litificada (Fotos 28 B e C).

Segundo Salvetti (2005) estes conglomerados teriam se formado em sistema deposicional de leques submarinos, correspondendo a porções mais proximais, em locais de declive mais acentuado e onde detritos acumulados pelo gelo se desestabilizaram em fluxo de detrito confinado.

Foto 28. A – Obra viária no entroncamento entre Rodovia do Açúcar e Rodovia Santos Dummont, em Salto; Localização de pontos 25, 26 e 27; **B** – Conglomerado; **C** – Corte de estrada e perfil do ponto 26; **D** – Detalhe de siltitos (26-D) e arenitos (26-C) amostrados; **E** – Siltito, ritmito (26-B) e arenitos (26-A1).

O conglomerado encontra-se sobreposto, em contato irregular, a arenitos finos maciços ou laminados, deformados (amostra 26-A1), com fragmentos de ritmitos também deformados (amostras 26-D, 26-B) e lentes de siltito (Fotos 28 A a E). Os ritmitos correspondem a finas intercalações de siltito fino com arenitos muito finos ou de siltitos argilosos com arenitos finos compactos.

Intercalações de arenitos maciços médios a grossos e base conglomerática (Fotos 29 A e B) ocorrem nos conglomerados. Contêm clastos centimétricos de quartzo e de fragmentos líticos (arenito, ritmito) e podem apresentar gradação normal (matriz mais siltosa em direção ao topo).

Essas intercalações de arenitos devem ter sido formadas em ambiente de leque submarino por fluxos arenosos densos com grande aporte de sedimento, possivelmente alimentado por correntes de degelo conforme descrito por Salvetti (2005).

No Ponto 25 (Fotos 29 C, D e E) estes arenitos encontravam-se bastante alterados, correspondendo a camadas de areia média a grossa mal selecionada com clastos centimétricos líticos (argilito, ritmito arenito; predomínio de siltito) angulosos, ou arredondados (de granito alterado).

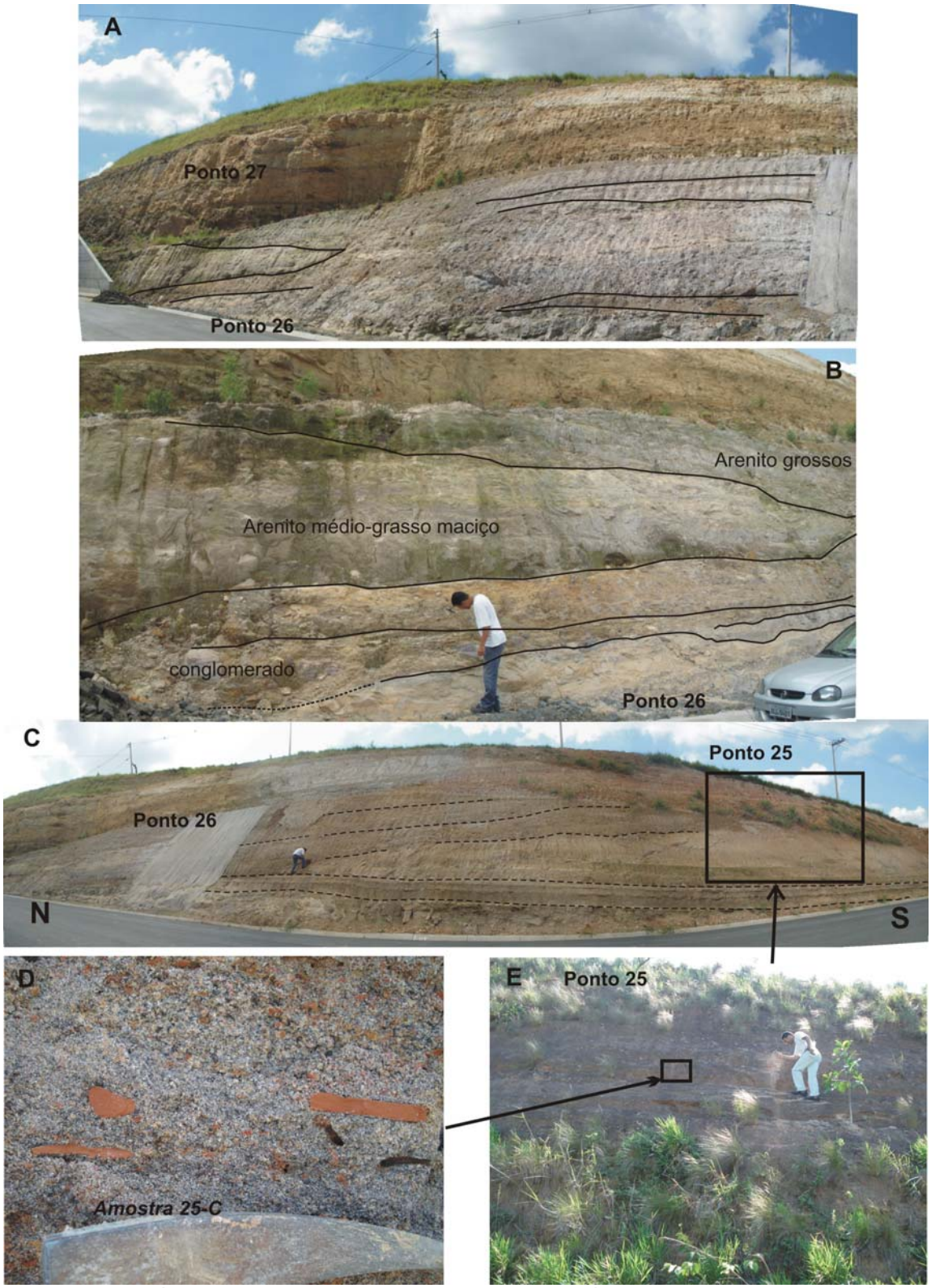

Foto 29. **A** – Níveis de arenito grosso com base conglomerática e conglomerados polimíticos. **B** – Detalhe do Ponto 26; **C** – Corte de estrada ao longo da Rod. Açúcar; **D** – Detalhe de arenito grosso com clastos de siltito, predominantemete, granito, ritmito (Amostra 25-C); **E** – Ponto 25, onde foram amostrados arenitos friáveis, bastante alterados.

Recobrem todo o conjunto, espesso pacote de 15 m de sedimentos formados por siltitos arenosos finos, em camadas tabulares, com intercalações

decimétricas de folhelhos cinza esverdeados (Fotos 30A e 31A). Localmente, foram observados intercalação de diamictito (Foto 30B), e feições de deformação plástica nos níveis de folhelho.

Foto 30. A – Nível superior em relação ao Ponto 25B; destaque para as lentes centimétricas de folhelho (amostra 26A-b1 e b2) **B** – Vista do Ponto 26A em direção a 25A; Folhelho empastilhado, cinza esverdeado deformado entre camadas de arenito, siltito e conglomerado.

O Ponto 28 corresponde à porção contígua ao Ponto 27 no mesmo nível topográfico do afloramento. Predominam siltitos arenosos (Fotos 31A, B e C), compactos, maciços, de tom cinza claro, podendo localmente apresentar aspecto empastilhado (Foto 31D). O siltito maciço com variação de cor cinza claro a bege, é sobreposto por arenito fino.

O Ponto 29 está situado em um patamar abaixo do Ponto 28, ainda demonstrando o caráter tabular das camadas de siltito arenoso maciço com grânulos de quartzo (Fotos 32A e B).

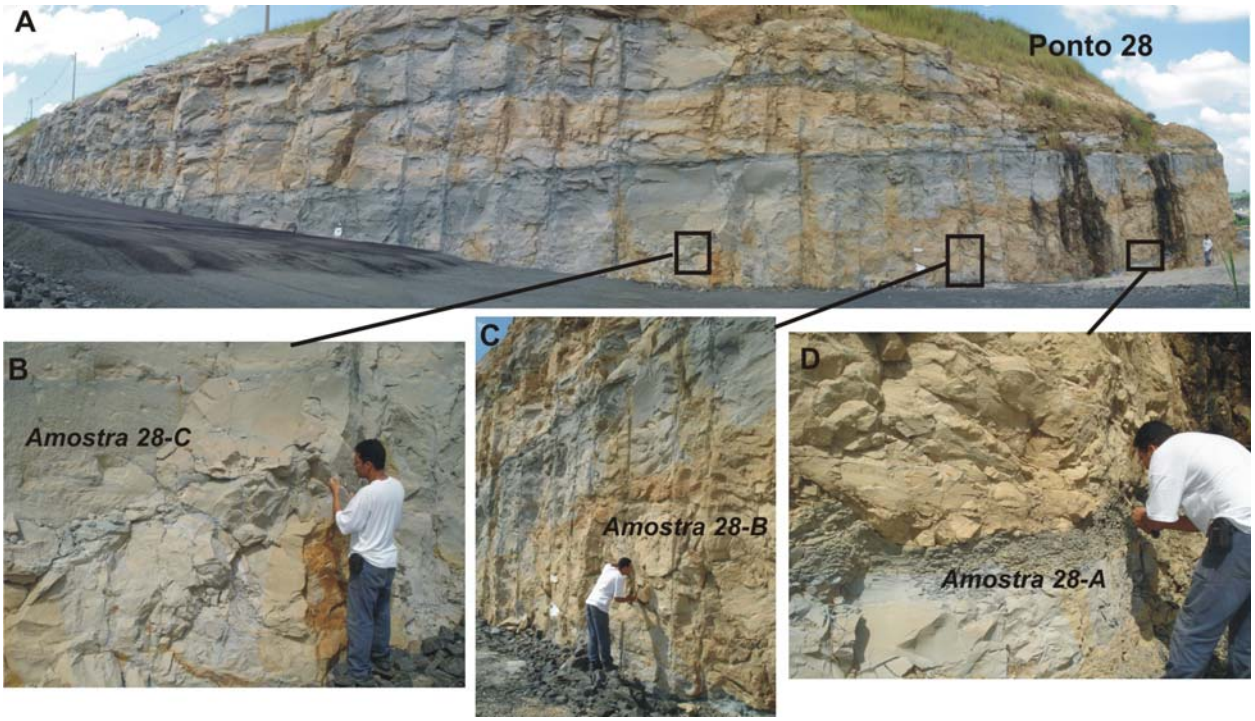

Foto 31. A – Afloramento de siltito maciço visto da Rod. Santos Dumont – SP 75; **B e C** – Amostragem de siltito maciço cinza; **D** – amostragem siltito empastilhado.

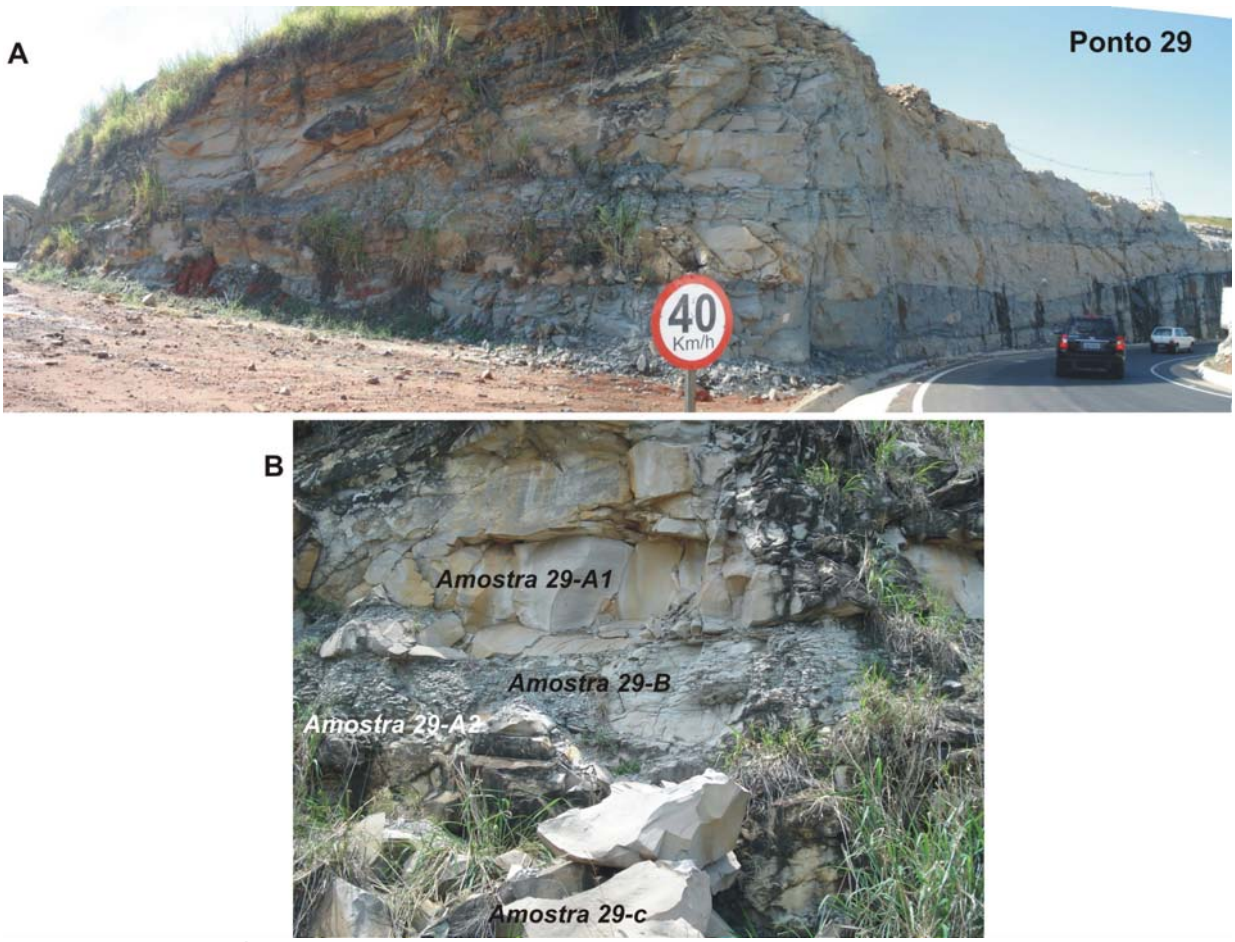

Foto 32. A – Nível imediatamente inferior ao afloramento em 28, visto da Rod. Santos Dumont – SP 75; **B** – Camadas de siltito arenoso maciço amostradas (29-A1; 29-A2; 29-B) e bloco de arenito (29-C) antes da execução das obras viárias.

Também foi visitada cava abandonada próximo à Rodovia SP-75 (Ponto 14 da Figura 8), com depósito coluvionar (Foto 33A) sobrepondo sedimentos inconsolidados bastante alterados do Subgrupo Itararé (Fotos 33 B e C).

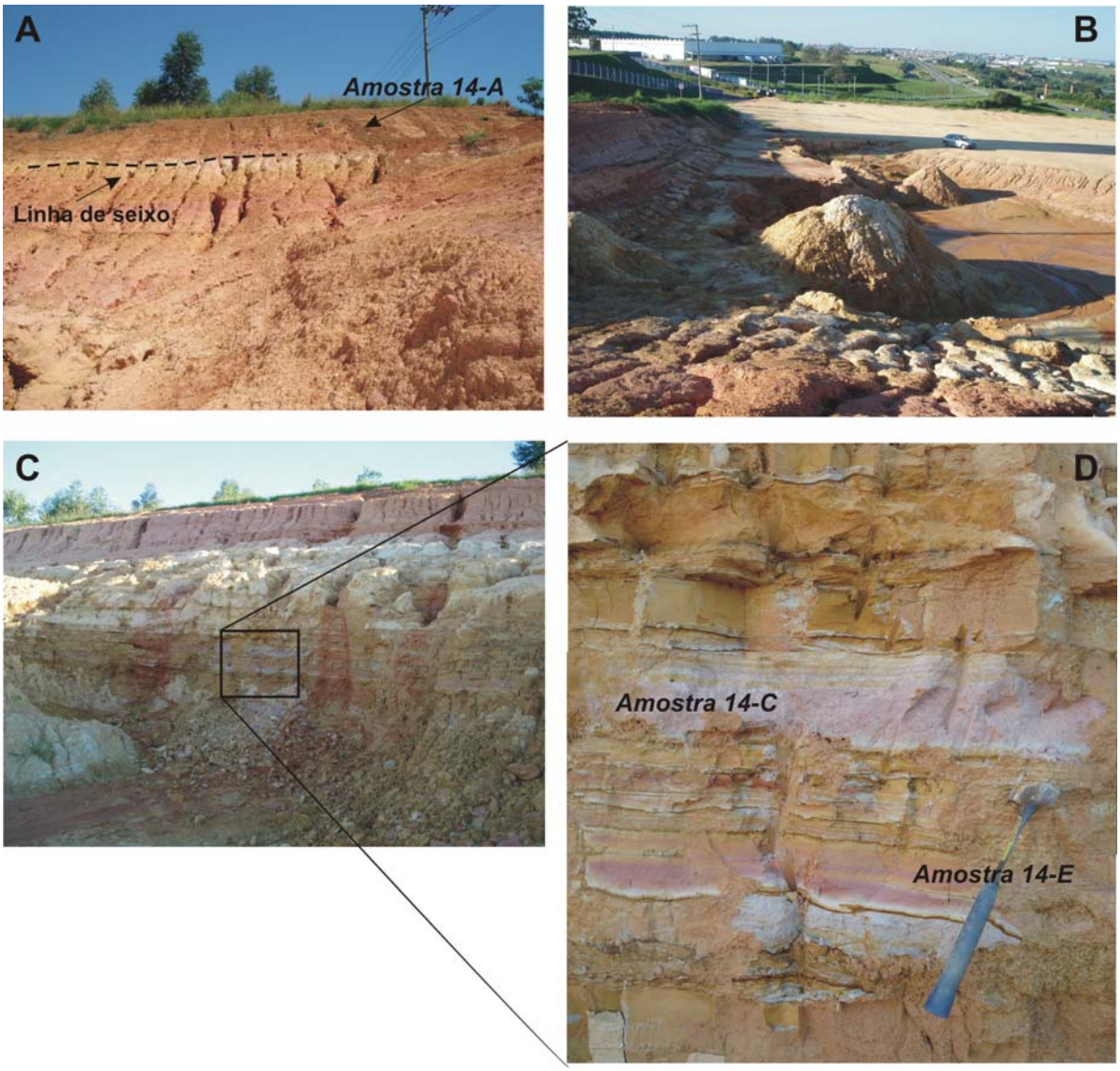

Foto 33. A – Extração de argila em frente à Loja CEM. Depósito coluvionar no topo (Ponto 14, amostra 14-a); B – Detalhe do colúvio no topo da cava de extração de argila. C – Intercalações níveis de areia e argila maciça centimétricos a decimétricos. D – Ponto 14, amostras 14-A a 14-E (argila).

6.1. HIDROGEOLOGIA LOCAL

Foram efetuados levantamento de 166 poços tubulares no Município de Salto e 44 poços na porção sudeste de Indaiatuba, próxima aos limites com Salto, compreendidos entre as coordenadas UTMN/UTME: 7.442.000/273.500 m e 7429000/256.000 m (Datum Córrego Alegre – zona 23S) (Figura 10).

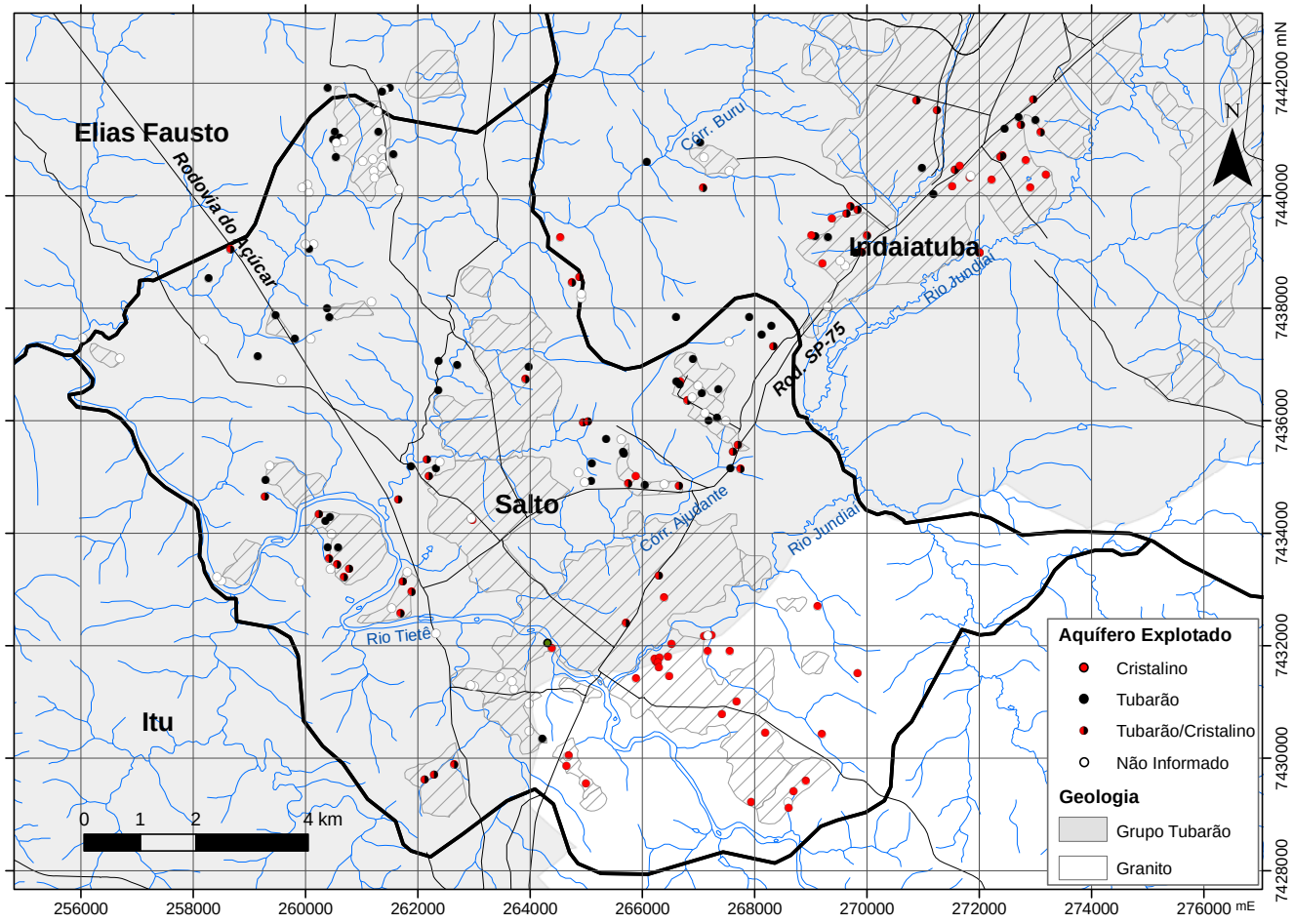

Figura 10. Poços tubulares profundos cadastrados na Região de Salto (SP).

Dos 210 poços tubulares, 22% explotam água do Aquífero Cristalino, 27% poços do Tubarão, 21% poços são mistos e 29% não apresentam dados de aquífero explotado.

Considerou-se misto o poço que recebe a contribuição em água de pelo menos dois aquíferos; um dos aquíferos explotados deve corresponder, no mínimo, a 20% da profundidade total do poço. A Tabela 5 mostra estas porcentagens de poços considerando os municípios separadamente.

Tabela 5. Quantidade de poços por aquífero explotado.

Aquífero Explotado	Salto	%	Indaiatuba	%
Cristalino	34	20	12	27
Tubarão	46	28	12	27
Tubarão / Cristalino	31	19	14	32
Não Definido	55	33	6	14
Total	166	100	44	100

Na Tabela 6 são apresentadas, de forma resumida, algumas características dos poços tubulares da região em termos de profundidade, vazão de explotação e nível estático (valores médios, medianos e universo amostral n). Os poços sem aquífero definido não foram incluídos nesta análise.

Tabela 6. Médias e medianas de profundidade, nível estático, vazão e capacidade específica dos poços da área estudada.

Dados dos poços		Cristalino	Tubarão	Tubarão / Cristalino
Profundidade (m)	Média	170	139,5	202,3
	Mediana	163	145	200
	faixa	40-350	58 - 250	119 - 400
	n	46	55	43
Nível Estático (m)	Média	23,6	32,1	30,6
	Mediana	15,8	22,8	27,9
	faixa	2,8 - 80	2 - 115	2 - 80
	n	41	48	39
Vazão (m^3/h)	Média	6,3	6,0	6,3
	Mediana	4,2	4,02	4,0
	faixa	0 - 27,3	0,2 - 25	0 - 41,7
	n	44	51	41
Capacidade Específica ($m^3/h/m$)	Média	0,259	0,283	0,093
	Mediana	0,087	0,08	0,064
	faixa	0,005 - 2,923	0,003 - 2,404	0,003 - 0,679
	n	39	47	39

n: número de poços com informação

Para definir a geometria do Aquífero Tubarão foram delineados os contornos estruturais do topo do Embasamento Cristalino na região.

Na análise do topo do embasamento cristalino, foram utilizadas descrições litológicas de 161 poços do banco de dados, considerando a altitude do topo granítico-gnáissico.

O mapa de contorno do topo do Embasamento Cristalino (Figura 11) mostra cotas topográficas elevadas na borda da Bacia do Paraná, na porção leste, com aumento das profundidades em direção ao interior.

Observam-se, também, quebras de relevo lineares, podendo ser indicativos de deslocamento de blocos ocasionados por falhamentos do tipo normal ou transcorrentes com componentes normais. Estas quebras de gradiente, contudo, podem estar associadas a paleorrelevos originados por erosão.

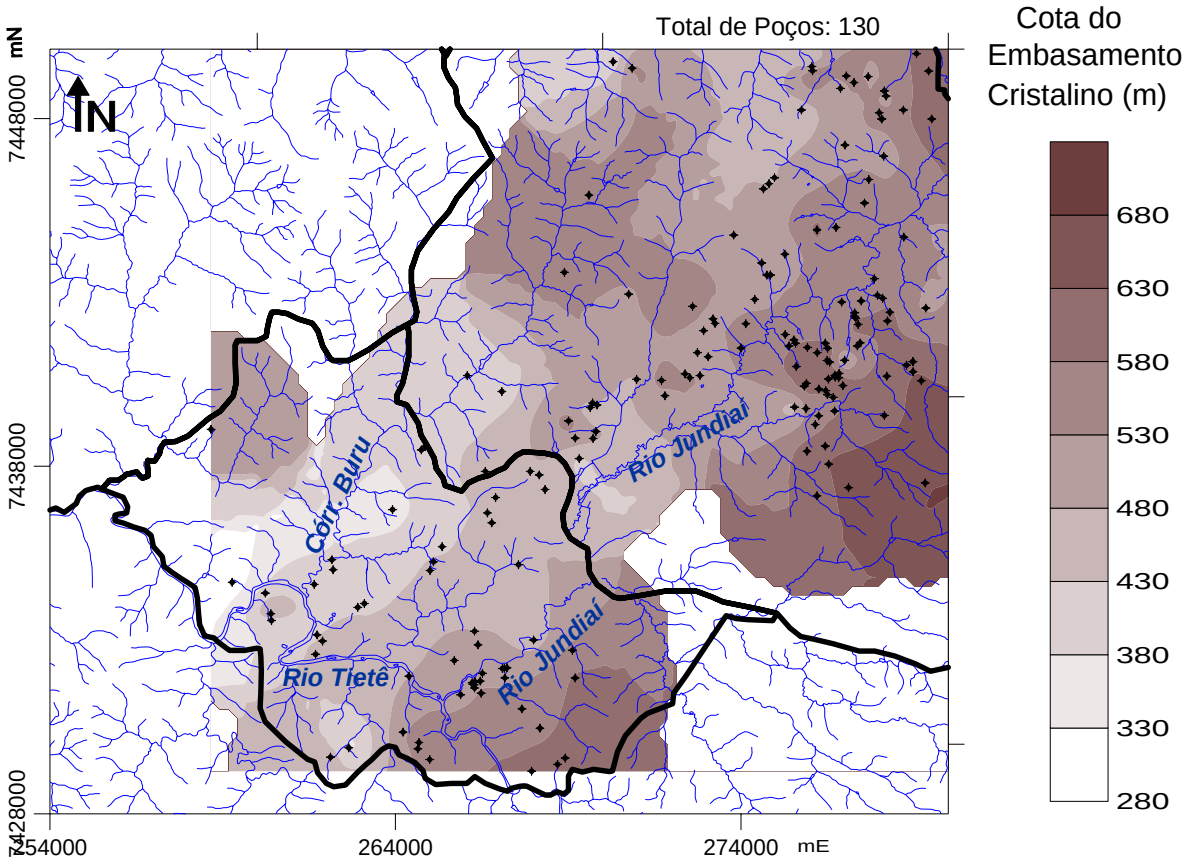

Figura 11. Mapa de contorno do topo do embasamento cristalino.

A partir de dados de medida do nível estático e cota do terreno foi elaborado mapa potenciométrico da área com indicação das direções preferenciais de escoamento da água subterrânea dos Aquíferos Tubarão e Cristalino.

A Figura 12 apresenta a distribuição de linhas equipotenciais considerando todos os 130 poços com informações disponíveis na Região de

Salto, incluindo alguns poços na porção meridional de Indaiatuba, no limite norte de Salto.

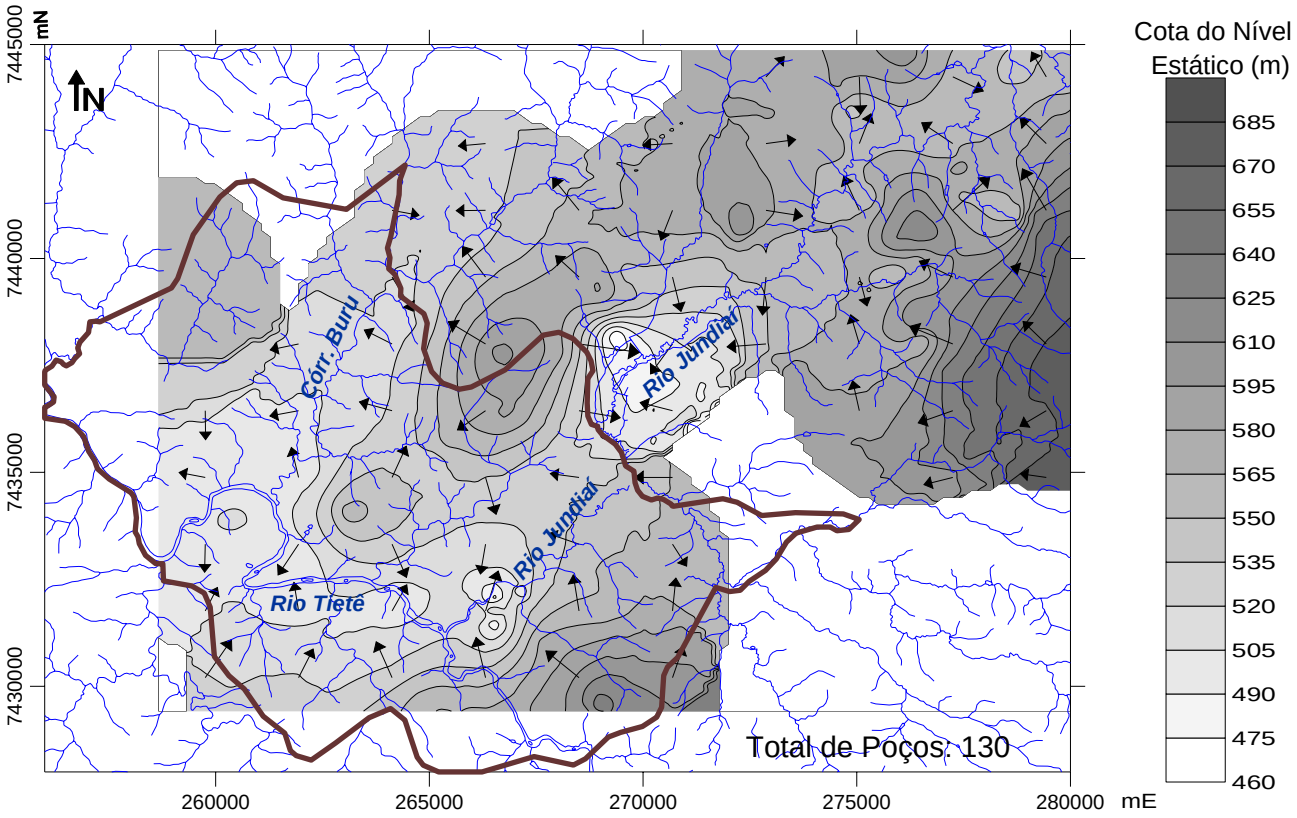

Figura 12. Mapa potenciométrico da Região de Salto-Indaiatuba.

As cotas de nível estático mais elevadas coincidem com as cotas topográficas mais altas na porção leste da área, indicando maiores gradientes hidráulicos e sentido de fluxo para as principais drenagens da região (áreas destacadas em cinza claro).

As principais áreas de descarga são o Rio Tietê (ao sul do município de Salto), Córrego do Buru (porção oeste) e Rio Jundiaí (porção sudeste), ambos tributários do Rio Tietê. Estes últimos apresentam-se orientação preferencial nas direções NE a NNE.

7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

PARTE I – PROCESSOS GEOQUÍMICOS EM ÁGUAS PROFUNDAS

7.1. GRANITOS

Características petrográficas e químicas

Macroscopicamente os granitos são isotrópicos róseos porfiríticos, com fenocristais de feldspato-K vermelho envoltos por fino anel esbranquiçado de plagioclásio que caracteriza a textura rapakivi. Os fenocristais representam 35-40% do volume modal da rocha estão imersos em matriz rósea a acinzentada, de granulação média (1-5 mm) e composta por quartzo, feldspato-K e plagioclásio. Em menor quantidade, minerais máficos perfazem 2-5% da rocha, sendo biotita o mais comum.

Através do estudo de seções delgadas, utilizando microscópio de luz transmitida, foram efetuadas análises mineralógicas em 5 amostras de granito. Na Tabela 7 tem-se a composição mineralógica modal dos granitos e imagens de lâminas petrográficas são apresentadas nas Fotos 34 e 35.

Tabela 7. Composição mineralógica de granitos de Salto, expressos em % peso.

Amostra / Mineral	8 Ponto 8	7 Ponto 7	5E Ponto 5	10 Ponto 10	3D Ponto 3
Quartzo	35,00	35,00	35,00	37,00	39,00
Feldspato-K	41,00	30,00	38,00	43,00	28,65
Plagioclásio	22,00 (An20)	27,00 (An10)	20,00 (An20)	16,00 (An10)	17,30
Biotita (+ clorita)	2,00	5,00	5,00	2,00	11,80
Anfibólio	tr	tr		tr	
Titanita	tr	2,00	0,66	tr	1,60
Apatita				tr	
Zircão		tr	tr		
Fluorita	tr	tr			
Opacos:					
magnetita	tr	1	0,66	0,50	0,80
pirita				0,50	0,85
calcita				tr	

tr: traço

A matriz dos granitos é predominantemente composta de plagioclásio, quartzo e feldspato potásssico (microclínio) e, em menor quantidade, ocorrem biotita, titanita e magnetita idiomórficos e clorita secundária. Como megacomponenetes ocorrem fenocristais placóides de microclínio.

Dentre os minerais máficos predomina biotita; o anfibólio (hornblenda) ocorre apenas como mineral traço nas amostras 7, 8 e 10.

Fluorita e apatita também ocorrem somente como traço em algumas amostras.

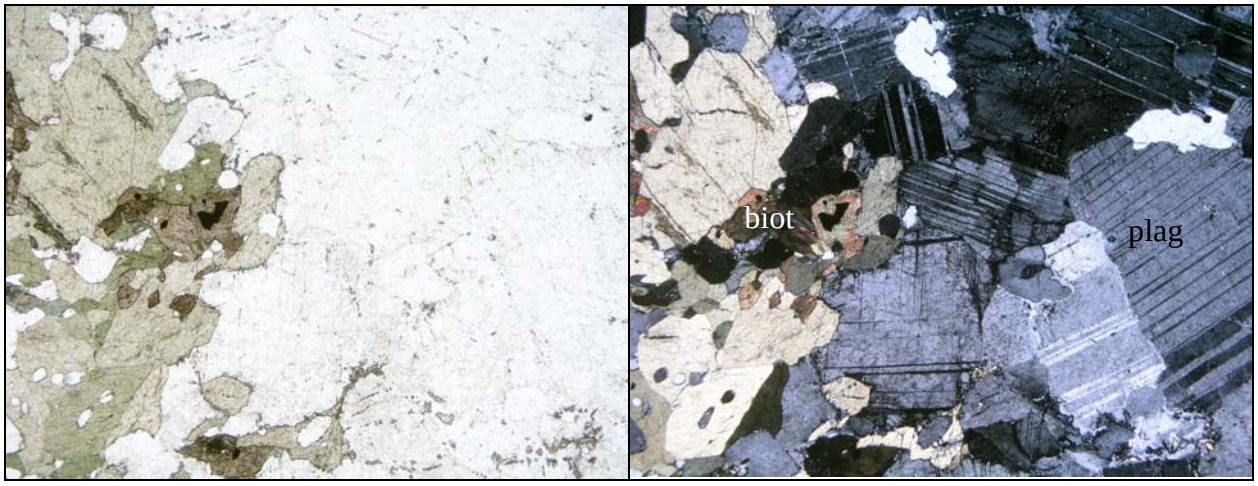

Foto34. Granito (Amostra 3D) composto de feldspato potássico, quartzo, biotita com inclusões subidiomórficas de magnetita, titanita, com luz polarizadora descruzada (esquerda) e cruzada (direita). Lado maior = 3,25 mm.

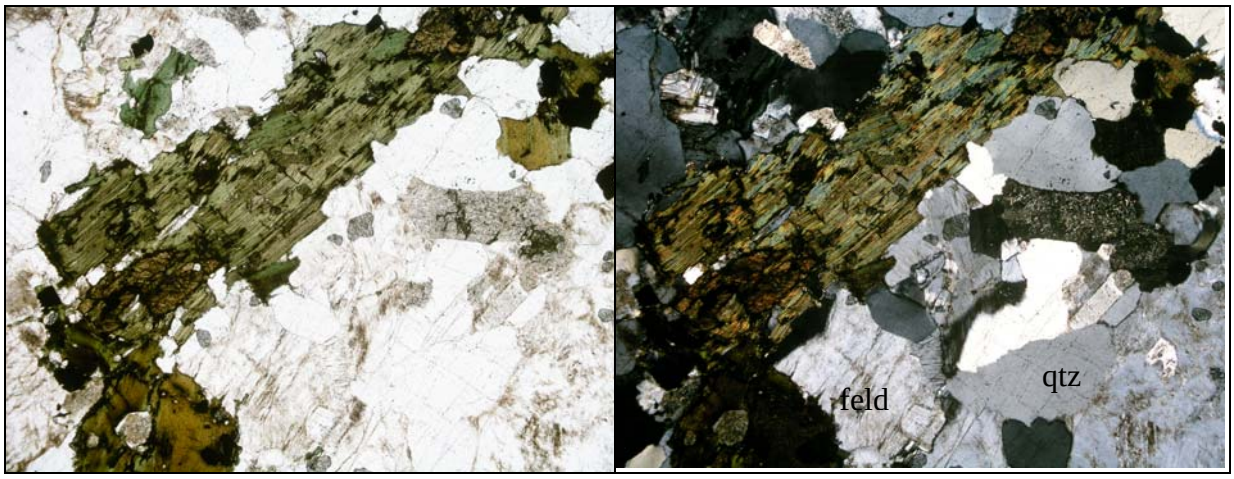

Foto35. Granito (Amostra 7): destaque para anfibólio intercrescido com biotita, alterado, em contato com plagioclásio, feldspato potássico e quartzo; inclusões de opacos. Luz polarizadora descruzada (esquerda) e cruzada (direita). Lado maior = 3,25 mm.

A composição química dos granitos coletados em Salto encontra-se na Tabela 8 e correspondem a sienogranitos porfiróides com textura rapakivi (Galembeck,1997).

Tabela 8. Composição química de granitos de Salto.

Analito \ Amostra	Unid.	**8** Ponto 8	**7** Ponto 7	**5E** Ponto 5	**10** Ponto 10	**3D** Ponto 3
SiO_2	%	73,62	72,83	72,75	75,38	71,59
Al_2O_3	%	13,10	13,34	12,96	12,23	13,20
MnO	%	0,035	0,042	0,047	0,035	0,05
MgO	%	0,32	0,45	0,50	0,22	0,61
CaO	%	0,87	1,12	1,07	0,60	1,15
Na_2O	%	3,62	3,63	3,48	3,49	3,34
K_2O	%	5,34	5,26	5,03	5,12	5,42
TiO_2	%	0,296	0,370	0,397	0,196	0,47
P_2O_5	%	0,061	0,086	0,092	0,035	0,11
Fe_2O_3	%	1,49	1,90	2,05	1,25	2,38
PF	%	0,78	0,56	0,80	0,70	1,57
Total	%	99,53	99,59	99,18	99,26	99,87
Ba	mg kg^{-1}	314,00	826,00	843,00	750,00	1077,00
Co	mg kg^{-1}	77,00	60,00	95,00	83,00	70,50
Cr	mg kg^{-1}	53,00	<13	37,00	14,00	33,50
Cu	mg kg^{-1}	15,00	<5	7,00	<5	<5
Ni	mg kg^{-1}	< 5	< 5	16,00	< 5	5,00
Pb	mg kg^{-1}	46,00	22,00	23,00	16,00	24,00
Rb	mg kg^{-1}	257,00	180,00	196,00	196,00	
Sr	mg kg^{-1}	77,00	194,00	174,00	157,00	198,00
Zn	mg kg^{-1}	26,00	28,00	37,00	26,00	35,50
Zr	mg kg^{-1}	144,00	230,00	261,00	193,00	286,00
Cl	mg kg^{-1}	<50	<50	<50	<50	<50
F	mg kg^{-1}	1501,00	975,00	1405,00	1104,00	1886,50
S	mg kg^{-1}	<300	<300	<300	<300	<300

PF: perda ao fogo

Os teores de SiO_2 encontram-se na faixa entre 71 a 76%. Teores de K_2O, em torno de 5,0%, são elevados e dominantes em relação aos de Na_2O (3-4%). Os teores de CaO nos granitos de Salto (0,60-1,15%) são baixos considerando a faixa estipulada para o Complexo Itu que varia de 0,22 a 6,39%, assim como os teores de Al_2O_3 que também são mais restritos (12-13%) considerando a faixa entre 10 e 18%.

Os maiores teores de TiO_2, MgO, Fe_2O_3 e MnO ocorrem em rochas com maior presença de biotita (Tabela 7).

Galembeck (1997) determinou os teores dos principais óxidos e elementos-traço em cristais de biotita da Intrusão Salto. De principal interesse para este trabalho são os teores de flúor, que variam de 0,22 a 1,33%, com

média 0,96%. Os resultados das 5 amostras analisadas (Tabela 8) estão condizentes com os de Galembeck.

Foram também analisados quimicamente dois perfis de alteração de granito situados nos pontos 3 e 5 (da Figura 8): 3D (rocha sã), 3B (rocha bastante alterada), 3A (solo); 5E (rocha sã); 5C (rocha muito alterada); 5B e 5A (solo) (Tabela 9).

Tabela 9. Composição química de amostras do terreno granítico de Salto – rochas sãs (3D e 5E), rochas alteradas (3B e 5C) e solo (3A, 5A e 5B).

			Ponto 3 Granito Pinta Branca			Ponto 5 Granito Rosa Salto			
Analito	Limite de detecção	Unid.	**3A**	**3B**	**3D**	**5A**	**5 B**	**5 C**	**5E**
SiO_2	0,03	%	62,61	69,8	71,59	72,87	73,52	58,79	72,75
Al_2O_3	0,01	%	22,8	15,92	13,2	11,05	13,63	24,49	12,96
MnO	0,002	%	0,02	0,03	0,05	0,11	0,05	0,03	0,05
MgO	0,01	%	0,09	0,4	0,61	0,18	0,28	0,16	0,50
CaO	0,01	%	0,06	0,34	1,15	0,61	0,08	0,05	1,07
Na_2O	0,02	%	0,02	1,76	3,34	0,14	0,15	0,11	3,48
K_2O	0,01	%	0,21	5,02	5,42	1,16	1,63	1,17	5,03
TiO_2	0,007	%	0,61	0,39	0,47	0,67	0,77	0,58	0,40
P_2O_5	0,003	%	0,09	0,05	0,11	0,09	0,06	0,07	0,09
Fe_2O_3	0,01	%	3,74	2,19	2,38	3,05	3,91	3,77	2,05
PF	0,01	%	9,75	3,60	1,57	10,24	5,85	10,78	0,80
Total		%	100,01	99,5	99,08	100,16	99,93	100,0	99,18
Ba	37	$mg\ kg^{-1}$	334	939	1077	347	320	339	843
Co	6	$mg\ kg^{-1}$	45	41	70,5	60	44	40	95
Cr	13	$mg\ kg^{-1}$	16	< 13	33,5	< 13	32,5	55	37
Cu	5	$mg\ kg^{-1}$	<5	<5		4	<5	<5	7
Ni	5	$mg\ kg^{-1}$	7	3	5	<5	<5	6	16
Pb	4	$mg\ kg^{-1}$	33	31	24	39	38,5	37	23
Sr	2	$mg\ kg^{-1}$	60	129	198	96	56	54	174
Zn	2	$mg\ kg^{-1}$	37	44	35,5	42	29,5	36	37
Zr	2	$mg\ kg^{-1}$	352	230	286	536	495	379	261
Cl	50	$mg\ kg^{-1}$	< 50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
F	550	$mg\ kg^{-1}$	<550	913	1886,5	< 550	<550	<550	1405
S	300	$mg\ kg^{-1}$	< 300	<300	<300	<300	<300	<300	<300

Estes perfis permitem a visualização do processo de alteração química de um material fresco para outro muito alterado na zona vadosa. Os resultados demonstram que a lixiviação das rochas ocasiona diminuição dos teores de Si, Mg, Ca, Na, K.

O processo também pode ser comprovado ao se comparar os resultados de perda ao fogo (PF) que se apresenta mais elevada nas amostras alteradas.

Constata-se enriquecimento nos elementos alumínio e ferro em ambos os perfis mostrando que as amostras 5C e 3B apresentam características muito mais próximas a de um solo do que de uma rocha alterada, pois o Al estaria associado à presença de minerais do grupo da caulinita e o Fe a óxidos e hidróxidos.

Verifica-se que alguns elementos-traço também forma mais lixiviados ao longo dos perfis, como por exemplo o bário e estrôncio. Em compensação, o zircão, por ser mais estável, fixou-se nos solos dos perfis, devido à baixa mobilidade.

Para estimativa das perdas (ou ganhos) de volume das rochas por intemperismo químico foram calculadas as frações molares dos óxidos de elementos maiores e menores, subtraindo subseqüentemente os valores das rochas alteradas e solo em relação à rocha fresca.

Nas Tabelas 10 e 11 são apresentados, respectivamente, os resultados dos granitos nos Pontos 3 e 5.

Os maiores percentuais em perda foram dos elementos SiO_2, Na_2O, K_2O e CaO ocorrendo ganhos em H_2O, Al_3O_2, Fe_2O_3 e, secundariamente, de MnO e TiO_2.

Tabela 10. Composição química do granito do Ponto 3 (em % peso e fração molar) e porcentagem de alteração .

Analito	rocha fresca		rocha alterada				Solo			
	3D (%peso)	fração molar X_{3D}	3B (%peso)	fração molar X_{3B}	X_{3D} - X_{3B}	% perda ou ganho relativa à rocha fresca	3A (%peso)	fração molar X_{3A}	X_{3D} – X_{3A}	% perda ou ganho relativa à rocha fresca
SiO_2	71,59	75,54	69,80	71,08	4,46	- 27,72	62,61	56,51	19,03	- 33,88
Al_2O_3	13,20	8,19	15,92	9,54	-1,34	+ 8,35	22,80	12,10	-3,91	+ 6,97
MnO	0,05	0,04	0,03	0,03	0,02	- 0,11	0,02	0,02	0,03	- 0,05
MgO	0,61	0,97	0,40	0,61	0,35	- 2,20	0,09	0,12	0,84	- 1,50
CaO	1,15	1,30	0,34	0,37	0,93	- 5,77	0,06	0,06	1,24	- 2,21
Na_2O	3,34	3,41	1,76	1,73	1,68	- 10,41	0,02	0,02	3,39	- 6,04
K_2O	5,42	3,65	5,02	3,26	0,39	- 2,41	0,21	0,12	3,53	- 6,28
TiO_2	0,47	0,37	0,39	0,30	0,07	- 0,46	0,61	0,41	-0,04	+ 0,07
P_2O_5	0,11	0,06	0,05	0,03	0,04	- 0,22	0,09	0,04	0,02	- 0,03
Fe_2O_3	2,38	0,94	2,19	0,84	0,11	- 0,66	3,74	1,27	-0,32	+ 0,58
PF (H_2O)	1,57	5,52	3,60	12,22	-6,70	+ 41,62	9,75	29,33	-23,81	+ 42,39
Total	99,08	100,00	99,50	100,00	16,09		100,01	100,00	56,16	

Tabela 11. Composição química do granito do Ponto 5 (em % peso e fração molar) e porcentagem de alteração .

	rocha fresca		rocha alterada				solo				solo			
	5E (%peso)	fração molar X_{5E}	5C (%peso)	fração molar X_{5C}	X_{5E}-X_{5C}	% perda ou ganho	5B (%peso)	fração molar X_{5B}	X_{5E}-X_{5B}	% perda ou ganho	5A (%peso)	fração molar X_{5A}	X_{5E}-X_{5A}	% perda ou ganho
SiO_2	72,75	78,50	58,79	52,40	26,10	- 38,08	73,52	70,12	8,38	- 25,37	72,87	62,23	16,27	- 30,61
Al_2O_3	12,96	8,23	24,49	12,84	-4,61	+ 6,73	13,63	7,65	0,58	- 1,75	11,05	5,55	2,68	- 5,03
MnO	0,05	0,04	0,03	0,02	0,02	- 0,03	0,05	0,04	0,00	- 0,01	0,11	0,08	-0,04	+ 0,07
MgO	0,50	0,81	0,16	0,21	0,60	- 0,87	0,28	0,40	0,41	- 1,24	0,18	0,23	0,58	- 1,09
CaO	1,07	1,24	0,05	0,05	1,19	- 1,74	0,08	0,08	1,16	- 3,49	0,61	0,56	0,68	- 1,28
Na_2O	3,48	3,63	0,11	0,09	3,54	- 5,16	0,15	0,14	3,50	- 10,58	0,14	0,12	3,52	- 6,62
K_2O	5,03	3,46	1,17	0,67	2,80	- 4,08	1,63	0,99	2,47	- 7,48	1,16	0,63	2,83	- 5,33
TiO_2	0,40	0,32	0,58	0,39	-0,07	+ 0,10	0,77	0,55	-0,23	+ 0,69	0,67	0,43	-0,11	+ 0,20
P_2O_5	0,09	0,05	0,07	0,03	0,02	- 0,03	0,06	0,03	0,02	- 0,07	0,09	0,04	0,01	- 0,02
Fe_2O_3	2,05	0,83	3,77	1,26	-0,43	+ 0,63	3,91	1,40	-0,57	+ 1,72	3,05	0,98	-0,15	+ 0,28
PF(H_2O)	0,80	2,88	10,78	32,03	-29,15	+ 42,54	5,85	18,60	-15,72	+ 47,58	10,24	29,15	-26,27	+ 49,44
Total	99,18	100,0	100,0	100,0	68,53		99,93	100,0	33,04		100,16	100,0	53,14	

Interações Água-Solo-Rocha

A composição química das águas subterrâneas resulta do estágio de sua interação com solos/rochas através dos quais transitam e percolam, refletindo a natureza da litologia.

Nas porções mais superficiais (zona não saturada - ZNS) as reações de alteração envolvem minerais interagindo com hidrosfera (água meteóricas que infiltram no solo) e atmosfera (gases dissolvidos como dióxido de carbono e oxigênio) e, muitas vezes, ácidos orgânicos (húmicos e fúlvicos) gerados de atividades biológicas. A intensidade destas reações, portanto, depende do clima, da capacidade de infiltração/drenagem da água no meio (porosidade, permeabilidade), tempo de residência da água, temperatura, atividades biológicas e dos minerais presentes.

Na ZNS a atividade biológica favorece a formação de CO_2 em maior concentração e de ácido carbônico que, ao se dissociar, fornece prótons para as reações de dissolução e solubilização dos minerais:

$$CO_2\ (g) + H_2O\ (l) = H_2CO_3\ (aq)$$

$$H_2CO_3\ (aq) = HCO_3^-\ (aq) + H^+\ (aq)$$

$$HCO_3^-\ (aq) = CO_3^{2-}\ (aq) + H^+\ (aq)$$

Nas áreas de recarga dos aquíferos a hidrólise dos minerais é potencializada em função da acidez das águas meteóricasdevido a presença de CO_2 e O_2. Normalmente, ocorrem dissoluções incongruentes com neoformação mineral e troca iônica nas superfícies dos minerais com os da solução.

O intemperismo químico envolve dissolução, alteração, substituição mineral, formação de argilominerais (aluminossilicatos hidratados), óxidos/hidróxidos de alumínio e de ferro, polímeros orgânicos, além de produção de íons solúveis que são removidos da solução do solo por plantas (como nutrientes) ou transportados para as águas subterrâneas (Hounslow, 1995; Langmuir, 1997; Trudgill, 1986). Os produtos dissolvidos incluem cátions e ânions que são os constituintes maiores nas águas naturais de percolação e sílica dissolvida.

No Aquífero Cristalino a água circula por fraturas de rochas primárias interagindo com minerais como plagioclásios e minerais máficos como anfibólio e biotita que são mais vulneráveis ao intemperismo químico e cuja dissolução é mais rápida. Por outro lado, minerais como o quartzo são praticamente inertes (Garrels, 1963; Hem, 1985; Langmuir, 1997). A sílica da rocha que é perdida para a solução do solo é proveniente principalmente do plagioclásio, da biotita e hornblenda

A dissolução incongruente de feldspatos e desses máficos é responsável pela liberação de íons Na, Ca, K e Mg para a água. A perda de Fe^{2+} de biotita e hornblenda para a solução é acompanhada da formação de Fe_2O_3 no solo.

Os produtos de alteração de feldspatos e micas mais comumente observados como resultado do ataque de águas agressivas são resíduos argilosos como caulinita e muscovita (illita) (Garrels, *op. cit*.; Langmuir, *op. cit*).

A presença e predomínio de sódio nas águas subterrâneas da região de estudo está associada essencialmente à hidrólise de plagioclásio.

Os íons Ca também podem ser provenientes de alteração de plagioclásio e anfibólios, o K^+ de microclínio e biotita, e Mg^{2+} principalmente de biotita e hornblenda (Parisot & Rebouças, 1983; Singhal & Gupta, 1999).

O Ca^{2+} e Mg^{2+} podem também estar associados a processos de troca catiônica por Na^+ na superfície de argilominerais neoformados, como por exemplo Ca-montmorilonita, influenciados pelo pH da água (Boyle, 1992; Chae *et al.,*2007).

Baixas concentrações de Ca^{2+} na água se devem à remoção por precipitação (calcita ou gipso) e/ou troca iônica em argilominerais presentes em fraturas dos granitos (Gascoyne, 2004).

Algumas reações de intemperismo (Feth *et al.,* 1964 *apud* Allman & Koritnig, 1969) que podem suprir Na^+ e Ca^{2+} para água subterrânea podem ser:

$$3Na_{0,66}Ca_{0,33}Al_{1,33}Si_{2,66}O_8 + 14H_2O + 4CO_2 = 2H_4Al_2Si_2O_9 + 2Na^+ + Ca^{2+} + 4H_4SiO_4 + 4HCO_3^-$$

caulinita

$$6Na_{0,66}Al_{1,33}Si_{2,66}O_8 + 6CO_2 + 18H_2O = 3Na_{0,66}Al_{2,66}Si_{3,33}O_{10}(OH)_2 + 2Ca^{2+} + 2Na^+ + 6H_4SiO_4 + 6HCO_3^-$$

albita montmorillonita

A formação de HCO_3^- como ânion dominante dissolvido na água também pode ser observada nas equações de alteração de minerais como:

$$2NaAlSi_3O_8 + 2CO_2 + 11H_2O = Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 2Na^+ + 2HCO_3^- + 4H_4SiO_4$$

albita caulinita

(Hounslow, 1995)

$$3\ KAlSi_3O_8 + 2H^+_{aq} + 12H_2O = KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + 6\ H_4SiO_{4\ aq} + 2\ K^+$$

Feldspato-K mica

(Garrels, 1965)

$$2\ KAlSi_3O_8 + + 2H^+_{aq} + 9H_2O = H_4Al_2Si_2O_9 + 4\ H_4SiO_4 + 2\ K^+$$

Feldspato-K caulinita

(Garrels, 1965)

$$2KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2 + 14CO_2 + 15H_2O = Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 2K+ + 6Mg^{2+} + 14HCO_3^- + 4H_4SiO_4$$

biotita caulinita

(Hounslow, 1995)

Hidroquímica do Aquífero Cristalino

As características físico-químicas e químicas de águas de 4 poços que explotam o Aquífero Cristalino (C) e de 1 poço no Manto de Alteração (M) são apresentados na Tabela 13, juntamente com dados de 8 poços do Cristalino com pequena cobertura de sedimentos (CT) que foram considerados poços mistos.

Ao se compararem as médias de alguns parâmetros do Aquífero Cristalino (C) com valores de referência do aquífero Pré-Cambriano da UGRHI 10 - Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos Sorocaba-Médio Tietê (CETESB, 2007), constata-se que as concentrações de nitrato, ferro total e fluoreto, encontram-se acima da média (Tabela 12). Os resultados de poços mistos CT apresentam-se muito diferenciados daqueles estritamente do Aquífero Cristalino, não podendo ser comparados aos valores de referência.

Tabela 12. Valores médios, mínimos e máximos de dados físico-químicos e químicos das águas do Aquífero Cristalino (C) e Cristalino com cobertura sedimentar (CT) da Região de Salto.

		Cristalino (n=4)			Valor de Referência	Cristalino com cobertura sedimentar (CT) (n=8)		
Parâmetro	Unidade	média	mínimo	máximo	*	média	mínimo	máximo
pH		**7,16**	6,87	7,41	7,5	**7,60**	6,32	8,22
CE	$\mu S\ cm^{-3}$	**249**	124	430	420	**685**	243	1474
TSD	$mg\ dm^{-3}$	**162**	80	280	364	**445**	158	958
Força Iônica		**0,004**	0,002	0,007	-	**0,011**	0,004	0,024
Na^+	$mg\ dm^{-3}$	**15,85**	12,4	54,3	16,4	**86,84**	13,20	166,00
K^+	$mg\ dm^{-3}$	**2,80**	0,32	7,86	-	**1,11**	0,49	2,33
Ca^{2+}	$mg\ dm^{-3}$	**25,15**	3,00	60,00	-	**56,06**	7,82	145,61
Mg^{2+}	$mg\ dm^{-3}$	**4,19**	1,41	6,2	-	**5,18**	1,02	11,30
Fe_{total}	$mg\ dm^{-3}$	**0,31**	0,01	0,6	0,06	**0,11**	0,01	0,23
Cl^-	$mg\ dm^{-3}$	**2,97**	0,5	7,72	3,4	**48,60**	2,01	125,00
SO_4^{2-}	$mg\ dm^{-3}$	**5,42**	1,29	13,3	-	**220,96**	10,69	590,00
Alcalinidade Total	$mg\ dm^{-3}$ $CaCO_3$	**117,94**	49,82	239,16	-	**118,15**	7,75	239,16
NO_3^-	$mg\ dm^{-3}$	**1,41**	0,3	2,52	0,73	**<0,019**		
F^-	$mg\ dm^{-3}$	**1,19**	0,71	1,86	0,74	**2,40**	1,06	3,31

n: número de poços

* Valores de Referência de Qualidade para os parâmetros indicadores por Unidade de Gerenciamento de Recurso Hídrico – UGRHI 10 (CETESB, 2007).

A condutividade elétrica das águas do Aquífero Cristalino em Salto é condizente com os dados do DAEE (1981b) que registrou valores inferiores a 260 $\mu S\ cm^{-1}$, consideradas fracamente salinas.

Tabela 13. Análises físico-químicas e químicas das águas de poços tubulares – Região de Salto.

Amostra	Aqui-fero *	pH	Eh	temp.	Força Iônica	Cond. Eletr.	TSD	Ca^{2+}	Na^{+}	K^{+}	Mg^{2+}	HCO_3^{-}	Cl^{-}	SO_4^{2-}	F^{-}	Br^{-}	NO_3^{-}	NO_2^{-}	SiO_2
			mV	ºC	(10^{-2})	µS cm^{-1}	mg dm^{-3}												
PT-27	C	7,25	252	20,70	0,39	244	158,6	18,80	16,80	2,46	1,41	94,67	<2	<5	1,86	0,019			28,70
PT-28	C	7,41	132	21,10	0,69	430	279,5	60,00	18,10	7,86	6,20	209,26	7,72	13,30	0,71	0,184	2,52		19,40
PT39	M	5,19	300	22,70	0,11	69	44,9	0,13	6,33	8,47	0,62	7,76	8,61	0,17	<0,001	0,02	9,51	<0,004	17,30
PT40	C	6,87	300	23,50	0,20	124	80,6	3,00	12,40	0,32	5,58	49,82	0,50	1,29	0,95	<0,001	0,30	<0,004	76,40
PT48	C	7,11		24,20	0,32	197	128,1	18,8	16,1	0,54	3,58	118,00	0,69	1,67	1,26		<0,10	0,14	19,80
PT03-1	CT	7,39	167	23,80	1,96	1225	796,3	145,61	165,26	1,30	5,12	99,65	107,50	448,00	2,71	0,261	<0,019	<0,004	
PT03-2	CT	7,30	185	24,80	2,08	1302	846,3	144,00	164,12	0,86	5,26	51,71	108,00	555,00	2,93	0,271			17,40
PT03-3	CT	7,41		24,20	1,90	1188	772,2	132,00	148,00	0,53	4,52	66,73	95,30	469,00	2,58		<0,10	<0,02	6,01
PT15-1	CT	8,08	126	24,70	0,60	377	245,1	20,83	62,77	0,68	1,09	154,46	13,88	48,50	2,63	0,048	<0,019	<0,004	
PT15-2	CT	8,22		18,30	0,69	432	280,8	15,00	69,30	0,59	1,54	144,49	20,90	82,20	2,50	0,059			23,60
PT16-1	CT	8,01	93	24,30	0,65	409	265,9	22,35	68,50	0,77	1,37	179,37	15,80	51,86	2,26	0,03	<0,019	<0,004	
PT16-2	CT	8,11	172	19,20	0,59	367	238,6	18,00	74,16	0,49	1,02	93,07	15,90	68,40	3,31	0,037			25,30
PT23-1	CT	7,90	206	26,50	0,43	271	176,2	7,82	35,83	1,09	7,92	169,40	2,01	10,69	1,82	<0,001	<0,019	<0,004	
PT23-2	CT	7,97	200	23,70	0,39	243	158,0	16,60	32,20	1,38	5,05	139,51	<2	<5	1,06	<0,003			23,20
PT-30	CT	7,39	258	22,40	0,80	502	326,3	20,00	27,60	1,76	6,40	129,54	3,86	15,10	<0,5	0,012			42,20
PT-31	CT	6,32	232	26,50	2,36	1474	958,1	108,00	166,00	1,09	11,10	34,88	125,00	590,00	2,67	0,278			16,40
PT-33	CT	7,20	242	25,00	0,40	252	163,8	25,50	13,20	2,33	5,72	119,58	5,00	24,80	<0,5	0,013			20,70
PT-34	CT	7,45	189	23,90	1,37	856	556,4	53,10	102,00	1,57	11,30	69,75	70,00	288,00	1,95	0,148			23,00

* C- Cristalino; M- Manto de Alteração; CT- Cristalino c/ cobertura sedimentar pouco espessa.

Continuação

Amostra	Data	Classificação - Piper
PT-27	1/4/08	Na-Ca-HCO3
PT-28	1/4/08	Ca-HCO3
PT39	21/11/08	Na-K-Cl-HCO3-NO3
PT40	21/11/08	Na-Mg-HCO3
PT48	24/4/10	Ca-Na-HCO3
PT03-1	2/5/07	Na-Ca-SO4-Cl
PT03-2	31/3/08	Na-Ca-SO4-Cl
PT03-3	24/4/10	Ca-Na-SO4
PT15-1	3/5/07	Na-Ca-HCO3-SO4
PT15-2	31/3/08	Na-Ca-HCO3-SO4
PT16-1	3/5/07	Na-Ca-HCO3-SO4
PT16-2	1/4/08	Na-HCO3-SO4
PT23-1	14/8/07	Na-Mg-HCO3
PT23-2	3/4/08	Na-Ca-HCO3
PT-30	2/4/08	Na-Ca-HCO3
PT-31	2/4/08	Na-Ca-SO4-Cl
PT-33	3/4/08	Ca-Na-HCO3-SO4
PT-34	3/4/08	Na-Ca-SO4-Cl

Na Região Administrativa de Sorocaba (DAEE, 1981b), as águas do Aquífero Cristalino foram classificadas como predominantemente bicarbonatadas cálcicas (89%) e bicarbonatadas sódicas (11%), considerando-se dados de 18 poços. Estas características são concordantes com as encontradas por Campos (1993) e *Diogo et al.* (1981).

Ao se projetarem os dados de poços de Salto (em vermelho) no Diagrama de Piper (Figura 13), as águas do **Aquífero Cristalino (C)** são classificadas como bicarbonatadas cálcicas ou sódicas, com proporções variáveis de Na^{+}, Ca^{2+} e Mg^{2+}.

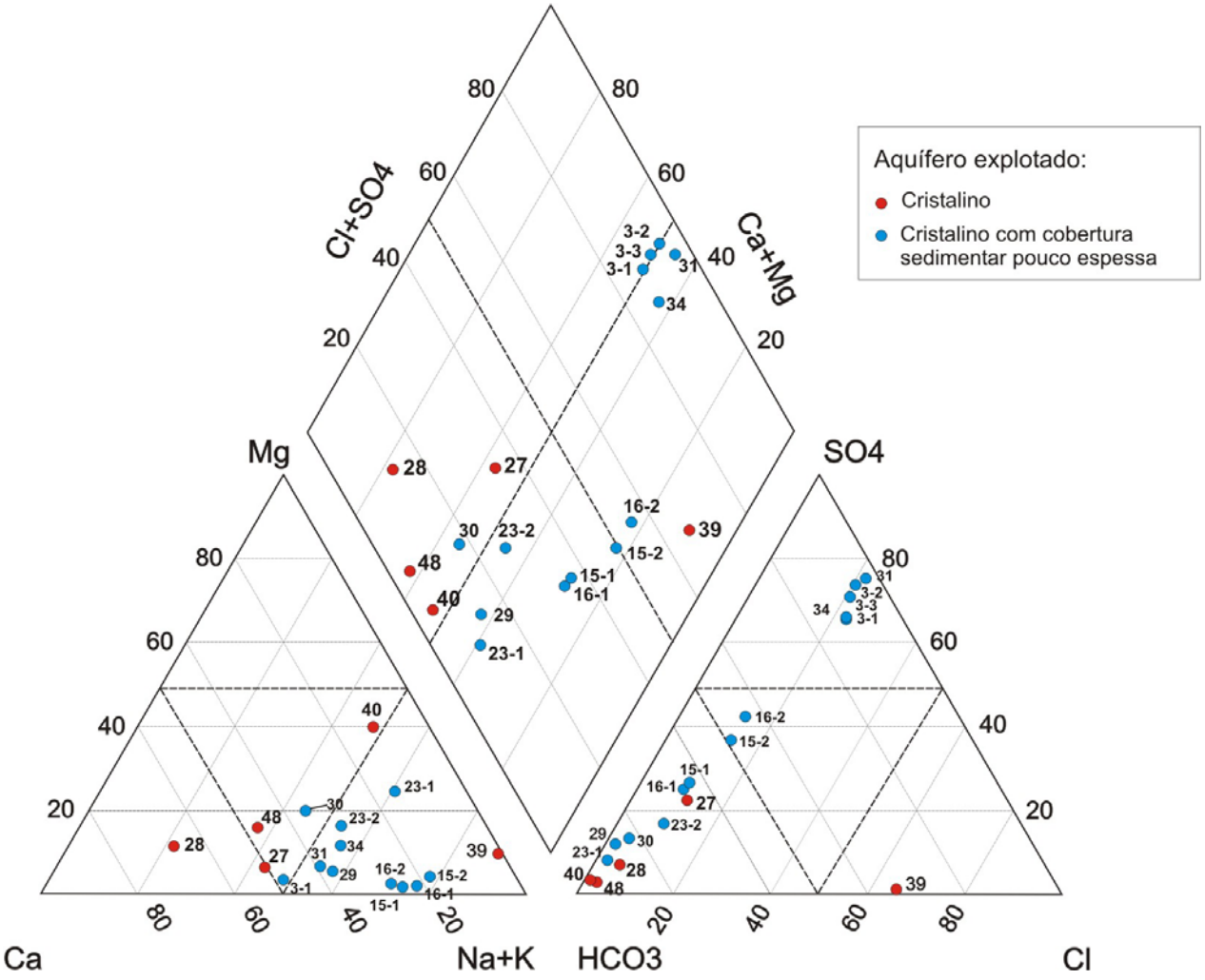

Figura 13. Classificação das águas subterrâneas do Aquífero Cristalino (C) e Cristalino com pequena cobertura sedimentar (CT) – Diagrama Piper (% meq/L).

Uma amostra associada ao manto de intemperismo (PT-39) insere-se no grupo cloretado sódico com concentração de nitrato mais elevado que a média, indicativo de poluição.

No mesmo diagrama da Figura 15 foram projetados (em azul) os dados dos poços tubulares PT-15, 16, 23, 29 e 30 que explotam o **Aquífero Cristalino com cobertura pouco espessa de sedimentos do Grupo Tubarão (CT)**. Suas águas são predominantemente bicarbonatadas sódicas-cálcicas e sulfatadas-bicarbonatadas sódicas-(cálcicas), distintas das águas do Aquifero Critalino (C). As características das águas destes poços assemelham-se à dos poços mistos Tubarão/Cristalino e serão discutidas no item 7.3.

Equilíbrio Mineral

O estado de equilíbrio das águas subterrâneas profundas em relação aos minerais silicáticos primários foi avaliado a partir de diagramas de estabilidade mineralógica, levando em conta os principais constituintes e produtos de alteração dos aquíferos.

No diagrama $\log[K^+]/[H^+]$ em função do $\log[H_4SiO_4]$ da Figura 14, estão representadas as relações de estabilidade mineral no sistema K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O a 25ºC (baseado em Garrels & Christ, 1965; Hess 1966 *apud* Langmuir 1997). Nele foram projetadas as concentrações obtidas de análises de água dos aquíferos Cristalino e de poços mistos (CT). A localização dos pontos no diagrama indica que no Aquífero Cristalino as soluções encontram-se no limite do equilíbrio feldspato–K (microclínio)/caulinita, e próximos do limite feldspato–K/mica, associadas a elevadas concentrações de sílica dissolvida. No sistema misto CT as amostras de água estão predominantemente situadas no campo de estabilidade de feldspato–K/mica.

Estes resultados são indicativos de baixo grau de intemperismo. A única amostra no campo da caulinita corresponde ao poço PT-39 no manto de alteração do granito.

Pelo exame do diagrama $(\log[Na^+]/[H^+])/\log[H_4SiO_4]$ (baseado em Bricker & Garrels, 1965 apud Mason & Moore, 1982) da Figura 15, constata-se que o

Na^+ em solução está em equilíbrio com os minerais a albita/montmorilonita e albita/caulinita caracterizando a presença de argilominerais e, ao mesmo tempo, indicando estágio pouco mais avançado de alteração mineral.

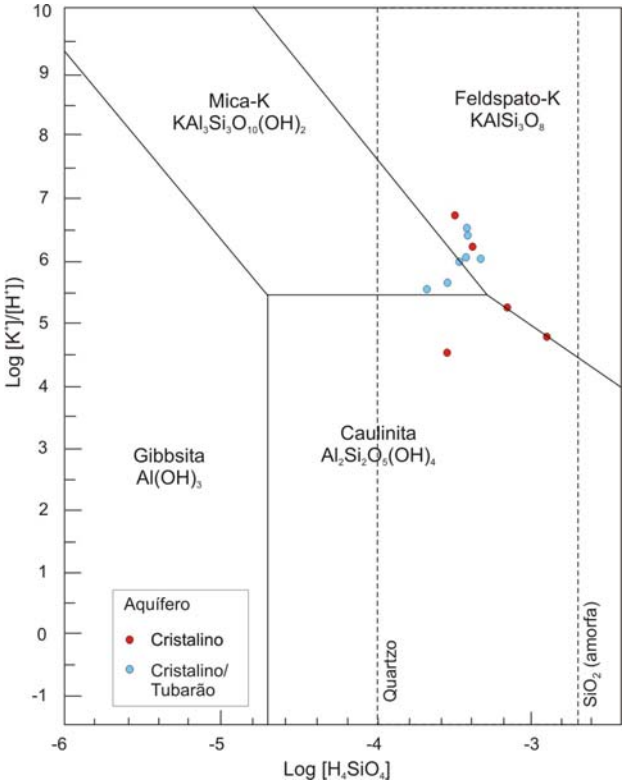

Figura 14. Projeção dos dados de água subterrânea em diagramas de estabilidade log [K+]/[H+] em função de log [H4SiO4].

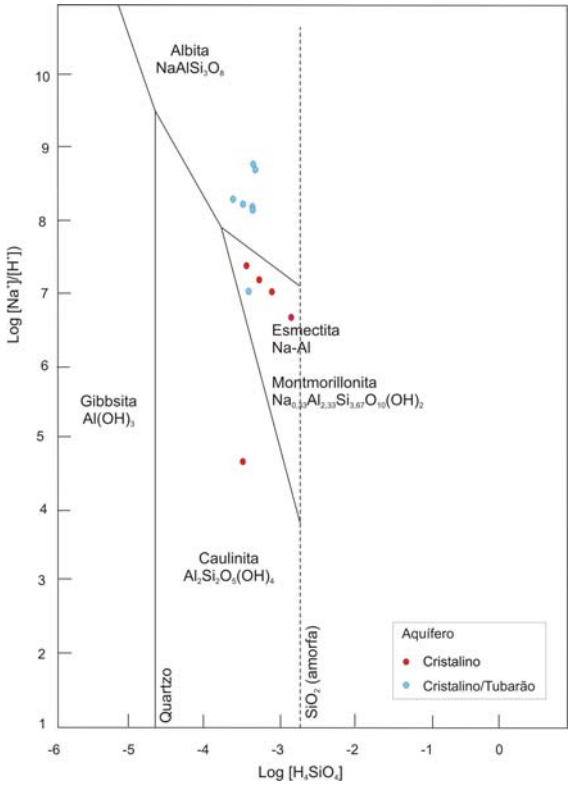

Figura 15. Projeção dos dados de água subterrânea em diagramas de estabilidade log [Na+]/[H+] em função de log [H4SiO4].

Resultados Experimentais de Alteração de Rocha

Experimento (1)

Os resultados experimentais, bem como a projeção dos dados em diagramas de pH e condutividade elétrica em função do tempo, são apresentados na Tabela 14 e Figura 16.

Tabela 14. Resultados dos experimentos de alteração: granitos (10 e 5E) – medições de pH e de condutividade elétrica (μS cm^{-1}).

Σ Tempo	Granito 10		Granito 5E	
(horas)	pH	CE	pH	CE
0,2	9,81	134	10,35	145
3	9,58	156	10,09	188
5	9,58	167	10,21	194
24	9,48	186	9,73	230
28	9,4	194	9,65	244
45	9,11	209	9,58	258
80	9,01	250	9,35	278
105	8,87	268	9,17	303
130	8,88	286	9,10	316
172	8,76	305	9,11	329
200	8,72	312	9,04	339
225	8,65	315	8,95	347
269	8,70	323	8,91	360
289	8,68	335	8,77	374

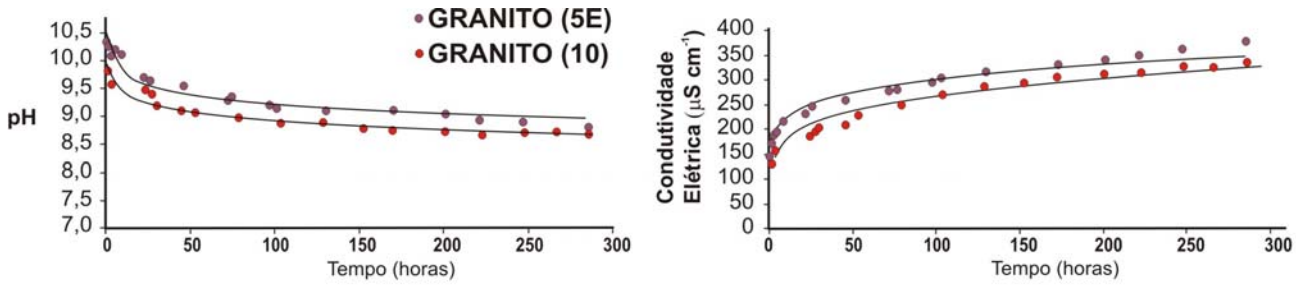

Figura 16. Diagramas de pH e de condutividade elétrica (μS cm^{-1}) das soluções de granito em função do tempo.

Como era esperado o processo de alteração foi mais intenso no início dos experimentos. Após as primeiras 50 horas, verificou-se estabilidade do sistema água/rocha com constância do pH e da condutividade elétrica, indicando condições de equilíbrio.

No processo de alteração dos granitos os valores de pH mantiveram-se entre 10,50 e 8,50 com pequena variação, graças às reações de hidrólise dos silicatos:

$$SiO_4^{4+}\ (aq) + H_2O\ (l) = HSiO_4^{3+}\ (aq) + \mathbf{OH^-}\ (aq)$$

$$HSiO_4^{3+}\ (aq) + H_2O\ (l) = H_2SiO_4^{2+}\ (aq) + \mathbf{OH^-}\ (aq)$$

$$H_2SiO_4^{2+}\ (aq) + H_2O\ (l) = H_3SiO_4^{+}\ (aq) + \mathbf{OH^-}\ (aq)$$

A evolução do processo de alteração foi também constatada pelo aumento da condutividade elétrica.

Ao se projetarem os valores de pH e de condutividade elétrica em função da raiz quadrada do tempo ($1/\sqrt{t^2}$) (Figura 17), foi possível estabelecer o equilíbrio de pH e CE finais nos processos de alteração (Tabela 15).

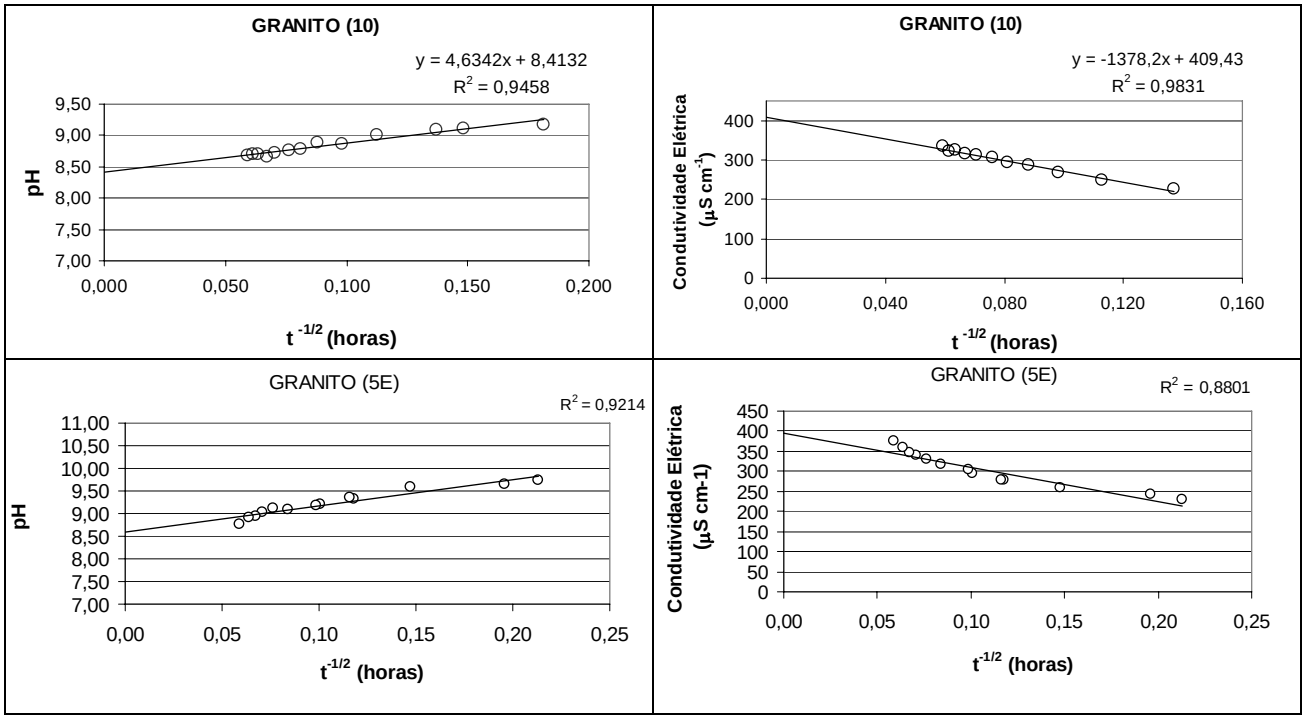

Figura 17. Diagramas de pH e condutividade elétrica do lixiviado do granito versus $1/\sqrt{t^2}$.

Tabela 15. Dados de pH e de condutividade elétrica de granito lixiviado projetados para tempo infinito.

Parâmetros / Amostra	pHi	pH (t=∞)	r	CEi	CE ($\mu S\ cm^{-1}$) (t=∞)	r
Granito (10)	9,81	8,41	0,97	134	410	0,99
Granito (5E)	10,35	8,61	0,96	145	398	0,94

r: coeficiente de correlação

Os valores de CE (t=∞) obtidos são compatíveis com o valor de referência para o Aquífero Cristalino (CE=420 $\mu S\ cm^{-1}$) da CETESB (2007), contudo os valores projetados de pH (t=∞) situam-se acima da média encontrada na área de estudo (pH=7,16) e do valor de referência (pH=7,5). Isso se deve, provavelmente, à granulometria da rocha que foi moída (200 mesh) para ser utilizada nos experimentos objetivando um contato maior entre a água e superfície praticamente impermeável do granito.

A eficiência (evolução) do processo de alteração das rochas pode ser avaliada pelas análises químicas das soluções finais em contato com as rochas.

Uma vez atingidos os equilíbrios as misturas foram filtradas para determinação das concentrações de F^-, SO_4^{2-}, Cl^-, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} e SiO_2 (Tabela 16).

Tabela 16. Concentrações iônicas (mg dm^{-3}) nas soluções finais do equilíbrio água/rocha.

Analitos / **Amostra**	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+	F^-	Cl^-	SO_4^{2-}	SiO_2
Granito (10)	6,62	2,69	41,69	43,60	6,53	18,1	6,17	12,40
Granito (5E)	1,00	1,80	47,00	34,00	10,30	5,67	1,82	
Branco (BR)	<0,5	<0,1	1,21	<0,4	<0,02	<0,02	<0,15	1,20

Os resultados analíticos dos experimentos mostraram teores bastante elevados de F^- no lixiviado do granito que se explicam pela sua mineralogia (biotita).

Nas águas de poços do Aquífero Cristalino, entretanto, observam-se concentrações inferiores de fluoreto em relação aos aquífero sedimentar, graças a baixa permeabilidade dos granitos.

Experimento (2)

Os resultados de lixiviação do granito simulando ambientes mais rasos que no Experimento (1) são apresentados na Tabela 17 e Figura 18.

Tabela 17. Resultados dos experimentos de alteração do granito (5E) da Região de Salto.

Σ Tempo (h)	pH	**CE**	**Temp**	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	F^-	Cl^-	SO_4^{2-}	SiO_2
		$\mu S\ cm^{-1}$	**(ºC)**	mg dm^{-3}									
1	5,94	478	20,6	0,20	16,0	0,155	84	6,7	40,0	5,44	3,08	1,49	22,00
5	6,17	515	22,3	0,40	16,0	0,148	82	6,6	40,0	4,58	3,15	< 0,15	20,50
10	6,34	591	22,7	0,24	15,8	0,278	84	6,6	40,0	4,48	3,74	1,12	27,00
24	6,63	776	20,2	0,12	21,0	0,152	99	7,1	51,0	5,59	3,57	1,43	32,00
48	6,69	828	20,7	0,11	23,0	0,154	107	7,3	55,0	5,62	4,07	1,35	34,00
96	6,76	869	22	0,09	25,0	0,142	114	7,4	61,0	6,74	2,97	1,39	30,00
200	7,26	865	19,9	0,08	23,0	0,195	108	6,2	62,0	8,69	3,8	1,2	22,50

No meio natural as rochas submetidas à ação das águas pluviométricas, sofrem, num estágio inicial, intenso processo de dissolução, fato verificado experimentalmente.

Pelo exame dos gráficos da Figura 18 observa-se maior agressividade da alteração nas primeiras 24 horas com aumento significativo de pH, condutividade elétrica e das concentrações iônicas. A partir de 48h, a solubilização mantém-se uniforme e os parâmetros tendem a se estabilizar.

A sequência relativa de íons dominantes no lixiviado do experimento em miliequivalmente (r) é:

cátions	*ânions*
$rK^+ = rNa^+ > rCa^{2+} >> rMg^{2+}$	$rHCO_3^- >>> rF^- >> rCl^- > rSO4^{2-}$

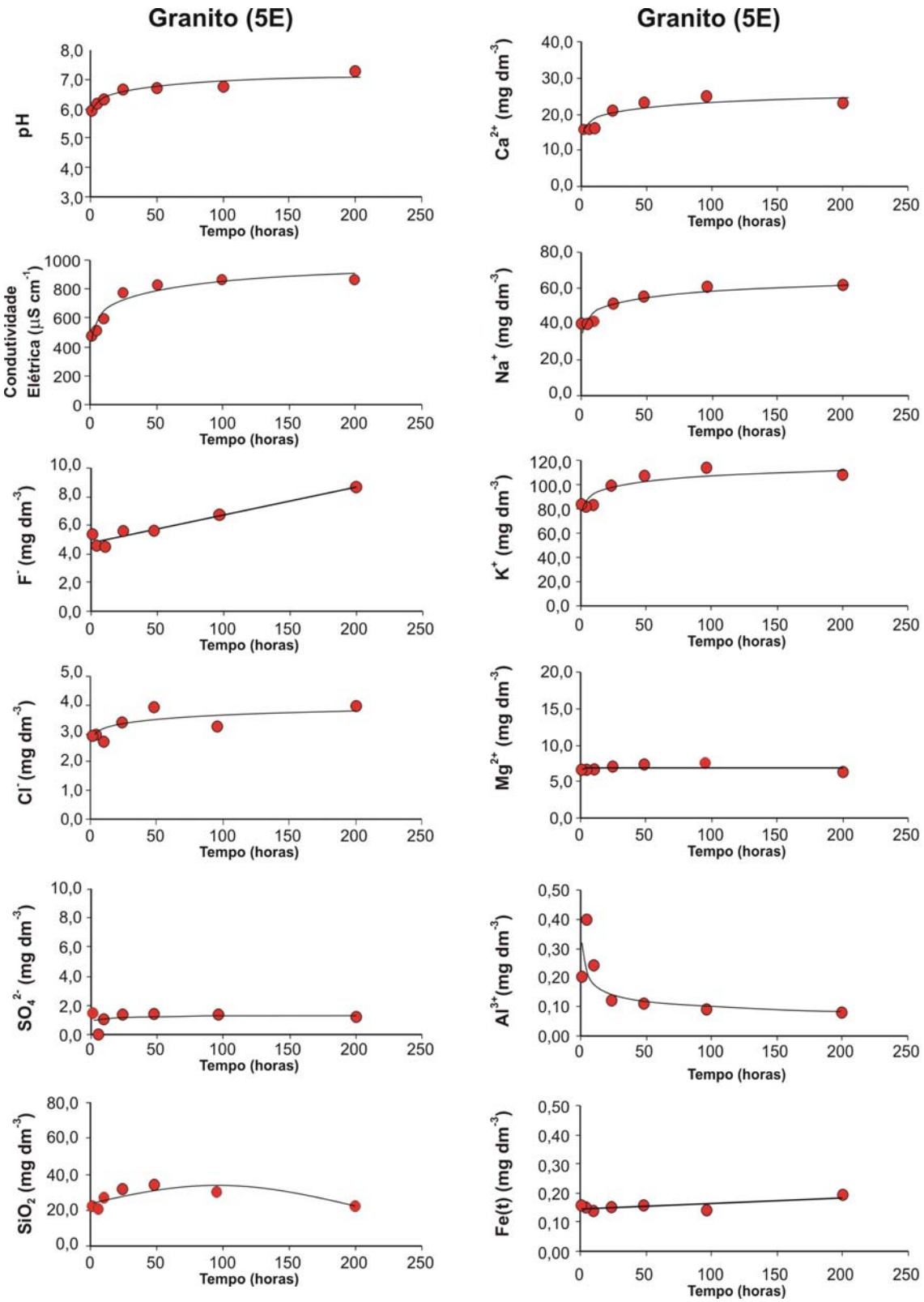

Figura 18. Diagramas de pH, condutividade elétrica (µS cm^{-1}), F^-, Cl^-, SO_4^{2-}, SiO_2, Ca^{2+}, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Al^{3+} e Fe(t) da solução de granito em função do tempo.

No lixiviado do granito as concentrações iônicas de K, Ca e Na aumentaram gradualmente, com dissolução progressiva de plagioclásio, feldspato potássico e biotita, confirmada pelos altos coeficientes de correlação Ca/Na (r=0,99), Na/K (r=0,98) e K/Ca (r=0,99).

Com base no trabalho de Hypolito & Valarelli (1973) e Smyth (1913 *apud* Hypolito & Valarelli, 1973), foram calculadas as razões entre constituintes iônicos da solução removidos da rocha e sua abundâncias relativas na rocha mãe para se estabelecer uma sequência de remoção dos íons durante a alteração das rocha. A mobilidade relativa (MR) para cada elemento foi determinada pela relação:

$$MR = \frac{\%\ \acute{o}xido\ em\ solução}{\%\ \acute{o}xido\ na\ rocha}$$

As concentrações iônicas dos lixiviados em mg dm^{-3} foram convertidas em mg kg^{-1} e depois em % de óxido.

Na Tabela 18 tem-se representadas as mobilidades relativas (MR) de alguns elementos da rocha para a solução.

Tabela 18. Mobilidade Relativa dos elementos do granito 5E.

Tempo \ Elemento	K	Na	Mg	Ca	Si	Fe	Al
1h	0,040	0,031	0,022	0,021	0,0003	0,0002	0,00006
5h	0,039	0,031	0,022	0,021	0,0003	0,0002	0,00012
10h	0,020	0,016	0,011	0,010	0,0004	0,0002	0,00003
	K	**Na**	**Ca**	**Mg**	**Si**	**Fe**	**Al**
24h	0,047	0,040	0,027	0,024	0,0004	0,0002	0,00003
48h	0,051	0,043	0,030	0,024	0,0005	0,0002	0,00003
96h	0,055	0,047	0,033	0,025	0,0004	0,0002	0,00003
200h	0,052	0,048	0,030	0,021	0,0003	0,0003	0,00002

Até as 10 primeiras horas de experimento a sequência de remoção de constituintes iônicos do granito 5E foi K>Na>Mg>Ca>Si>Fe>Al.

A partir das 24 horas a sequência sofreu uma alteração nas MRs de Mg e Ca e a ordem de remoção dos elementos passou a ser K>Na>Ca>Mg>Si>Fe>Al.

Os elementos mais eliminados no processo de alteração foram potássio e sódio.

Este experimento de alteração do granito com maior lixiviação dos componentes mineralógicos como feldspato-K, plagioclásio e biotita comprova o aumento gradativo de concentração de fluoreto, atingindo 8 mg dm^{-3}. As quantidades liberadas foram cerca de 10 vezes maiores que na alteração das outras rochas (ver item 7.2 Rochas Sedimentares) .

O F^- apresentou correlações elevadas F/Na (r=0,92), F/Ca (r=0,85) e F/K (r=0,87), neste último caso sugerie coexitência de F^- e K^+ na biotita. Estas correlação com Na, Ca e K, também foram observadas por Chae *et al.* (2006) em experimentos de alteração de granitos, sugerindo dissolução progressiva de minerais silicáticos, plagioclásio e biotita.

O F^- também apresentou correlação elevada (r=0,71) com pH, confirmando sua ocorrência em condições relativamente alcalinas como nos casos de poços onde foram constatados os maiores teores de fluoreto.

Ao final do experimento (200h), a concentração de Ca, apresentou tendência a se manter constante, indicando formação de carbonato e/ou hidróxido. Contudo, a liberação de F^- manteve-se progressiva.

O Cl^- apresentou a melhor correlação Cl/K (r=0,83) indicando possível origem em comum, a biotita.

O ferro apresentou pequena elevação nos teores. O comportamento do alumínio foi o inverso, com queda brusca e constante.

Resultados Experimentais de Alteração de Biotita

Os resultados dos 3 experimentos com biotita encontram-se na Tabela 19.

Tabela 19. Concentrações de fluoreto (mg dm^{-3}) na solução após contato com biotitas de granitos.

Exper.	Duração (horas)	Granito 5E	Granito 3D	Granito10
3 (NaOH)	24	**0,84**	**0,73**	
	48	**1,28**	**1,00**	**1,62**
4 (NaCl)	24	**0,77**	**0,79**	
	48	**0,92**	**1,08**	**2,75**
5 (70ºC)	24	**1,35**	**1,24**	
	48	**1,60**	**1,48**	**2,84**

Visando simular condições mais próximas da natural as amostras de biotita nos Experimentos 3, 4 e 5 não foram cominuídas à fração menor que 200#. Neste caso, constatou-se, como era de se prever, menor liberação do F^- para a solução comparativamente aos experimentos com rocha moída.

De modo geral o maior tempo de contato solução/mineral propiciou maior liberação de fluoreto.

Os experimentos 3 e 4 que simularam, respectivamente, elevadas alcalinidade e força iônica do meio aquoso e apresentaram resultados similares na eficiência quanto à extração do fluoreto de 5E e 3D. Ao se comparar o resultado da amostra de granito 10, contudo, a força iônica prevaleceu sobre a alcalinidade.

O aquecimento da solução de contato com o mineral no Experimento 5, ocasionou maior influência o desclocamento.

A amostra do granito 10 apresentou os melhores resultados, indicando que a menor granulometria do mineral desta rocha interferiu devido maior área de superfície propiciando maior reatividade.

7.2. ROCHAS SEDIMENTARES

Características petrográficas, mineralógicas e químicas

O afloramento onde se obteve a melhor exposição de rochas sedimentares do Subgrupo Itararé – Grupo Tubarão localiza-se no entroncamento da Rodovia do Açúcar, km 37, com a Rodovia SP-75. Os litotipos nele encontrados não representam a diversidade litológica desta unidade geológica, mas foram considerados como representativos da área de estudo. Foram coletadas amostras de arenito inalterado (6) e alterado (3), siltito (6), ritmito (2), folhelho (3) e lamito alterado (1).

Na Tabela 20 encontram-se dados mineralógicos das amostras de rochas sedimentares de Salto (SP). A composição modal (em % volume) foi estimada apenas para algumas amostras de arenito. Nas demais amostras a mineralogia qualitativa foi determinada nas frações silte e argila.

As amostras sãs dos arenitos (25-F; 26-A1; 26-A3; 26-B; 26-C e 29-C) apresentam textura clástica muito fina a fina (0,05 – 1 mm) e clastos subarredondados com predomínio de quartzo (50% a 70%), feldspato potássico, plagioclásio e fragmentos líticos (de arenitos e siltitos), e mica (Fotos 36 e 37).

A matriz (<0,05mm) destas rochas é essencialmente composta de silte quartzoso ou de argila (Foto 36), podendo apresentar carbonato, que varia de 10 a 30%. Em algumas amostras, como em 26-A1 e 26-A3, o espaço intergranular é essencialmente preenchido com calcita (Foto 37). Apenas na amostra 26-A1, observou-se ocasionalmente calcita substituindo parcialmente grão de feldspato.

A fração argila dos arenitos pode ser composta de calcita, dolomita e dentre os argilominerais destacam-se esmectita e illita, podendo ocorrer caulinita.

Tabela 20. Rochas sedimentares - mineralogia.

Ponto	Amostra	Litologia	Composição modal estimada visualmente (% vol.)	Fração Silte Fino	Fração Argila
25	**25-A**	arenito médio-grosso alterado	-	qtz, micr	ill, k
25	**25-B**	arenito grosso alterado	-	Qtz, m, micr, k	K ; ill, esm (18A)
25	**25-C**	arenito grosso alterado	-	qtz, alb, ill, k, goeth	ill, k
25	**25-F**	arenito médio-grosso	Clasto: qtz 57,6%; plag 9,6%; feld-K 9,3%; Matriz: calc 16,3%; arg 7,8%; limon 4,3%.	qtz, alb, calc, ill, dol;	ill, calc
26	**26-A1**	arenito feldsp. ciment. carb.	Clasto: qtz 70%; micr+plag+fragm lítico 20% Matriz: calcita 10% como cimento	qtz, alb, calc, ill.	iil, calc
26	**26-A3**	arenito feldsp. ciment. carb.	Clasto: qtz 50%; micr+plag 12%; pesados+gran+opac 3%; Matriz: calc 30% como cimento	feld, dol, qtz, calc	esm
26	**26-C**	arenito feldsp. muito fino	-	qtz, ill, micr, alb, m	esm, ill
29	**29-C**	arenito feldsp. ciment. carb.	Clasto: qtz 60%; micr+plag+m 10%; Matriz: silte qtz 25%+calc 5%	qtz, m, micr, alb, calc	ill
29	**29-A1**	siltito arenoso fino	-	qtz, alb, micr, m, dol; K (?)	esm (17A), clo, k
29	**29-A2**	siltito arenoso fino	Clasto: Qtz 60%; micr+plag+biot+musc+opac 10%; Matriz: silte+argila+carb 30%.	qtz, ill, micr, alb	K, ill
29	**29-B**	siltito	-	qtz; K (?); feld	K ; m; dol; estr. (24A,15A,9A) clo+esm
28	**28-A**	siltito arenoso fino	-	qtz, micr, alb, ill	K, estratif. irregular (13-10A)
28	**28-B**	siltito arenoso fino	-	qtz, micr, alb, ill	K, estratif. irregular (13-10A)
28	**28-C**	siltito arenoso fino	-	qtz, micr, alb, ill	K, estratif. irregular (13-10A)
26	**26-B2**	ritmito	-	qtz, micr, alb, ill	esm, k, ill
26	**26-D**	ritmito	-	qtz, alb, ill, micr	esm, dol
27	**27-A**	folhelho	-	qtz; feld; m; hem, k	ill; verm
27	**27-B1**	folhelho	-	-	ill, clo, k, esm (estr. reg. 14-10A)
27	**27-B2**	folhelho	-	-	ill, esm
16	**16**	lamito arenoso		qtz, ill, k, microcl	ill, K

Legenda: arg-argila; alb-albita; calc-calcita; carb-carbonato; clo-clorita; dol-dolomita; esm-esmectita; feld-feldspato; goeth-goethita; gran-granada; hem-hematita; k-caulinita; limon-limonita; m-mica; micr-cmicroclínio; opac-opacos; plag-plagioclásio; qtz-quartzo; verm-vermiculita

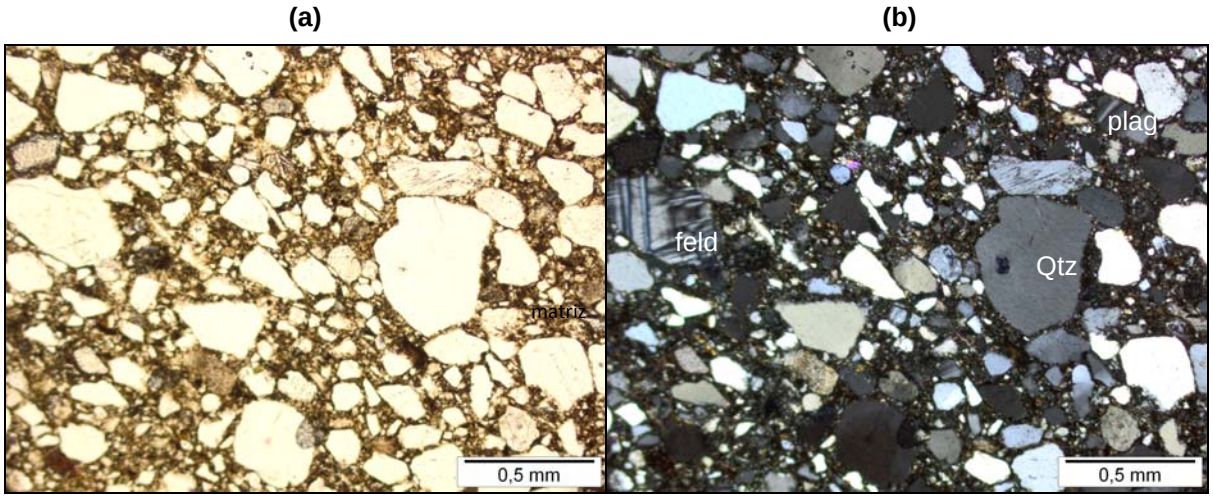

Foto 36. Arenito feldspático fino (Amostra 29-C). destaque para a matriz silto quartzosa em imagem com polarizadores descruzados(a) e cruzados (b).

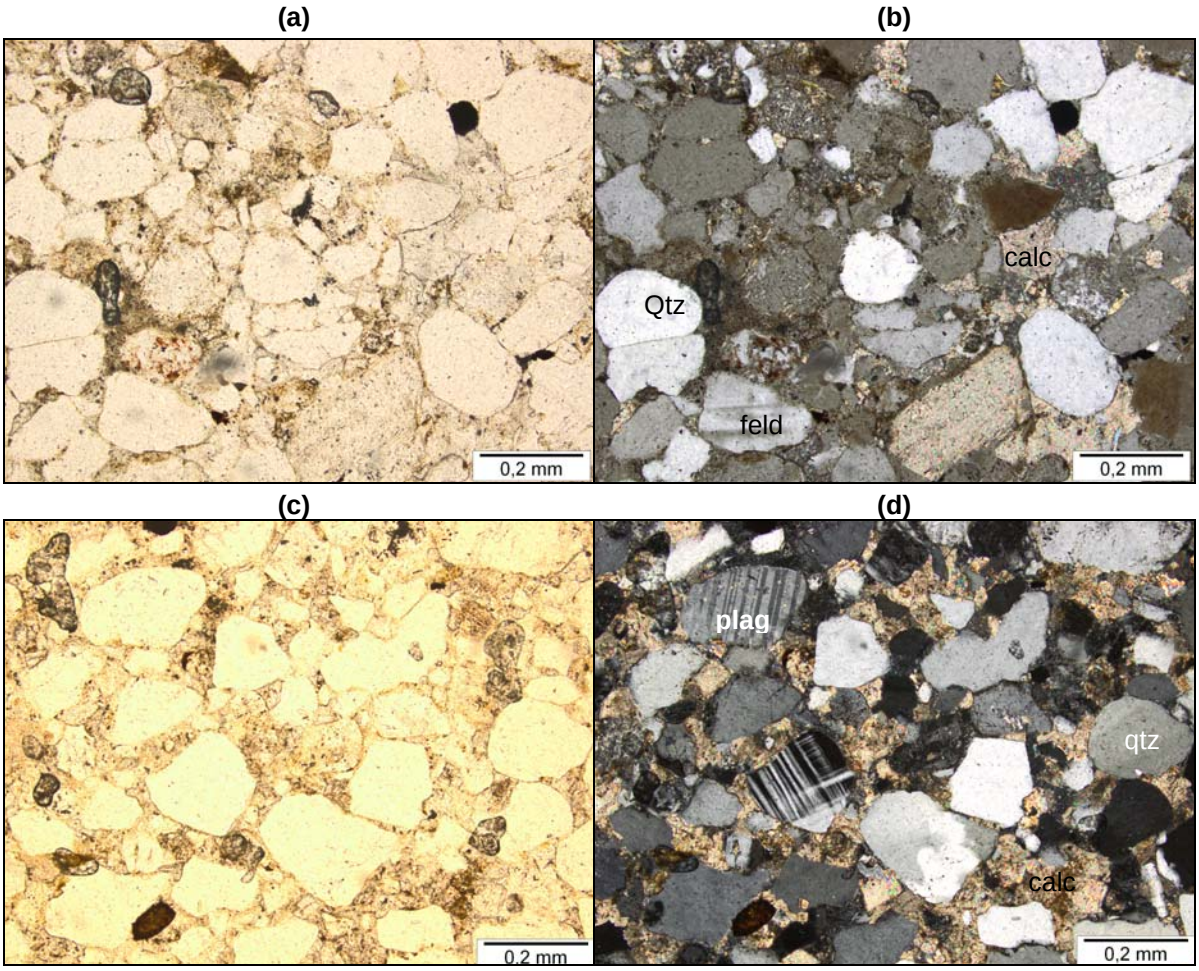

Foto 37. Arenito feldspático fino. Amostra 26-A1: (a) destaque para os contatos planares em imagem com polarizadores descruzados e (b) preenchimento dos poros com calcita. Amostra 26-A3: (c) e (d). Imagens com luz polarizadora descruzada (esquerda) e cruzada (direita).

Estudos com amostras do Subgrupo Itararé em Tietê e Capivari, mostram a origem diagenética e que os argilominerais associam-se a

substituições de silicatos, a precipitação autigênica preenchendo poros ou processos de infiltração mecânica (Vidal, 2002).

Vidal (*op. cit*.) identificou dois grupos predominantes: o das caulinitas, formadas por substituições de silicatos, em meio poroso com fluxo d'água maior e o das illitas-esmectitas formadas por precipitação em condições de menor fluxo d'água no meio poroso favorecendo maior tempo de equilíbrio rocha-água.

Na amostra 29-C não se constatam muitos sinais de compactação mecânica, ocorrendo alguns contatos pontuais entre grãos e raros contatos planares (Foto 36a). Já nas amostras 26-A1, 26-A3 (Foto 37 a, c) e 25-F contatos planares são mais comuns, ocorrendo também contatos côncavo-convexos indicando maior compactação.

Os siltitos e ritmitos apresentam textura clástica muito fina (0,05 – 0,2 mm) e são compostos por pequenos grãos de quartzo, semiangulosos; e em menor quantidade feldspato, plagioclásio, mica e opacos. A matriz é pouco definida, composta de fração silte e/ou argila (esmectita, clorita, caulinita) e apresentando carbonato (dolomita) (Foto 38).

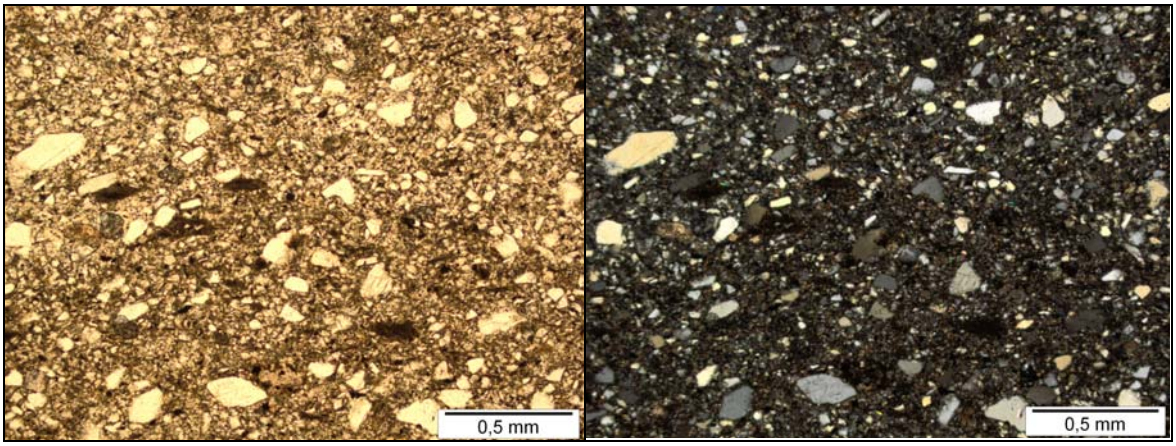

Foto 38. Siltito muito fino (Amostra 26-C), com luz polarizadora descruzada (esquerda) e cruzada (direita).

Folhelhos constituem-se de quartzo, feldspato, mica, hematita e caulinita; sua fração argila é constituída de illita, esmectita, podendo ainda ocorrer vermiculita, clorita e caulinita.

As composições químicas médias, mínimas e máximas dos arenitos sãos, siltitos, ritmitos e folhelhos são apresentadas na Tabela 21 e os dados completos de cada amostra encontram-se na Tabela 22.

Tabela 21. Composição química média de arenitos, siltitos, ritmitos e folhelhos de Salto (SP).

			Arenito (n=6)			Siltito (n=6)			Ritmito (n=2)	Folhelho (n=3)		
Analito	Limite detecção	Unid.	**média**	mín	máx	**média**	mín	máx	**média**	**média**	mín	máx
SiO_2	0,03	%	**78,31**	72,80	81,88	**72,66**	67,88	78,45	**70,51**	**52,8**	51,3	54,6
Al_2O_3	0,01	%	**8,38**	6,77	10,87	**10,49**	7,22	14,23	**13,74**	**18,7**	18,2	19,2
MnO	0,002	%	**0,07**	0,01	0,15	**0,05**	0,02	0,08	**0,04**	**0,06**	0,1	0,1
MgO	0,01	%	**1,01**	0,36	2,67	**1,94**	1,44	2,24	**1,43**	**4,21**	3,7	5,0
CaO	0,01	%	**2,56**	0,01	5,65	**2,03**	0,77	2,97	**0,52**	**1,06**	1,0	1,1
Na_2O	0,02	%	1,82	0,09	2,71	2,50	1,66	2,98	1,68	0,48	0,4	0,6
K_2O	0,01	%	**1,89**	1,37	2,46	**2,40**	1,89	3,24	**3,36**	**5,03**	4,9	5,1
TiO_2	0,007	%	**0,32**	0,18	0,50	**0,54**	0,28	0,77	**0,64**	**0,93**	0,9	1,0
P_2O_5	0,003	%	**0,08**	0,05	0,14	**0,14**	0,06	0,18	**0,14**	**0,28**	0,2	0,3
Fe_2O_3	0,01	%	**1,54**	0,69	2,52	**2,94**	1,94	4,55	**4,19**	**9,97**	9,2	10,5
Loi	0,01	%	**3,77**	1,58	7,68	**4,19**	3,42	5,15	**3,55**	**6,50**	6,1	7,0
Total		%	**99,75**	99,50	100,26	**99,86**	99,56	100,25	**99,75**	**100,0**	99,7	100,4
Ba	37	ppm	**484**	357	601	**430**	357	523	**931**	**748**	618	960
Co	6	ppm	**68**	31	115	**28**	12	53	**23**	**28**	27	30
Cr	13	ppm	**43**	14	124	**45**	33	60	**48**	**95**	94	97
Cu	5	ppm	**16**	13	19	**9**	7	11	**15**	**60**	36	100
Ni	5	ppm	**13**	8	15	**15**	8	29	**24**	**57**	47	71
Pb	4	ppm	**12**	8	23	**12**	8	16	**16**	**23**	21	24
Sr	2	ppm	**103**	41	122	**109**	89	123	**101**	**65**	54	71
Zn	2	ppm	**16**	3	32	**29**	13	52	**60**	**117**	109	125
Zr	2	ppm	**237**	143	281	**235**	209	294	**241**	**159**	156	163
Cl	50	ppm	**<50**			**<50**				**<50**		
F	550	ppm	**673**	643	693	**766**	584	972	**1042**	**1321**	1227	1434
S	300	ppm	**<300**			**336**	<300	500	**<300**	**<300**		

Tabela 22. Composição química de amostras de rochas sedimentares de Salto (SP).

			Ponto	25	25	25	25	26	26	26	26	26	26	29	29	29	29	28	28	28	27	27	27	16
			amostra	25-A	25-B	25-C	25-F	26-A1	26-A3	26-B	26-C	26-B2	26-D	29-C	29-A1	29-A2	29-B	28-A	28-B	28-C	27-A	27-B1	27-B2	16
Analito	Limite detecção	Unid.		arenito médio-grosso	arenito grosso;	arenito grosso;	arenito médio-grosso	arenito feldspático com cimentação carbonática			arenito feldsp. fino	ritmito	ritmito	arenito feldsp.	siltito arenoso fino		siltito	siltito arenoso fino			folhelho		lamito aren.
SiO_2	0,03	%		87,49	86,52	81,88	80,43	79,6	72,8	73,37	79,57	77,75	63,26	80,54	73,28	75,17	70,8	67,88	70,39	78,45	52,41	51,27	54,64	73,21
Al_2O_3	0,01	%		6,22	6,61	8,73	7,02	7,31	6,77	10,87	10,04	11,04	16,43	7,92	9,24	9,85	11,83	14,23	10,54	7,22	18,79	19,15	18,18	13,9
MnO	0,002	%		0,103	0,134	0,14	0,069	0,059	0,154	0,053	0,009	0,023	0,05	0,031	0,081	0,04	0,04	0,02	0,07	0,067	0,062	0,053	0,067	0,016
MgO	0,01	%		0,3	0,27	0,46	0,51	0,36	2,67	1,66	0,67	0,73	2,12	0,72	1,98	1,59	2,15	2,22	2,24	1,44	3,95	5,02	3,65	0,74
CaO	0,01	%		0,02	0,01	0,01	3,7	4,29	5,65	1,86	0,54	0,55	0,48	1,84	2,97	1,74	1,55	0,77	2,65	2,5	1,08	1,00	1,10	0,04
Na_2O	0,02	%		0,05	0,1	0,09	1,84	1,91	1,78	2,51	2,71	2,42	0,94	1,93	2,98	2,59	2,58	2,58	2,62	1,66	0,47	0,43	0,55	0,10
K_2O	0,01	%		1,41	1,64	2,22	1,44	1,5	1,37	2,46	2,21	2,48	4,23	2,01	1,89	2,30	2,71	3,24	2,35	1,9	4,94	5,14	5,01	2,44
TiO_2	0,007	%		0,319	0,277	0,35	0,218	0,207	0,181	0,498	0,407	0,46	0,82	0,373	0,485	0,52	0,6	0,766	0,58	0,281	0,921	0,956	0,91	0,723
P_2O_5	0,003	%		0,021	0,038	0,05	0,061	0,063	0,056	0,137	0,115	0,111	0,16	0,092	0,148	0,14	0,15	0,182	0,15	0,062	0,294	0,245	0,314	0,075
Fe_2O_3	0,01	%		1,47	1,75	2,51	0,69	0,76	1,15	2,52	1,69	1,86	6,51	1,46	2,20	2,52	3,42	4,55	3,00	1,94	10,46	10,27	9,17	3,51
Loi	0,01	%		2,34	2,56	3,18	3,64	3,94	7,68	3,56	1,58	2,22	4,87	2,82	5,00	3,42	4,02	3,48	5,15	4,04	7,02	6,41	6,06	4,84
Total		%		99,74	99,91	99,59	99,62	100	100,26	99,5	99,54	99,64	99,85	99,74	100,25	99,87	99,83	99,92	99,73	99,56	100,4	99,94	99,65	99,59
Ba	37	$mg\ kg^{-1}$		444	408	546	395	400	357	497	601	580	1282	590	357	442	456	523	404	399	960	618	666	533
Co	6	$mg\ kg^{-1}$		106	126	89	90	69	48	31	33	25	21	115	26	33	23	12	21	53	28	27	30	15
Cr	13	$mg\ kg^{-1}$		58	19	124	14	15	17	31	26	29	66	76	59	35	48	60	37	33	97	94	94	59
Cu	5	$mg\ kg^{-1}$		< 5	6	13	<5	< 5	< 5	< 5	19	5	25	< 5	7	8	11	11	9	< 5	43	100	36	15
Ni	5	$mg\ kg^{-1}$		7	11	15	<5	<5	<5	12	15	13	34	8	8	11	17	29	14	10	71	53	47	15
Pb	4	$mg\ kg^{-1}$		10	14	23	8	8	10	12	12	13	19	9	8	10	13	16	14	9	21	23	24	19
Sr	2	$mg\ kg^{-1}$		36	34	41	117	122	120	115	107	109	93	96	116	109	103	89	123	115	71	54	69	74
Zn	2	$mg\ kg^{-1}$		8	12	31	6	3	3	32	24	25	94	10	18	23	39	52	28	13	125	118	109	62
Zr	2	$mg\ kg^{-1}$		255	166	143	261	234	200	281	260	246	236	279	214	294	227	225	242	209	156	159	163	352
Cl	50	$mg\ kg^{-1}$		<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
F	550	$mg\ kg^{-1}$		<550	300*	683	300*	300*	<550	693	643	675	1408	<550	500*	600*	839	972	584	669	1227	1301	1434	648
S	300	$mg\ kg^{-1}$		<300	<300	<300	<300	<300	<300	<300	<300	<300	<300	<300	<300	<300	<300	<300	318	500	<300	<300	<300	<300

* resultado por ICP-OES (Actlabs); ** (Actlabs)

Os teores de SiO_2 mais elevados em arenito e siltito em relação às rochas lutáceas indicam proporções maiores de clastos de quartzo e feldspatos, como era esperado. A sílica nos folhelhos é também componente essencial dos argilominerais.

As maiores porcentagens de alumina nos folhelhos refletem os minerais de argila (caulinita, illita, vermiculita, etc.) e mica. O ferro também se destaca nestas rochas com maiores teores de argila, associado a óxidos e hidróxidos de ferro, e clorita. Outros componentes que ocorrem em maior proporção nos folhelhos em relação às demais rochas são MgO, K_2O e P_2O_5.

O CaO se destaca nos arenitos e siltitos, provavelmente em função da calcita da matriz como cimento e o sódio é proveniente de plagioclásio.

Siltito, ritmito e folhelho apresentam teores mais elevados de Fe_2O_3 em comparação aos granitos.

Dentre os elementos-traço têm destaque o bário e o flúor em concentrações mais elevadas nos folhelhos e ritmitos.

Interações Água-Rocha

A composição química das águas subterrâneas do aquífero sedimentar Tubarão resultam da interação das águas meteóricas com as suas rochas, percolando através dos espaços intergranulares e também de fraturas. As reações de alteração ocorrem segundo os mesmos mecanismos e dependem dos mesmos fatores.

Dada a variedade de litotipos do Subgrupo Itararé, as reações de intemperismo e seus produtos dependem do arcabouço sedimentar dominante e das condições de circulação de água impostas pelos litotipos.

A dissolução de minerais clásticos como plagioclásio, feldspato-K e micas podem ser seguidas de reações de substituição com formação de argilominerais.

As reações de alteração de feldspatos abaixo mostram a formação de montmorillonita ou caulinita em substituição ao aluminossilicato:

$$2NaAlSi_3O_8 + 2CO_2 + 6H_2O = Al_2Si_4O_{10}(OH)_2 + 2Na^+ + HCO_3^- + 2H_4SiO_4$$
albita montmorilonita

$$5\ KAlSi_3O_8 + 20\ H_2O = 2Si_{3,5}Al_{0,5}O_{10}Al_2(OH)_2 + K_{0,5} + 4KOH$$
microclínio montmorillonita

$$2NaAlSi_3O_8 + 2H_2CO_3 + 9H_2O = Al_2Si_4O_5 + 2Na^+ + 2HCO_3^- + 4H_4SiO_4$$
albita caulinita

O estado de equilíbrio das águas subterrâneas do Aquífero Tubarão em relação aos minerais silicáticos primários foi avaliado a partir de diagramas de estabilidade mineralógica.

No diagrama $\log[K^+]/[H^+]$ em função do $\log[H_4SiO_4]$ (baseado em Garrels & Christ, 1965; Hess 1966 *apud* Langmuir 1997) da Figura 19, estão projetadas as concentrações obtidas de análises de água da área de estudo.

As soluções de potássio estão predominantemente situadas no campo de estabilidade de feldspato–K/mica, indicativos de baixo grau de intemperismo. Apenas um ponto situa-se no campo de estabilidade da caulinita.

Pelo diagrama $\log[Na^+]/[H^+]/\log[H_4SiO_4]$ (baseado em Bricker & Garrels, 1965 apud Mason & Moore, 1982) da Figura 20, constata-se que as soluções de Na^+ estão em equilíbrio com os minerais a albita/montmorilonita e albita/caulinita caracterizando alteração mineral e formação de argilominerais.

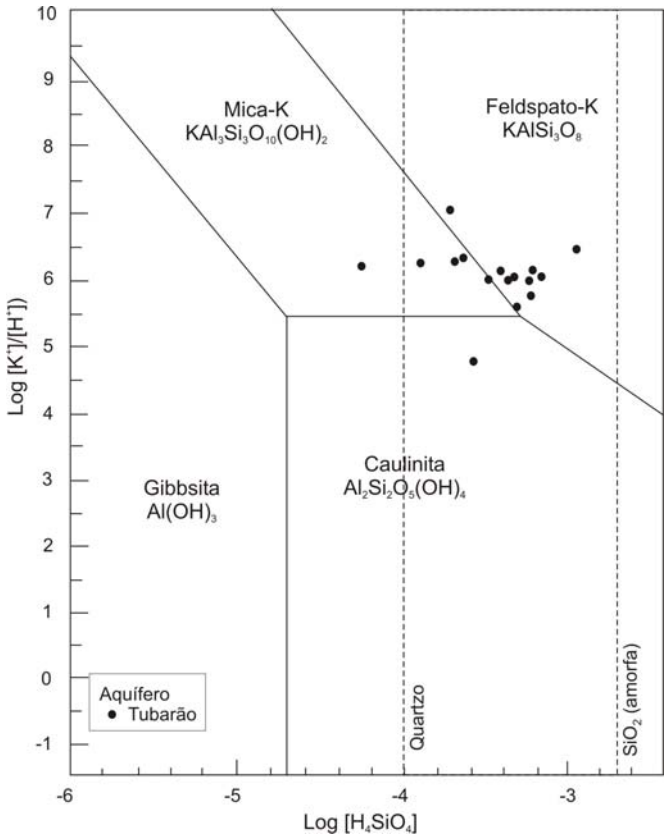

Figura 19. Projeção dos dados de água subterrânea do Aquífero Tubarão em diagrama de estabilidade log $[K^+]/[H^+]$ em função de log $[H_4SiO_4]$.

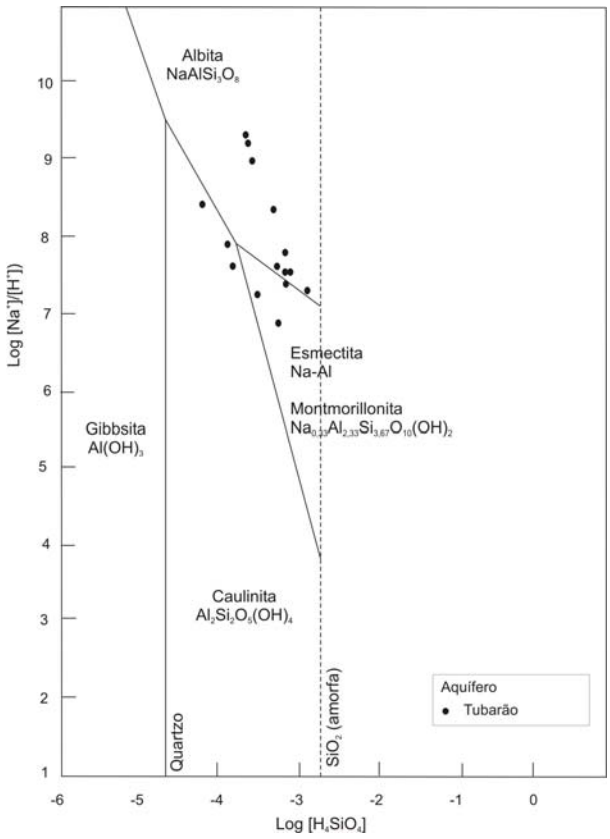

Figura 20. Diagrama de estabilidade log $[Na^+]/[H^+]$ em função de log $[H_4SiO_4]$ - água do Aquífero Tubarão.

Hidroquímica do Aquífero Tubarão

Os resultados físico-químicos e químicos de águas de 12 poços que explotam o Aquífero Tubarão (T) são apresentados na Tabela 23.

Os poços PT-20 e PT-17 não apresentam descrição litológica, mas foram considerados como poços do Tubarão em função de sua localização muito próxima a poços que comprovadamente explotam este aquífero.

Tabela 23. Análises químicas das águas de poços tubulares que explotam o Aquífero Tubarão – Região de Salto.

Amostra	Aqui-fero *	pH	Eh	temp.	Cond. Eletr.	Força Iônica	TSD	Ca^{2+}	Na^{+}	K^{+}	Mg^{2+}	HCO_3^{-}	Cl^{-}	SO_4^{2-}	F^{-}	Br^{-}	NO_3^{-}	NO_2^{-}	SiO_2
			mV	ºC	µS cm^{-1}	(10^{-2})	mg dm^{-3}												
PT08	T	6,22	221	26,60	114	0,18	74,1	8,69	10,40	2,88	5,27	64,77	3,74	0,62	0,05	<0,001	7,13	<0,004	
PT11-1	T	7,84	132	22,00	285	0,46	185,3	32,18	30,29	1,16	4,16	209,26	0,62	8,43	0,70	0,053	0,21	<0,004	
PT11-2	T	7,61	244	25,30	285	0,46	185,3	21,00	30,50	0,92	4,50	159,44	<2	8,78	0,68	0,006			35,50
PT12-1	T	8,21	94	24,40	315	0,50	204,8	16,89	54,72	0,57	0,61	139,51	7,59	34,99	3,83	0,074	0,03	<0,004	
PT12-2	T	8,10	225	25,30	331	0,53	215,2	13,40	53,09	0,42	0,45	59,46	13,20	49,90	4,46	0,032			23,80
PT12-3	T	8,18		24,20	366	0,59	237,9	16,70	54,40	0,26	0,55	131,00	9,44	38,90	3,49		<0,1	<0,02	9,35
PT13-1	T	8,17	106	24,20	317	0,51	206,1	17,26	54,96	0,57	0,65	139,51	8,65	35,83	4,08	0,095	0,09	<0,004	
PT13-2	T	7,98	254	25,30	314	0,50	204,1	15,20	46,20	0,40	0,54	59,46	9,13	40,40	4,25	0,023			26,40
PT18-1	T	7,16	139	23,50	290	0,46	188,5	15,29	24,78	2,07	8,82	99,65	9,92	40,06	0,29	<0,001	0,04	<0,004	
PT18-2	T	7,47	197	22,50	298	0,48	193,7	25,00	28,10	2,30	5,89	99,65	<2	<5	<0,5	0,026			7,99
PT18-3	T	7,43		24,20	306	0,49	198,9	24,00	29,60	1,58	5,09	90,56	11,40	45,40	0,54		<0,10		13,50
PT20-1	T	9,89	-170	22,00	822	1,32	534,3	28,88	140,93	0,60	18,24	34,88	64,20	258,90	1,95	0,175	0,02	<0,004	
PT20-2	T	7,97	210	19,50	1275	2,04	828,8	82,00	194,51	0,88	16,70	74,74	118,00	48,40	3,45	0,248			14,20
PT-36	T	7,84	243	24,60	322	0,52	209,3	3,00	71,93	0,86	0,29	79,72	23,90	44,60	3,74	0,064			3,38
PT-37	T	6,87	290	23,40	196	0,31	127,4	15,80	20,10	2,14	4,49	104,63	2,59	10,50	1,27	0,008			29,90
PT41	T	7,61	258	26,10	215	0,34	139,8	10,91	9,63	2,71	10,03	87,90	0,16	1,51	0,07	<0,001	<0,019	<0,004	68,90
PT43	T	7,27	332	25,60	241	0,39	156,7	5,53	36,39	1,20	3,23	74,97	1,61	4,90	0,75	0,037	<0,019	<0,004	36,40
PT49	T	8,79		24,20	322	0,52	209,3	2,54	63,7	0,69	0,59	109,63	0,24	7,87	<0,10		<0,10	<0,02	5,49
PT50	T	7,42		24,20	238	0,38	154,7	20,5	18,1	2,05	5,6	147,76	0,44	1,93	<0,02		<0,10	<0,02	17,40
PT14	ND	6,46	41	23,20	109	0,17	70,9	7,03	10,50	2,58	2,79	69,75	0,25	0,33	0,07	<0,001	0,11	<0,004	
PT17-1	ND	7,35	87	23,80	215	0,34	139,8	17,32	17,98	2,61	7,87	114,60	0,54	0,17	0,06	<0,001	0,05	<0,004	
PT17-2	ND	7,54	196	22,20	207	0,33	134,6	15,60	17,80	2,04	7,39	114,60	<2	<5	<0,5	<0,003			50,10

*T- Tubarão; ND- Não Definido.

Amostra	Data	Aquifero *	Classificação - Piper
PT08	2/5/07	T	Na-Ca-Mg-HCO3
PT11-1	3/5/07	T	Na-Ca-HCO3
PT11-2	31/3/08	T	Na-Ca-HCO3
PT12-1	3/5/07	T	Na-Ca-HCO3-SO4
PT12-2	31/3/08	T	Na-Ca-SO4-HCO3
PT12-3	24/4/10	T	Na-Ca-HCO3-SO4
PT13-1	3/5/07	T	Na-Ca-HCO3-SO4
PT13-2	31/3/08	T	Na-Ca-HCO3-SO4
PT18-1	3/5/07	T	Na-Ca-Mg-HCO3-SO4
PT18-2	1/4/08	T	Na-Ca-HCO3
PT18-3	24/4/10	T	Na-Ca-HCO3-SO4
PT20-1	14/8/07	T	Na-SO4-Cl
PT20-2	2/4/08	T	Na-Ca-Cl
PT-36	15/5/08	T	Na-HCO3-Cl-SO4
PT-37	15/5/08	T	Na-Ca-HCO3
PT41	21/11/08	T	Na-Ca-Mg-HCO3
PT43	21/11/08	T	Na-HCO3
PT49	24/4/10	T	Na-HCO3-CO3
PT50	24/4/10	T	Ca-Na-HCO3
PT14	3/5/07	ND	Na-Ca-HCO3
PT17-1	3/5/07	ND	Na-Ca-Mg-HCO3
PT17-2	2/4/08	ND	Na-Ca-Mg-HCO3

Na Tabela 24 são apresentados valores médios, mínimos e máximos de alguns parâmetros físico-químicos e químicos das águas do Aquífero Tubarão e valores de referência para a UGRHI 10 - Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos Sorocaba-Médio Tietê (CETESB, 2007). As concentrações de F^- são superiores à referência, podendo indicar anomalia geoquímica na região estudada.

Tabela 24. Valores médios, mínimos e máximos de dados físico-químicos e químicos das águas do Aquífero Tubarão (T) da Região de Salto-SP.

		Tubarão (n=12)			
Parâmetro	Unidade	**média**	**mínimo**	**máximo**	Valor de Referência*
pH		**7,80**	6,22	9,89	8,7
CE	$\mu S\ cm^{-3}$	**311,00**	114,00	822,00	704
TSD	$mg\ dm^{-3}$	**201,84**	74,10	534,30	584
Força Iônica		**0,005**	0,002	0,013	-
Na^+	$mg\ dm^{-3}$	**44,10**	9,63	140,93	23,4
K^+	$mg\ dm^{-3}$	**1,24**	0,26	2,88	-
Ca^{2+}	$mg\ dm^{-3}$	**15,75**	2,54	32,18	-
Mg^{2+}	$mg\ dm^{-3}$	**4,30**	0,28	18,24	-
Fe_{total}	$mg\ dm^{-3}$	**0,29**	0,02	0,82	0,004
Cl^-	$mg\ dm^{-3}$	**10,42**	0,16	64,90	18,1
SO_4^{2-}	$mg\ dm^{-3}$	**37,88**	0,62	258,90	-
Alcalinidade Total	$mg\ dm^{-3}\ CaCO_3$	**105,42**	34,87	209,26	-
NO_3^-	$mg\ dm^{-3}$	**1,25**	0,016	7,13	0,21
F^-	$mg\ dm^{-3}$	**2,01**	0,045	4,46	0,97

n: número de poços

* Valores de Referência de Qualidade para os parâmetros indicadores por Unidade de Gerenciamento de Recurso Hídrico – UGRHI 10 (CETESB, 2007).

As águas do Aquífero Tubarão apresentam condutividade elétrica média de 311,00 $\mu S\ cm^{-1}$ e mediana de 306$\mu S\ cm^{-1}$. São águas fracamente salinas, comparáveis com as médias encontradas em outros estudos como os da Região de Campinas (DAEE, 1981a), onde os valores são inferiores a 350 $\mu S\ cm^{-1}$, da Região de Sorocaba (DAEE, 1981b), inferiores a 790 $\mu S\ cm^{-1}$ e da Região do Médio Tietê (Diniz, 1990), inferiores a 560 $\mu S\ cm^{-1}$.

Os pHs destas águas são variáveis com média de 7,80 sendo que a Cetesb (2007) registrou valor médio em torno de 9,0. Na região do Médio Tietê tem-se predomínio de águas alcalinas com pH de 7,0 a 9,7 (Diniz 1990).

Na região de Salto as águas do **Aquífero Tubarão** são classificadas como tipos bicarbonatados sódicos-cálcicos ou bicarbonatados-sulfatados sódicos, ocorrendo um caso de água cloretada-sulfatada sódica (Figura 21).

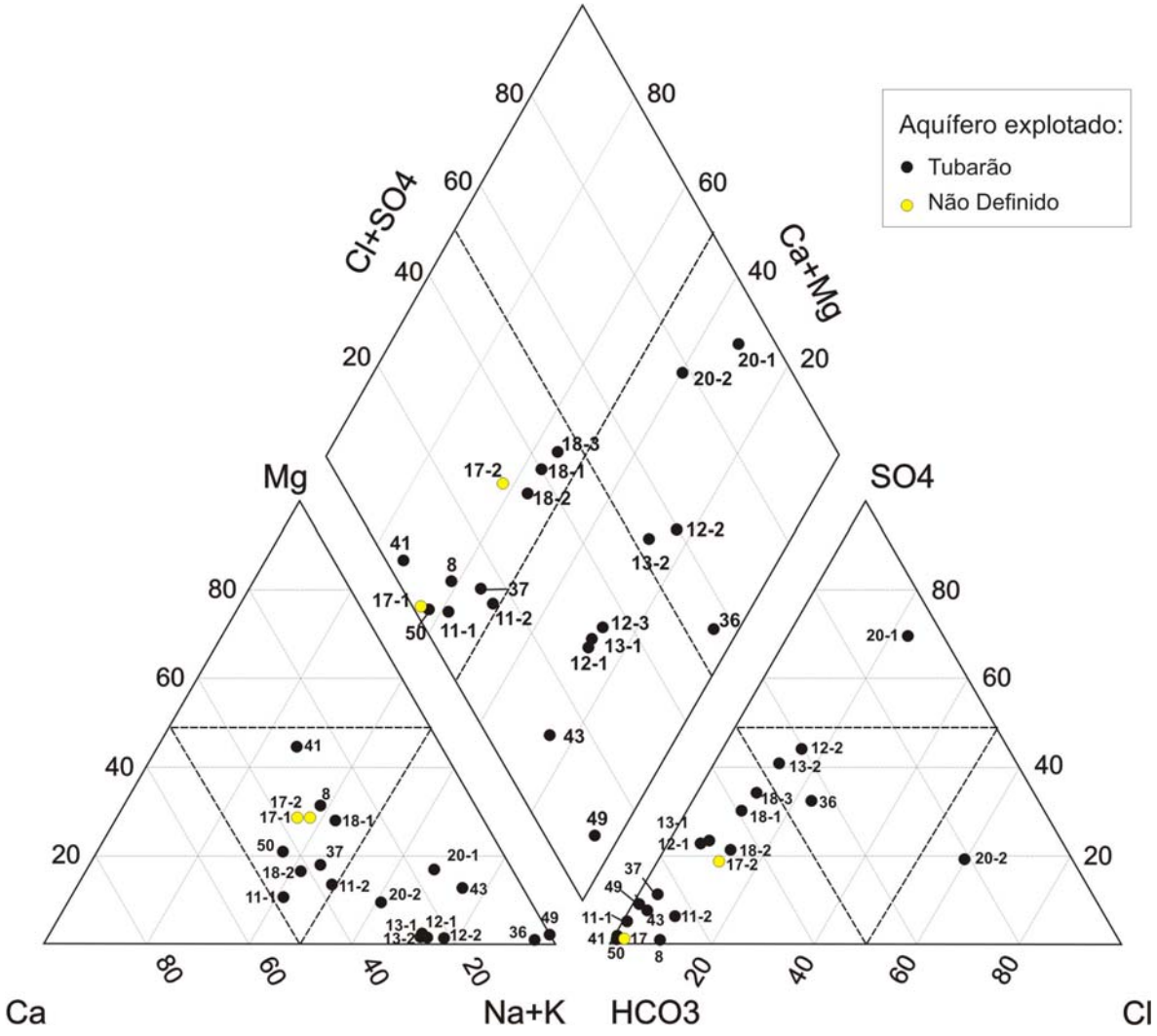

Figura 21. Classificação das águas subterrâneas do Aquífero Tubarão (T) - Diagrama Piper (% meq/L).

Estas características são concordantes com dados regionais obtidos a partir de 30 poços dos estudos DAEE (1981b) para a Região Administrativa de Sorocaba que são, em sua maioria, bicarbonatadas sódicas (66,7%), seguidas de bicarbonatadas cálcicas ou magnesianas (30%) e, em pequena proporção

(3,3%), cloretadas sódicas. Campos (1993) constatou tais características e teores mais elevados de cloretos e sulfatos em relação ao Aquífero Cristalino.

Os poços PT-8, 11, 17, 18, 37, 41 e 50 compõem um primeiro grupo com águas do tipo Na-Ca-(Mg)-HCO_3 e pH médio 7,27, em poços que apresentam profundidade média de 110 m, variando de 54 a 150 m.

Os teores de Na^+ são mais elevados em poços (PT-12, 13, 43 e 49) de um segundo grupo com água do tipo Na-(Ca)-(Mg)-HCO3-SO4, e pH médio mais elevado de 8,07. Estes poços apresentam profundidade média maior em relação ao do primeiro grupo, de 195 m, variando de 190 a 216 m.

Resultados Experimentais de Alteração de Rochas Sedimentares

Experimento (1)

Os resultados experimentais, bem como a projeção em diagramas de pH e condutividade elétrica em função do tempo, são apresentados na Tabela 25 e Figura 22. Os procedimentos experimentais encontram-se descritos no Capítulo 5.

Assim como no experimento com granitos o processo de alteração das rochas sedimentares foi mais intenso no início, com estabilização do sistema após as primeiras 50 horas, constatada pela constância do pH e da condutividade elétrica.

O siltito por apresentar mineralogia dominante semelhante do granito teve comportamento similar (Figura 22), com valores de pH entre 9,50 e 8,50. A hidrólise dos silicatos produziu OH^- (aq) mantendo a solução alcalina.

Tabela 25. Resultados dos experimentos de alteração: arenito alterado (25-C) e são (29-C), siltito (29-B) e folhelho (27-A) – medições de pH e de condutividade elétrica (μS cm^{-1}).

Σ Tempo	Siltito 29-B		Arenito 25-C		Arenito 29-C		Folhelho 27-A	
(horas)	pH	CE	pH	CE	pH	CE	pH	CE
0,2	9,26	107	7,35	17	9,70	130	8,08	25
3	9,02	127	6,90	38	9,45	161	7,99	35
5	9,02	133	6,90	35	9,08	170	8,00	39
24	8,99	152	6,94	38	8,69	200	7,70	43
28	8,88	159	6,70	41	8,45	212	7,42	48
30	8,81	168	6,73	44			7,56	52
45	8,69	176	7,08	45	8,60	224	7,70	54
55	8,63	188	6,83	46			7,70	59
80	8,52	210	7,25	52	8,42	243	7,71	63
105	8,47	225	7,18	56	8,20	260	7,73	67
130	8,53	241	7,16	59	8,11	266	7,73	68
155	8,37	246	7,14	58			7,77	70
172	8,40	251	6,92	59	8,07	271	7,85	75
200	8,44	258	7,05	59	7,95	275	7,84	81
225	8,40	257	7,03	61	7,89	275	7,86	81
250	8,41	268	7,05	62			7,82	79
269	8,45	264	7,05	62	7,91	277	7,85	86
289	8,47	271	7,15	63	7,89	289	7,85	84

O arenito (29-C) apresentou comportamento semelhante ao granito e siltito. Os elevados valores de pH e de condutividade estão relacionados à alteração de minerais silicáticos e à presença de carbonatos.

O arenito (25-C), pela natureza de sua mineralogia, praticamente composto de quartzo, resistente ao intemperismo, se estabilizou mais rapidamente que outros materiais. A baixa condutividade elétrica da solução demonstra que a rocha estava bastante alterada, com carbonatos praticamente eliminados pela exposição intempérica no afloramento.

A solução em contato com o folhelho também apresentou baixa condutividade elétrica, embora o pH se mantivesse estável ao longo do experimento.

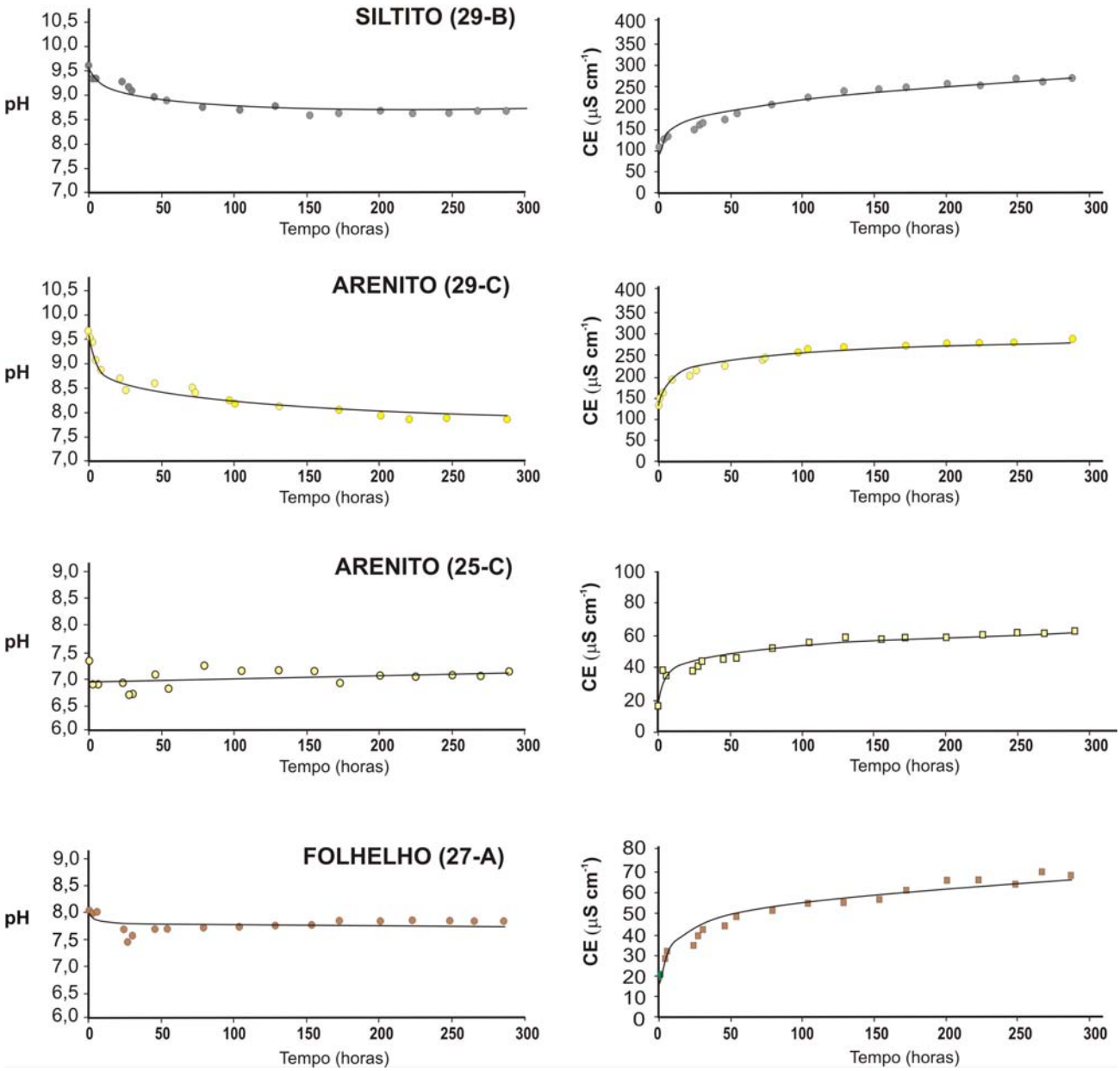

Figura 22. Diagramas de pH e de condutividade elétrica (µS cm^{-1}) das soluções em função do tempo.

Os valores de pH e condutividade elétrica foram projetados em função da raiz quadrada do tempo ($1/\sqrt{t^2}$) (Figura 23), para se determinar o equilíbrio de pH e CE finais nos processos de alteração (Tabela 26).

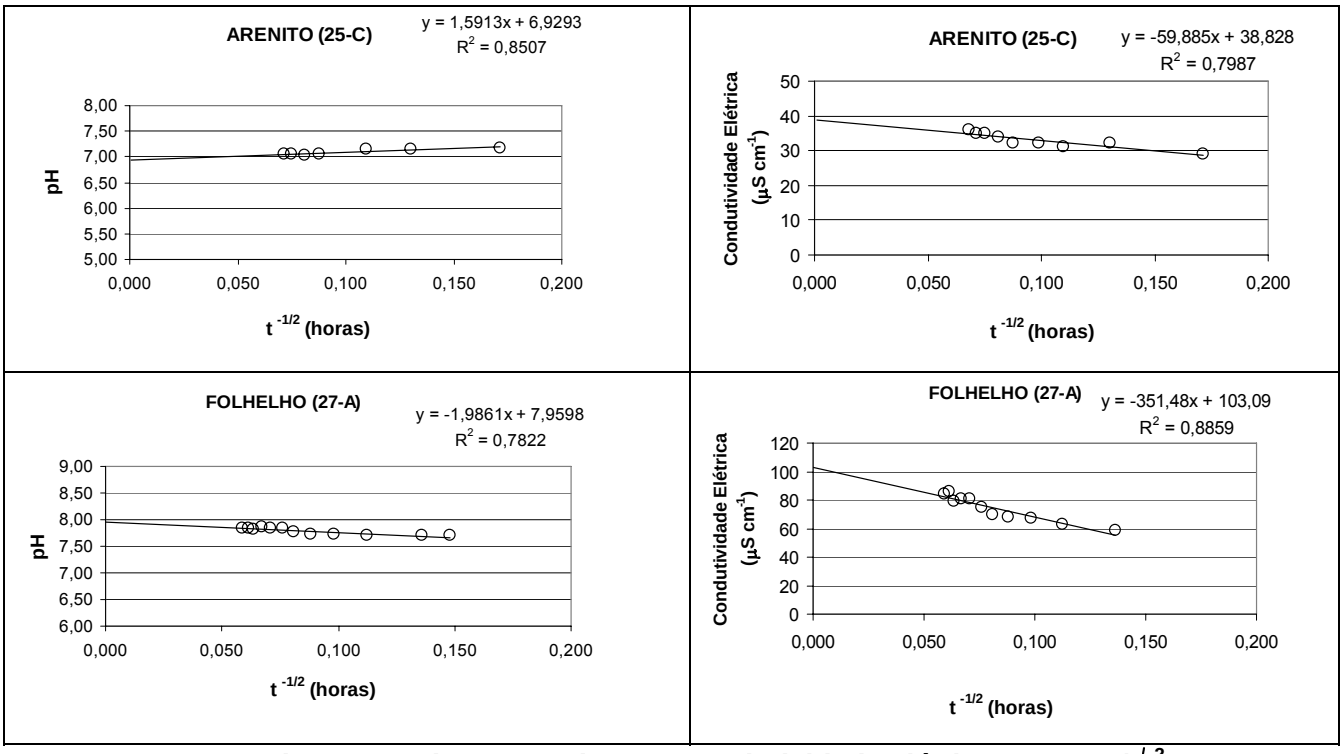

Figura 23. Diagramas de pH e condutividade elétrica versus $1/\sqrt{t^2}$.

Tabela 26. Dados de pH e de condutividade elétrica projetados para tempo infinito.

Parâmetros / Amostra	pHi	pH (t=∞)	r	CEi	CE (µS cm^{-1}) (t=∞)	r
Siltito (29-B)	9,26	8,20	0,95	107	318	0,99
Arenito (29-C)	9,70	7,69	0,88	130	310	0,98
Arenito alterado (25-C)	7,35	6,92	0,92	17	43,7	0,89
Folhelho (27-A)	8,08	7,96	0,88	25	103	0,94

r= coeficiente de correlação

Os valores de pH (t=∞) e CE (t=∞) obtidos experimentalmente para estas rochas refletem as condições encontradas nos poços profundos do Aquífero Tubarão, onde se constataram médias de pH=7,80 e de CE=311 µS cm^{-1} (Tabela 24).

A faixa de variação de pH (de 6,22 a 9,89) e de CE (de 114 a 822) que ocorre em poços deste aquífero deve-se à heterogeneidade de camadas litológicas, ora predominando arenitos, siltitos ou folhelhos com composições mineralógicas também muito variáveis. As características das águas podem resultar, portanto, de sua interação com mais de um tipo litológico.

As composições químicas das soluções finais dos experimentos após filtragem das misturas são apresentados na Tabela 27.

Tabela 27. Concentrações iônicas (mg dm^{-3}) nas soluções finais do equilíbrio água/rocha.

Analitos / Amostra	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^{+}	Na^{+}	F^{-}	Cl^{-}	SO_4^{2-}	HCO_3^{-}	SiO_2
Siltito (**29**-B)	11,44	11,02	21,91	21,62	1,70	10,2	5,93	57,5	13,89
Arenito (**29-C**)	12,60	8,30	9,30	17,00	0,80	4,65	9,14	131,00	15,26
Arenito alterado (**25**-C)	<0,5	0,32	8,15	3,58	0,26	8,87	2,15	11,10	24,64
Folhelho (**27-A**)	5,75	3,45	1,77	8,39	1,72	13,1	2,22	37,60	32,36
Branco (BR)	<0,5	<0,1	1,21	<0,4	<0,02	<0,02	<0,15	-	<0,40

Como era esperado, os resultados analíticos mostram variação composicional em função de cada tipo litológico, assim como ocorre na composição das águas do aquífero sedimentar (Tabela 24).

Em comparação ao lixiviado do granito, os teores de F^{-} são menores no do silte e folhelho e ausente no do arenito alterado, contudo acham-se compatíveis com os valores encontrados nos poços do Aquífero Tubarão em Salto, demonstrando a proveniência associada a alteração das rochas.

Experimento (2)

A simulação de alteração das rochas em porções mais rasas do aquífero resultou em maior liberação catiônica (Tabela 28) quando comparada ao experimento 1.

Assim como nos granitos o processo de dissolução nas rochas sedimentares ocorreu rapidamente nas primeiras horas de reação (Figuras 24 e 25), com aumento de pH e condutividade elétrica. Mas no granito a alteração foi mais intensa e perceptível, seguido de siltito e arenito, e tênue no folhelho. Os parâmetros tenderam, de modo geral, a se estabilizar mais rapidamente nas rochas sedimentares.

Tabela 28. Resultados dos experimentos de alteração do siltito (29-B), arenito (29-C) e folhelho (27-A) da Região de Salto.

Amostra	Σ Tempo (h)	pH	CE	Temp	Ca^{2+}	K^{+}	Mg^{2+}	Na^{+}	Al^{3+}	Fe^{2+}	F^{-}	Cl^{-}	SO_4^{2-}	HCO_3^{-}	SiO_2
			$\mu S\ cm^{-1}$	(ºC)	mg dm^{-3}										
29-B	1	6,07	563	20,6	60,00	21,00	23,00	11,00	<0,01	0,22	0,12	1,56	3,46	332,00	17,50
Siltito	5	6,41	554	22,5	57,00	19,00	23,00	10,00	0,02	0,15	0,13	1,68	2,90	281,00	13,50
	10	6,45	651	22,9	61,00	19,00	25,00	9,90	0,01	0,12	0,15	2,35	4,03	316,00	15,00
	24	6,52	769	20,2	75,00	21,00	30,00	10,00	0,07	0,23	0,22	1,95	4,34	314,00	19,00
	48	6,56	806	20,8	82,00	23,00	33,00	11,00	0,03	0,16	0,15	2,45	4,29	292,00	20,50
	96	6,6	853	22	87,00	23,00	36,00	11,00	0,02	0,15	<0,02	1,98	4,60	334,00	21,00
	200	7,25	784	19,7	77,00	22,00	32,00	12,00	0,03	0,14	0,34	2,21	4,80	336,00	28,50
29-C	1	6,45	1009	20,8	133,00	20,00	38,00	18,00	0,04	0,15	0,20	2,91	6,54	358,00	14,00
Arenito	5	7,06	1200	22,5	141,00	22,00	43,00	19,00	0,08	0,17	0,19	2,96	7,59	409,00	20,00
	10	6,91	955	23,1	109,00	20,00	36,00	19,00	0,13	0,22	0,20	2,70	7,13	354,00	19,00
	24	7,01	1130	20,3	113,00	21,00	44,00	20,00	0,06	0,14	0,20	3,35	7,46	389,00	18,50
	48	7,02	1172	20,8	126,00	24,00	49,00	12,00	0,06	0,15	0,22	3,93	9,59	384,50	28,00
	96	7,05	1170	21,9	120,00	23,00	49,00	23,00	0,04	0,17	0,26	3,25	10,10	436,00	33,00
	200	7,02	1213	19,8	124,00	23,00	51,00	25,00	0,04	0,15	0,29	3,98	10,50	398,00	28,00
27-A	1	6,15	417	20,6	37,00	5,20	25,00	5,70	0,02	0,15	0,25	1,88	0,76	257,00	38,00
Folhelho	5	6,48	476	22,2	35,00	4,60	24,00	5,10	0,02	0,16	0,23	1,58	0,51	230,00	37,50
	10	6,6	527	22,8	37,00	4,10	25,00	5,00	0,07	0,20	0,26	1,60	0,51	234,00	34,00
	24	6,4	526	20,2	36,00	4,80	25,00	5,00	0,03	0,15	0,35	2,20	0,49	259,00	34,00
	48	6,47	550	20,8	40,00	5,00	27,00	5,20	0,09	0,25	0,32	2,17	0,87	274,00	40,00
	96	6,39	565	21,9	42,00	4,90	29,00	5,40	0,03	0,16	0,34	2,19	0,75	285,00	66,00
	200	7,23	308	19,6	19,00	2,90	13,00	4,50	0,04	0,16	0,91	2,20	0,72	144,00	28,50
BR	1	4,55	27	20,6	0,20	<0,5	0,10	0,20	<0,01	0,12	<0,02	0,25	<0,15	nd	0,50
Branco	5	4,74	23	22,4	0,30	<0,5	0,10	0,20	0,01	0,12	<0,02	0,17	<0,15	nd	0,50
	10	4,56	25	23,2	0,20	0,20	0,10	0,20	<0,01	0,15	<0,02	0,19	<0,15	nd	0,50
	24	4,15	24	20,3	0,20	0,20	0,10	0,10	0,02	0,12	<0,02	<0,02	<0,15	nd	1,00
	48	4,57	22	20,7	0,10	<0,5	0,10	0,10	0,02	0,15	<0,02	1,30	<0,15	nd	1,35
	96	5,28	7	22	0,10	0,20	0,10	0,20	0,01	0,14	<0,02	0,16	<0,15	nd	1,20
	200	4,64	18	19,7	0,20	0,50	0,10	0,20	0,02	0,12	<0,02	0,37	<0,15	nd	0,00

nd = não determinado

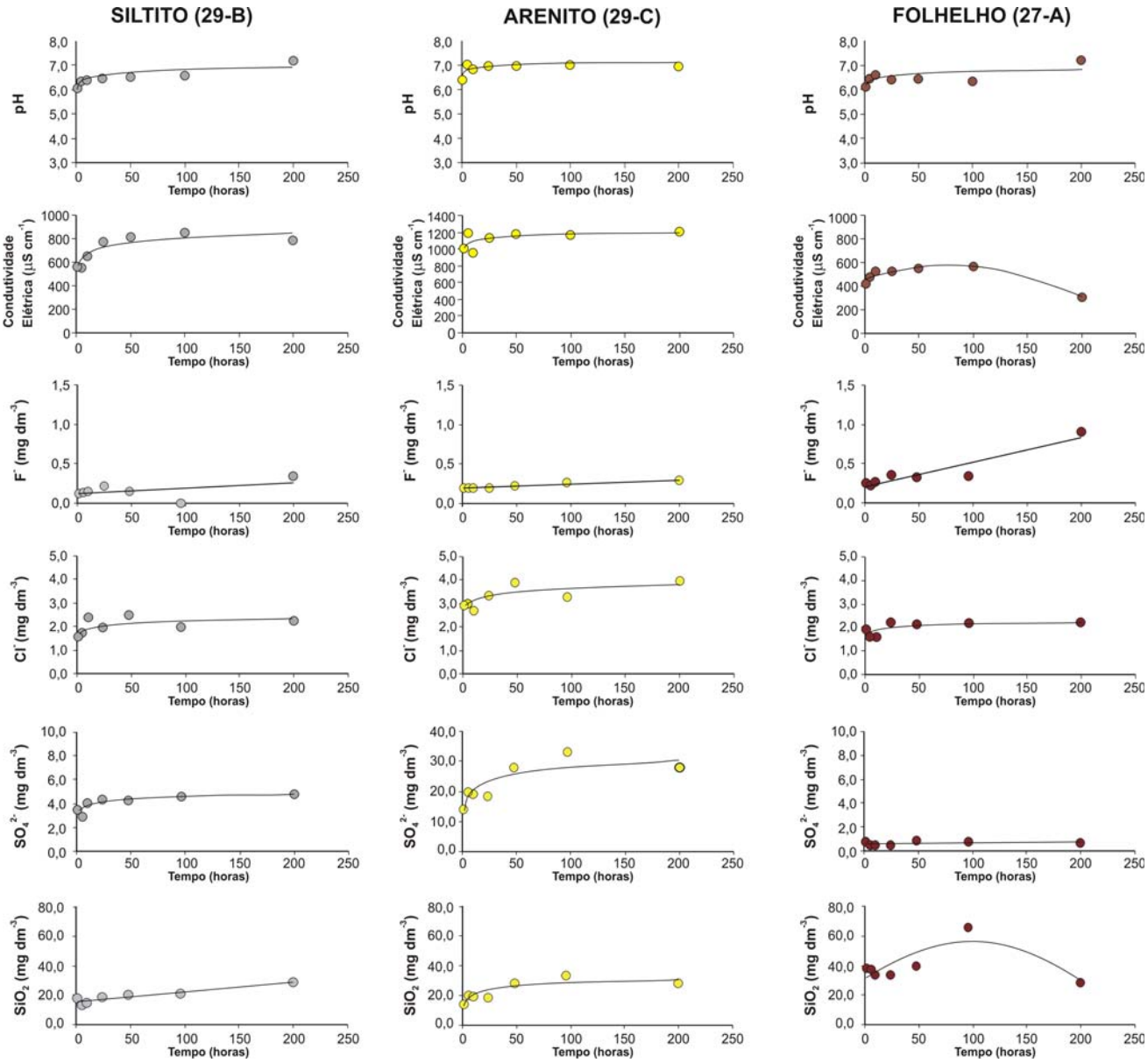

Figura 24. Diagramas de pH, condutividade elétrica (µS cm^{-1}), F^-, Cl^-, SO_4^{2-} e SiO_2 das soluções em função do tempo.

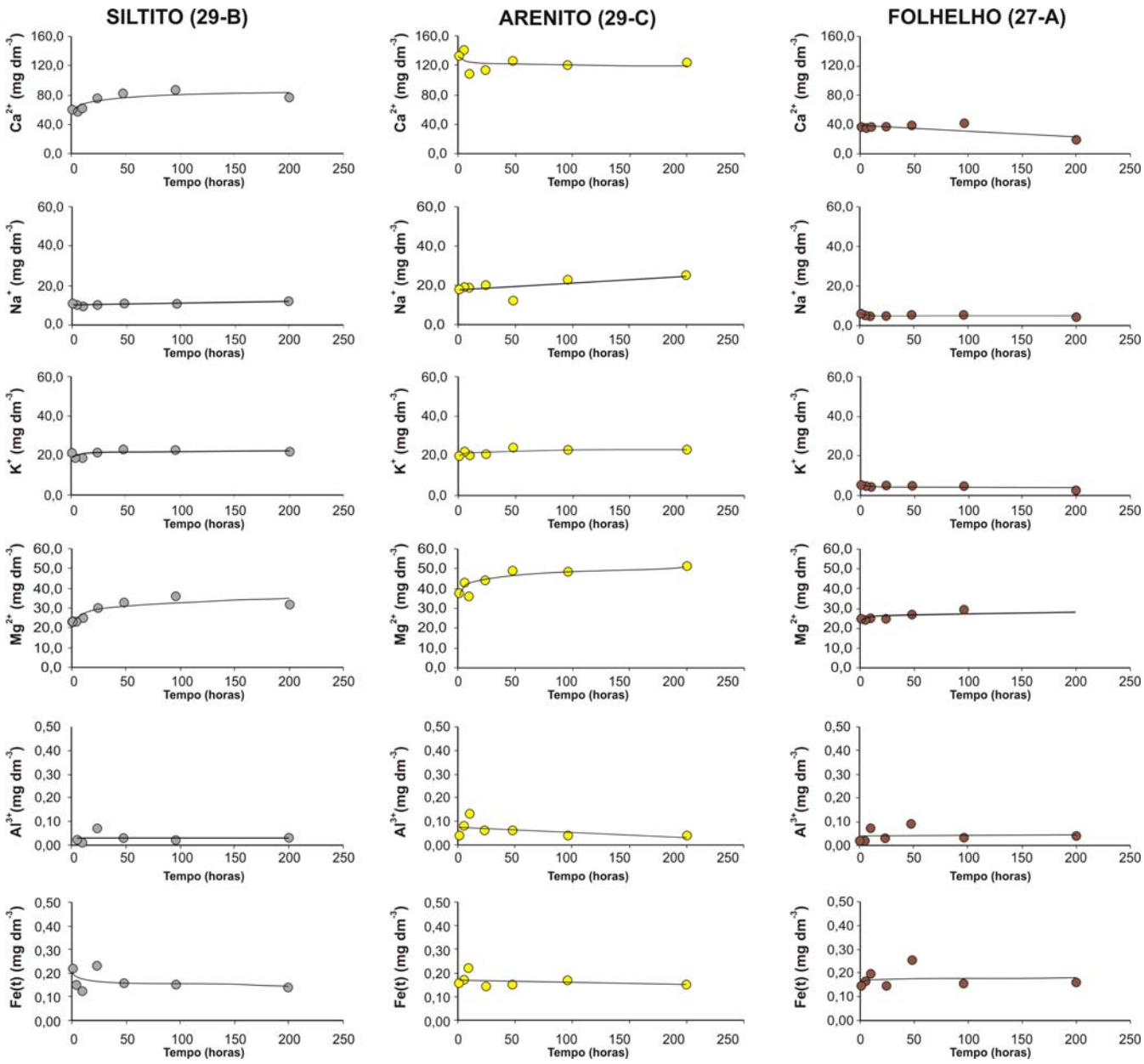

Figura 25. Diagramas de concentração de Ca, Na, K, Mg, Fe e Al das soluções em função do tempo.

Na Tabela 29 é apresentada sequência relativa de íons dominantes (em miliequivalentes) nos lixiviados dos experimentos.

Tabela 29. íons dominantes nas soluções dos experimentos.

Rocha	*Cátions*	*Ânions*
Arenito	$rCa^{2+} > rMg^{2+} >> rNa^{+} > rK$	$rHCO_3^{-} >>> rSO_4^{2-} > rCl^{-}$
Siltito	$rCa^{2+} > rMg^{2+} >> rNa^{+} = rK^{+}$	$rHCO_3^{-} >>> rSO_4^{2-} = rCl^{-}$
Folhelho	$rMg^{2+} \geq rCa^{2+} >> rNa^{+} > rK^{+}$	$rHCO_3^{-} >> rCl^{-} > rSO_4^{2-}$

Os lixiviados do **siltito** e do **arenito** apresentaram comportamento muito similar em relação aos parâmetros analisados, com a diferença de que os teores de Ca^{2+}, Mg^{2+} e SO_4^{2-} no arenito apresentam-se bem mais elevados, assim como a condutividade elétrica.

No siltito as melhores correlações ocorrem entre Mg/Ca (r=0,99) e K/Mg (r=0,86) indicativas de que a composição do lixiviado resulta da dissolução progressiva da cimentação carbonática e micas. No arenito a correlação mais elevada ocorre entre K/Mg (r=0,92).

O F^- foi liberado em pequenas concentrações, conforme era esperado em função da composição total destas rochas quando comparadas ao folhelho e ao granito. As baixas concentrações de F^- também podem estar associadas às condições de pH ácido a próximo da neutralidade ou ser controladas pelas elevadas concentrações de Ca^{2+} nas soluções. F^- apresenta altas correlações com pH (r=0,92), SiO_2 (r=0,88) e SO_4 (r=0,77).

A Tabela 30 mostra que cálcio e magnésio foram os íons mais removidos do arenito (29-C), com mobilidades relativas quatro vezes maiores que potássio e sódio. Isso se deve à alteração de carbonatos da cimentação, de plagioclásio e micas.

Tabela 30. Mobilidade relativa dos elementos do arenito (29-C) e do siltito (29-B).

Arenito (29-C)							
Elemento / Tempo (h)	Ca	Mg	K	Na	Si	Fe	Al
1	0,101	0,088	0,025	0,024	0,0003	0,0002	0,00002
5	0,107	0,099	0,027	0,026	0,0003	0,0002	0,00004
10	0,083	0,083	0,027	0,024	0,0004	0,0002	0,00006
	Mg	**Ca**	**Na**	**K**	**Fe**	**Si**	**Al**
24	0,101	0,086	0,028	0,025	0,0003	0,0002	0,00003
48	0,113	0,096	0,017	0,029	0,0003	0,0003	0,00003
96	0,113	0,091	0,032	0,028	0,0003	0,0004	0,00002
200	0,117	0,094	0,035	0,028	0,0003	0,0003	0,00002
Siltito (29-B)							
Elemento / Tempo (h)	Ca	Mg	K	Na	Si	Fe	Al
1	0,054	0,018	0,019	0,011	0,0002	0,0002	0,00000
5	0,051	0,018	0,017	0,010	0,0002	0,0001	0,00001
10	0,055	0,019	0,017	0,010	0,0002	0,0001	0,00000
24	0,068	0,023	0,019	0,010	0,0003	0,0002	0,00002
48	0,074	0,025	0,020	0,011	0,0003	0,0001	0,00001
96	0,079	0,028	0,020	0,011	0,0003	0,0001	0,00001
200	0,070	0,025	0,020	0,013	0,0004	0,0001	0,00001

No siltito (29-B) o cálcio também foi o elemento mais eliminado, seguido de magnésio e potássio em igual proporção e de sódio, indicando alteração de carbonatos, plagioclásio, feldspato e micas.

A solução lixiviada do **folhelho** apresentou características similares ao arenito e siltito quanto à elevação do pH e da condutividade elétrica, mas distintas com relação a maioria dos parâmetros.

Houve constância nas concentrações de Na^+, K^+, Mg^{2+}, Cl^- e SO_4^{2-} ao longo dos experimentos.

As concentrações mais elevadas de magnésio na solução se devem à alteração de micas, clorita, esmectita e vermiculita. As elevadas correlações entre K/Mg (r=0,90) indicam que Mg e K são provenientes da alteração de micas e illitas e Ca/Mg (r=1,00) associados a esmectitas e carbonatos. Cálcio e o magnésio foram os elementos mais removidos (Tabela 31).

Os teores de Fe(t) e de SiO_2 foram mais elevados em relação às outras rochas.

Tabela 31. Mobilidade relativa dos elementos do folhelho (27-A).

Folhelho (27-A)							
Elemento / Tempo (h)	Ca	Mg	K	Na	Si	Fe	Al
1	0,048	0,033	0,010	0,003	0,001	0,00004	0,00000
5	0,045	0,029	0,010	0,002	0,001	0,00004	0,00000
10	0,048	0,029	0,010	0,002	0,001	0,00005	0,00001
24	0,047	0,029	0,010	0,002	0,001	0,00004	0,00001
48	0,052	0,030	0,011	0,002	0,001	0,00007	0,00002
96	0,054	0,031	0,012	0,002	0,001	0,00004	0,00001
200	0,025	0,026	0,005	0,001	0,001	0,00004	0,00001

O fluoreto foi mais liberado no folhelho do que em relação ao siltito e arenito, apresentando elevada correlação com pH (r=0,90).

Os resultados de alteração de rochas em porções mais rasas do aquífero indicaram que a agressividade das águas meteóricas exerceram forte influência na alteração de carbonatos de Ca e Mg, refeltida na composição do lixiviado.

Com o aumento da profundidade nos aquífero, a tendência de aumento de pH e das concentrações de sódio são acompanhadas da diminuição relativa de Ca e Mg nas águas, conforme já demonstrado no Experimento 2.

As quantidades de F^- nas águas dos poços dependem tanto da associação litológica e da litologia que prevalesce no local, bem como das condições físico-químicas e químicas.

7.3. POÇOS MISTOS

Hidroquímica dos Poços Mistos

Foram considerados poços mistos aqueles que atravessam os Aquíferos Cristalino e Tubarão em iguais proporções (TC) e aqueles que explotam o Aquífero Cristalino, mas que apresentam cobertura sedimentar de pequena espessura (CT).

Os valores médios (mínimos e máximos) de dados físico-químicos e químicos de 7 poços mistos (TC) são apresentados na Tabela 32, juntamente com os dados de 8 poços (CT) e foram comparados aos dados do Aquífero Tubarão. Os dados completos destes poços são apresentados na Tabela 33.

Tabela 32. Valores médios, mínimos e máximos de dados físico-químicos e químicos das águas dos poços mistos TC e CT da Região de Salto-SP.

		Tubarão (T) (n=12)			Valor de Referência*	Tubarão/Cristalino (TC) (n=7)			Cristalino com cobertura sedimentar (CT) (n=8)		
Parâmetro	Unidade	média	mínimo	máximo		média	mínimo	máximo	média	mínimo	máximo
pH		**7,80**	6,22	9,89	8,7	**7,85**	6,88	8,64	**7,60**	6,32	8,22
CE	$\mu S\ cm^{-1}$	**311,00**	114,00	822,00	704	**290,9**	158,00	361,00	**684,6**	243,00	1474,00
TSD	$mg\ dm^{-3}$	**201,84**	74,10	534,30	584	**189,07**	102,70	234,65	**444,9**	157,95	958,10
Força Iônica		**0,0050**	0,0018	0,0132		**0,0047**	0,0025	0,0058	**0,0110**	0,0039	0,2360
Na^+	$mg\ dm^{-3}$	**44,10**	9,63	140,93	23,4	**45,54**	9,56	71,06	**86,84**	13,20	166,00
K^+	$mg\ dm^{-3}$	**1,24**	0,26	2,88	-	**0,96**	0,16	2,14	**1,11**	0,49	2,33
Ca^{2+}	$mg\ dm^{-3}$	**15,75**	2,54	32,18	-	**13,17**	3,34	27,00	**56,06**	7,82	145,61
Mg^{2+}	$mg\ dm^{-3}$	**4,30**	0,29	18,24	-	**4,58**	0,07	16,11	**5,18**	1,02	11,30
Fe_{total}	$mg\ dm^{-3}$	**0,29**	0,02	0,82	0,004	**0,23**	0,08	0,37	**0,11**	0,01	0,23
Cl^-	$mg\ dm^{-3}$	**10,42**	0,16	64,90	18,10	**4,80**	0,64	9,12	**48,60**	2,01	125,00
SO_4^{2-}	$mg\ dm^{-3}$	**37,88**	0,62	258,90	-	**23,41**	1,11	63,50	**220,96**	10,69	590,00
Alc. Total	$mg\ dm^{-3}\ CaCO_3$	**105,42**	34,87	209,26	-	**128,61**	7,76	239,16	**118,15**	7,76	239,16
NO_3^-	$mg\ dm^{-3}$	**1,25**	0,016	7,13	0,21	**1,11**	0,63	1,59	**<0,019**		1,59
F^-	$mg\ dm^{-3}$	**2,009**	0,045	4,46	0,97	**4,20**	0,13	8,75	**2,40**	1,06	3,31

n: número de poços

* Valores de Referência para os parâmetros indicadores por Unidade de Gerenciamento de Recurso Hídrico – UGRHI 10 (CETESB, 2007).

As características das águas de poços mistos (TC e CT) assemelham-se às do Aquífero Tubarão quanto aos parâmetros apresentados na Tabela 32. As médias dos dados dos poços mistos CT, entretanto, apresentam-se bastante discrepantes nas concentrações para o Na^+, Mg^{2+}, Cl^- e SO_4^{2-} e, consequentemente, na condutividade elétrica. O aumento nos valores se deve a 3 poços (PT-3, PT-31 e PT-34) onde ocorrem águas salobras.

Tabela 33. Análises químicas das águas de poços tubulares mistos (TC e CT) – Região de Salto.

Amostra	Aqui-fero *	pH	Eh	temp.	Força Iônica	Cond. Eletr.	TSD	Ca^{2+}	Na^{+}	K^{+}	Mg^{2+}	HCO_3^{-}	Cl^{-}	SO_4^{2-}	F^{-}	Br^{-}	NO_3^{-}	NO_2^{-}	SiO_2
			mV	ºC	(10^{-2})	$\mu S\ cm^{-1}$	mg dm^{-3}												
PT04-1	TC	7,45	187		0,44	273	177,5	17,40	13,91	2,02	16,11	169,40	0,64	1,11	0,13	<0,001	0,63	<0,004	
PT04-2	TC	7,40	174	24,00	0,42	261	169,7	27,00	12,80	2,14	11,30	164,42	<2	<5	<0,5	<0,003			42,20
PT-29	TC	7,02	34	21,60	0,60	375	243,8	31,00	54,30	1,62	2,62	239,16	3,95	<5	1,08	0,035			22,40
PT-38	TC	6,88	295	23,60	0,25	158	102,7	17,10	9,56	1,80	4,36	84,70	<2	<5	<0,5	0,011	1,59		29,50
PT42	TC	8,06	220	25,60	0,50	313	203,5	5,31	65,49	0,88	2,26	116,34	9,12	24,10	1,22	<0,001	<0,019	<0,004	23,80
PT44	TC	7,94	248	26,70	0,58	361	234,7	17,07	61,64	0,24	1,21	94,67	9,00	63,50	4,38	<0,001	<0,019	<0,004	23,80
PT46	TC	7,87	261	25,80	0,54	337	219,1	13,89	59,93	0,24	1,20	199,30	2,77	16,60	3,23	0,029	<0,019	<0,004	27,50
PT47-1	TC	8,56	213	27,80	0,47	293	190,5	3,34	71,06	0,16	0,11	99,65	2,08	12,37	8,75	<0,001	<0,019	<0,004	15,70
PT47-2	TC	8,64		24,20	0,53	331	215,2	4,25	69,9	0,18	0,07	90,56	5,14	22,8	7,45		<0,10	<0,02	5,88
PT03-1	CT	7,39	167	23,80	1,96	1225	796,3	145,61	165,26	1,30	5,12	99,65	107,50	448,00	2,71	0,261	<0,019	<0,004	
PT03-2	CT	7,30	185	24,80	2,08	1302	846,3	144,00	164,12	0,86	5,26	51,71	108,00	555,00	2,93	0,271			17,40
PT03-3	CT	7,41		24,20	1,90	1188	772,2	132,00	148,00	0,53	4,52	66,73	95,30	469,00	2,58		<0,10	<0,02	6,01
PT15-1	CT	8,08	126	24,70	0,60	377	245,1	20,83	62,77	0,68	1,09	154,46	13,88	48,50	2,63	0,048	<0,019	<0,004	
PT15-2	CT	8,22		18,30	0,69	432	280,8	15,00	69,30	0,59	1,54	144,49	20,90	82,20	2,50	0,059			23,60
PT16-1	CT	8,01	93	24,30	0,65	409	265,9	22,35	68,50	0,77	1,37	179,37	15,80	51,86	2,26	0,03	<0,019	<0,004	
PT16-2	CT	8,11	172	19,20	0,59	367	238,6	18,00	74,16	0,49	1,02	93,07	15,90	68,40	3,31	0,037			25,30
PT23-1	CT	7,90	206	26,50	0,43	271	176,2	7,82	35,83	1,09	7,92	169,40	2,01	10,69	1,82	<0,001	<0,019	<0,004	
PT23-2	CT	7,97	200	23,70	0,39	243	158,0	16,60	32,20	1,38	5,05	139,51	<2	<5	1,06	<0,003			23,20
PT-30	CT	7,39	258	22,40	0,80	502	326,3	20,00	27,60	1,76	6,40	129,54	3,86	15,10	<0,5	0,012			42,20
PT-31	CT	6,32	232	26,50	,2,36	1474	958,1	108,00	166,00	1,09	11,10	34,88	125,00	590,00	2,67	0,278			16,40
PT-33	CT	7,20	242	25,00	0,40	252	163,8	25,50	13,20	2,33	5,72	119,58	5,00	24,80	<0,5	0,013			20,70
PT-34	CT	7,45	189	23,90	1,37	856	556,4	53,10	102,00	1,57	11,30	69,75	70,00	288,00	1,95	0,148			23,00

* TC- Tubarão/Cristalino; CT- Cristalino c/ cobertura sedimentar pouco espessa.

Continuação

Amostra	Data	Aqui-fero *	Classificação - Piper
PT04-1	2/5/07	TC	Mg-Na-Ca-HCO3
PT04-2	2/4/08	TC	Ca-Mg-HCO3
PT-29	2/4/08	TC	Na-Ca-HCO3
PT-38	15/5/08	TC	Na-Ca-Mg-HCO3
PT42	21/11/08	TC	Na-HCO3
PT44	21/11/08	TC	Na-Ca-HCO3-SO4
PT46	21/11/08	TC	Na-HCO3
PT47-1	21/11/08	TC	Na-HCO3-CO3
PT47-2	24/4/10	TC	Na-HCO3
PT03-1	2/5/07	CT	Na-Ca-SO4-Cl
PT03-2	31/3/08	CT	Na-Ca-SO4-Cl
PT03-3	24/4/10	CT	Ca-Na-SO4
PT15-1	3/5/07	CT	Na-Ca-HCO3-SO4
PT15-2	31/3/08	CT	Na-Ca-HCO3-SO4
PT16-1	3/5/07	CT	Na-Ca-HCO3-SO4
PT16-2	1/4/08	CT	Na-HCO3-SO4
PT23-1	14/8/07	CT	Na-Mg-HCO3
PT23-2	3/4/08	CT	Na-Ca-HCO3
PT-30	2/4/08	CT	Na-Ca-HCO3
PT-31	2/4/08	CT	Na-Ca-SO4-Cl
PT-33	3/4/08	CT	Ca-Na-HCO3-SO4
PT-34	3/4/08	CT	Na-Ca-SO4-Cl

No diagrama de Piper da Figura 26, foram plotados 17 resultados de amostras de **Poços mistos TC** (7 poços) e **CT** (8 poços).

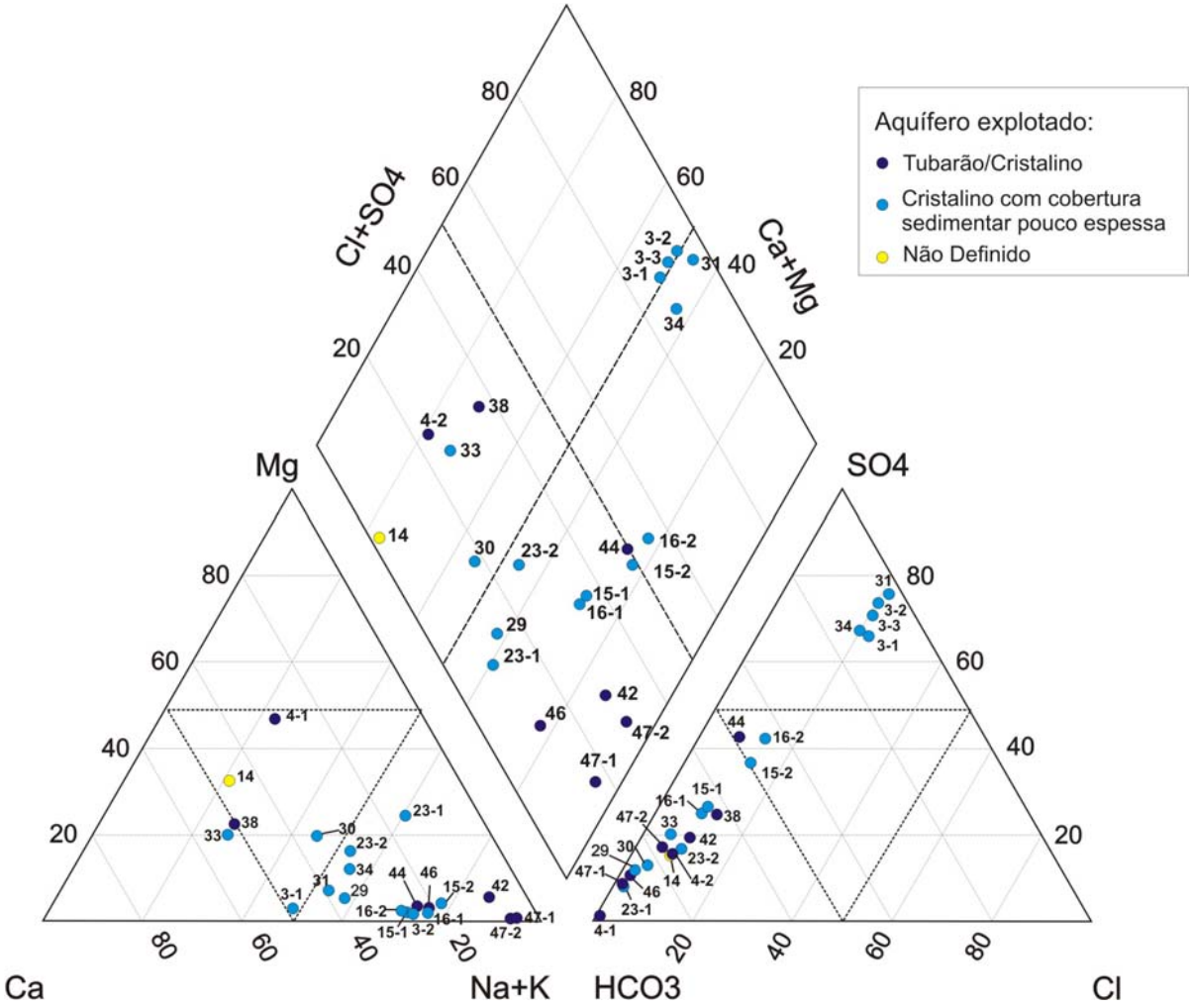

Figura 26. Classificação das águas subterrâneas do Aquífero Tubarão/Cristalino (TC) e Cristalino com cobertura sedimentar (CT) – Diagrama Piper (% meq/L).

Amostras de poços do Aquífero Cristalino com cobertura sedimentar pouco espessa (CT) (destacadas em azul claro) apresentam características semelhantes a dos poços mistos TC (em azul escuro) do que aquelas estritamente do Aquífero Cristalino (Figura 13).

As águas subterrâneas dos poços mistos são dominantemente bicarbonatadas sódicas, seguidas de bicarbonatadas sódicas-cálcicas.

Assim como no Aquífero Tubarão, manteve-se a tendência de valores mais elevados de Na^+ e de pH em poços mais profundos em relação a rasos nos sistemas mistos.

A profundidade média dos poços mistos (PT-4, 38, 14, 30 e 33) com águas Na-Ca-HCO3 é de 183 m, e o pH médio de 7,13. Enquanto nos poços mais profundos com média de 221m (PT-15, 16, 23, 42, 44, 46, 47) a água Na-(Ca)-HCO3-(SO4) apresenta pH médio de 8,12.

Para o grupo CT ocorrem também amostras do tipo sulfatada-cloretada sódica nos poços PT-3, PT-31 e PT-34. Esses poços, assim como o PT-20 (no Aquífero Tubarão), estão situados no Condomínio Santa Filomena, próximos ao Rio Tietê. Apresentam elevada força iônica e teores anômalos de sulfato e cloreto considerando a região de estudo como um todo, além de elevadas concentrações de fluoreto.

Equilíbrio Mineral

Similarmente ao Aquífero Tubarão, no diagrama $\log[K^+]/[H^+]$ em função do $\log[H_4SiO_4]$ (baseado em Garrels & Christ, 1965; Hess 1966 *apud* Langmuir 1997) da Figura 27, as amostras de água dos sistemas mistos (CT e TC) estão predominantemente situadas no campo de estabilidade de feldspato–K/mica.

No diagrama $\log[Na^+]/[H^+]/\log[H_4SiO_4]$ (baseado em Bricker & Garrels, 1965 *apud* Mason & Moore, 1982) da Figura 28, constata-se que as soluções de Na^+ estão em equilíbrio com os minerais albita/montmorilonita caracterizando a formação e presença de argilomineral e indicando estágio mais avançado de alteração mineral.

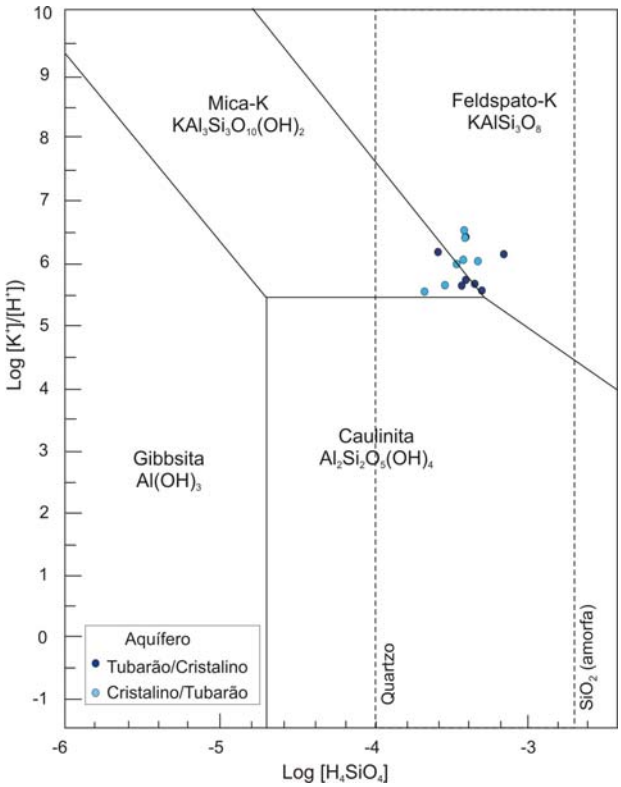

Figura 27. Projeção dos dados de água subterrânea dos sistemas mistos (TC e CT) em diagramas de estabilidade log $[K^+]/[H^+]$ em função de log $[H_4SiO_4]$.

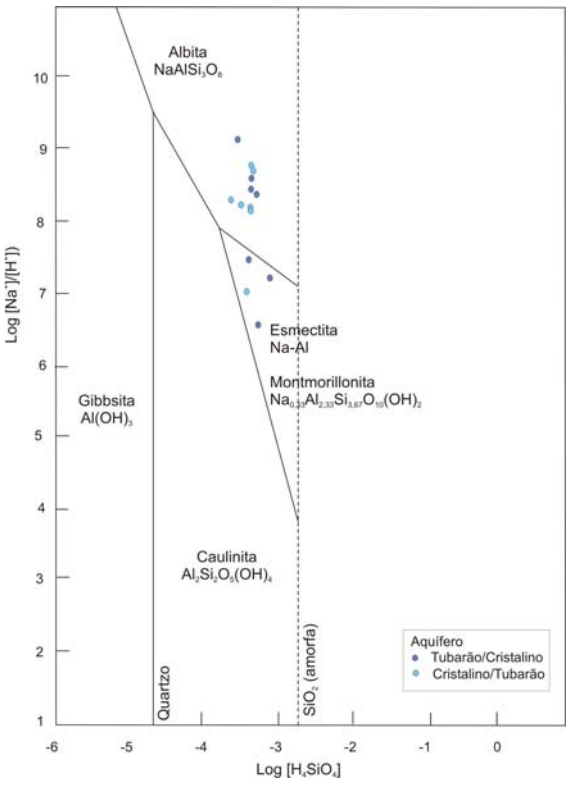

Figura 28. Projeção dos dados de água subterrânea dos sistemas mistos (TC e CT) em diagramas de estabilidade log $[Na^+]/[H^+]$ em função de log $[H_4SiO_4]$.

7.4. DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DOS TIPOS HIDROQUÍMICOS

A Figura 29 representa a distribuição espacial dos tipos hidroquímicos estudados na Região de Salto identificando os poços amostrados e respectivos diagramas de Stiff. Nas Figuras 30 e 31 viasualizam-se estes tipos hidroquímicos associados às descrições geológicas dos perfis de poços em seções esquemáticas na direção preferencial SE-NW.

Na área aflorante do Embasamento Cristalino, na porção sudeste da área estudada, predominam águas bicarbonatadas cálcicas-sódicas. No sentido oeste-noroeste, constata-se uma transição para tipos bicarbonatados sódicos-cálcicos. Esta transição de águas bicarbonatadas cálcicas para

sódicas foi constatada por Vidal (2002) da borda leste da Bacia do Paraná em direção a oeste.

Vidal (2002) indicou como principais áreas de recarga as de afloramento no Embasamento Cristalino, na região de Sumaré, Campinas, Hortolândia e Indaiatuba e relaciona essa mudança composicional da água a um aumento dos valores de condutividade elétrica (utilizados para representar a salinidade), da borda em direção ao interior da bacia e às áreas de descarga (Vidal *et al.,* 2005). No sentido de sua circulação, portanto, as águas tendem a sofrer aumento em sua mineralização (sais dissolvidos).

Esta tendência de evolução hidrogeoquímica no sentido E-W para teor salino e íon sódio, foi observada por Diogo *et al*. (1981) e Campos (1993). Segundo Campos (1993), este comportamento não ocorre em relação ao íon cloreto, o que sugere existência de zonas distintas de circulação de águas subterrâneas neste sistema aquífero.

Na área de estudo, constata-se ainda um grupo distinto de amostras de águas sulfatadas sódicas correspondentes a poços situados no Condomínio Santa Filomena, muito próximo do Rio Tietê, porção sudoeste de Salto (Figuras 29 e 31). Estas características seriam esperadas em águas mais profundas e em regiões mais distantes da borda da bacia do Paraná, uma vez que o tempo de contato água/rocha propiciaria maior dissolução mineral. Contudo, os poços da área de estudo não ultrapassam 300 m de profundidade.

A questão da salinidade e ocorrência de anomalias de fluoreto nas águas subterrâneas da região são discutidos a seguir.

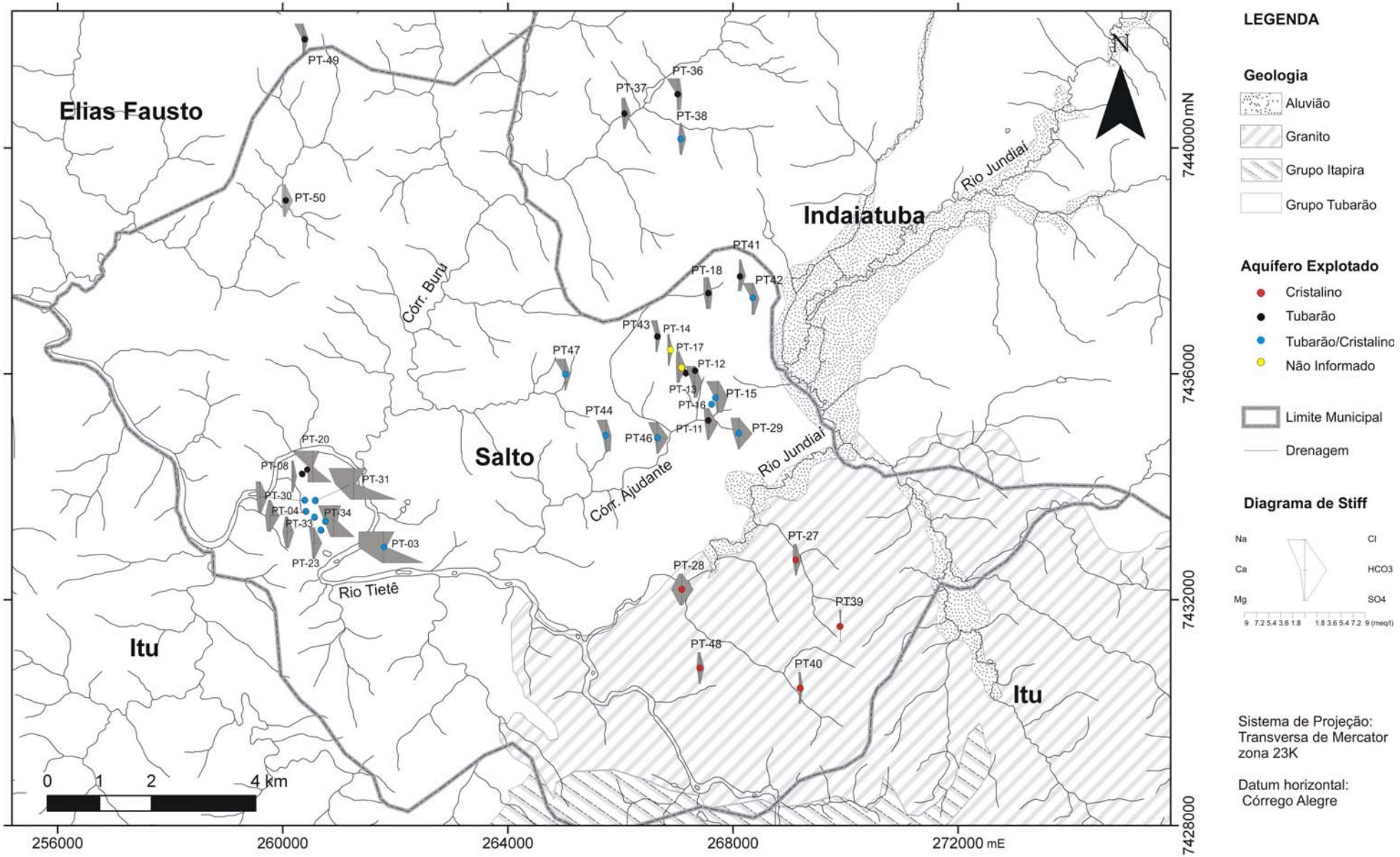

Figura 29. Mapa de distribuição da composição química das águas subterrâneas no Município de Salto (SP).

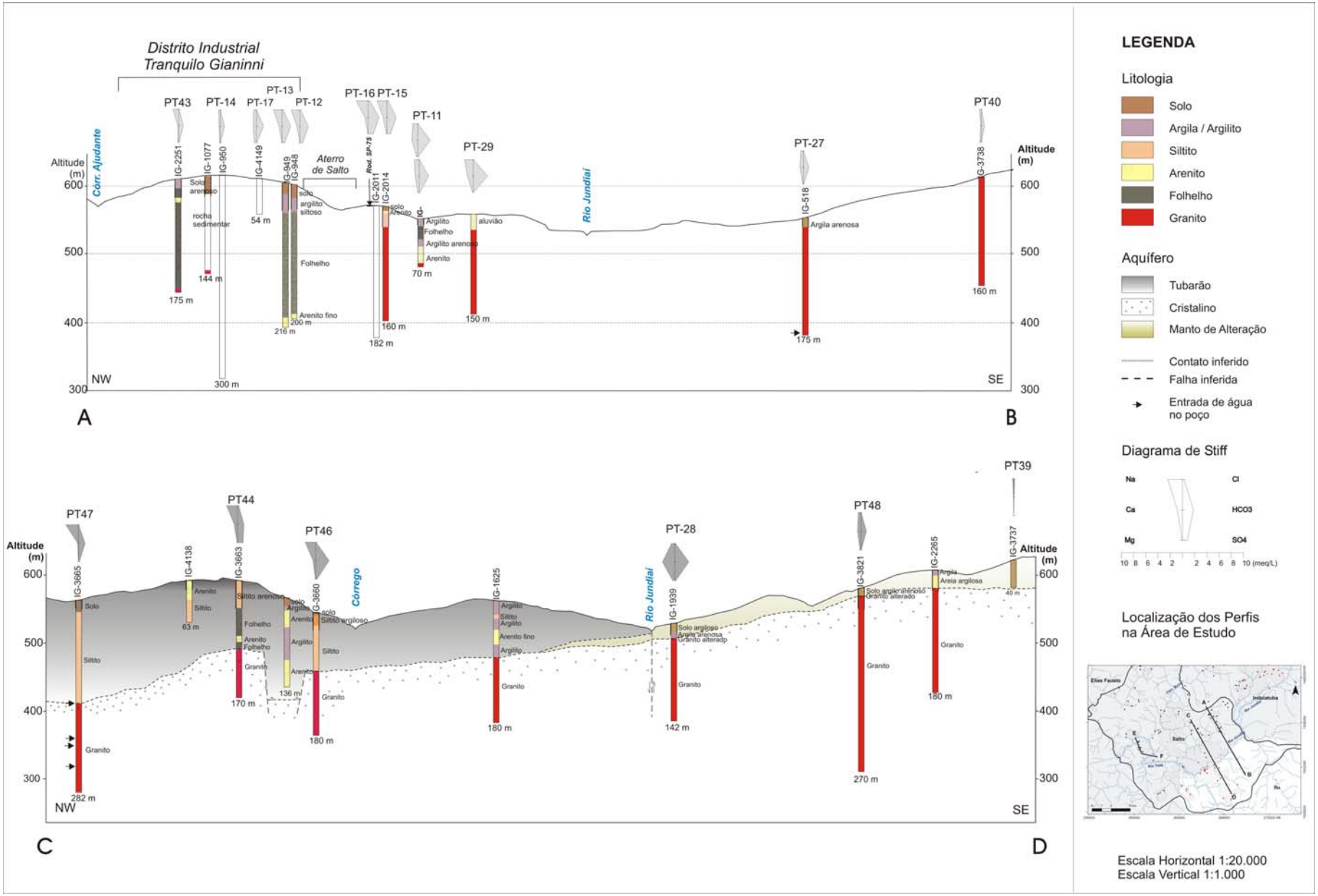

Figura 30. Perfil Hidroquímico das águas subterrâneas dos Aquíferos Tubarão e Cristalino.

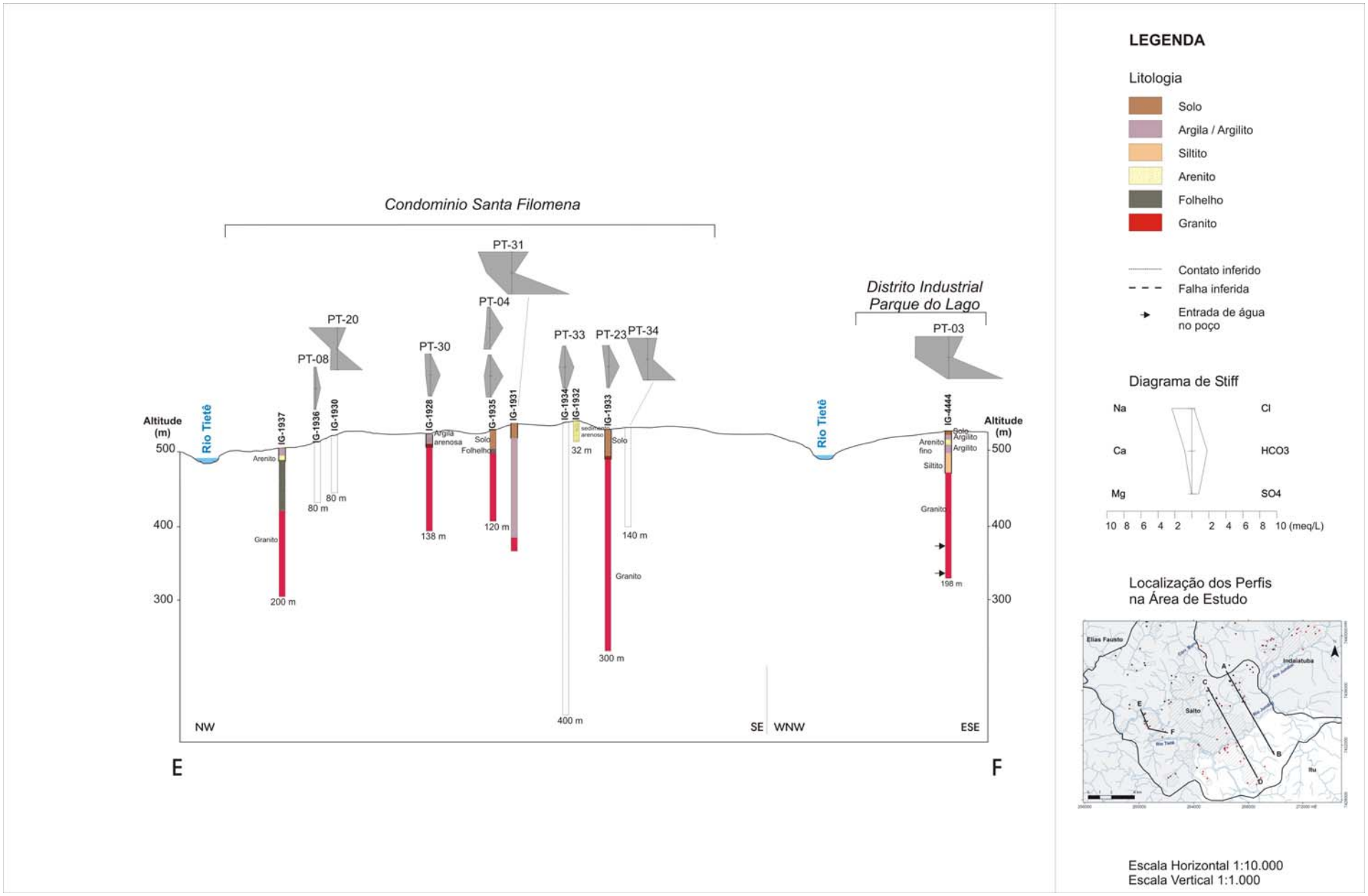

Figura 31. Perfil Hidroquímico das águas subterrâneas dos Aquíferos Tubarão e Cristalino.

7.5. SALINIDADE DAS ÁGUAS

Um aspecto relevante a ser considerado neste trabalho diz respeito a depoimentos de moradores locais que classificam a água subterrânea de poços tubulares como salobra, com base no sabor amargo/salgado. Este fato exigiu um direcionamento da pesquisa ao tema salinidade das águas.

Revisão de Literatura

As águas podem ser classificadas quanto à salinidade (total de sais dissolvidos - TSD) como doces (0-1 g/L); salobras (1-10 g/L); salinas (10-100 g/L); e salmouras (> 100 g/L) (Freeze & Cherry, 1979).

O padrão de aceitação para consumo humano é de no máximo 1000 mg/L de TSD, segundo a Portaria de Potabilidade Nº 518/2004 (Ministério da Saúde, 2004).

Menegasse *et al.* (2003) classificam a qualidade de água para consumo humano e irrigação, conforme faixas de concentração de TSD (mg/L): TSD ≤150 – Boa ; 150<TSD≤500 – Razoável; 500<TSD – Tolerável; TSD>1000 –Inaceitável.

Para fins de irrigação, a salinidade da água é avaliada em termos de condutividade elétrica (em μS/cm a 25ºC) quanto ao risco de salinização do solo (Reichardt, 1978 *apud* CPRH - Agência Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos, 2008):

Condutividade elétrica (μS/cm)	Risco de salinização do solo
< 700	baixo
750 a 1500	médio
1500 a 3000	alto
> 3000	muito alto

A classificação do United States Salinity Laboratory – USSL para adequabilidade da água para irrigação considera, além da condutividade elétrica da água, a razão de adsorção de sódio ($SAR=rNa^{+}/[r(Ca^{2+}+Mg^{2+})/2]^{0,5}$).

A salinização da água subterrânea deve-se a processos geoquímicos de interação água/rocha e hidrológicos (condições de circulação da água, da recarga, tempo de trânsito e de contato, presença de manto de alteração etc.)

que ocorrem nos aquíferos, e às suas características geológicas (tipo de litologia, intensidade da decomposição química, reatividade em soluções, tipos de estruturas etc.). Por outro lado, pode ser influenciada por fatores externos como os climáticos e fisiográficos (relevo e hidrografia) (Mestrinho, 2008).

A composição química da água pode variar ao longo do fluxo subterrâneo desde a área de recarga até a descarga, em função de processos e reações que ocorrem como dissolução mineral, variações na mineralogia e nas condições redox, infiltração de outras águas, mistura de águas por drenança ascendente etc. (Mestrinho, *op. cit*.). As modificações podem ser de origens naturais, mas também antrópicas.

Naturalmente, as águas de circulação regional tendem a sofrer aumento em sais dissolvidos no sentido do fluxo subterrâneo, saturando-se em diferentes íons. Na evolução geoquímica destas águas os íons que se tornam sucessivamente dominantes são geralmente: HCO_3^-–SO_4^{2-}–Cl^- e Ca^{2+}–Mg^{2+}–Na^+. Desta forma, a água pode adquirir/assimilar características composicionais ao longo de seu trajeto e do tempo, distintas daquelas esperadas em função da rocha através da qual circula e com a qual interage (Custodio & Llamas, 1983).

Chebotarev (1955 *apud* Freeze & Cherry, 1979) verificou em bacias sedimentares de grandes dimensões uma tendência da água subterrânea evoluir quimicamente para a composição da água do mar. Este fenômeno se dá no sentido do fluxo subterrâneo com aumento da profundidade e da idade da água, apresentando a seguinte sequência:

$$HCO_3^- \rightarrow HCO_3^- + SO_4^{2-} \rightarrow SO_4^{2-} - + HCO_3^- \rightarrow SO_4^{2-} + Cl^- \rightarrow Cl^- + SO_4^{2-} \rightarrow Cl^-$$

Nas porções profundas destas bacias, encontram-se águas salinas nos espaços porosos de rochas sedimentares. Estas águas podem ter ficado originalmente aprisionadas nos poros ou aderidas a partículas desde o período de deposição sedimentar em ambiente marinho. A maior parte desta água pode ter sido deslocada por águas meteóricas, sendo parte dela retida por membrana. A composição destas águas, portanto, é muito variável, podendo corresponder a mistura de águas do mar e meteórica (Hem, 1985).

Outras hipóteses para a salinidade são a dissolução de evaporitos (halita, silvita, gipso, anidrita) ou salmouras resultantes da evaporação da água do mar e a interação água-rocha envolvendo a dissolução de minerais primários e cimentos (Drever, 1988; Dworkin & Land, 1996).

Na região de Salto-Indaiatuba os poços tubulares não ultrapassam 300 m de profundidade nos Aquíferos Cristalino e Tubarão, o que dificulta o estudo da evolução composicional das águas. Os trabalhos existentes utilizam dados de poços de captação com profundidades não muito superiores a 400m.

Diogo *et al*. (1981), Campos (1993) e Vidal (2002) constataram aumento dos valores de condutividade elétrica, da borda da Bacia Sedimentar do Paraná em direção ao interior no sentido E-W. Vidal *et al. (*2005) estabeleceram teor de corte de 314 μS/cm, acima do qual as águas foram consideradas mineralizadas na área de afloramento do Aquífero Tubarão na porção central do Estado de São Paulo.

Poucos são os registros disponíveis referentes à salinidade de águas subterrâneas profundas quanto ao Aquífero Tubarão-Subgrupo Itararé. Meng & Mainard (2001) obtiveram dados químicos de águas de 5 poços perfurados pela Petrobrás na porção confinada deste aquifero nos Estados de São Paulo e do Paraná. Os poços atingem 1000 a 4500 m de profundidade e as águas amostradas em intervalos específicos, apresentaram concentrações iônicas muito elevadas como, por exemplo, as de cloreto (570 a 35.000 mg/L), sulfato (1.900 a 8.700 mg/L) e sódio (60 a 8.600 mg/L).

A origem da salinidade e composição química das águas profundas pode ser atribuída a fontes externas (alóctones) à massa rochosa por infiltração de fluidos de locais distantes (incursões de águas marinhas, salmouras, sais removidos de evaporitos etc.) ou a interações rocha-água no interior do maciço rochoso (autóctones).

Alguns estudos sobre ocorrência de águas salinas profundas em rochas cristalinas (ígneas e metamórficas) derivaram de projetos de investigação de áreas para disposição de resíduos radioativos, para aproveitamento de energia geotermal, bem como de minas e sondagens que atingem até 10 km de profundidade. Podem ser citados como exemplos o platô

pré-Cambriano do Escudo Canadense (Frape *et al*., 1984; Fritz *et al.,* 1994; Gascoyne, 2004), a Peninsula Kola na USSR (Kozlovsky, 1984 *apud* Nordstrom *et al*., 1989), Península Escandinávia (Nurmi *et al.,* 1988), a mina de ferro Stripa na Suécia (Nordstrom *et al*., 1989), Granito Carnmenellis na Inglaterra (Edmunds *et al*., 1985), granitos da Mina Chardon na França (Beaucaire *et al*., 1999), embasamentos cristalinos do sudeste da Lituânia (Klimas, 1993) e na Região Floresta Negra na Alemanha (Stober & Bucher, 1999).

Estes estudos utilizam técnicas hidrogeoquímicas e isotópicas ($\delta^{18}O$ e $\delta^{2}H$, $\delta^{34}S$, $^{87}Sr/^{86}Sr$, tritium ^{3}H, $\delta^{13}C$ e ^{14}C, ^{36}Cl) na identificação de prováveis origens da salinidade. Alguns são inconclusivos, demonstrando que a salinidade das águas não tem uma única origem, mas que diferentes mecanismos podem ter afetado regiões e ambientes geológicos com diferentes características. E ainda mesmo num local pode haver diferentes camadas com água salina de diferentes origens ou pelo menos, com tempo de residência da água variável no terreno (Nurmi *et al*., 1989).

Nordstrom *et al.* (1989) agruparam algumas hipóteses da origem da salinidade em águas graníticas profundas (Tabela 34).

Tabela 34. Hipóteses sobre a origem da salinidade em granitos.

Origem Externa (Alóctone)

A. Salmouras de bacia ou água do mar paleozóicas, alteradas por metamorfismo e por interações água-rocha de longa duração à baixa temperatura [1]
B. Idem a A, mas com modificações químicas significativas da água do mar paleozóica por evaporação [2]
C. Idem a A ou dissolução e infiltração de evaporitos marinhos paleozóicos [3]
D. Salmouras de bacia ou água do mar proterozóicas [4]
E. Água do mar holocênica [5,6]

Origem Interna (autóctone)

A. Hidrólise de minerais silicaticos [7,8,9,10]
B. Perda/escape de inclusões fluidas [11,12,13,14,15]
C. Radiólise (dissociação de moléculas por radiação) da água [16, 17]

Origem Externa e Interna

A. Ambas as possibilidades [18,19,20,21]
B. Convergência de ambas para sistemas com mais de 300 Ma [22]

1. Kelly et al. (1986); 2. Spencer (1987); 3. Michelot et al. (1984); 4. Guha & Kanwar (1987); 5. Lindewald (1981); 6. Lahermo & Lampen (1987); 7. Edmunds et al. (1984); 8. Edmunds et al. (1985); 9. Edmunds et al. (1987); 10. Kamineni (1987); 11. Nordstrom et al. (1985); 12. Nordstrom & Olisson (1987); 13. Peters (1986); 14. Gascoyne et al. (1987); 15. Grisby et al.(1983); 16. Vovk (1981); 17. Vovk (1986); 18. Fritz & Frape (1982); 19. Frape & Fritz (1982); 20. Frape et al. (1984); 21. Frape & Fritz (1987); 22. Nordstrom *et al.* (1989).

No granito Stripa ocorrem as águas mais rasas que são bicarbonatadas cálcicas, diluídas, com alcalinidades entre 10 e 200 mg/L e pH até 8,5. As águas profundas são do tipo Na-Ca-Cl, atingem STD de 1250 mg/L, ricas em Na^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Li^+, B^-, SO_4^{2-}, Cl^-, Br^-, I^- e F^-, e alcalinas com pH entre 8,5 e 10,1. Estas águas salobras são de origem meteórica e os sais dissolvidos são atribuídos à interação água-rocha e inclusões fluidas, embora não seja possível distinguir se estas águas têm origem em salmouras residuais do Paleozóico/Proterozóico diluídas por águas do Quaternário (Nordstrom *et al*., 1985, 1989).

No Escudo Escandinavo as águas foram agrupadas quanto à profundidade em: a) águas salinas e salobras rasas e costeiras (50-200m) de origem marinha; b) salobras e salinas superiores (300-900m); c) salinas e salmouras profundas (1-2km); d) salmouras superprofundas (até 11km).

Salmouras (>100 g/L) profundas de Kola foram interpretadas como fluidos gerados metamorficamente (Kremenetsky & Ovchinnikov, 1986 *apud* Nurmi *et al.* 1988).

Gascoyne (2004) investigou as idades e fontes de sais em batólito de granito, em Manitoba-Canadá, através do monitoramento de amostragem de água de fraturas em furos de sondagens por faixas de profundidade (rasos até 200m; 200-500m e muito profundos > 500 m). Constatou aumento da alcalinidade e de pH, de TSD, variação composicional com transição de tipos hidroquímicos:

Ca-(Na)-HCO_3 / Na-(Ca)-HCO_3 / Na-Ca-HCO_3-Cl-SO_4 / Na-Ca-Cl-SO_4

O aumento da salinidade da água a grandes profundidades deve-se à elevação dos íons Na, Ca, Cl, que podem ter sido incorporados na rocha de várias formas: a) como fluidos residuais em zonas de fratura a partir de eventos hidrotermais (metamórficos de temperatura moderada), deutéricos (águas envolvidas em alterações de rocha de alta temperatura) ou de alteração a baixa temperatura (água meteórica, do mar ou incursões de salmoura); b) como fluidos salinos ou sais cristalinos de NaCl e $CaCl_2$ na rocha matriz (borda

de mineral, inclusões fluidas em minerais, em poros); c) como elementos quimicamente ligados em minerais como biotita e hornblenda. A salinidade pode ter derivado de fluidos marinhos ou salmouras da Bacia Sedimentar de Manitoba (depositada sobre o granito) que entraram através de falhas no passado, e alguns fatores corroboram esta origem: a) algumas águas profundas são sódicas (Na/Ca>1), enquanto a maioria das águas salinas do embasamento são cálcicas; b) valores de isótopos ^{34}S de sulfatos dissolvidos apresentam-se próximos aos de água do mar e de evaporitos da bacia sedimentar de Manitoba (+20‰) (Gascoyne, 2004).

Stober & Bucher (1999) identificaram semelhante estratificação vertical das águas minerais e termais no Granito Black Forest: Ca-HCO_3 (próximas à superfície – até 100m), Na-Ca-HCO_3-SO_4 (profundidade intermediária), Na-Ca-Cl (3-4km). Constataram que com o aumento da profundidade as reações de alteração de minerais menos abundantes ou de menor solubilidade tornam-se mais importantes devido ao longo tempo de residência e de reações mais lentas. A origem e aumento do cloreto podem estar relacionados: a) à alteração de biotitas e anfibólios com liberação de Cl^- da estrutura cristalina, conduzindo ao aumento de TDS; b) à evolução de halita de inclusões fluidas em fenda e halita presente sobre superfície de grãos minerais; c) a resíduos de águas marinhas fósseis. Mostraram ainda que rochas magmáticas apresentam tipicamente a relação Cl/Br=100 e que a água do mar Cl/Br=288. As águas profundas de Black Forest apresentam valores médios de 295, portanto, próximos à do mar, indicando sua origem marinha.

Total de Sólidos Dissolvidos

Na área estudada estabeleceu-se uma relação entre mineralização das águas e a concentração de Totais de Sólidos Dissolvidos (TSD). Focos de maior TSD situam-se no Condomínio Santa Filomena e no Distrito Industrial Parque do Lago, que estão próximos ao Rio Tietê, e em duas localidades no vale do Rio Jundiaí, principais áreas de descarga do fluxo subterrâneo (Figuras 32 e 33). As águas nestas duas áreas também apresentaram anomalias geoquímicas de fluoreto.

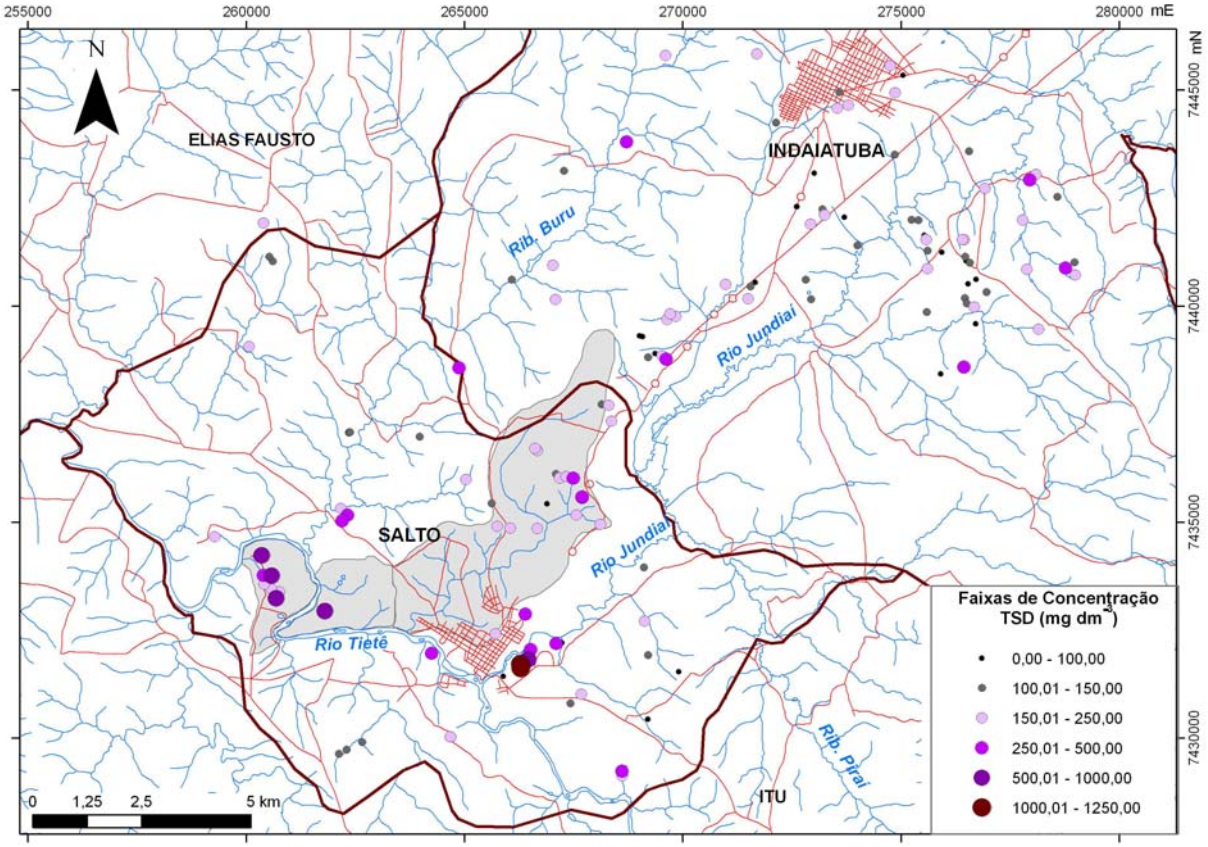

Figura 32. Mapa de distribuição de TSD em poços profundos de Salto e porção sul de Indaiatuba.

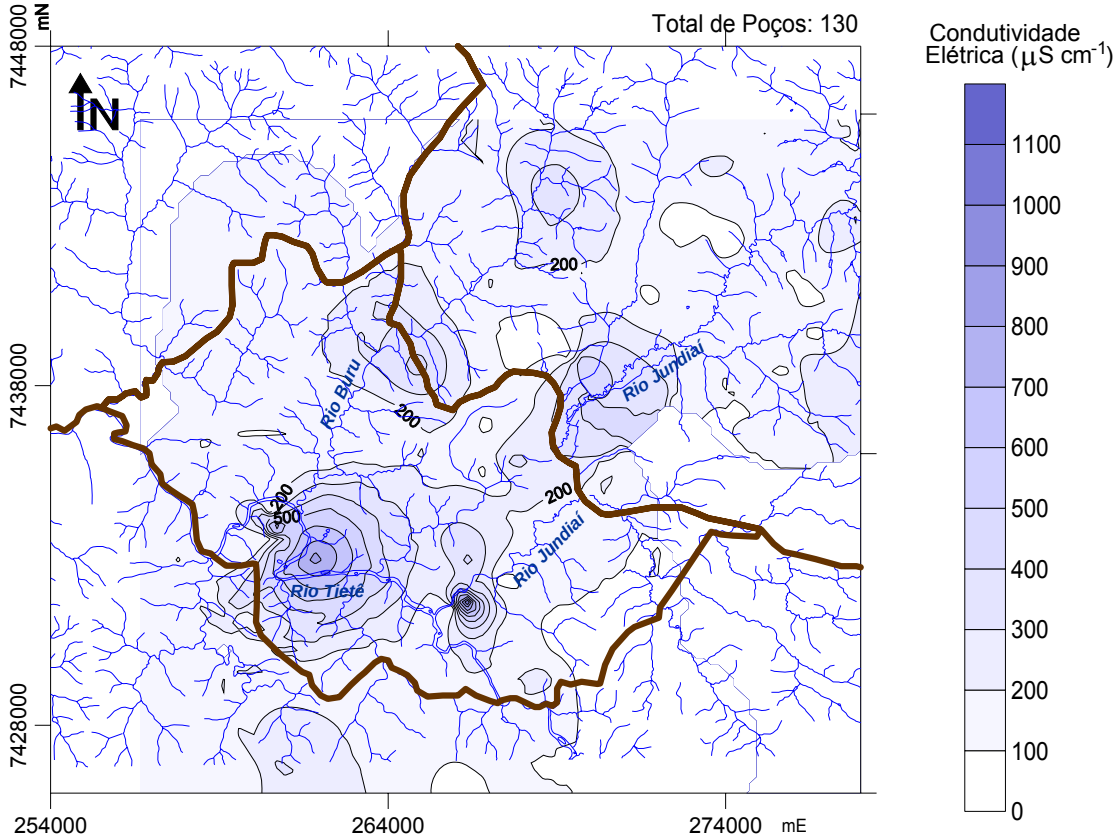

Figura 33. Mapa de isovalores de STD em poços profundos de Salto e porção sul de Indaiatuba.

Alguns autores atribuem o aumento da salinidade (de águas Na-HCO3 e Na-SO4-Cl) e do teor de fluoreto à proximidade de poços a alinhamentos estruturais de direção NW-SE e um padrão de drenagem condicionado principalmente por lineamentos NW, mas também segundo lineamentos NE e NS no Estado de São Paulo.

Estes lineamentos podem estar associados aos principais traços de drenagem dos Rios Tietê e Paranapanema (Fraga, 1992; Campos, 1993). Szikszay *et al.* (1981) também constataram uma correlação entre anomalias nas concentrações salinas de águas dos Aquíferos Bauru e Serra Geral e alinhamentos estruturais de direções E-W e N-S (Rio Grande) com inflexões (Rio Tietê), sugerindo conexão hidráulica entre aquíferos confinados e aquíferos rasos através de fraturas e zonas de falhas.

Foram observadas em Salto falhas normais NW com rejeitos de até dezenas de metros cortando os granitóides e as rochas do Subgrupo Itararé e a nordeste da área estudada, na região de Campinas, os diques de diabásio estão orientados preferencialmente na direção NS (Fernandes, 1997).

Este aspecto da influência tectônica e estrutural na circulação da água não foi enfocado neste trabalho, mas merece um aprofundamento em estudos futuros, uma vez que pode estar associado à salinidade.

As condições de elevação das concentrações de HCO_3^-, SO_4^{2-} e Cl^- nas águas poderiam também estar relacionas às porções confinadas ou de circulação isolada/restrita nos sistemas aquíferos. Estas águas poderiam também ter sido isoladas hidrogeologicamente durante a sedimentação das rochas do Subgrupo Itararé.

Nos aquíferos estudados os ânions predominantes responsáveis pelo aumento de TSD são bicarbonato, sulfato e cloreto (Figura 34). Os ânions Cl^- e SO_4^{2-} apresentam elevada correlação com TSD, mas HCO_3^- distribui-se de forma dispersa e bipolar.

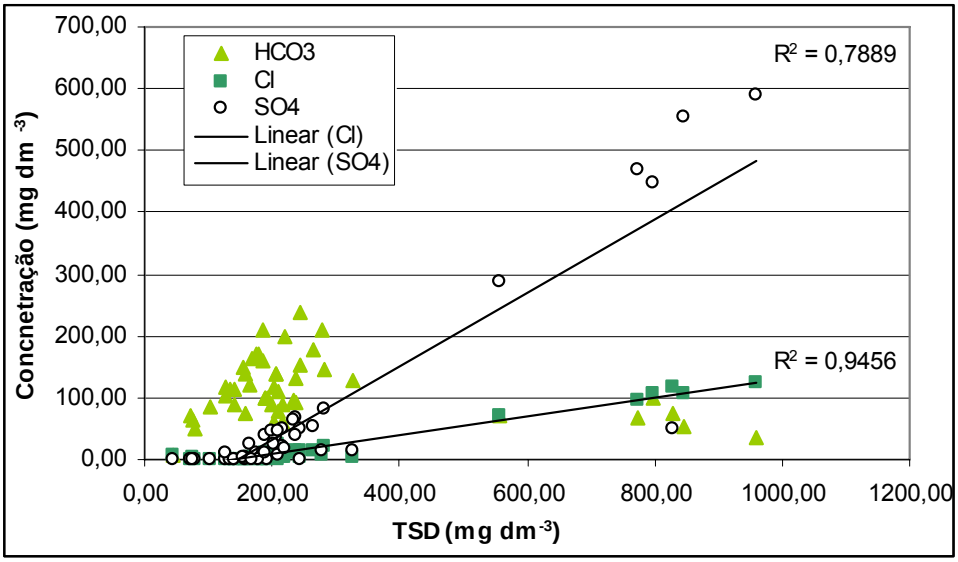

Figura 34. Correlação entre TSD e cloreto e sulfato nas águas subterrâneas.

Com o aumento do teor de sais, a força iônica aumenta e também a solubilidade mineral, elevando consequentemente as concentrações iônicas nas soluções (Custodio & Llamas, 1983).

Tanji & Doneen (1996 *apud* Hem 1985) calcularam a solubilidade do gipso ($CaSO_4.H_2O$) em soluções com NaCl. Considerando o efeito da força iônica destes pares a concentração de Ca e SO_4 aumenta na presença de NaCl.

Os elevados teores de TSD também estão associados a valores de dureza na água, confirmados pela elevada correlação TSD / Ca^{2+} (Figura 35).

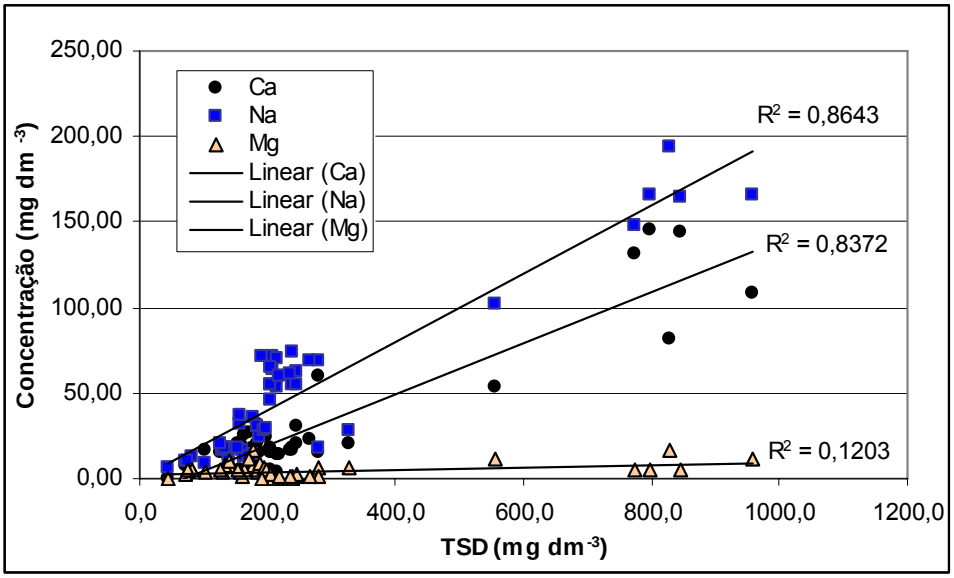

Figura 35. Correlação entre TSD e cálcio, sódio e magnésio nas águas dos poços da Região de Salto.

A elevada dureza implicou na desativação de alguns poços em indústrias, em função de problemas de incrustação em tubulações ou devido interferência nos processos de produção. No condomínio residencial Santa Filomena, alguns proprietários preferiram substituir a captação de poços tubulares por poços cacimbas.

Cloretos e Sulfatos

Em aquíferos cristalinos, a presença de Cl^- e SO_4^{2-} é geralmente proveniente de água de chuva (aerossóis do mar contendo NaCl) ou associada a aridez. O Cl^- também pode derivar de inclusões fluidas (Garrels, 1965) ou da dissolução de micas (sericita, biotita) (Silva, 1983).

Em aquíferos sedimentares a presença de cloretos em águas subterrâneas pode estar relacionada a evaporitos ou salmouras residuais, em que os íons cloreto ficam retidos em solução intersticial ou poros de argilas e folhelhos (ou sedimentos de granulação fina), enquanto a água é transmitida por processos de permeabilidade diferencial (Hem, 1985). Muitas rochas sedimentares foram depositadas em ambiente marinho e solutos podem ter permanecido nos espaços porosos e ligados às partículas por longos períodos. Desse modo, as águas que interagem com estas rochas podem conter cloretos e a concentração iônica é função de sua solubilidade e do tempo de permanência das águas nos aquíferos.

A Figura 36 ilustra a distribuição de poços e as concentrações de cloreto na área estudada. Para a projeção dos poços foram considerados dados das campanhas de amostragem, além de dados compilados de relatórios de poços.

Os locais onde a concentração se apresenta mais elevada correspondem aos poços onde se constataram os maiores valores de TSD, no Condomínio Santa Filomena e próximo ao Rio Jundiaí.

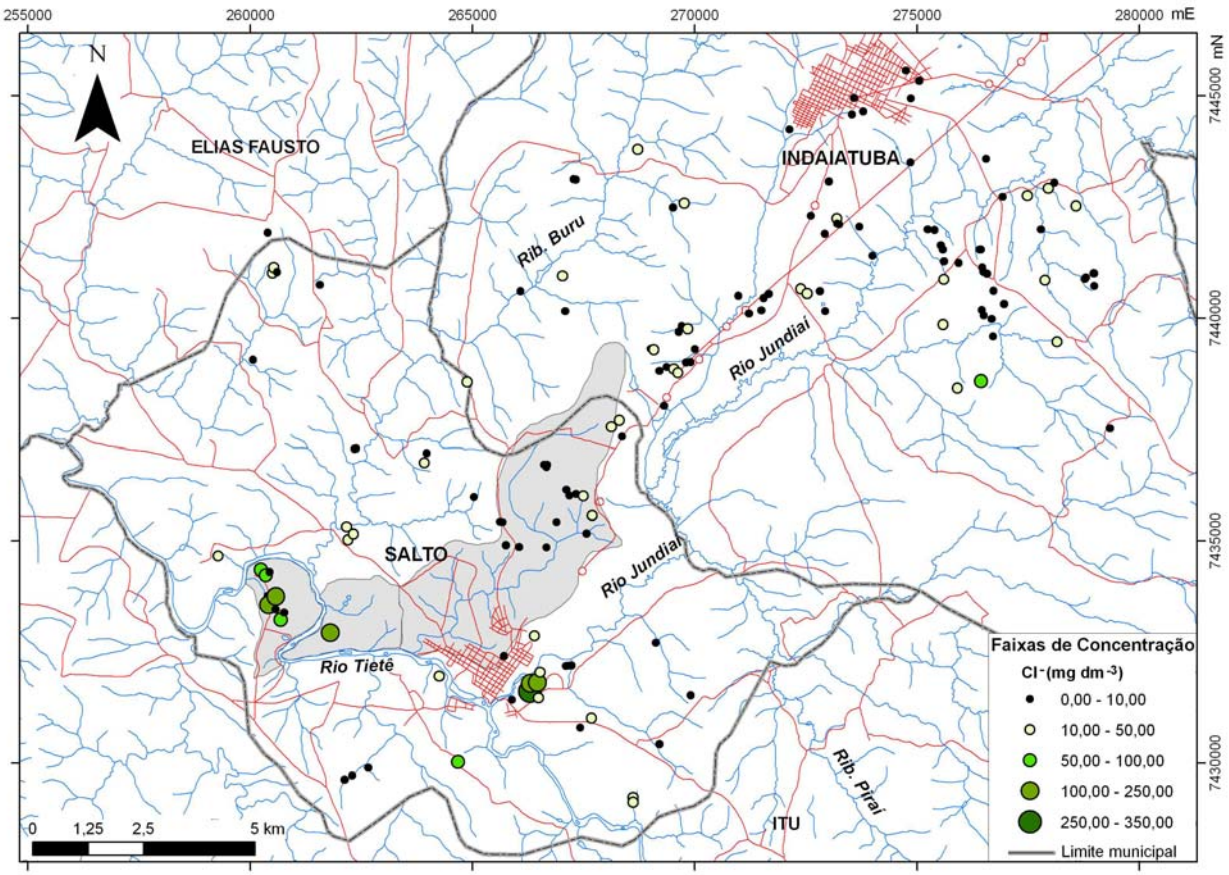

Figura 36. Concentrações de cloreto em águas subterrâneas da Região de Salto-Indaiatuba.

Com os valores de concentrações de Na^+ e Cl^- das águas destes poços, determinou-se a relação Na/(Na+Cl), cujo valor médio geral é de 0,89 variando de 0,69 a 0,99.

No Aquífero Cristalino esta relação apresenta média de 0,93 (variando de 0,97 a 0,99) indicando predomínio de íons sódio em relação a íons cloreto e permitindo afirmar que a origem das águas não está relacionada a águas salinas de mar.

Para o Aquífero Tubarão a média é de 0,89 (0,722-0,996); nos poços mistos os valores encontrados são de 0,82 (0,692-0,996) em CT e 0,962 (0,917-0,990) em TC (Tubarão/Cristalino).

Os menores valores, entre 0,67 e 0,77, ocorrem justamente nos poços (PT-3, 20, 31 e 34) situados na proximidade dos Rios Tietê e Jundiaí.

A hipótese de influência de águas marinhas antigas que migraram de rochas sedimentares, contudo, não pode ser descartada, devido à presença também de sulfatos (Na-SO_4, Na-SO_4-Cl) em amostras dos poços mistos CT.

Altas concentrações de sulfatos na água podem estar associadas ao intemperismo de rochas que contenham sulfetos (pirita) em quantidades razoáveis, como aquelas associadas a fluidos hidrotermais residuais, folhelhos e sedimentos de granulação fina.

As três principais fontes de sulfato em rochas sedimentares são a água do mar (dissolvido no oceano ou incorporado em grande parte em sedimentos), dissolução de minerais evaporíticos (anidrita e gipso) e pirita (oxidada para formar sulfato) (Hem, 1985; Dworkin & Land, 1996).

Folhelhos e sedimentos associados a ambientes ricos em matéria orgânica em decomposição, portanto, redutores, contêm enxofre de proteína original que se converte em gás sulfídrico (H_2S). O enxofre pode combinar-se com ferro formando sulfeto ($FeS.nH_2O$ – hidrotrailita preta ou Fe_2S – pirita, mais estável). Sulfato origina-se da exposição de sulfetos a processos naturais de oxidação, uma vez que minerais sulfetados são relativamente imóveis.

Na região de Salto, a origem provável de sulfato é a alteração de folhelhos ou de níveis argilosos ricos em matéria orgânica. No condomínio Santa Filomena, dois indícios sugerem o ambiente redutor: o odor característico de H_2S em poço cacimba (PC-4a, Figura 50) e Eh redutor (-170 mv) no poço tubular PT-20, situado a cerca de 150 m a jusante.

Nesta área, 5 poços apresentaram concentrações muito elevadas de sulfato (200 a 550 mg dm^{-3}), incluindo um poço do Distrito Industrial Parque do Lago (Figura 9), podendo estar também associadas à área de descarga do fluxo subterrâneo, bem como a circulação restrita vinculada ou não a fraturas.

A Figura 37 apresenta a distribuição dos poços e respectivas concentrações de sulfato em água.

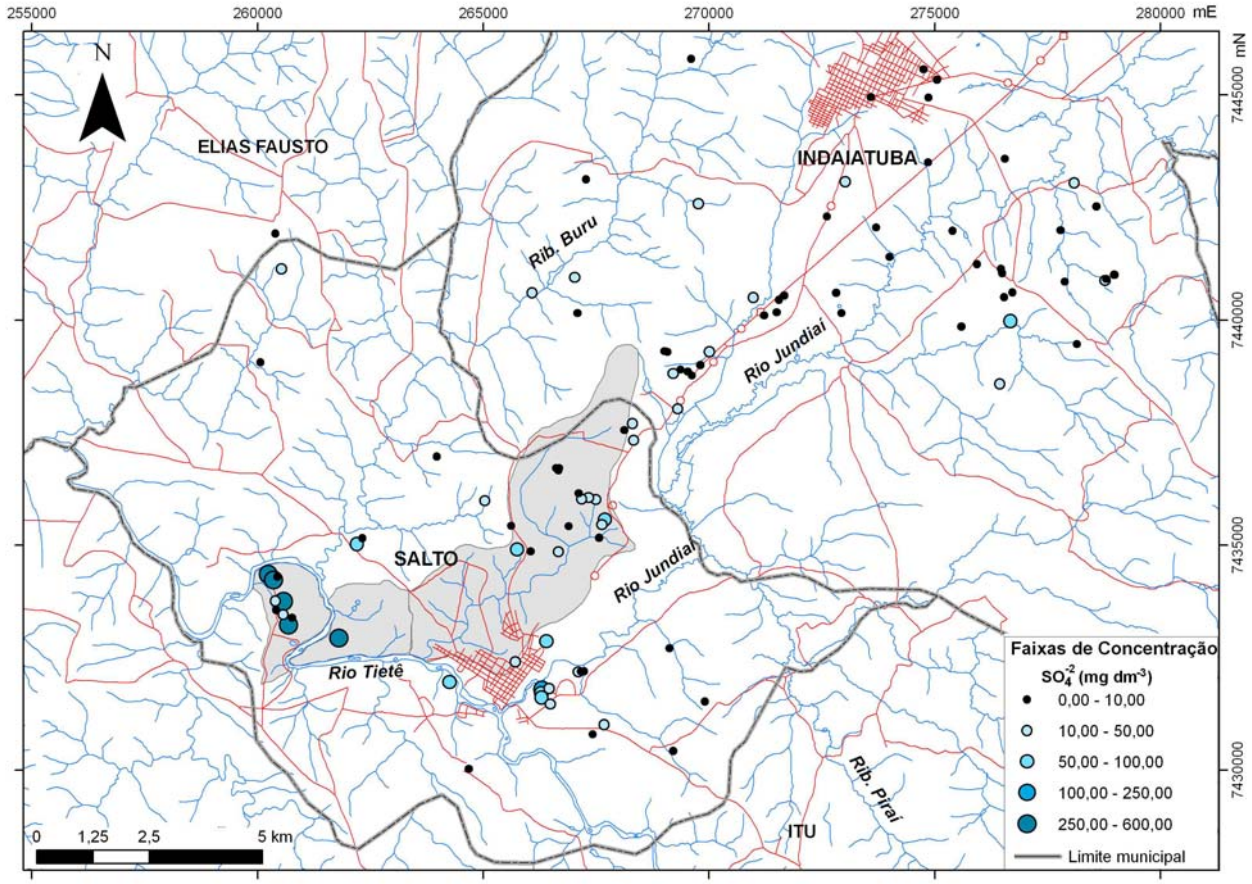

Figura 37. Concentrações de sulfato em águas subterrâneas da Região de Salto.

7.6. FLUORETOS NAS ÁGUAS PROFUNDAS

Flúor

O flúor é o elemento químico mais leve do grupo dos halogênios, de maior eletronegatividade (4,0) e um dos mais reativos da Tabela Periódica.

É o 13º elemento em abundância na crosta terrestre com valor médio de 715 ppm nas rochas (Horn & Adams, 1966 *apud* Allman & Koritnig, 1969).

As rochas ígneas apresentam grande variação no conteúdo de F: ultramáficas (média de 100 ppm), rochas intermediárias (400 ppm) e rochas com alto teor de SiO_2 (800 ppm), alcalinas (1000 ppm). Allmann & Koritnig (1969) obtiveram teores médios de F em granito variando de 520 a 2950 ppm; gabro de 300 a 440 ppm; basalto de 180 a 730 ppm; sienito de 600 a 1480 ppm, entre outros exemplos.

As quantidades de flúor em rochas sedimentares e sedimentos também são variáveis, sendo inferiores em psamitos – arenitto, conglomerado, cascalho (de 80 a 360 ppm), em relação aos pelitos – folhelho, argila, marga, etc. (de 50 a 2750 ppm) e a carbonáticas - calcário, dolomito (de 20 a 550 ppm) (Koritnig, 1951 *apud* Allman & Koritnig, 1969).

Águas com elevadas concentrações de fluoreto ocorrem em diversas regiões no mundo, normalmente associadas a:

1) rochas graníticas e gnáissicas (Índia, Paquistão, África Oeste, Tailândia, China, Coréia, Sri Lanka, Sul da África; EUA, Reino Unido e Noruega);

2) rochas vulcânicas (*Rift* do Leste Africano, com até 690 mg L^{-1} de flúor, Vale da Jordânia; Sudão, Etiópia, Uganda; Índia, Havaí);

3) sedimentos de origem marinha em áreas montanhosas (Irã-Síria, Turquia, Iraque até a região mediterrânea, Argélia e Marrocos, sul dos EUA, sul da Europa e sul da USSR) (Hem, 1985; Garici & Davies, 1993; Ampabire *et al*., 1997; Banks *et al*., 1998; Kim & Jeong, 2005; WHO, 2006; Ozsvath, 2006; Guo *et al*., 2007; Chae *et al*., 2007).

Na Bacia Sedimentar do Paraná e no Embasamento Cristalino há diversas regiões que apresentam anomalias de flúor nos aquíferos como no Serra Geral (Giampá & Franco Filho, 1982; Perroni *et al*., 1985; 20 Nanni *et al*., 2008), Guarani relacionado à Bauru e/ou Serra Geral (Fraga & Lisboa, 1978 apud Fraga, 1992; Szikszay et al., 1981; Perroni *et al*., 1986 *apud* Fraga, 1992; Fraga, 1992) e Formações Ponta Grossa e Irati (Kern *et al,* 2007), Guarani (Silva, 1983; Perroni *et al*., 1985; Kimmelmann *et al*., 1990; Sracek & Hirata, 2002; Silvério da Silva *et al*., 2004 e 2006; Marimon, 2006), Tubarão (Pinheiro et al., 1965; Perroni *et al*., 1985; Ribeiro, 1992) e Cristalino (Ribeiro, 1992; Viero *et al*., 2009).

As fontes de flúor são minerais presentes nas rochas da crosta (ígneas, sedimentares ou metamórficas) ou do manto, nos magmas, assim como nos fluidos hidrotermais associados a processos magmáticos ou metamórficos (Allmann & Koritnig, 1969; Edgar & Arima, 1985; Fraga, 1992).

Alguns minerais formadores de rochas (silicatos, haletos, fosfatos, etc.) contêm flúor em sua estrutura, dentre os quais somente o topázio e a fluorita têm flúor como constituinte essencial em sua fórmula. Outros, como villiaumita e criolita são minerais acessórios.

Nos demais minerais que contêm flúor em menores quantidades, como em fluorapatita/fosforita, nos hidroxi-silicatos e hidroxi-alumino-silicatos (anfibólios e micas) e nos argilominerais (illita, esmectita, clorita, etc.), a hidroxila pode ser substituída por fluoreto devido à similaridade de seus raios iônicos (OH^-=1,32 Å e F^-=1,36 Å) (Allmann & Koritnig, 1969; Boyle, 1992; Ampabire *et al.,* 1997; Banks *et al.,* 1998; Kim & Jeong, 2005; Panagoulias & Silva Filho, 2006; Chae *et al.,* 2007;).

A seguir são apresentados alguns exemplos de minerais contendo flúor (Fraga 1992; Chae *et al.* 2007):

. Fluorita – CaF_2
. Criolita – Na_3AlF_6
. Ralsonita – série $NaMgAl(F,OH)_6.H_2O$) a $Al_2(F,OH)_6.H_2O$
. Apatita – $Ca_5(F,Cl,OH)(PO_4)_3$
. Fluorapatita – $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$
. Biotita – $K(Mg,Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
. Muscovita – $K(AlSi_3O_{10})(OH)_8$
. Flogopita – $AlSi_3O_{10})(OH)_2$

. Hornblenda – $Ca_2Na(Mg,Fe)^{4-(}Al,Fe,Ti)^{3-}Si_8O_{22}(O,OH)_2$
. Topázio – $Al_2(F,OH)SiO_4$
. Argilominerais:
. Glauconita – $K_2(Mg,Fe)_2Al_6(Si_4O_{10})^{3-}(OH)_{12}$
. Montmorillonita – $(Al,Mg)_8(Si_4O_{10})_3(OH)_{10}.12H_2O$
. Caulinita – $Si_4O_{10}(OH)_8$
. Clorita – $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2.Mg_3(OH)_6$
. Chlloysita – $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$

Nas rochas ígneas, dentre os principais minerais que contêm flúor, destacam-se aqueles com OH^- como biotita e anfibólio que contribuem com mais de 80% do F^- da rocha, enquanto as apatitas contribuem com quantidades menores entre 1 a 20 %. Chae *et al.* (2006) comprovaram experimentalmente que o fluoreto nas águas de granitos da Coréia provém da dissolução de biotitas.

Em rochas sedimentares clásticas cerca de 80 a 90 % do flúor está contido em muscovita, illita e outros minerais do grupo da mica e o restante em montmorilonita, caulinita e apatita. Em rochas carbonáticas o flúor ocorre em proporções variadas em fluorita, apatita e argilominerais (Allman & Koritnig, 1969). Pode também ocorrer em aragonita e opala (Hem, 1985).

Algumas espécies minerais raras que ocorrem em rochas, como fluoretos de alumínio (criolita) e hidróxi-fluoretos (ralsonita), podem fornecer fluoreto para as águas durante o intemperismo. A criolita (Na_3AlF_6) é utilizada para produção de alumínio e como pesticida (WHO 2006).

Os minerais de rochas fosfáticas são convertidos em fertilizantes somente após a remoção de mais de 4,2% de fluoretos (Murray, 1986 *apud* WHO, 2006) que, por sua vez, são utilizados na proteção dentária contra cáries, pela adição às águas de abastecimento.

Como o cloro, o flúor está geneticamente associado a fluidos hidrotermais, isto é, todo flúor que não foi incorporado na fase cristalina durante a cristalização e diferenciação do magma acumula-se em soluções hidrotermais. A incorporação de flúor nos minerais a partir de uma fase fluida rica neste elemento, ou vice-versa, depende de variáveis como temperatura, pressão, pH, Eh, composição dos minerais, composição da fase fluida, razão rocha-água, tempo de reação e composição do magma (Allman & Koritnig,

1969; Edgar & Arima, 1985; Zhu & Sverjensky, 1991; Ampabire *et al.* 1997). O mineral formado mais comum é a fluorita que pode formar depósitos ou veios, podendo estar associados a minérios sulfetados.

Águas termais, especialmente aquelas com elevado pH, podem ser ricas em fluoretos (Edmunds & Smedley, 1996 apud WHO, 2006). Eles também podem estar associados a atividades vulcânicas e gases fumarólicos (Hem, 1985).

O flúor pode ser gerado por atividades humanas como, por exemplo, resíduos das indústrias de alumínio (criolita); indústrias de fertilizantes (fluorapatita, gesso e formulações NPK) (Conceição & Bonotto, 2005); na produção de ácido fosfórico; nas indústrias metalúrgicas e cerâmicas como fundente; e até mesmo no setor nuclear, onde são utilizados compostos fluorados (Alvarinho & Martinelli, 1997).

O fluoreto é a forma mais comum encontrada na água natural e ocorre em teores traço até concentrações muito elevadas, como nos Lagos Elmentaita (1640 mg L^{-1}) e Nakuru (2800 mg L^{-1}) no Rift Valley na África Leste (*Amparbire et al*., 1997; WHO, 2006). Nas águas subterrâneas, os teores são variáveis e dependem da natureza das rochas, da ocorrência de minerais com fluoreto e do grau de interação rocha-água (Chae *et al.,* 2007).

O F^- forma precipitado muito estável com Ca^{2+} e íons complexos com Mg^{2+}, como pode ser observado na composição da água do mar (Tabela 35).

Tabela 35. Distribuição de flúor total na água do mar.

Espécie	Concentração (mol kg^{-1})	porcentagem
F_{total}	9×10^{-5}	100%
F^-	$4{,}1 \times 10^{-5}$	51%
$[MgF^+]$	$3{,}7 \times 10^{-5}$	47%
$[CaF^+]$	$1{,}6 \times 10^{-6}$	2%
HF	3×10^{-10}	
$[HF_2]^-$	$7{,}2 \times 10^{-14}$	

Fonte: Stum & Morgan (1996)

Nas águas subterrâneas o F^- forma complexos com alumínio ($[AlF]^{2+}$, $[AlF_2]^+$, $[AlF_3]$, $[AlF_4]^-$, $[AlF_5]^-$, $[AlF_6]^-$), boro ($[BF(OH)_3]^-$, $[BF_2(OH)_2]^-$, $[BF_3(OH)]^-$) e com ferro ($[FeF^{2+}]$, $[FeF_2]^+$, $[FeF_3]$) e com compostos orgânicos (Hem, 1968; Nordstron & Jenny, 1976 *apud* Kern *et al.*, 2007).

Os complexos de fluoreto e alumínio ocorrem preferencialmente em águas subterrâneas cujo pH se encontra abaixo da neutralidade (Hem, 1968), isto é em meio ácido (pH<4) e em ambientes oxidantes (Eh>0,0 para Al^{3+}; Eh>0,8 para Fe^{3+}) (Kern *et al*., 2007). No entanto, devido à baixa solubilidade, normalmente o Al^{3+} e Fe^{3+} tendem, preferencialmente, a precipitar, respectivamente, como gibbsita ($Al(OH)_3$) e goethita (FeO(OH) e/ou ferridrita ($(Fe_{10}O_{15}.9H_2O$) (Kern *et al.,* 2007; Viero *et al.,* 2009).

Geoquímica

Existem dois mecanismos que podem enriquecer aquíferos em F^-. O primeiro e mais amplamente discutido, provoca seu enriquecimento na água a partir da liberação de flúor presente em minerais ricos neste elemento (Ampabire *et al.,* 1997; Banks *et al.,* 1998; Kim & Jeong, 2005; Chae *et al.,* 2007; Nanni, 2008) por processos intempéricos (hidrólise, dissociação e dissolução). O segundo mecanismo está associado à percolação de fluidos hidrotermais ricos em flúor (Allmann & Koritnig, 1969; Fraga, 1992; Ribeiro, 1992; Hypolito *et al.*, 2010).

A liberação do F^- da fase sólida para a água está relacionada a fatores como solubilidade dos minerais, pH, temperatura, capacidade de troca iônica (OH^- por F^-), tempo de contato água-mineral, entre outros.

Alguns autores averiguaram correlação positiva entre teores de F^- e de Na^+, OH^-, HCO_3^- e pH, e correlação negativa com Ca^{2+} (Ozvath, 2005; Guo *et al.* 2007; Chae *et al.* 2007; Genxu & Guodon 2001 *apud* Marimon 2006). Isto indica que as concentrações de fluoreto estão relacionadas com o aumento de Na^+ e de pH e diminuição de Ca^{2+}.

As concentrações de F^- e de Ca^{2+} nas águas são controladas pela solubilidade de CaF_2 (Ks fluorita = $10^{-10,6}$). Se as atividades de F^- e Ca^{2+} estiverem acima desta constante equilíbrio, a dissolução de fluorita cessará ocorrendo precipitação.

Saxena & Ahmed (2001) constataram que em águas ricas em HCO_3^-, pode ocorrer as seguintes reações:

$$CaF_2\ (s) + Na_2CO_3\ (aq) = CaCO_3\ (s) + 2F^-\ (aq) + 2Na^+\ (aq)$$

$$CaF_2\ (s) + 2NaHCO_3\ (aq) = CaCO_3\ (s) + 2Na^+ + 2F^-\ (aq) + H_2O\ (l) + CO_2\ (g)$$

(Saxena & Ahmed, 2001)

$$CaF_2\ (s) + 2HCO_3^-\ (aq) = CaCO_3\ (s) + 2F^-\ (aq) + H_2O\ (l) + CO_2\ (g)$$

(Fraga, 1992; Guo *et al.,* 2007).

Em meio alcalino, a formação de fluorita é inibida apesar de sua baixa solubilidade, favorecendo a solubilização do F^- na fase aquosa e precipitação do cálcio como carbonato. Águas do tipo Na-HCO_3, aceleram a dissolução de CaF_2, no processo de alteração de rochas. Todavia, calcita apresenta maior solubilidade ($Ks=10^{-8,48}$) em relação à fluorita ($Ks=10^{-10,6}$), não podendo precipitar antes dela.

É difícil, portanto, definir os processos que controlam a dissolução da fluorita, podendo as concentrações de Ca^{2+} e F^- ser também controladas por dissolução simultânea de fluorita e calcita, e afetadas pela dissolução de outros minerais contendo F (como biotita), precipitação de calcita e troca de Ca^{2+} por Na^+ (Chae *et al*., 2007).

Valyashko (1968 apud Allman & Koritnig, 1969) nos estudos de solubilidade de apatitas (hidroxiapatita e fluorapatita) determinou seus campos de estabilidade (figura 38) às temperaturas ambiente até 350ºC. A solubilidade do flúor aumenta com pH.

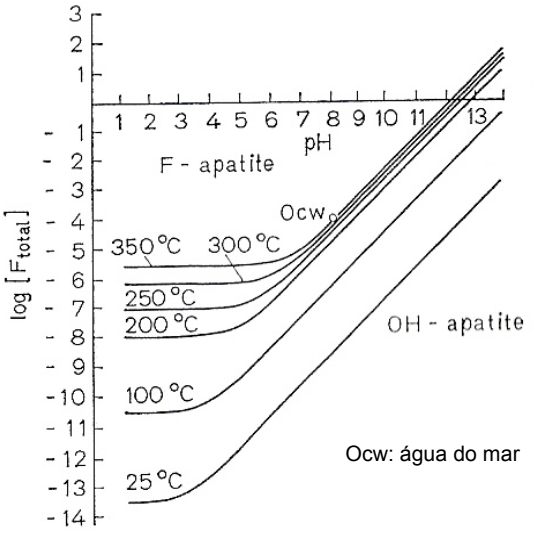

Figura 38. Campo de estabilidade de F-apatita e OH-apatita.

Chae *et al. (*2007) observaram que a concentração de fluoretos decresce na sequência de grupo de classificação de águas: Na-HCO_3 >> Na-(SO_4)-Cl >> Ca-(SO_4)-Cl ≥ Ca-HCO_3.

Outro processo que pode elevar a concentração de F^- em águas é a troca aniônica (radical OH^- pode substituir F^-) em vários tipos de argilominerais (Amparbire *et al*., 1997). E em águas alcalinas, estas trocas aniônicas podem ocorrer, por exemplo, em muscovitas e biotitas (Guo *et al.,* 2007):

$$KAl_2[AlSiO_3O_{10}]F_2 + 2OH^- = KAl_2[AlSi_3O_{10}][OH]_2 + 2F^-$$

$$KMg_3[AlSiO_3O_{10}]F_2 + 2OH^- = KMg[AlSi_3O_{10}][OH]_2 + 2F^-$$

Este processo é seguido por trocas catiônicas (Ca^{2+} e Mg^{2+} por Na^+) também favorecido em condições alcalinas (pH 9,0–10,5).

Genxu & Guodon (2001 *apud* Marimon, 2006) no estudo de anomalias de fluoreto no noroeste da China, concluíram que as águas mais salinas (Cl^-, SO_4^{2-} e Na^+) limitam a migração do F^-; enquanto baixas concentrações de sulfato e de cálcio favorecem sua presença. Por outro lado, Saxeza & Ahmed (2001; 2003) apontaram como fatores que favorecem o processo de dissolução do fluoreto a condutividade elétrica entre 1000 e 2000 μS/cm, pH no intervalo 7,5 e 8,5 e razão HCO_3^-/Ca^{2+} de 0,8 a 2,3.

Kuhn (1968 *apud* Allman & Koritnig, 1969) e Strubel (1965 *apud* Allman & Koritnig, 1969) estudando as relações de solubilidade da fluorita em água destilada e água do mar, também observaram que a solubilidade da CaF_2 aumenta com o aumento das concentrações salinas, utilizando no caso, $MgSO_4$ e NaCl.

Outro fator que pode regular os teores de F^- é o fenômeno de evaporação, que resulta na diminuição da concentração de Ca^{2+} na água devido precipitação de $CaCO_3$ (Guo *et al.,* 2007).

Fraga (1992) associa concentrações anômalas de F^- (3,6 a 12 mg/L) a águas alcalinas do Aquífero Botucatu confinado, do tipo SO_4-Cl-Na com TSD superiores a 1000 mg/L, características de estagnação de fluxo. A presença destas anomalias é atribuída a um processo geoquímico pós-deposicional que

solubilizou precipitados químicos portadores de flúor. As condições que favoreceram a presença de F^- em solução foram influenciadas por clima árido a semi-árido, que assegurou a alcalinidade das águas, favorecendo a precipitação de CO_3^{2-}, Ca^{2+} e Mg^{2+} e enriquecendo as águas de SO_4^{2-}, Cl^- e Na^+.

Alguns autores (Kim & Jeong, 2005; Gascoyne, 2004; Ozsvath, 2005) relacionam os elevados teores de F^- ao tempo de residência da água no aquífero, influenciando a dissolução de fluorita, o que explicaria sua correlação com a profundidade. Com o aumento da profundidade ocorre uma evolução composicional, como perda progressiva de HCO_3^- e Ca^{2+} por precipitação de carbonatos ou troca iônica e aumento da salinidade da água devido elevação dos teores de Na^+, Cl^- e SO_4^{2-}.

O segundo mecanismo responsável pela presença de fluoretos nas águas subterrâneas está relacionado à percolação de fluidos hidrotermais associados a evento magmático.

A posssibilidade de estes fluidos estarem relacionados à colocação dos corpos granitóides durante o Brasiliano foi levantada por Fraga (1992). Entretanto, as mineralizações de fluorita presentes em Santa Catarina encontram-se encaixadas em sedimentos do Subgrupo Itararé e desenvolveram, nas suas encaixantes, zonas de alteração hidrotermal (Savi, 1980). Adicionalmente, Viero *et al*. (2009) constataram que as anomalias de flúor presentes no aquífero fraturado (gnaisses e granitos pré-cambrianos) e sedimentar (sedimentos argilo-arenosos conozóicos) da região de Porto Alegre (RS), estão associadas à dissolução de fluorita secundária que preenche fraturas que cortam gnaisses e granitos.

Além disso, na Bacia do Paraná há presença de sedimentos ricos em flúor, como os folhelhos negros das Formações Ponta Grossa e Irati (Kern *et al.,* 2007), siltitos da Formação Corumbataí (Garcez *et al*., 2003) e pelitos síltico-argilosos da Formação Santa Maria, no Rio Grande do Sul (Mariomon, 2006), assim como há presença de anomalias de flúor no Aquífero Guarani e no Aquífero Serra Geral (Szikszay *et al*., 1981; Kimmelmann e Silva *et al*., 1990; Licht, 2001; Nanni, 2008).

Savi (1980) associa a gênese das mineralizações de fluorita de Santa Catarina ao rifteamento e separação do supercontinente Gondwana durante o Mesozóico. Desta forma, as mineralizações de fluorita, a presença de flúor em sedimentos, assim como as anomalias de flúor nos aquíferos Cristalino, Tubarão, Guarani e Serra Geral, no contexto da Bacia do Paraná, possuiriam uma origem comum atribuída à colocação de grandes volumes de lava relacionadas ao processo de separação de América do Sul e África, gerando o Oceano Atlântico Sul.

Um evento magmático desta magnitude poderia estar associado à circulação de grande volumes de fluidos hidrotermais, que facilmente percolariam falhas reativadas ou geradas devido ao regime extensivo atuante durante o processo de separação do supercontinente, permitindo a interação dos mesmos tanto com as rochas cristalinas do embasamento (rochas metamórficas e granitóides) como com as rochas sedimentares da Bacia do Paraná depositadas previamente, percolando, também, os derrames de basaltos (Hypolito *et al.*, 2010). Estes fluidos estariam enriquecidos em flúor extraído do manto que constitui um reservatório deste íon (Edgar & Arima, 1985).

Fluidos hidrotermais enriquecidos em flúor retirado do manto podem, posteriormente, ter sido ainda mais enriquecidos neste íon através de processos de troca iônica com as rochas encaixantes, promovendo subsequente enriquecimento das águas subterrâneas em flúor, como constatado na região de Nayagarh, distrito de District Orissa, na Índia (Kundu *et al.* 2001).

Frank *et al.* (2008) associam a origem do flúor à desgaseificação e colocação de corpos intrusivos da Formação Serra Geral na Bacia do Paraná durante este grande evento hidrotermal. Os gases voláteis (CO_2, SO_2, HF, HCl e outros) perdidos em subsuperfície podem ter se incorporado aos aquíferos profundos, sendo fixados durante a formação de minerais contendo flúor (hornblenda, mica e apatita), ou retidos localmente em armadilhas estruturais ou estratigráficas como fluidos com HF exsolvido. Estes fluidos são lentamente liberados e emergem ao longo de diques da Formação Serra Geral ou por

falhas verticais na Bacia que conectam os aquíferos profundos confinados ao aquíferos superiores.

Os fluidos hidrotermais mesozóicos podem, ainda, estar associados a grandes lineamentos tectônicos com controle estrutural preferencial de direções NW e NS que condicionariam o enriquecimento de flúor em determinados locais.

Segundo Zalan *et al.* (1991) a direção NW constitui a direção preferencial de colocação de diques de diabásio na Bacia do Paraná e a direção NE como pouco favorável. Licht (2001) menciona que em áreas com intersecções de lineamentos NW e NE no Estado do Paraná foram constatadas anomalias de fluoreto em águas subterrâneas, enquanto Nanni (2008) associa estas anomalias a estruturas tectônicas de direção NW na Formação Serra Geral. As fraturas mineralizadas em fluorita em Santa Catarina estão dispostas segundo as direções NW e NS (Savi, 1980; Zalán, 1991). Szikszay *et al*. (1981) reconhecem as direções NS e EW como alinhamentos principais no Estado de São Paulo.

Fluoretos na área de estudo

Para caracterização dos níveis de fluoreto nos poços da área estudada foram utilizados dados compilados de 37 relatórios de poços obtidos em empresas e resultados de 33 amostras de água coletadas e analisadas neste trabalho (Tabela 36), em poços de Salto e ao sul de Indaiatuba.

Analisando os teores de fluoreto desses poços, 27,14% apresentaram valores acima de 1,50 mg/L, que corresponde ao limite de potabilidade estabelecido pelo Ministério da Saúde (Portaria Nº 518, de 25/03/2004).

A concentração média de fluoreto é de 1,26 mg dm^{-3}, a mediana é 0,81 mg dm^{-3} e o máximo detectado atingiu 8,75mg dm^{-3}. O teor médio de F^- para os Aquíferos Tubarão, Cristalino e Misto (TC e CT) são: 1,27 mg dm^{-3} (22 poços); 0,94 mg dm^{-3} (19 poços); 1,66 mg dm^{-3} (24 poços), respectivamente. Três poços não foram incluídos na média por não terem definido o aquífero explotado.

Tabela 36. Dados de poços e de concentração de fluoreto obtidos neste trabalho e compilados de relatórios.

Nº	Amostra	NºPoço IG	Prof. (m)	Cond. Eletr. ($\mu S\ cm^{-1}$)	pH	F- ($mg\ dm^{-3}$)	Classe	Aquíf.	Coord. UTME (m)	Coord. UTMN (m)	Município
1	PT03-1	4444	198	1225	7,39	**2,71**	Na-Ca-SO4-Cl	**CT**	261798	7432931	Salto
2	PT04-1	1931	172	273	7,45	0,13	Mg-Na-Ca-HCO3	TC	260414	7433560	Salto
3	PT08	1936	80	114	6,22	0,05	Na-Ca-Mg-HCO3	T	260439	7434302	Salto
4	PT11-1	2254	65	285	7,84	0,70	Na-Ca-HCO3	T	267562	7435168	Salto
5	PT12-1	948	200	315	8,21	**3,83**	Na-Ca-HCO3-SO4	**T**	267329	7436052	Salto
6	PT13-1	949	216	317	8,17	**4,08**	Na-Ca-HCO3-SO4	**T**	267167	7436017	Salto
7	PT14	950	300	109	6,46	0,07	Na-Ca-HCO3	ND	266892	7436420	Salto
8	PT15-1	2011	160	377	8,08	**2,63**	Na-Ca-HCO3-SO4	**CT**	267621	7435457	Salto
9	PT16-1	2014	182	409	8,01	**2,26**	Na-Ca-HCO3-SO4	**CT**	267695	7435568	Salto
10	PT17-2	4149		207	7,54	<0,5	Na-Ca-Mg-HCO3	ND	267089	7436108	Salto
11	PT18-1	4145	150	290	7,16	0,29	Na-Ca-Mg-HCO3-SO4	T	267566	7437427	Salto
12	PT20-1	1930	80	822	9,89	**1,95**	Na-SO4-Cl	**T**	260348	7434223	Salto
13	PT23-2	1933		243	7,97	1,06	Na-Ca-HCO3	CT	260762	7433382	Salto
14	PT-27	518	175	244	7,25	**1,86**	Na-Ca-HCO3	**C**	269124	7432704	Salto
15	PT-28	1939	142	430	7,41	0,71	Ca-HCO3	C	267098	7432181	Salto
16	PT-29		150	375	7,02	1,08	Na-Ca-HCO3	TC	268108	7434943	Salto
17	PT-30	1928	138	502	7,39	<0,5	Na-Ca-HCO3	CT	260393	7433757	Salto
18	PT-31	1935	120	1474	6,32	**2,67**	Na-Ca-SO4-Cl	**CT**	260580	7433750	Salto
19	PT-33	1934	138	252	7,20	<0,5	Ca-Na-HCO3-SO4	CT	260565	7433455	Salto
20	PT-34	1938		856	7,45	**1,95**	Na-Ca-SO4-Cl	CT	260680	7433229	Salto
21	PT-36	3513	150	322	7,84	**3,74**	Na-HCO3-Cl-SO4	T	267020	7440950	Indaiatuba
22	PT-37	4108	150	196	6,87	1,27	Na-Ca-HCO3	T	266080	7440610	Indaiatuba
23	PT-38	3516	167	158	6,88	<0,5	Na-Ca-Mg-HCO3	TC	267080	7440150	Indaiatuba
24	PT39	3737	40	69	5,19	<0,001	Na-K-Cl-HCO3-NO3	M	269200	7430430	Salto
25	PT40	3738	160	124	6,87	0,95	Na-Mg-HCO3	C	269905	7431525	Salto
26	PT41	4131	150	215	7,61	0,07	Na-Ca-Mg-HCO3	T	268137	7437717	Salto
27	PT42	4132	276	313	8,06	1,22	Na-HCO3	TC	268359	7437340	Salto
28	PT43	2251	175	241	7,27	0,75	Na-HCO3	T	266659	7436658	Salto
29	PT44	3663	170	361	7,94	**4,38**	Na-Ca-HCO3-SO4	TC	265746	7434903	Salto
30	PT46	3660	180	337	7,87	**3,23**	Na-HCO3	TC	266663	7434854	Salto
31	PT47-1	3665	282	293	8,56	**8,75**	Na-HCO3-CO3	TC	265031	7435988	Salto
32	PT49	4129	190	322	8,79	<0,10	Na-HCO3-CO3	T	260.393	7.441.919	Salto
33	PT50	952	120	238	7,42	<0,02	Ca-Na-HCO3	T	260.063	7.439.064	Salto
34		3500	150	244	6,60	0,00	Ca-Na-HCO3	C	269600	7445800	Indaiatuba
35		4343	267		6,53	0,10		TC	273190	7442240	Indaiatuba
36		4289	135		7,30	0,13		TC	277700	7446250	Indaiatuba
37		1519	186		6,70	0,13		TC	263916	7436752	Salto
38		4308	150		6,40	0,15		T	266680	7445780	Indaiatuba
39		4284	250		7,28	0,15		C	276530	7440510	Indaiatuba
40		4111	104		7,39	0,17		T	272.000	7.446.030	Indaiatuba
41		3498	206	111	6,50	0,20	Ca-Na-HCO3	C	273700	7442050	Indaiatuba
42		2091			7,50	0,20		TC	272.520	7.440.550	Indaiatuba
43		3458			8,10	0,27		T	269077	7439286	Indaiatuba
44		2240			7,80	0,32		T	272.380	7.440.660	Indaiatuba
45		4297	96		7,80	0,33		T	269280	7438020	Indaiatuba
46		4237	91		6,70	0,37		C	277520	7442650	Indaiatuba
47		4339	150		7,80	0,50		TC	269705	7439822	Indaiatuba
48		4335	150		7,40	0,67		TC	269834	7439762	Indaiatuba
49		3495	150	181	8,40	0,80	Ca-Na-HCO3	TC	274850	7443500	Indaiatuba
50		4119		1868	6,05	0,82		C	266290	7431620	Salto
51		4121		448	6,64	0,94		C	266517	7432041	Salto
52		4116	124	894	6,62	0,97		C	266455	7431819	Salto
53		2266	150	1611	6,36	1,12		C	269.124	7.432.704	Salto
54		4120	120	675	6,78	**1,40**		C	266389	7432863	Salto
55		4122	150	391	6,91	**1,64**		C	267230	7432201	Salto
56		4118	152		7,50	**1,83**		C	266480	7431470	Salto
57		4117	130		7,30	**1,85**		C	266300	7431800	Salto
58		3821	270		6,60	**1,91**	Ca-Na-HCO3	C	267.419	7.430.794	Salto
59		1803	150		8,00	**3,10**		T	267.490	7.436.010	Salto
60		3497	112	260	6,80	**4,00**	Na-Ca-HCO3-SO4	T	270980	7440500	Indaiatuba
61		4235			6,60	0,00		T	277280	7445450	Indaiatuba
62		4290	258		7,90	0,00		TC	269720	7438800	Indaiatuba
63		1765	120		6,40	0,23		TC	264670	7430029	Salto
64		2002	132		6,25	0,90		c	266608	7436711	Salto
65		3679	150		7,60	0,00		ND	264243	7431958	Salto
66		3878	190	166	6,76	0,22		T	263970	7436970	Salto
67		3881	202		4,65	0,95		C	266680	7436711	Salto
68		4247	150	153	7,00	0,30		C	278790	7440910	Indaiatuba
69		4123	111		5,87	0,01		C	268983	7439290	Indaiatuba
70		4337	192		8,60	0,10		T	274.000	7.446.300	Indaiatuba

Aquífero: T- Tubarão; C- Cristalino; TC- Tubarão/Cristalino; CT- Cristalino com cobertura sedimentar do Tubarão pouco espessa; ND- Não Definido

O valor médio do pH das águas dos 67 poços com dados de concentração de F^- é de 7,24. Considerando os 19 poços com teor de fluoreto acima de 1,5 mg/L, o pH médio da água apresenta-se mais elevado em 7,70. A profundidade média desses 19 poços é de 172 m, variando de 80 a 282 m.

A distribuição espacial dos poços e a variação das concentrações de fluoreto encontram-se na Figura 39.

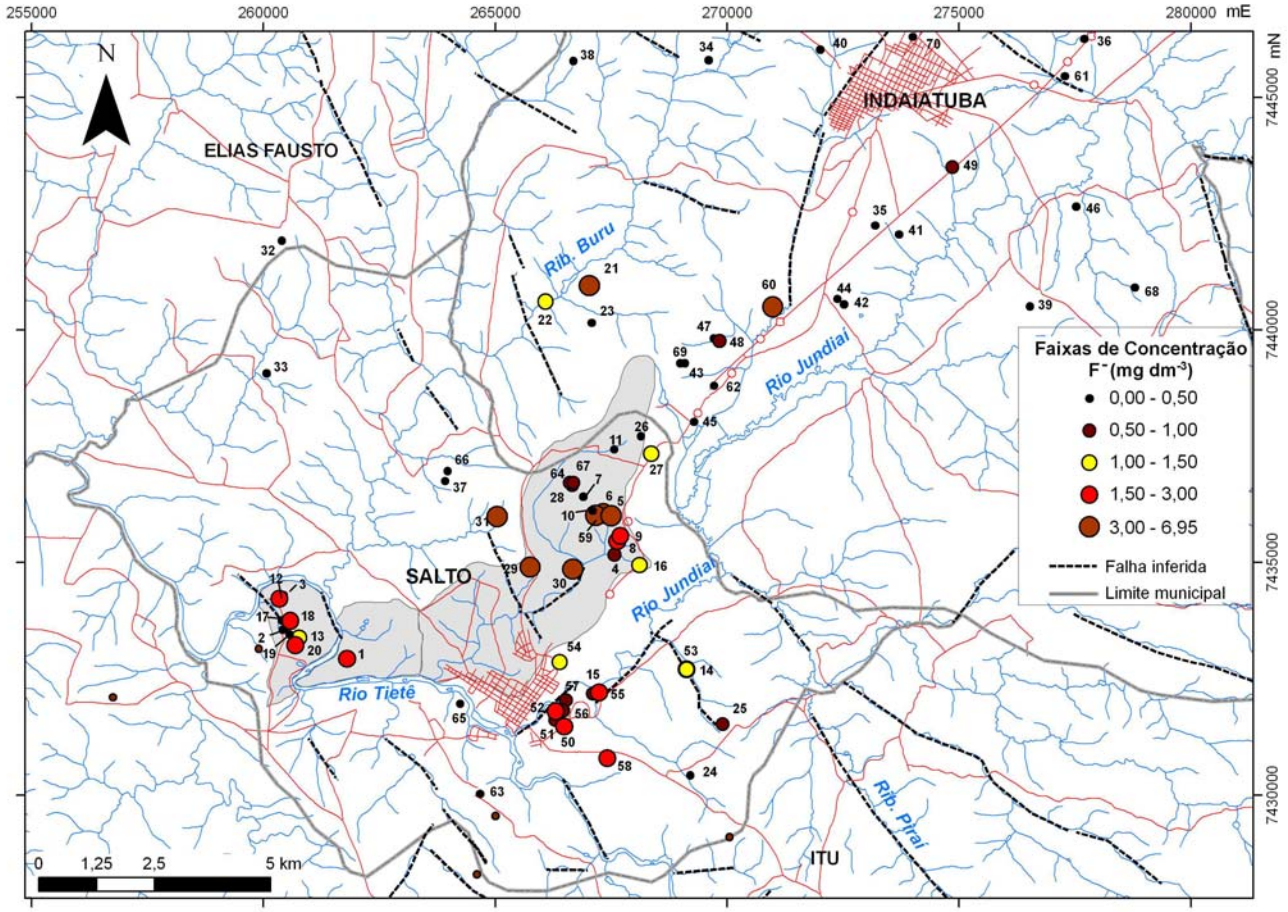

Figura 39. Concentração de fluoreto em poços tubulares de Salto e sul de Indaiatuba (SP).

Algumas áreas se destacam pela presença de poços com concentrações anômalas de fluoreto:

- Condomínio Santa Filomena (poços 12, 18 e 20 da Figura 39) e Distrito Industrial Parque do Lago (poço 1 da Figura 39), separados pelo Rio Tietê, a oeste de Salto;

- Distrito Industrial Tranquili Gianinni (poços 5, 6, 8 e 9) e arredores (poços 29; 30; 31), na porção centro-norte de Salto, próximo do limite com Indaiatuba;

- próximo ao rio Jundiaí onde afloram granitos (poços 55, 56, 57 e 58), na porção sudeste de Salto.

As concentrações mais elevadas de fluoreto estão associadas aos sedimentos do Subgrupo Itararé, nos poços que extraem água do Aquífero Tubarão ou nos poços mistos (Tubarão/Cristalino).

Similarmente ao que ocorre com as concentrações anômalas de cloreto e sulfato nas águas subterrâneas, os elevados teores de fluoreto podem também estar associados à proximidade às calhas das drenagens principais, assim como constataram Giampá & Franco Filho (1982) em poços junto aos Rios Tietê, Grande e Paraná.

Fonte de Flúor

A fonte de fluoreto no Aquífero Cristalino pode estar associada à hidrólise de biotitas (e anfibólios) de rochas graníticas ou a fluidos de percolação hidrotermal. O flúor pode ser fixado em hidroxi-silicatos e hidroxi-alumino-silicatos complexos, substituindo os íons hidroxilas OH^- de anfibólios (exemplo: Hornblenda – $Ca_2Na(Mg,Fe)^{4-(}Al,Fe,Ti)^{3-}Si_8O_{22}(O,OH)$) e minerais do grupo das micas (biotita - $K(Mg,Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ e muscovita - $K(AlSi_3O_{10})(OH)_8$) (Goldschmidt, 1977 *apud* Andreazzini *et al.* ,2005; Fraga, 1992; Chae *et al.,* 2007).

A presença de minerais ferromagnesianos ricos em flúor em rochas graníticas nesta área foi caracterizada por Gallembeck (1997). Os anfibólios são escassos, predominando biotitas, que são da série annita-siderofillita (ricas em ferro) e pertencem a rochas subalcalinas.

A fluorita nos granitos poderia ser outra fonte de flúor, mas por sua solubilidade em água ser baixa e a taxa de dissolução lenta, as elevadas concentrações de fluoreto estariam mais associadas à dissolução de biotita. A fluorita e apatita ocorrem como minerais-traço nas amostras graníticas analisadas.

As rochas sedimentares do Subgrupo Itararé, especialmente os folhelhos e siltitos em algumas amostras apresentaram teores consideráveis de flúor em sua composição.

A presença do flúor deve estar associada às frações mais finas das rochas, uma vez que não foram detectados minerais como apatita ($Ca_{10}(PO_4)_6F_2$) e fluorita (CaF_2). Florêncio (2000) associou o flúor a argilominerais esmectita de amostras de argilito e ritmito estudadas em Indaiatuba.

Nas rochas sedimentares do Subgrupo Itararé, em Salto (SP) há presença de esmectita $(Al,Mg)_8(Si_4O_{10})_3(OH)_{10}.12H_2O)$, vermiculita $(Ca,Mg)_{0,3}(Mg.Fe,Al)_{3,0}(Al,Si)_4O_{10}(OH)_4.8H_2O)$, clorita $(Fe,Mg)_3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2(Mg,Fe)_3(OH)_6)$ e caulinita $(Al_2Si_2O_5(OH)_4$ como fontes potenciais.

Os experimentos de alteração de rochas graníticas e sedimentares, simulando porções rasas e profundas dos aquíferos, demonstraram o processo de liberação de fluoreto para as águas, com teores compatíveis encontrados nos poços tubulares da região.

Comportamento do Fluoreto

Os resultados das análises físico-químicas das águas dos poços demonstram uma tendência de as águas mais fluoretadas (F^->1,5 mg dm^{-3}) ocorrerem em condições de pH superior a 7,3 conforme se observa no gráfico da Figura 40.

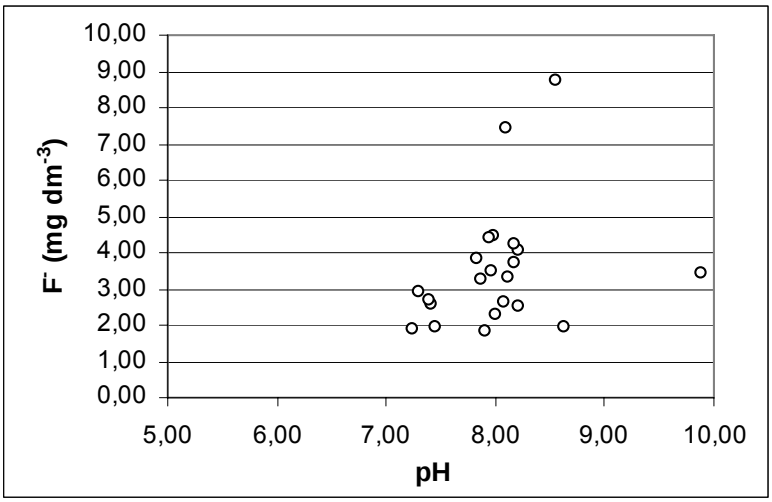

Figura 40. Diagrama [F^-] em função de pH.

Ao se analisar os grupos de águas por aquíferos (C, T e misto), agora considerando 34 poços, verifica-se que todos apresentam padrões semelhantes (Figura 41).

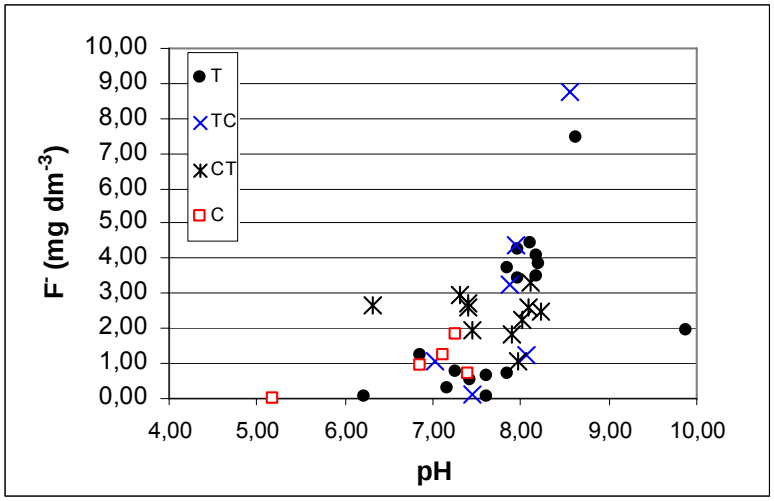

Figura 41. Diagrama [F^-] x pH em função dos aquíferos.

As águas enriquecidas em F^- nos poços tubulares da região de Salto são predominantemente bicarbonatadas e, secundariamente bicarbonatadas-sulfatadas. As águas mais fluoretadas (F^->1,5 mg dm^{-3}) podem ser consideradas alcalinas, com teores de HCO_3^- variando de 80 a 230 mg dm^{-3}. Contudo, ao se projetar os dados de [HCO_3^-] em função de [F^-] observa-se que não há correlação entre eles (Figura 42).

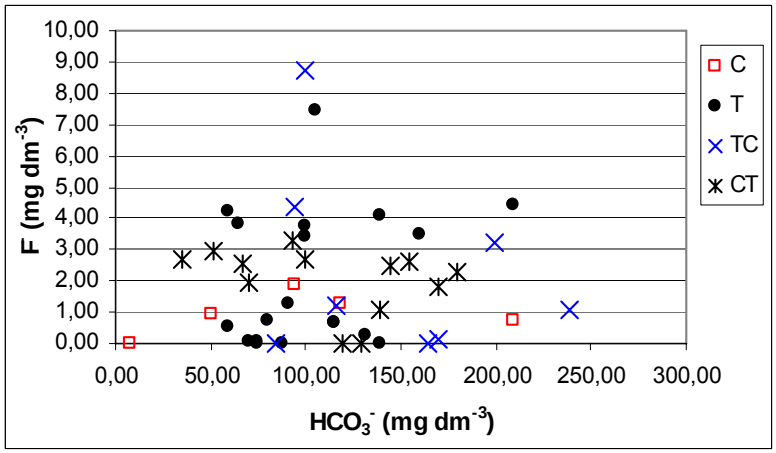

Figura 42. Diagrama [F^-]X [HCO_3^-] em função dos aquíferos.

Constatou-se correlação positiva entre teores de F^- e de Na^+ (Figura 43), também observada por diversos autores (Ozvath, 2005; Guo *et al.* 2007; Chae *et al.* 2007; Genxu & Guodon, 2001 *apud* Marimon, 2006). O coeficiente de correlação médio é de 0,76.

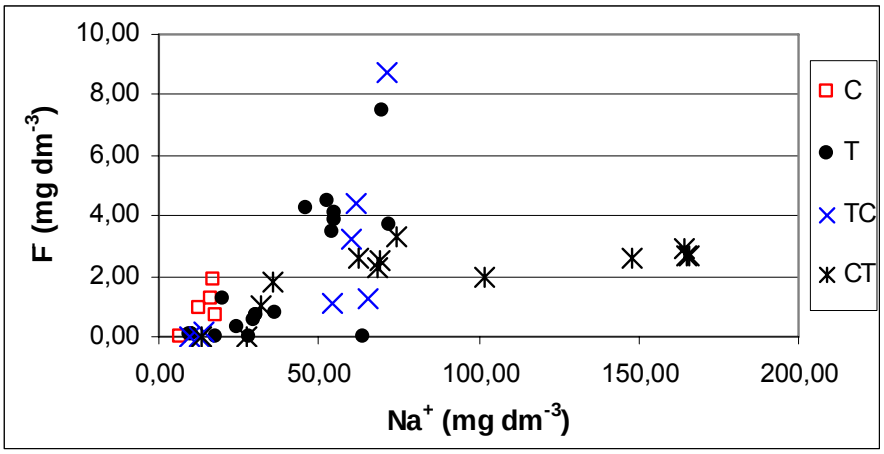

Figura 43. Diagrama [F^-]X [Na^+] em função dos aquíferos.

O comportamento de fluoreto na água está associado a processos de liberação de Na^+ e, por outro lado, à remoção de Ca^{2+}. A Figura 44 mostra que o flúor em altas concentrações ocorre em águas pobres em cálcio, ou seja, a concentração de Ca^{2+} determina os limites de fluoreto.

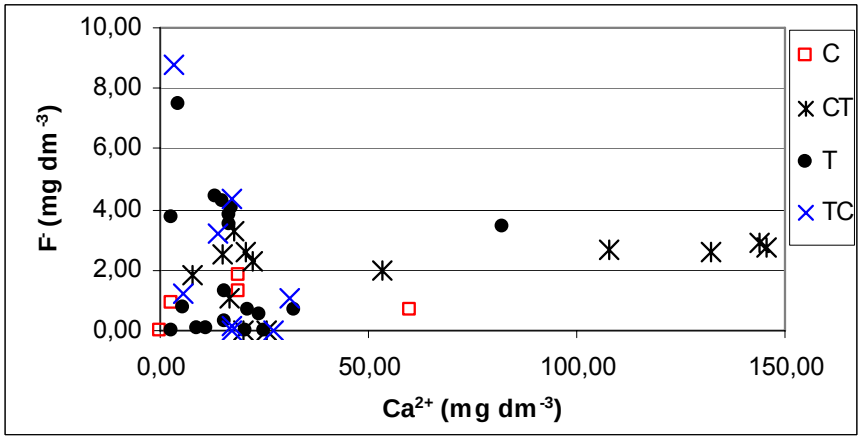

Figura 44. Diagrama [F^-]X [Ca^{2+}] em função dos aquíferos.

Conforme anteriormente discutido as concentrações de Ca^{2+} e F^- são, controladas pela solubilidade da CaF_2 ($K_{fluorita} = 10^{-10,6}$). Acima deste valor,

fluorita precipita. Contudo, alguns autores (Saxena & Ahmed, 2001; Fraga, 1992; Guo *et al.,* 2007) constataram que em águas alcalinas, como por exemplo em águas bicarbonatadas e bicarbonatadas sódicas, pode ocorrer a dissolução da fluorita e liberação de F^- e Na^+. As baixas concentrações de Ca^{2+} estariam associadas à precipitação do cálcio como carbonato.

As concentrações de fluoreto são inversamente proporcionais às de Mg^{2+} (Figura 45) assim como de K^+ (Figura 46).

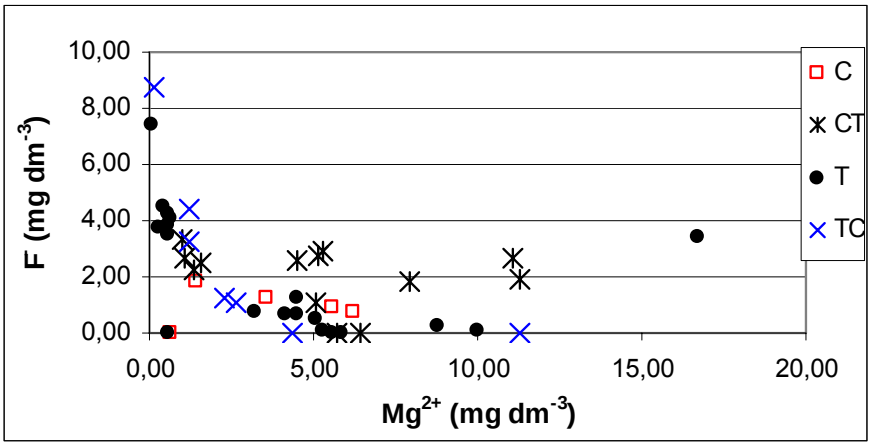

Figura 45. Diagrama [F^-]X [Mg^{2+}] em função dos aquíferos.

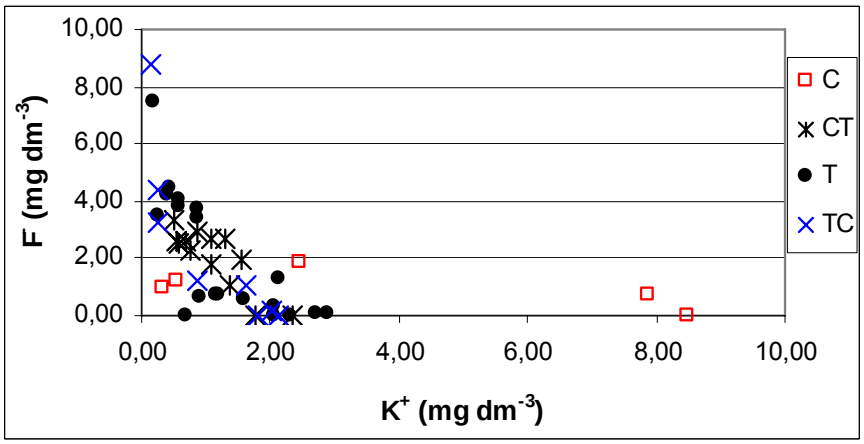

Figura 46. Diagrama [F^-]X [K^+] em função dos aquíferos.

O magnésio pode ser proveniente de minerais como clorita e de cimentação por dolomita ou Mg-calcita. O Mg^{2+} tende a ser removido de argilominerais (clorita, ilita, montmorilonita, caulinita) para compensar as reações de troca iônica. É mais facilmente substituído por Ca^{2+} e vice-versa.

Pelo diagrama da Figura 47 verifica-se uma tendência de aumento da concentração de F^- em função da condutividade elétrica, também constatado por alguns autores como Saxeza & Ahmed (2001, 2003), Fraga (1992), Vidal (2005).

Esta tendência pode ser melhor observada para o grupo de poços mistos CT, ao se considerar os 4 poços com condutividades elétricas anômalas, com variações de 800 a 1300 μS cm^{-1}, situados no Condomínio Santa Filomena.

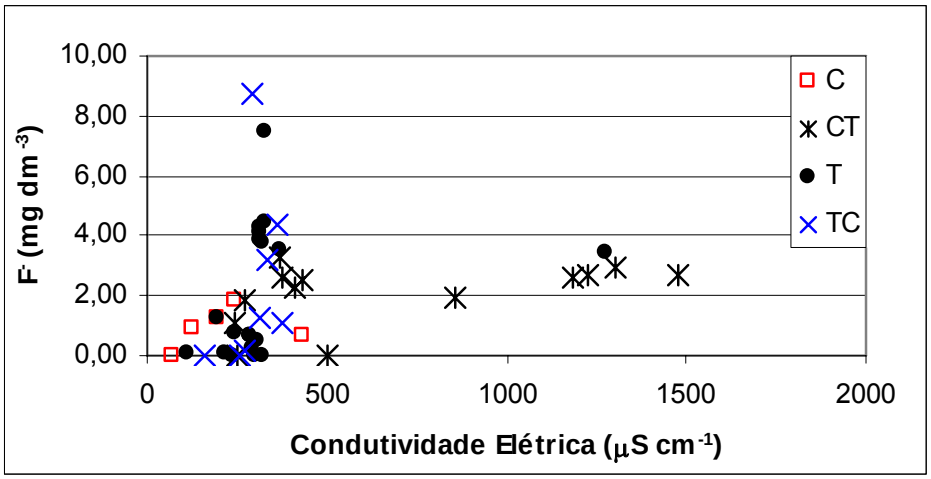

Figura 47. Diagrama [F^-] X [CE] em função dos aquíferos.

Ao se analisarem os índices de saturação de fluorita (Figura 48) e de calcita (Figura 49) em função de condutividade elétrica das águas dos aquíferos, constata-se subsaturação nestes minerais para a maior parte das amostras. As poucas amostras saturadas correspondem àquelas com elevada salinidade (CE), podendo ser indicativas de maior tempo de residência ou contato das águas com as rochas. Na localidade do Condomínio Santa Filomena, portanto, deve ocorrer circulação restrita das águas que favorece o aumento da salinidade.

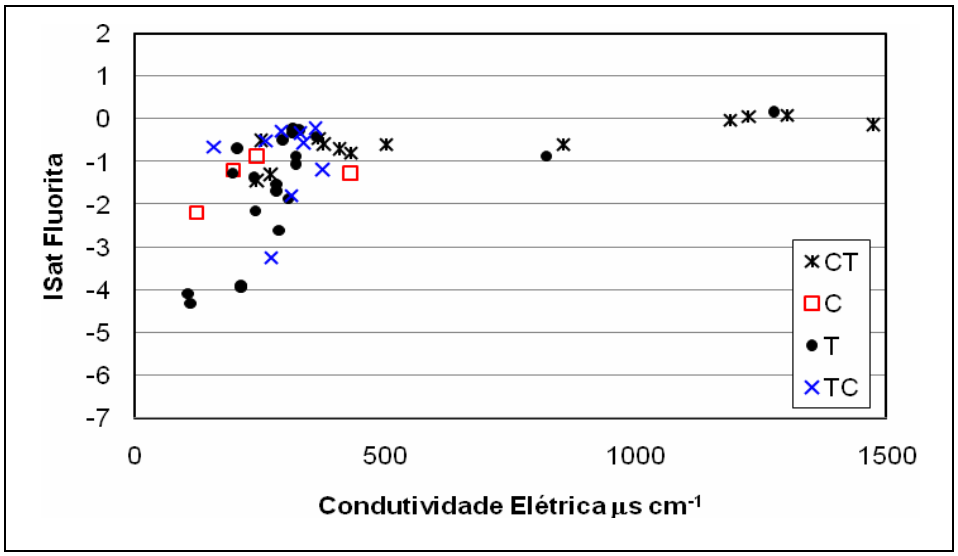

Figura 48. Diagrama índice de saturação da fluorita em relação a CE por aquífero.

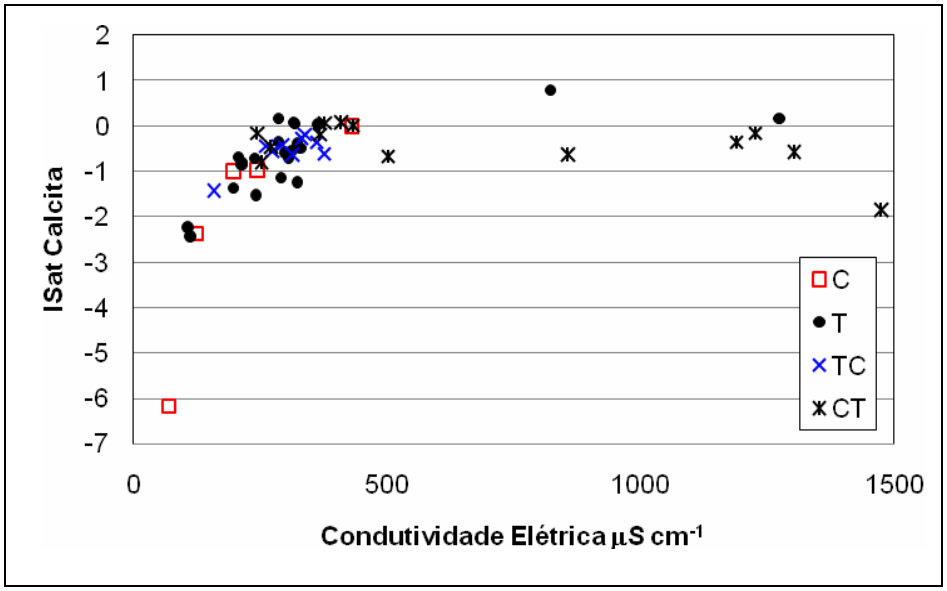

Figura 49. Diagrama índice de saturação da calcita em relação a CE por aquífero.

PARTE II – PROCESSOS GEOQUÍMICOS SUPERFICIAIS E SUBSUPERFICIAIS RASOS

O estudo dos processos geoquímicos nas porções mais superficiais foi realizado em duas microbacias, a do Córrego do Ajudante e no Condomínio Santa Filomena, este próximo ao Rio Tietê.

Esta abordagem permitiu avaliar a interação entre águas superficiais, solos/sedimentos associados e águas subsuperficiais de poços cacimba em sistemas rasos, além da interferência de atividades antrópicas nestes meios.

Utilizando a microbacia como unidade territorial de análise, também foi comparada a hidrogeoquímica das porções mais rasas dos aquíferos em relação às profundas, anteriormente estudadas na Parte I deste trabalho.

Nas Figuras 50 e 51 estão localizados os pontos de amostragem de solos, sedimentos nas duas microbacias, bem como poços cacimba e tubulares e de pontos de amostragem de águas superficiais.

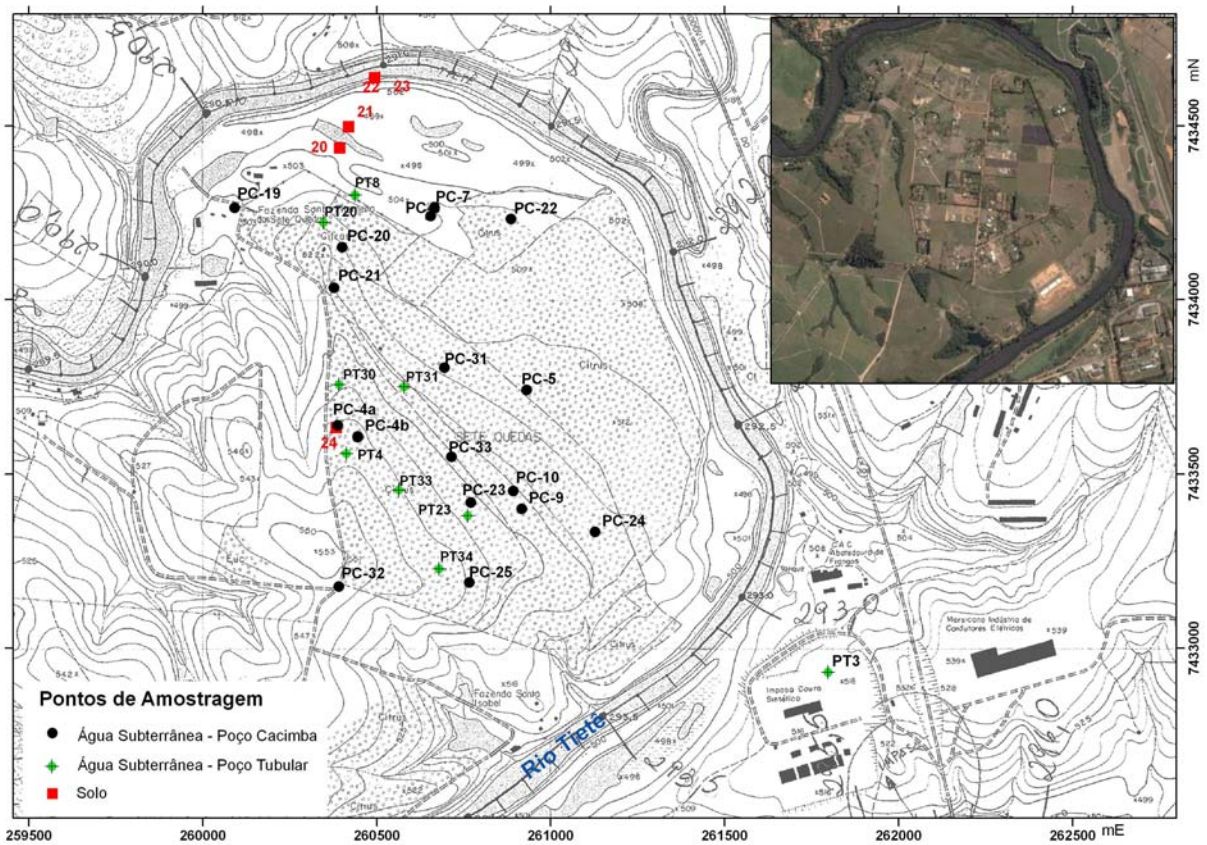

Figura 50. Localização dos pontos de amostragem de água e solo no Condomínio Santa Filomena.

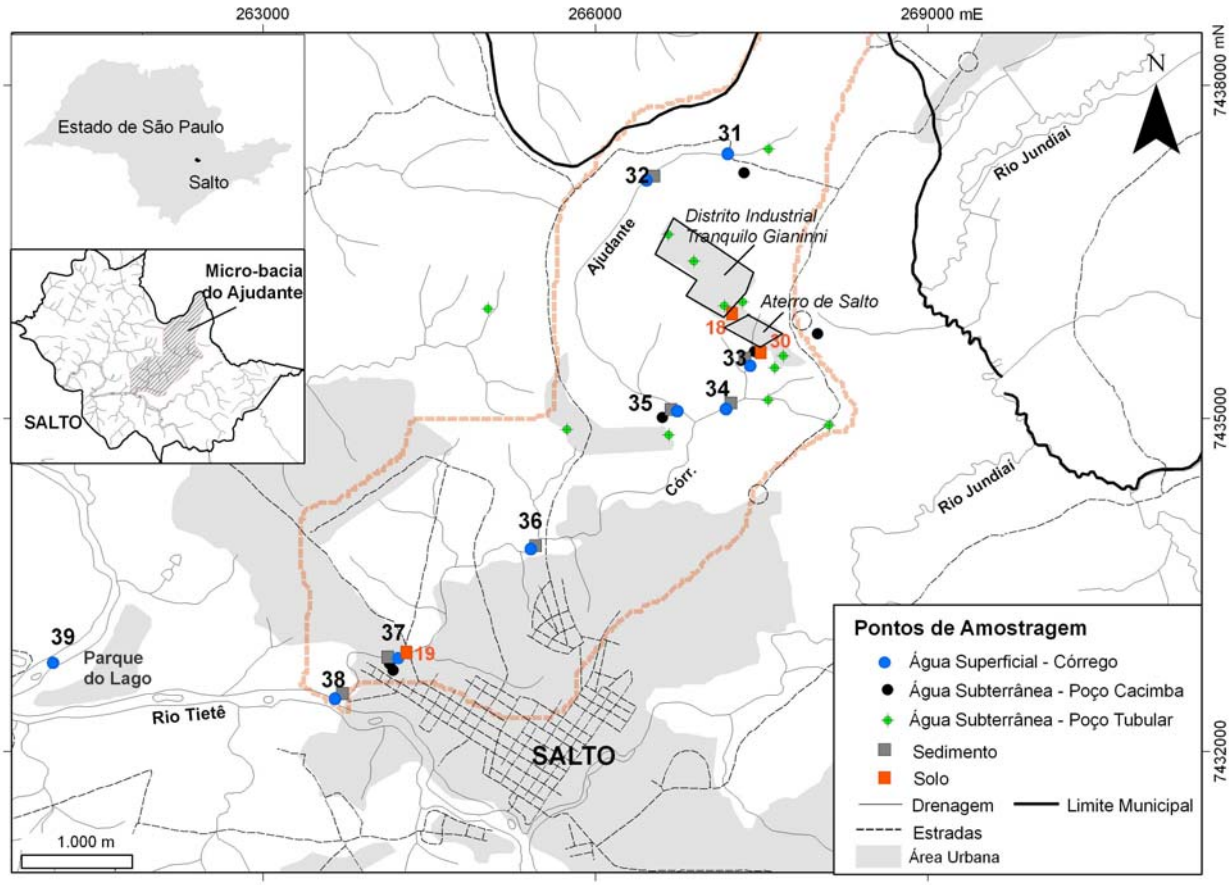

Figura 51. Localização dos pontos de amostragem de água, solo e sedimentos na Microbacia do Córrego do Ajudante.

7.7. SOLOS E SEDIMENTOS

Granulometria, Textura e Mineralogia

Os resultados de análise granulométrica e mineralógica das amostras de solo e sedimento das microbacias do Córrego do Ajudante e do Condomínio Santa Filomena encontram-se na Tabela 37.

A mineralogia das amostras de solo/sedimento é composta predominantemente de quartzo, mica e feldspato potássico (microclínio) e na fração argila caulinita, hematita, gibbsita e argilomineral não identificado do tipo 2:1 (Tabela 37).

Nos sedimentos de fundo do Córrego do Ajudante (amostras 32 a 38) predominam quartzo, feldspato e illita e na fração argila caulinita e illita.

Tabela 37. Resultados texturais e mineralógicos de amostras de solo/sedimento das microbacias do Condomínio Santa Filomena e do Córrego do Ajudante.

Local	Ponto	Prof. (m)	Argila (%)	Silte (%)	Areia (%)	Classe Textural	Mineralogia
Microbacia Tietê – Condomínio Santa Filomena	**20**	**0,0-0,2**	27,78	33,85	38,37	Areia silte argilosa	
	20	**0,2-0,5**	36,3	30,67	33,04	Areia silte arenosa	ARGILA: mica; caulinita; argilomineral 2:1; goethita
	20	**0,5-1,2**	30,4	31,6	38,0	Areia silte argilosa	ARGILA:mica, caulinita, gibbsita; SILTE FINO: quartzo, mica, feld-K (microcl.), caulinita
	21	**0,0-0,2**	31,64	41,47	26,89	Silte argilo arenosa	ARGILA: mica; caulinita; argilomineral 2:1; goethita
	21	**0,2-0,5**	34,43	32,95	32,62	Argila silte arenosa	
	22	**0,3-0,5**	17,7	27,05	55,25	Areia síltica	ARGILA: mica; caulinita; argilomineral 2:1; goethita
	22	**0,5-2,5**	22,24	31,44	46,32	Areia síltica	
	22	**2,5-3,2**	22,53	30,12	47,35	Areia síltica	
	23	**0,1-0,6**	9,99	14,4	75,61	Areia	ARGILA: mica; caulinita; argilomineral 2:1; goethita; hematita
	23	**0,6-1,2**	16,53	21,22	62,26	Areia síltica	
	23	**1,2-1,5**	14,85	18,78	66,37	Areia síltica	
	24		15,45	18,57	65,97	Areia síltica	ARGILA: mica; caulinita; argilomineral 2:1; goethita; hematita SILTE FINO: quartzo, mica, feld-K (microcl.); caulinita
Microbacia do Córrego do Ajudante	**18-A**		15,53	44,16	40,31	Silte Arenoso	ARGILA: quartzo, mica, feld-K (microcl.), caulinita
	18-B		13,66	70,32	16,02	Silte Arenoso	
	18-C		25,23	29,06	45,71	Areia síltica argilosa	
	19	**0,3-0,5**	12,37	25,01	62,63	Areia síltica	ARGILA: mica, caulinita, goethita, argilomineral 2:1 (14A, 10A)
	19	**0,9-1,2**	14,86	28,53	56,61	Areia síltica	ARGILA: mica, caulinita; argilomineral 2:1(14A). SILTE FINO: quartzo, mica, feld-K (microcl.)
	19	**1,4-1,6**	9,50	16,24	74,26	Areia síltica	
	30		10,04	24,75	65,21	Areia síltica	ARGILA: mica, caulinita; SILTE FINO: quartzo, mica, feld-K (microcl.)
	14-A		55,20	14,29	30,51	Argila arenosa	ARGILA: mica, caulinita, microclínio, goethita, argil. 2:1 (14A). SILTE FINO: quartzo, caulinita, microclínio, albita, magnetita
	14-E		44,98	54,06	0,96	Silte Argiloso	ARGILA: mica, caulinita, esmectita, goethita; SILTE FINO: caulinita
	32		22,31	10,9	66,79	Areia Síltica	
	33		-	-	-	-	ARGILA:caulinita, mica, feld-K (microcl.), argilomineral 2:1 (14A); SILTE FINO: quartzo, caulinita, illita, feld-K (microcl.)
	35		21,89	28,73	49,38	Areia argilosa	ARGILA: caulinita, illita; SILTE FINO: quartzo, illita, caulinita, feldspato
	36		8,17	14,68	77,15	Areia	ARGILA: caulinita, illita, vermiculita; SILTE FINO: quartzo, illita, caulinita
	38a		28,92	48,11	22,97	Silte argiloso	ARGILA: caulinita, illita; SILTE FINO: quartzo, illita, caulinita, feldspato
	38b		34,45	47,5	18,05	Silte argiloso	

Para classificação textural os resultados granulométricos foram projetados em diagrama triangular de Sheppard (1954). No Condomínio Santa

Filomena as amostras apresentam textura predominantemente arenosa, com variações de areia síltica a síltica argilosa (Figura 52a).

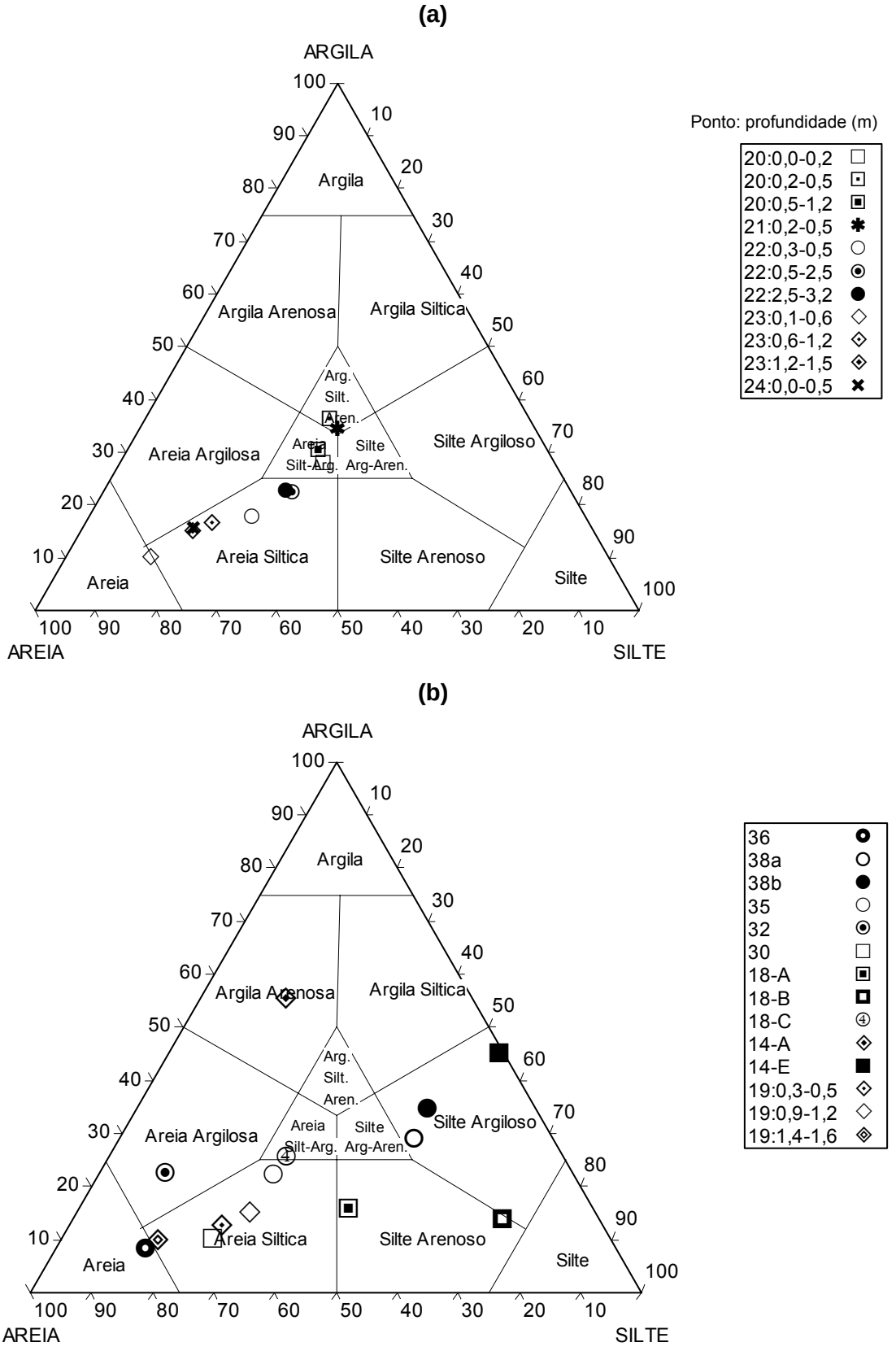

Figura 52. Classificação textural de amostras de solos/sedimentos segundo Shepard (a) da Microbacia Cond. Santa Filomena e (b) da Microbacia do Córrego do Ajudante.

As amostras 20 e 21 foram coletadas na margem e no centro de uma antiga área alagadiça do Condomínio Santa Filomena, onde, no passado, o Rio Tietê extravasou em períodos de cheia. Atualmente, o lago se encontra praticamente seco, com gramíneas e arbustos desenvolvidos, tendo água correndo apenas ao longo de estreito canal. Estas amostras, assim como aquelas coletadas à margem do Rio Tietê (22 e 23), foram denominadas de solo/sedimentos. São predominantemente arenosas, com proporções variáveis de partículas nas frações silte e argila.

Na Microbacia do Ajudante as amostras de sedimentos do córrego principal (32, 35 e 36) apresentam textura arenosa, exceto 38a e 38b coletadas próxima à foz no Rio Tietê, com características silto-argilosas (Figura 52b).

As amostras 14-A (argila arenosa) e 14-E (silte argiloso), coletadas em cava de extração de argila encontram-se intercaladas a camadas de areias médias argilosas.

Solos dos Pontos 18 e 19 (da Figura 51) apresentam textura variável e predomínio das frações silte e areia, respectivamente.

pH e Capacidade de Troca Catiônica

Os cálculo de ΔpH (pH H_2O – pH KCl) dos solos e sedimentos apresentaram valores positivos (+0,20 a +1,0) indicando predomínio da presença de cargas negativas nas partículas coloidais, portanto, aptas à adsorção catiônica (Tabela 38).

Os resultados de capacidade de troca catiônica foram comparados às classes de valores de CTC de Ribeiro *et al.* (1999 *apud* Lopes & Guilherme 2004):

Classe:	muito baixa	baixa	média	alta	muito alta
CTC ($mmol_c\ dm^{-3}$)	$\leq 16,0$	16,0 a 41,0	43,1 a 86,0	86,1 a 150,0	>150,0

As amostras de solo e sedimentos apresentam, em geral, valores baixos a médios de CTC, associados à mineralogia (quartzo, mica, feldspato, caulinita).

Algumas amostras apresentaram valores pouco mais elevados que podem ser correlacionados à presença de matéria orgânica (Pontos 32, 34, 37 e 22:2,5-3,2).

Tabela 38. Resultados de pH e CTC de solos e sedimentos das microbacias estudadas.

Local	Ponto	Prof. (m)	pH_{H2O}	pH_{KCL}	ΔpH	MO	P	K	Ca	Mg	Al	H	SB	CTC
						mg dm^{-3}					mmolc dm^{-3}			
Microbacia Tietê Condomínio Santa Filomena	**20**	**0,0-0,2**	4,8	4,1	+0,7	25	8	0,8	16	3	5	38	19,80	57,80
	20	**0,2-0,5**	5,0	4,0	+1,0	9	1	0,3	6	3	6	23	9,30	32,30
	20	**0,5-1,2**	5,3	4,1	+1,2	5	1	0,3	6	3	5	19	9,30	28,30
	21	**0,0-0,2**	4,9	3,6	+1,3	13	10	1,3	5	3	9	36	9,30	45,30
	21	**0,2-0,5**	4,4	3,7	+0,7	5	11	1,5	5	2	9	32	8,50	40,50
	22	**2,5-3,2**	4,8	4,4	+0,4	39	281	2,4	60	11	5	50	73,40	**123,40**
	23	**1,2-1,5**	5,3	4,9	+0,4	14	110	1,4	36	6	1	22	43,40	65,40
	24		5,8	5,2	+0,6	14	9	1,0	25	6	-1	10	32,00	42,00
Microbacia do Ajudante	**14-A**		4,5	4,0	+0,5	5	1	0,2	2	1	8	26	3,20	29,20
	14-E		4,8	3,2	+1,6	1	2	3,7	7	5	57	59	15,70	74,70
	18-A		4,3	3,8	+0,5	11	1	0,3	3	1	15	17	4,30	21,30
	18-B		4,6	3,9	+0,7	1	1	0,2	3	1	20	22	4,20	26,20
	18-C		4,2	3,8	+0,4	2	1	0,1	2	1	9	15	3,10	18,10
	19	**0,3-0,5**	6,5	6,3	+0,2	11	31	0,7	59	13	-1	6	72,70	78,70
	19	**0,9-1,2**	5,9	5,1	+0,8	7	12	0,7	46	9	-1	6	55,70	61,70
	19	**1,4-1,6**	5,0	4,0	+1,0	1	6	0,5	15	3	5	11	18,50	29,50
	30		5,4	4,9	+0,5	23	18	2,9	24	6	1	20	32,90	52,90
	32		5,0	3,9	+1,1	50	19	0,9	17	6	9	69	23,90	**92,90**
	34		5,8	5,1	+0,7	37	39	4,1	50	45	-1	33	99,10	**132,10**
	35		5,3	3,8	+1,5	6	7	2,1	4	4	15	29	10,10	39,10
	36		7,6	6,8	+0,8	6	27	1,8	41	15	-1	1	57,80	58,80
	37		5,2	4,0	+1,2	29	13	1,8	14	11	5	51	26,80	77,80
	38		5,2	4,0	+1,2	11	35	0,8	21	8	5	36	29,80	65,80

No ponto 32, o represamento das nascentes da Microbacia do Ajudante favorece o acúmulo de sedimento e matéria orgânica; e nos pontos 34 e 37 a CTC pode ter sido influenciada pelo aporte de efluentes no córrego, com cargas elevadas de íons e acúmulo de matéria orgânica, alterando a CTC original.

As amostras 22:2,5-3,2 e 23:1,2-1,5 por estarem muito próximas ao Rio Tietê devem sofrer influência de sua carga contaminante, representada pelos altos níveis de fósforo adsorvidos pelos solo/sedimentos.

Composição Química

Nas Tabelas 39 e 40 encontram-se os resultados da composição química das amostras de solo e sedimento em termos de elementos maiores e menores.

Tabela 39. Composição química de solos/sedimentos coletados no Condomínio Santa Filomena (Microbacia Tietê) e Microbacia Córrego Ajudante. Constituintes maiores são apresentados em % e os traços em mg kg^{-1}.

			Valores Orientadores (CETESB, 2005)		Condomínio Santa Filomena												Microbacia do Ajudante			
Analito	Unidade	Limite Detecção	VRQ-Referênca	VP-Prevenção	**20: 0-0,2**	**20: 0-0,2**	**20: 0,2-0,5**	**20: 0,5-1,2**	**21: 0-0,2**	**21: 0,2-0,5**	**22: 0,3-0,5**	**22: 0,5-2,5**	**22: 2,5-3,2**	**23: 0,1-0,6**	**23: 0,6-1,2**	**23: 1,2-1,5**	**24**	**18-A**	**18-B**	**18-C**	**30**
SiO_2	%	0,03	-	-	74,69	74,78	69,79	70,87	70,9	71,04	74,63	66,87	66,55	82,28	71,2	72,7	88,27	82,1	81,22	80,58	85
Al_2O_3	%	0,01	-	-	11,73	11,76	15,49	14,85	14,24	15,16	11,18	15,15	15,25	7,58	12,55	12,31	5,48	10,84	10,9	11,09	5,53
MnO	%	0,002	-	-	0,049	0,049	0,027	0,029	0,027	0,024	0,05	0,072	0,078	0,042	0,05	0,042	0,023	0,004	0,03	0,004	0,07
MgO	%	0,01	-	-	0,37	0,36	0,38	0,38	0,47	0,43	0,44	0,52	0,48	0,32	0,41	0,4	0,16	0,1	0,13	0,12	0,4
CaO	%	0,01	-	-	0,1	0,1	0,07	0,06	0,11	0,09	0,3	0,35	0,32	0,21	0,28	0,26	0,01	0,01	0,01	0,01	0,15
Na_2O	%	0,02	-	-	0,13	0,11	0,12	0,12	0,16	0,16	0,28	0,31	0,28	0,28	0,32	0,35	0,02	0,04	0,02	0,04	0,11
K_2O	%	0,01	-	-	1,7	1,71	1,88	1,92	2,04	2,03	1,92	2,15	2,13	1,8	2,06	2,29	0,44	0,17	0,19	0,23	1,12
TiO_2	%	0,007	-	-	0,813	0,837	0,841	0,882	0,857	0,871	0,648	0,761	0,759	0,52	0,7	0,672	0,546	0,519	0,503	0,595	0,45
P_2O_5	%	0,003	-	-	0,097	0,094	0,061	0,066	0,088	0,103	0,322	0,576	0,534	0,201	0,57	0,567	0,025	0,008	0,149	0,015	0,07
Fe_2O_3	%	0,01	-	-	3,09	3,1	4,52	4,95	4,13	4,21	3,22	4,53	4,64	2,15	3,67	3,4	2,41	2	2,08	2,85	2,25
PF	%	0,01	-	-	6,4	6,42	6,64	5,8	6,33	6,12	6,24	8,39	8,64	3,6	7,9	6,62	2,58	4,58	4,58	5,02	4,72
Total	%		-	-	99,17	99,32	99,82	99,93	99,35	100,24	99,23	99,68	99,66	98,98	99,7	99,61	99,96	100,37	99,81	100,55	99,9
Ba	ppm	37	-	-	450	449	498	515	561	513	470	543	534	396	513	501	148	44	463	58	272
Co	ppm	6	13	25	**33**	**33**	**53**	**84**	**21**	**62**	**41**	**98**	**53**	**88**	**140**	**179**	**132**	**30**	**23**	**18**	**107**
Cr	ppm	13	40	75	**47**	**46**	**63**	**147**	**54**	**79**	**69**	**114**	**161**	**41**	**89**	**103**	**125**	33	33	**45**	**86**
Cu	ppm	5	35	60	16	17	17	17	15	17	**68**	**46**	**9**9	33	**103**	**89**	< 5	< 5	< 5	< 5	19
Ni	ppm	5	13	30	**17**	**15**	**21**	**22**	**18**	**22**	**30**	**42**	**41**	**17**	**33**	**30**	8	< 5	< 5	< 5	12
Pb	ppm	4	17	72	**21**	**24**	**24**	**28**	**24**	**26**	**31**	**47**	**53**	**20**	**46**	**49**	9	< 4	**113**	16	13
Rb	ppm	3	-	-	21	20	100	92	99	99	89	104	106	82	97	109	24	8	9	11	51
Sr	ppm	2	-	-	54	54	45	49	61	51	79	89	87	73	82	85	12	< 2	173	5	22
Zn	ppm	2	60	300	50	50	52	55	57	58	**253**	**389**	**346**	**128**	**284**	**254**	8	9	13	11	**99**
Zr	ppm	2	-	-	561	561	435	508	485	461	409	345	355	392	342	312	832	504	456	399	303
Cl	ppm	50	-	-	<50	<50	< 50	<50	<50	< 50	<50	<50	< 50	<50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50
F	ppm	550	-	-	<550	<550	692	747	582	633	633	893	736	<550	795,4	< 550	< 550	< 550	< 550	< 550	634
S	ppm	300	-	-	<300	<300	< 300	< 300	<300	< 300	390	982	731	<300	778,5	975	< 300	< 300	< 300	< 300	< 300

OBS: São destacados em negrito os teores dos contaminantes que ultrapassam o valor de referência de qualidade (VRQ) e de prevenção (VP) estabelecidos pela CETESB (2005).

Ao se avaliar o conjunto de amostras, o solo/sedimento do Condomínio Santa Filomena, na área de extravasamento do Rio Tietê, onde existiu um lago, há enriquecimento de MgO, CaO e Na_2O, com teores mais elevados ao se aproximar do rio. Os valores de K_2O e de P_2O_5 são ainda mais significativos, chegando, respectivamente, a 2,0% e 0,5% nas maiores profundidades dos pontos 22 e 23. O enriquecimento de S e F nestes pontos se deve à influência do contato com a água do Rio Tietê.

Os resultados de íons de metais pesados foram comparados a valores orientadores de qualidade de solo (CETESB, 2005), sendo destacados em negrito aqueles que ultrapassam os valores de referência – VRQ (que definem o solo como limpo) e de prevenção – VP (acima dos quais podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo) (Tabela 39). O acúmulo destes íons poluentes nos solos/sedimentos pode ser considerado como fonte potencial para as águas superficiais e subterrâneas na área.

As amostras 20, 21, 22 e 23 coletadas na área topograficamente mais baixa do condomínio Santa Filomena sofreram influência do Rio Tietê, apresentando elevados teores de metais pesados (Tabela 39). Quanto mais próximos do rio, maior a concentração dos íons Co, Cu, Cr, Zn, Ni e Pb. Já na amostra 24, situada em local topograficamente mais elevado neste condomínio, não foram detectados estes níveis.

O solo 18-B da área preparada para recebimento de resíduos sólidos, em local contíguo ao aterro, mostrou indício de influência deste aterro pelo teor de chumbo encontrado (113 ppm) (Tabela 39).

Os sedimentos do Córrego do Ajudante também apresentam um incremento dos teores dos elementos Na, Ca, Mg, K, Al e P ao longo do curso d'água, culminando com maiores valores no Ponto 38, fóz do Rio Tietê (Tabela 40).

Adotou-se como referência (branco) para estes sedimentos a amostra do Ponto 32 coletada a jusante da represa para onde confluem as cabeceiras da Microbacia do Ajudante.

Tabela 40. Composição química total de sedimentos da Micro-Bacia do Córrego do Ajudante. Constituintes maiores são apresentados em % e os traços em mg kg^{-1}.

Analito	LD	Represa	afluente do Ajudante		Talgo	Sto Antonio	Telesi	Foz Ajudante - Rio Tietê	
		32	**33**	**34**	**35**	**36**	**37**	**38a**	**38b**
SiO_2	0,03	81	78,18	71,59	80,9	83,37	79,61	66,67	63,47
Al_2O_3	0,01	8,27	9,53	12,29	9,34	6,87	8,64	17,34	18,77
MnO	0	0,008	0,03	0,247	0,018	0,04	0,036	0,028	0,085
MgO	0,01	0,13	0,36	0,75	0,43	0,69	0,41	0,51	0,58
CaO	0,01	0,05	0,1	0,21	0,03	0,37	0,08	0,15	0,21
Na_2O	0,02	0,04	0,05	0,39	<0,02	0,25	0,08	0,22	0,18
K_2O	0,01	0,09	0,92	1,42	0,9	1,47	0,98	1,81	4,84
TiO_2	0,01	0,618	0,761	0,579	0,55	0,393	0,675	0,746	0,849
P_2O_5	0	0,068	0,073	0,121	0,049	0,071	0,067	0,147	0,167
Fe_2O_3	0,01	1,21	2,06	4,00	2,76	2,82	2,29	4,06	5,04
PF	0,01	7,93	8,04	8,32	4,46	3,00	6,59	7,56	8,42
Total		99,37	100,1	99,92	99,48	99,34	99,46	99,24	102,61
Ba	37	<37	**259**	**448**	**167**	**337**	**262**	**385**	**437**
Co	6	39	47	35	31	65	**136**	21	23
Cr	13	31	76	37	30	33	43	79	72
Cu	5	7	9	16	10	15	**34**	**40**	**34**
Cd	14	<14	< 14	42	<14	17	17	**44**	33
Ni	5	<5	10	**16**	11	14	10	**29**	**26**
Pb	4	7	13	**21**	18	15	**23**	**41**	**43**
Zn	2	14	29	**5**1	22	45	36	**131**	**108**
Zr	2	413	451	246	375	291	428	430	378
Cl	50	<50	< 50	<50	306	<50	<50	<50	<50
F	550	<550	< 550	<550	<550	560	<550	616	639
S	300	<300	< 300	<300	<300	<300	<300	384	<300

LD: limite de detecção

Em negrito estão destacados teores elevados de íons metálicos bário, cobalto, cobre, níquel, chumbo e zinco em comparação ao Branco, atingindo o triplo da concentração de referência nesta microbacia.

Deve-se salientar que as amostras 33 e 34 são sedimentos do afluente do Córrego do Ajudante, situados a jusante do Aterro de Salto. Em épocas pretéritas, este aterro foi um Lixão da Prefeitura e nele foram dispostos resíduos sólidos de indústrias (metais, ácidos, bases, solventes, borras de tinta, entre outros) (CETESB, 1984) que contribuíram com o aporte de metais.

Os pontos no final do curso do Córrego do Ajudante apresentam maiores teores de metais pesados, consequência do recebimento e acúmulo de toda carga de sedimentos da microbacia e da influência da proximidade do Rio Tietê.

Extrações

Os resultados analíticos de extração com água que correspondem aos íons prontamente disponíveis para o meio demonstram baixas concentrações de íons metálicos (Fe, Mn, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Cd e Ba) nas águas intersticiais dos solos e sedimentos (Tabela 41).

As extrações nítricas, entretanto, mostram enriquecimento dos metais pesados, indicando sua presença também sob a forma adsorvida. Amostras de solo coletadas ao lado de antigo prédio onde funcionava um curtume (Ponto 19) apresentaram concentrações significativas de cromo total, zinco e chumbo.

A amostra 18-B apresenta teores potencialmente disponíveis para chumbo.

No condomínio Santa Filomena (Microbacia do Tietê) as amostras 22 e 23, coletadas à margem do Rio Tietê também apresentaram elevados teores de Cr, Pb, Cu e Zn.

Para se avaliar a qualidade dos sedimentos a CONAMA (2004) recomenda os critérios canadenses TEL (Threshold Effect Level) e PEL (Probable Effec Level). São valores-guias estabelecidos pelo *Canadian Council of Ministers of the Environment*, também adotados pela CETESB – Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo.

TEL corresponde a concentração abaixo da qual raramente são esperados efeitos adversos aos organismos (em $\mu g\ g^{-1}$ Cr= 37,3; Cu=35,7; Ni=18,0; Pb=35,0; Zn=123,0) e PEL é a concentração acima da qual frequentemente é esperado efeito adverso (em $\mu g\ g^{-1}$ Cr= 90; Cu=197; Ni=35,9; Pb=91,3; Zn=315).

Os resultados de extração nítrica para os sedimentos analisados encontram-se abaixo dos valores-guia TEL, exceto para o cobre no Ponto 37. Observa-se, entretanto, relevante enriquecimento nas concentrações de íons metálicos, podendo atingir teores até 5 vezes superiores nos pontos mais impactados em relação ao ponto da represa (32), mais próximo das cabeceiras.

Tabela 41. Extrações iônicas (em mg kg^{-1}) de solo em água e HNO_3 (8M).

	Amostra	Fração	Fe	Mn	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Cd	Ba
Condomínio Santa Filomenta - Solo/Sedimento	**20:0-0,2**	HNO_3 (8M)	3164,35	172,30	<0,4	4,70	<0,5	<0,1	6,00	<0,2	-
	20:0,2-0,5	HNO_3 (8M)	663,50	26,07	<0,4	5,02	<0,5	<0,1	<0,2	<0,2	-
		H_2O	1,90	1,00	0,10	<0,2	<0,1	-	<1	-	0,70
	20:0,5-1,2	HNO_3 (8M)	1372,90	14,80	<0,4	4,47	9,80	<0,1	<0,2	<0,2	
		H_2O	1,10	1,00	<0,2	<0,01	<0,1	-	<1	-	0,70
	21:0-0,2	HNO_3 (8M)	2129,45	45,57	<0,4	7,63	9,45	<0,1	3,27	<0,2	-
		H_2O	3,90	3,00	<0,2	<0,1	<0,1	-	<1	-	1,40
	21:0,2 -0,6*	HNO_3 (8M)	> 1000	38,70	4,26	5,53	0,61	7,40	3,54	0,06	>40,00
		H_2O	26,00	0,74	0,12	0,12	0,04	0,70	0,34	0,01	0,78
	22:0,3-0,5	HNO_3 (8M)	4529,20	262,60	**45,45**	**78,70**	**38,67**	<0,1	**227,80**	<0,2	-
		H_2O	24,20	6,00	<0,2	0,80	0,10	-	3,00	-	1,50
	22:0,5-2,5	HNO_3 (8M)	6418,70	510,00	**50,40**	**108,75**	**41,95**	**46,50**	**305,90**	<0,2	-
		H_2O	12,30	15,00	<0,2	1,10	0,20	-	5,00	-	2,10
	22:2,5-3,2	HNO_3 (8M)	5885,30	486,95	23,47	**84,05**	**53,93**	**47,60**	**220,35**	3,60	-
		H_2O	32,30	19,00	<0,2	0,80	0,20	-	4,00	-	2,40
	23:0,1-0,6	HNO_3 (8M)	3632,70	175,80	4,78	34,53	**36,12**	15,83	**108,20**	3,25	-
		H_2O	23,90	6,00	<0,2	0,20	<0,1	-	2,00	-	1
	23: 0,6-1,2*	HNO_3 (8M)	>1000	217,00	**40,70**	**>20,00**	**13,30**	**>20,00**	>25,00	0,69	>40,00
		H_2O	38,00	18,00	0,26	2,08	2,01	0,20	13,20	0,04	3,42
	23:1,2-1,5	HNO_3 (8M)	5104,65	178,63	29,53	**74,87**	**34,85**	<0,1	**159,70**	<0,2	-
		H_2O	12,10	16,00	<0,2	0,40	0,20	-	8,00	-	4,00
	24: 0-0,5	HNO_3 (8M)	616,90	63,30	<0,4	1,90	<0,5	<0,1	<0,2	<0,2	-
		H_2O	16,05	6,15	<0,4	3,70	<0,5	<0,1	<0,2	<0,2	-
Microbacia do Ajudante - Solo/Sedimento	**19:0,3-0,5**	HNO_3 (8M)	3076,8	662,85	**64,75**	<0,2	<0,5	**22,43**	**119,05**	<0,2	0,9
		H_2O	12,2	3,00	<0,2	<0,1	<0,1	-	<1	-	
	19:0,9 -1,2 *	HNO_3 (8M)	>1000	149,00	24,60	4,59	1,56	13,20	11,50	0,007	>40,00
		H_2O	72,00	2,00	0,53	0,28	0,11	0,259	0,79	0,001	2,09
	19:1,2-1,5	HNO_3 (8M)	746,00	26,97	10,00	<0,2	<0,5	**18,70**	2,30	1,35	-
		H_2O	9,40	2,00	<0,2	<0,1	<0,1	-	<1	-	0,6
	14-A	HNO_3 (8M)	240,13	<0,2	<0,4	<0,2	4,25	<0,1	<0,2	<0,2	-
		H_2O	4,20	1,00	<0,2	<0,1	<0,1	-	<1	-	<0,6
	14-E	HNO_3 (8M)	223,35	1,77	<0,2	2,93	<0,5	<0,1	2,55	<0,2	-
		H_2O	0,40	1,00	<0,2	<0,1	<0,1	-	<1	-	<0,6
	18-A	HNO_3 (8M)	184,63	<0,2	<0,4	<0,2	<0,5	<0,1	<0,2	<0,2	-
		H_2O	<0,6	<0,2	<0,4	<0,2	<0,5	<0,1	<0,2	<0,2	-
	18-B	HNO_3 (8M)	114,55	<0,2	<0,4	<0,2	<0,5	**30,53**	<0,2	<0,2	-
		H_2O	<0,6	<0,2	<0,4	<0,2	<0,5	<0,1	<0,2	<0,2	-
	18-C	HNO_3 (8M)	209,67	<0,2	<0,4	<0,2	<0,5	<0,1	1,10	<0,2	-
		H_2O	<0,6	<0,2	<0,4	<0,2	<0,5	<0,1	<0,2	<0,2	-
	30	HNO_3 (8M)	694,00	345,00	<0,4	9,00	<0,5	17,00	41,00	<0,2	-
		H_2O	<0,6	12,00	<0,4	2,00	<0,5	<0,1	3,00	<0,2	-
Microbacia do Ajudante - Sedimentos	**32**	HNO_3 (8M)	1923,50	27,50	6,50	4,20	nd	5,10	8,60	<0,03	-
		H_2O	7,00	<0,5	<0,5	<0,1	<0,5	<0,1	1,90	<0,03	<0,60
	33*	HNO_3 (8M)	6030,00	481,00	9,90	14,90	3,10	**18,40**	43,00	0,14	189,00
		H_2O	50,00	1,45	0,10	0,20	0,10	0,10	3,10	0,01	1,22
	34	HNO_3 (8M)	8357,70	1478,20	3,90	6,80	2,00	9,50	17,60	<0,03	-
		H_2O	9,00	12,60	<0,5	<0,1	<0,5	<0,1	1,40	<0,03	-
	35	HNO_3 (8M)	1799,90	55,00	1,80	2,50	<0,5	6,00	6,60	<0,03	-
		H_2O	11,80	<0,5	<0,5	<0,1	<0,5	<0,1	1,80	<0,03	-
	36	HNO_3 (8M)	1425,50	142,50	1,90	4,00	1,30	5,90	14,90	<0,03	-
		H_2O	9,00	2,20	<0,5	<0,1	<0,5	<0,1	1,70	<0,03	-
	37	HNO_3 (8M)	3036,20	185,70	6,20	**97,40**	1,70	12,00	20,00	<0,03	-
		H_2O	12,00	<0,5	<0,5	<0,1	<0,5	<0,1	1,80	<0,03	-
	38a*	HNO_3 (8M)	4173,20	83,80	26,10	22,50	7,50	**23,60**	57,60	0,82	70,30
		H_2O	14,10	<0,5	<0,5	0,50	<0,5	<0,1	1,90	<0,03	0,60
	38b*	HNO_3 (8M)	16,70	1,00	<0,2	<0,1	<0,1	-	2,00	-	0,60
		H_2O	6580,00	343,10	16,10	20,20	3,80	-	34,00	-	69,10

*Actlabs

A Figura 53 mostra elevações nos níveis de íons metálicos em direção à foz com acúmulo progressivo nos sedimentos ao longo do curso d´água principal da microbacia, tanto para a fração potencialmente disponível (extraída em HNO_3) como para a fração prontamente disponível (extraída em H_2O). E nos pontos 33 e 34, em tributário do Córrego do Ajudante, à jusante do Aterro de Salto, ocorrem picos também indicando alteração da qualidade.

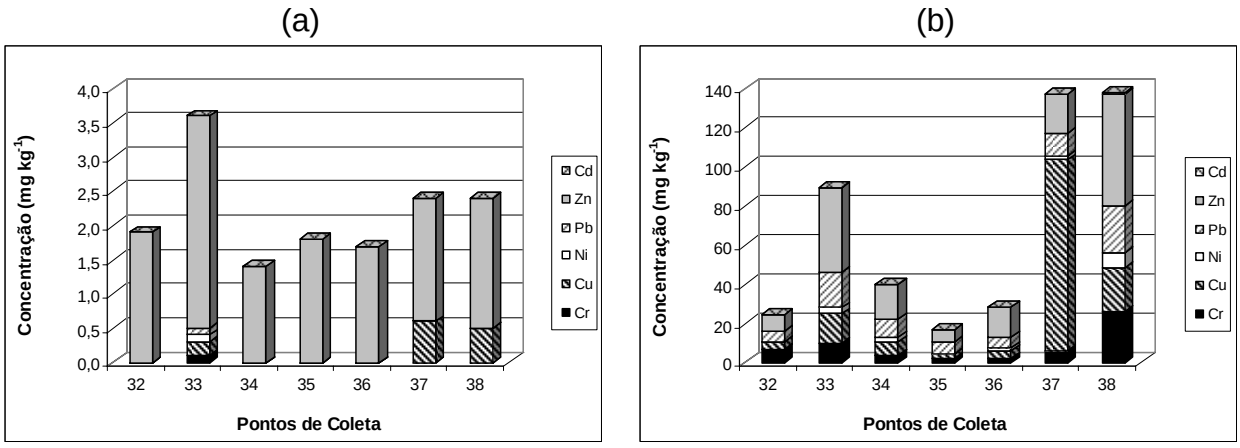

Figura 53. Íons de metais pesados Cd, Zn, Pb, Ni, Cu e Cr nas águas intersticiais (a) e adsorvidos às partículas sólidas de sedimentos (b).

O ferro e manganês não foram representados na Figura 53 por apresentarem teores muito elevados em relação aos demais metais. O bário também não foi representado por ter sido analisado somente em duas amostras de sedimento (33 e 38), embora com concentrações expressivas na fração potencialmente disponível.

Os mecanismos de fixação e disponibilidade dos íons metálicos nos solos e sedimentos dependem de fatores como pH e Eh, natureza das partículas coloidais (carga), presença de matéria orgânica, de óxidos/hidróxidos de ferro e manganês, concentração de eletrólitos (força iônica) etc. (Alloway, 1990; Hypolito *et al.,* 2004).

A solubilidade e mobilidade de metais associados a solos e sedimentos aumenta com a diminuição do pH, decorrente, por exemplo, da presença de efluente ácido. O aumento da salinidade interfere com o efeito da competição entre metais pelos sítios de sorção na superfície sólida e a presença de agentes complexantes sintéticos também pode mobilizar os metais adorvidos

junto às partículas sólidas, formando complexos solúveis (Forstner & Salomons, 1991). Entretanto, dada a prevalência de argilominerais como caulinita e mica nas amostras de solo/sedimento, o fenômeno de adsorção pode ser considerado pouco significativo. Os íons metálicos encontram-se em estado latente e com variações das condições químicas e físico-químicas do ambiente podem mobilizar-se para as águas.

A complexação dos íons de metais pesados depende da composição química das águas intersticiais dos solos, principalmente, da presença de substâncias húmicas e concentração de íons carbonatos, sulfatos, cloretos e agentes quelantes.

Os resultados de extração de ânions F^-, Cl^- e SO_4^{2-} em algumas amostras de solo e sedimento indicam baixos teores nas águas intersticiais (Tabela 42).

Tabela 42. Extrações iônicas (em mg kg^{-1}) de solo e sedimento em H_2O.

	Amostra	F^-	Cl^-	SO_4^{2-}
Condomínio Santa Filomena	**20:0,2–0,5**	0,1	28,1	13,0
	20:0,5–1,2	0,2	25,5	9,7
	21:0,2–0,6	0,3	32,8	10,4
	24:0,5–0,8	<0,1	25,2	8,9
Microbacia do Ajudante	**18–B**	<0,1	27,5	7,2
	19:0,3–0,5	0,4	24,6	8,9
	19:0,9–1,2	0,4	27,6	8,8
	30	0,3	29,8	8,8
	32	0,1	27,3	10,0
	33	0,2	32,1	12,1
	36	0,3	28,0	16,9
	37	0,2	32,3	13,4
	38	0,3	27,5	17,8

Constata-se sensível elevação nas concentrações de sulfato nos sedimentos do Córrego do Ajudante, do ponto 30 (cabeceira) em direção ao 38 (fóz), provavelmente associada ao lançamento de efluentes.

7.8. ÁGUAS SUBTERRÂNEAS RASAS

Os poços rasos situados, em sua maioria, no manto de alteração associado ao Sub-Grupo Itararé, encontram-se predominantemente, no Condomínio Santa Filomena (18 poços) e os restantes, na micro-bacia do Córrego Ajudante (Figura 54, Tabela 43).

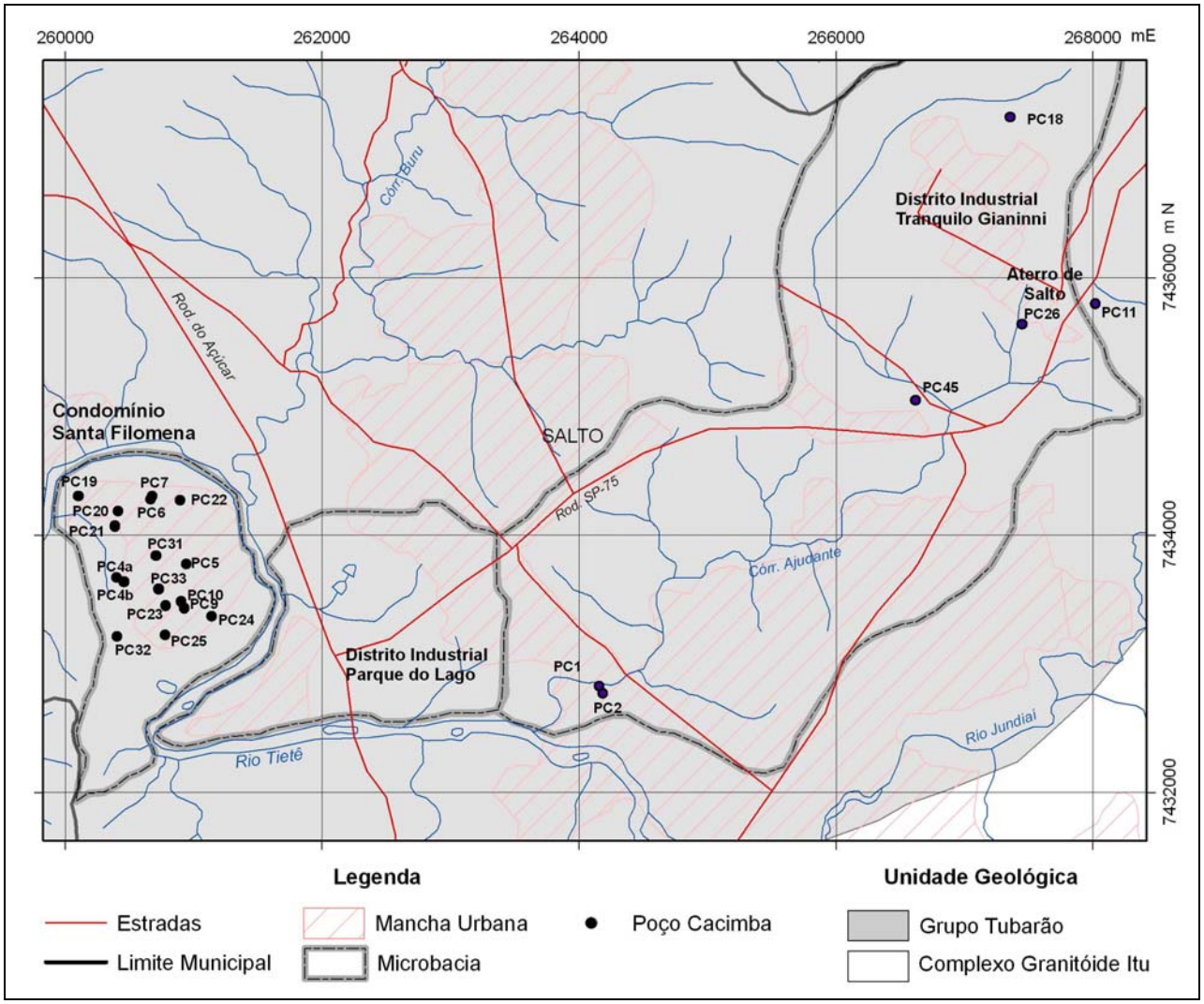

Figura 54. Localização dos poços cacimba amostrados.

Tabela 43. Dados de poços cacimba na região de Salto.

Ponto	Local	UTME (m)	UTMN (m)	Prof.(m)	NE (m)	Diâmetro (m)	Distância da Fossa (m)
PC-01	Próximo a antigo curtume	264176	7432734	12,00	aflorante	3,00	-
PC-02	Próximo a antigo curtume	264146	7432793	10,00	1,82	3,00	-
PC-04a	Cond. Santa Filomena	260388	7433639	23,00	-	-	
PC-04b	Cond. Santa Filomena	260446	7433607	22,00	15,31	-	
PC-05	Cond. Santa Filomena	260931	7433741	-	7,57	2,00	
PC-06	Cond. Santa Filomena	260655	7434240	-	-	-	
PC-07	Cond. Santa Filomena	260666	7434265	-	4,78	-	
PC-09	Cond. Santa Filomena	260918	7433401	-	15,53	2,60	
PC-10	Cond. Santa Filomena	260893	7433452	-	15,13	-	
PC-11	Granja Piu-piu	268008	7435765	-	aflorante	2,00	
PC-18	Faz Vesúvio	267345	7437213	-	0,57	1,60	
PC-19	Cond. Santa Filomena	260092	7434264	12,00	6,06	3	10
PC-20	Cond. Santa Filomena	260401	7434151	21,00	10,92	-	
PC-21	Cond. Santa Filomena	260378	7434035	30,00	10,84	2	5
PC-22	Cond. Santa Filomena	260886	7434232	10,00	10,60	1,5	30
PC-23	Cond. Santa Filomena	260771	7433419	20,00	10,00	2	150
PC-24	Cond. Santa Filomena	261128	7433335	16,00	10,75	1,65	300
PC-25	Cond. Santa Filomena	260766	7433189	26,00	23,00	1,65	20
PC-26	Sit Figueira, à jusante do Aterro de Salto	267438	7435604	8,00	5,85	1,7	-
PC-31	Cond. Santa Filomena	260695	7433805	-	-	-	
PC-32	Cond. Santa Filomena	260391	7433178	-	-	-	
PC-33	Cond. Santa Filomena	260715	7433550	-	-	-	
PC-45	Sitio próximo à Talgo	266607	7435011	22,00	-	-	

Das 30 análises químicas de águas dos poços cacimba (Tabela 44), apenas duas amostras (PC4a-2 e PC20-1) apresentaram valores de erro elevados que não foram considerados nas interpretações.

Tabela 44. Análises químicas de águas de poços cacimba da região de Salto.

Amostra	Data Coleta	pH	Eh	Cond. Eletr.	Ca^{2+}	Na^{+}	K^{+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	Fe_t	Mn^{2+}	Cl^{-}	SO_4^{2-}	F^{-}	Br^{-}	NO_3^{-}	SiO_2	Classificação - Piper
			mv	$\mu S\ cm^{-1}$	$mg\ dm^{-3}$													
PC01	2/5/07	5,95	248	197	5,68	14,02	15,35	3,94	<0,03	0,13	49,82	17,10	4,16	0,09	0,08	31,61	-	Mg-Na-Cl-HCO3-NO3
PC02	2/5/07	6,8	94	208	5,31	7,53	28,29	2,11	0,47	0,54	59,79	19,09	17,20	0,18	0,12	9,45	-	Na-Mg-Cl-HCO3
PC04a-1	2/5/07	7,1	88	402	30,77	8,25	27,27	7,12	0,75	0,14	199,30	0,40	9,55	0,21	0,10	0,12	-	Na-Ca-HCO3
PC04a-2	2/4/08	7,22	**-144**	418	>20,0	10,10	16,20	7,10	0,01	<0,01	124,09	<2	<5	<0,5	-	-	41,80	Na-Ca-Mg-HCO3
PC04b-1	2/5/07	6,03	172	65	2,99	2,26	4,61	3,81	1,09	0,23	24,91	0,96	2,11	0,07	0,03	7,00	-	Na-Mg-HCO3
PC04b-2	2/4/08	6,17	304	63	2,80	1,28	3,34	4,16	0,03	<0,01	19,93	<2	<5	<0,5	-	12,13	30,00	Ca-Na-K-HCO3
PC05	2/5/07	5,62	195	40	2,01	0,27	1,70	0,90	0,83	<0,01	9,96	0,88	0,17	0,10	0,06	2,28	-	Ca-Na-HCO3
PC06	2/5/07	5,22	217	37	0,28	0,74	2,42	0,81	1,44	0,13	5,17	1,06	0,12	0,03	<0,0001	4,27	-	Na-HCO3-Cl
PC07	2/5/07	4,99	222	69	0,94	2,08	3,60	3,23	0,21	<0,01	4,98	4,67	0,09	0,04	<0,0001	15,17	-	K-Na-Mg-Cl-NO3
PC09	2/5/07	5,88	139	49	3,43	0,64	2,95	2,11	0,19	0,18	12,93	0,43	0,17	0,00	<0,0001	7,33	-	Na-K-Ca-HCO3
PC10	2/5/07	5,69	182	44	2,32	0,44	1,58	1,97	0,44	0,23	14,95	0,78	0,08	0,05	<0,0001	3,04	-	Ca-K-Na-HCO3
PC11-1	3/5/07	5,41	173	171	5,08	10,51	8,69	2,96	0,35	0,51	106,00	7,45	2,67	0,37	0,53	57,50	-	Na-Mg-HCO3
PC11-2	31/3/08	5,42	159	34	1,20	1,13	2,46	1,34	0,01	0,25	10,34	<2	<5	<0,5	-	-	21,70	Na-Mg-HCO3-SO4
PC18-1	3/5/07	5,23	217	15	0,18	0,14	1,90	0,27	<0,03	0,30	2,59	0,66	0,33	0,04	0,09	2,04	-	Na-HCO3
PC18-2	1/4/08	5,1	258	22	<0,07	0,13	1,83	0,47	0,02	<0,01	2,59	<2	<5	<0,5	-	-	8,03	Na-HCO3
PC19	13/8/07	5,51	233	79	2,03	3,43	5,90	3,13	0,13	0,12	14,95	8,78	1,64	0,06	0,05	4,64	-	Na-Mg-Cl-HCO3
PC20-1	14/8/07	7,62	705	323	10,75	18,50	26,66	4,02	0,70	0,06	134,44	5,23	1,26	0,21	0,09	10,65	-	Na-Mg-HCO3
PC20-2	2/4/08	7,65	246	353	20,00	14,60	26,70	4,22	0,01	<0,01	189,33	4,71	<5	<0,5	-	16,34	44,70	Na-Mg-Ca-HCO3
PC21	14/8/07	7,69	189	435	16,84	20,43	45,88	4,72	0,54	0,08	239,16	26,86	14,68	0,10	0,04	14,42	-	Na-Mg-HCO3
PC22	14/8/07	5,35	231	33	1,05	0,47	2,80	1,74	<0,03	0,04	9,96	1,34	0,16	0,03	<0,001	6,02	-	Na-Ca-HCO3
PC23-1	14/8/07	5,53	237	41	0,43	1,56	1,57	3,08	<0,03	0,02	9,96	0,49	0,07	0,03	0,07	8,93	-	Mg-K-Na-HCO3
PC23-2	3/4/08	5,72	256	54	1,40	2,72	2,46	5,10	0,20	0,02	14,95	<2	<5	<0,5	-	12,53	31,80	Na-K-Mg-HCO3-SO4
PC24	14/8/07	5,56	234	26	1,10	0,55	1,40	1,49	<0,03	0,10	9,96	0,50	0,16	0,03	0,10	4,83	-	Na-Ca-HCO3
PC25	14/8/07	6,12	221	40	3,64	0,33	0,79	2,63	<0,03	0,05	0,00	0,31	0,34	0,03	0,05	0,25	-	K-Ca-
PC26-1	15/8/07	7,1	218	816	56,74	59,46	39,33	7,10	<0,03	0,06	338,81	99,15	9,52	0,21	0,44	0,88	-	Mg-Ca-HCO3-Cl
PC26-2	2/4/08	6,50	221	785	89,00	32,00	33,60	7,01	0,06	0,03	318,88	95,10	6,83	<0,5	-	-	30,30	Ca-Mg-HCO3-Cl
PC-31	2/4/08	6,45	273	59	9,90	0,26	0,97	1,57	0,01	<0,01	15,51	<2	<5	<0,5	-	3,23	12,50	Ca-HCO3-SO4
PC-32	3/4/08	5,76	275	49	1,80	1,19	5,29	2,82	0,01	<0,01	18,10	<2	<5	<0,5	-	-	55,00	Na-HCO3-SO4
PC-33	3/4/08	5,77	275	23	2,70	1,00	2,01	2,16	0,02	<0,01	4,98	<2	<5	<0,5	-	5,85	13,50	Ca-Na-Mg-HCO3-NO3-SO4
PC45	20/11/08	6,48	85	146	2,22	8,03	9,62	3,96	<0,03	0,37	59,79	0,20	0,13	0,01	<0,001	<0,019	26,80	Na-Mg-HCO3

As águas subterrâneas de poços cacimba classificam-se em sua maioria, segundo o diagrama de Piper, como bicarbonatadas cálcicas ou magnesianas e, subordinadamente, sódicas, podendo ocorrer águas cloretadas-sulfatadas cálcicas-magnesianas (Figura 55).

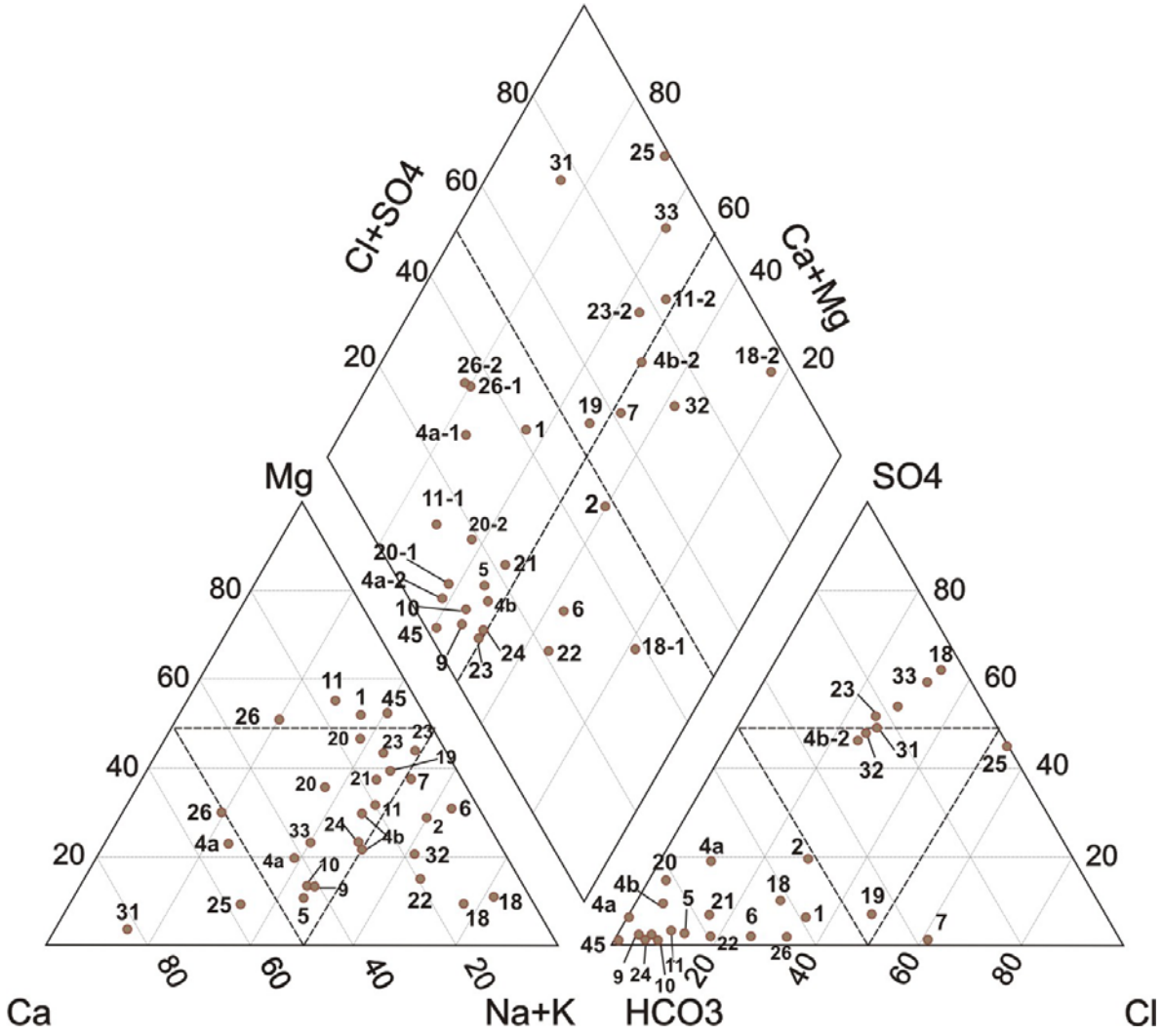

Figura 55. Classificação das águas subterrâneas em poços cacimba - Diagrama Piper (% meq/L).

Estas águas de aquífero raso (freático) apresentam valores inferiores de pH, quando comparadas às águas de poços profundos, variando de 4,99 a 7,69 com valor médio 5,99. Sua salinidade, expressa em termos de condutividade elétrica, é também comparativamente menor com média 149 μS/cm, e apresentam baixas concentrações de Ca^{2+}, Na^{2+} e SO_4^{2-}, em comparação às águas profundas (Tabela 12, item 7.1; Tabela 24, item 7.2).

Esta comparação pode ser melhor observada ao se considerar uma microbacia como a do Córrego do Ajudante. A Tabela 45 apresenta valores médios para alguns parâmetros analisados nas águas subterrâneas rasas (Aquífero Freático) e profundas (Aquíferos Cristalino e Tubarão) nesta microbacia.

Tabela 45. Características e resultados analíticos das águas subterrâneas dos poços cacimba e tubulares (valores médios) na Microbacia do Córr. do Ajudante.

Parâmetro	Unidade	Aquífero		
		Cristalino	Tubarão	Freático
Quantidade de poços		6	5	5
Profundidade	m	241,00	182,00	15,40
Nível D'água	m	50,00	78,00	3,80
Eh	V	+0,151	+0,234	+0,171
Condutividade Elétrica	$\mu S\ cm^{-1}$	330,17	292,33	148,80
pH	-	7,60	7,78	5,95
Ca^{2+}	$mg\ dm^{-3}$	17,05	12,39	4,57
Mg^{2+}	$mg\ dm^{-3}$	1,87	2,94	8,04
Na^{+}	$mg\ dm^{-3}$	54,45	43,67	12,76
K^{+}	$mg\ dm^{-3}$	0,82	0,86	2,69
Fe(total)	$mg\ dm^{-3}$	0,17	0,23	0,39
Alcalinidade Total	$mg\ dm^{-3}\ CaCO_3$	151,75	145,13	40,74
Cl^{-}	$mg\ dm^{-3}$	8,52	9,87	14,01
SO_4^{2-}	$mg\ dm^{-3}$	47,84	29,75	8,01
F^{-}	$mg\ dm^{-3}$	2,28	2,86	0,21
NO_3^{-}	$mg\ dm^{-3}$	0,11	0,04	21,06
SiO_2	$mg\ dm^{-3}$	24,52	27,56	17,42

As águas profundas dos Aquíferos Cristalino e Tubarão na área da microbacia apresentam, respectivamente, valores de pH médios de 7,60 (mín.:6,46 - máx.: 8,22) e 7,78 (mín.:7,16 - máx.: 8,56) e condutividade elétrica média de 330,17 $\mu S\ cm^{-1}$ e 292,33$\mu S\ cm^{-1}$. Em geral, as águas classificam-se como bicarbonatadas sódicas, predominantemente, bicarbonatadas cálcicas ou magnesianas, podendo ocorrer, também, águas sulfatadas cálcicas-sódicas.

Destacam-se os elevados teores de fluoreto (>1,5 $mg\ dm^{-3}$) nas águas subterrâneas profundas, originados da decomposição dos minerais das rochas às quais se associam, conforme discutido anteriormente. Nos poços cacimba as concentrações de F^{-} são muito baixas, não atingindo 0,50 $mg\ dm^{-3}$.

As águas do Aquífero Freático, apresentam valores inferiores de pH, com 6,14 de média, indicando influência das águas da chuva. Sua salinidade expressa em termos de condutividade elétrica é comparativamente menor. Cabe destacar que a condutividade elétrica (816 $\mu S\ cm^{-1}$) no poço cacimba

situado à jusante do Aterro de Salto (PC-26, Figura 52) foi desconsiderada por não representar condição natural das águas freáticas, uma vez que este poço demonstra evidências de contaminação proveniente do aterro (Coliformes Totais: 920 N.M.P 100/mL, resultado obtido pelo SAAE-Indaiatuba, em Agosto/2007).

Alguns poços cacimba apresentaram elevados valores de $Fe_{(total)}$ (mín.: 0,06 mg dm^{-3} e máximo: 0,54 mg dm^{-3}) e NO_3^- (mínimo: 0,88 mg dm^{-3} e máximo: 57,5 mg dm^{-3}), indicativos de problemas com potabilidade para consumo humano, possivelmente associados à má conservação do poço.

Ao contrário das águas subterrâneas profundas, que estão em equilíbrio com as rochas a pH mais alcalino, as águas rasas de poços cacimba sofrem influência de água meteórica, apresentando valores de pH mais ácidos e, portanto, maior dissolução e neoformações mineralógicas como de caulinita e esmectita, que correspondem a estágios mais avançados de alteração (Figuras 56 e 57).

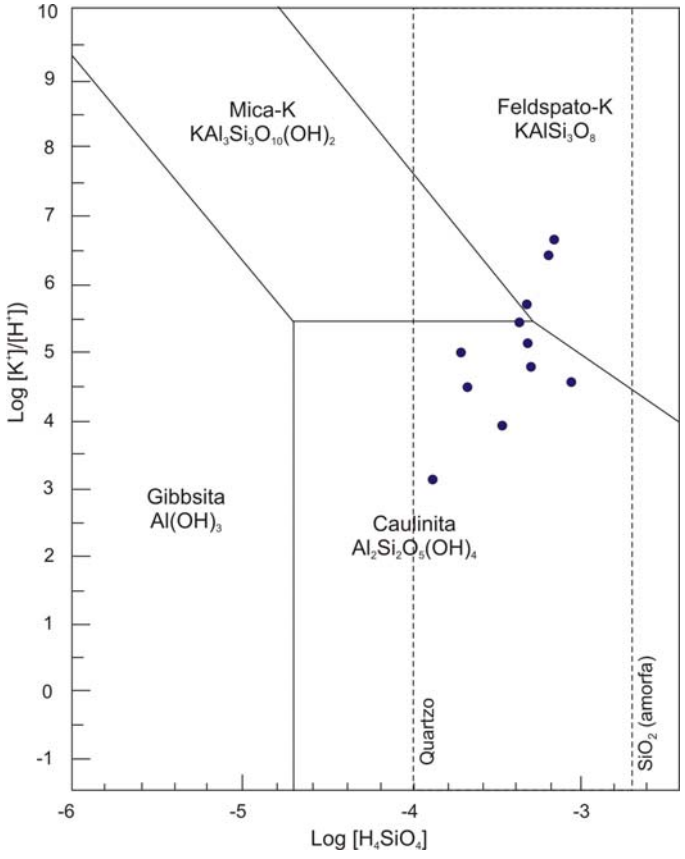

Figura 56. Diagramas de atividade das águas de poços cacimba: log $[K^+]/[H^+]$ em função de log $[H_4SiO_4]$.

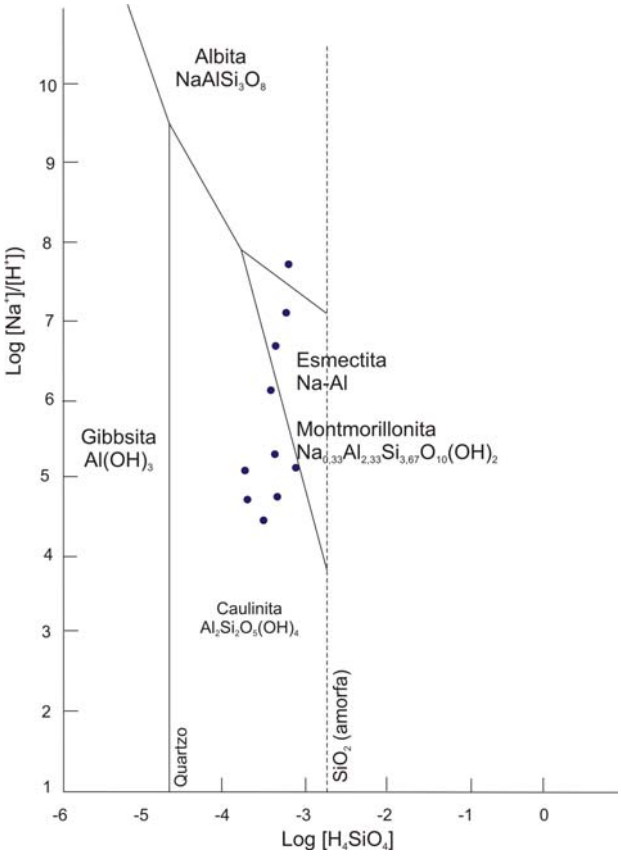

Figura 57. Diagramas de atividade das águas de poços cacimba: log $[Na^+]/[H^+]$ em função de log $[H_4SiO_4]$.

As características das águas subterrâneas rasas assemelham-se às do córrego, quando se comparam os dados de concentrações iônicas (Ca^{2+}, Mg^{2+}, $Fe_{(t)}$, Na^{+}, K^{+}, F^{-}, alcalinidade) e pH (ver item 7.9). Apresentam-se menos mineralizadas em relação às águas profundas, indicando relativo isolamento entre estes sistemas aquíferos.

O mapa potenciométrico da Figura 58a indica a direção do fluxo subterrâneo do aquífero freático para os canais de drenagem da microbacia, enquanto os fluxos das águas subterrâneas profundas extrapolam a área da micro-bacia do Córrego do Ajudante em direção aos Rios Jundiaí (a leste) e Tietê (a sul) (Figura 58b).

O isolamento destes sistemas pode também ser averiguado pelas profundidades de nível d'água dos poços cacimba em relação às de poços tubulares (Tabela 45).

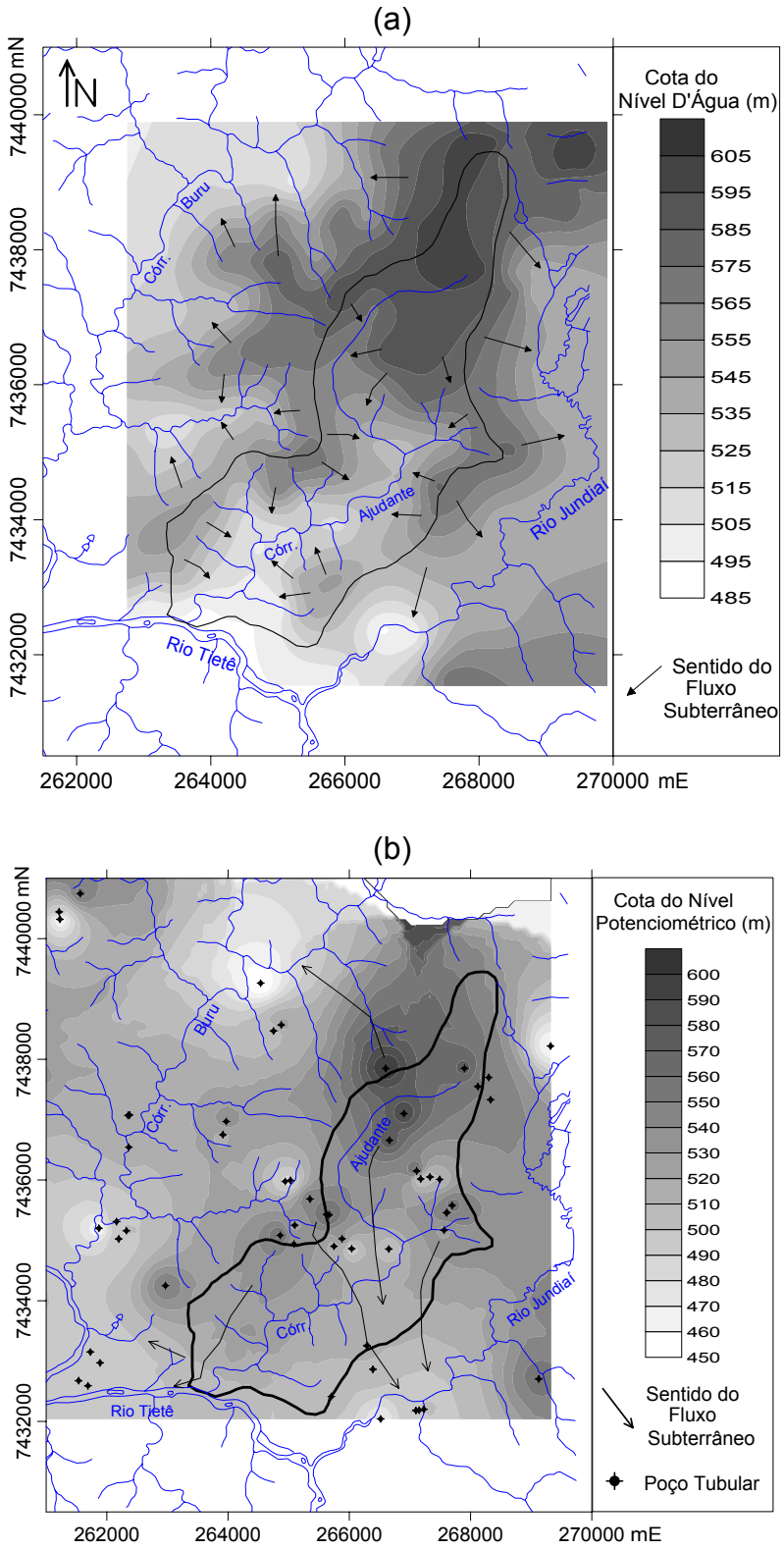

Figura 58. Mapa potenciométrico na Microbacia do Córr. Ajudante: (a) aquífero raso; (b) aquífero profundo.

7.9. ÁGUAS SUPERFICIAS

Na Tabela 46 têm-se os resultados físico-químicos, químicos e bacteriológicos das amostras do Córrego do Ajudante (amostras 31, 32, 35, 36, 37 e 38), de seu tributário (amostras 33 e 34) e do Rio Tietê (amostra 39), bem como dados de CONAMA (2005) em relação às Classes I, II e III. A localização dos pontos em mapa encontra-se a na Figura 51.

Tabela 46. Resultados analíticos das águas superficiais do Córrego do Ajudante.

Parâmetro	Unidade	Resolução CONAMA 357/05			Ponto								
					31	32	33	34	35	36	37	38	39
		Classe I	Classe II	Classe III	Represa Faz. Vesúvio	Represa Faz. Vesúvio	Afluente do Córr. Ajudante	Afluente do Córr. Ajudante	Próx. Talgo	Bairro Santo Antonio	Próx. Curtume Telesi	Foz do Córr. Ajudante	Rio Tietê
Distância da Fóz - Rio Tietê (km)					9,70	8,65	6,69	6,45	5,77	3,32	1,08	0,30	0,00
Eh	V				+0,272	+0,248	+0,105	+0,244	+0,031	+0,223	+0,205	+0,187	+0,186
Condutividade Elétrica	$\mu S\ cm^{-1}$				17,00	17,00	232,00	222,00	64,00	90,00	178,00	165,00	540,00
pH		6,0 a 9,0	6,0 a 9,0	6,0 a 9,0	6,60	6,19	7,07	7,41	5,83	7,05	7,08	7,06	7,43
Alcalinidade ($CaCO_3$)	$mg\ dm^{-3}$	120			11,00	14,70	65,00	100,20	31,90	34,00	56,00	56,00	114,91
Dureza ($CaCO_3$)	$mg\ dm^{-3}$	500			7,00	2,00	64,00	79,20	15,20	26,00	39,00	41,00	NR
Oxigênio Consumido	$mg\ dm^{-3}\ O_2$				2,20	0,80	5,90	1,30	5,60	3,80	5,00	6,10	NR
Turbidez	UNT	até 40	até 100	até 100	39,10	13,80	882,00	6,00	55,90	154,00	104,00	111,00	NR
Cor Verdadeira	mg Pt/L	nível natural do corpo	Até 75	até 75	125,00	40,00	200,00	20,00	125,00	125,00	80,00	70,00	NR
Ca^{2+}	$mg\ dm^{-3}$				1,00	0,24	10,80	4,36	2,62	5,10	8,70	9,10	19,50
Mg^{2+}	$mg\ dm^{-3}$				0,28	0,42	7,73	14,90	2,10	2,55	3,33	3,31	4,08
Na^{+}	$mg\ dm^{-3}$				1,78	3,64	15,90	19,25	6,42	7,36	17,30	13,40	61,80
K^{+}	$mg\ dm^{-3}$				0,71	0,48	7,58	2,46	1,82	4,23	5,29	5,44	13,30
Al^{3+}	$mg\ dm^{-3}$	0,10	0,10	0,20	0,08	<0,03	0,06	<0,03	<0,03	0,19	0,27	0,17	0,04
Fe (total)	$mg\ dm^{-3}$	0,30	0,30	5,00	2,75	0,21	20,30	0,23	1,73	7,25	5,35	5,45	0,21
Mn^{2+}	$mg\ dm^{-3}$	0,10	0,10	0,50	0,001	<0,002	1,57	0,69	0,13	0,14	0,24	0,19	0,04
Ni^{2+}	$mg\ dm^{-3}$				0,001	NR	0,0008	NR	NR	0,01	0,0011	0,0013	0,01
Cu^{2+}	$mg\ dm^{-3}$	0,009	0,009	0,013	0,002	<0,002	0,0008	<0,002	<0,002	0,00	0,0025	0,0023	0,01
Zn^{2+}	$mg\ dm^{-3}$	0,18	0,18	5,00	0,03	NR	0,02	NR	NR	0,03	0,03	0,02	0,04
Br^{-}	$mg\ dm^{-3}$				0,01	0,01	0,09	0,07	0,01	0,02	0,03	0,02	63,30
Pb^{2+}	$mg\ dm^{-3}$				0,0002	NR	0,0003	NR	NR	0,0005	0,001	0,0005	0,0005
C^{l-}	$mg\ dm^{-3}$	250	250	250	<2,0	2,29	35,20	16,60	4,44	4,66	11,20	10,30	27,00
SO_4^{2-}	$mg\ dm^{-3}$	250	250	250	<5,0	0,53	<5,0	3,56	13,90	<5,0	16,70	10,20	NR
F^{-}	$mg\ dm^{-3}$	1,40	1,40	1,40	<0,5	<0,5	<0,5	0,12	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	14,30
PO_4^{3-}	$mg\ dm^{-3}$	0,10	0,10	0,15	NR	NR	NR	NR	NR	<0,3	0,52	0,34	5,23
SiO_2	$mg\ dm^{-3}$				8,18	6,69	9,87	12,90	9,26	13,30	12,90	14,10	63,30
NO_3^{-}	$mg\ dm^{-3}$				1,64	1,90	12,62	1,90	5,45	2,57	5,09	4,07	NR
N-albuminoide	$mg\ dm^{-3}$				0,72	NR	2,10	NR	NR	1,04	4,56	3,34	NR
$N\text{-}NH_4$	$mg\ dm^{-3}$				0,17	NR	0,27	NR	NR	0,24	0,50	0,36	NR
DQO	$mg\ dm^{-3}$				27,00	NR	57,00	NR	NR	36,00	59,00	84,00	NR
Coliforme termotolerante	NMP/100 mL	200	1000	2500	24000	40	11000	3500	3300	160000	160000	16000	NR
Escherichia coli	NMP/100 mL	Facultativa	Faculta-tiva	Faculta-tiva	2200	40	1300	1700	1700	24000	160000	160000	NR

NR : não realizada

Ao se avaliar a qualidade da água em termos de acréscimo de substâncias ao longo de um curso d'água, observa-se um incremento nas concentrações iônicas de cálcio, potássio, sódio, amônio, cloreto, nitrato e fosfato das cabeceiras até a foz do Córrego do Ajudante no Rio Tietê (Figura 59).

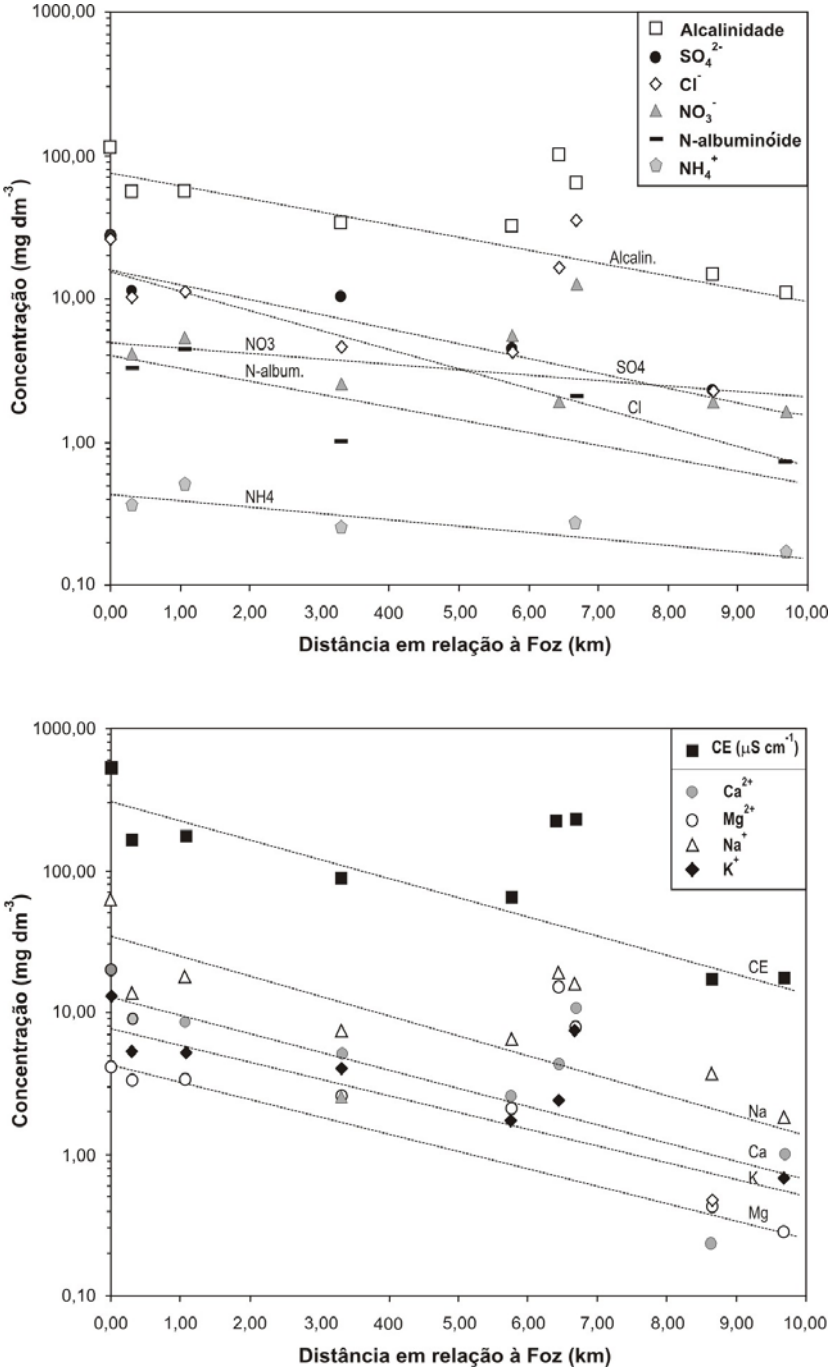

Figura 59. Gráficos representando parâmetros físico-químicos e químicos em função da distância à Foz do Córrego do Ajudante no Rio Tietê.

Este aumento também se observa nos valores de condutividade elétrica, como conseqüência da elevação dos teores de sais dissolvidos influenciados, principalmente, pelo lançamento de águas servidas e de esgoto no córrego. O mesmo pode ser observado para DQO e análise bacteriológica (Tabela 46).

O Ponto 31 (Figura 51) deveria representar um conjunto de nascentes, cujas águas se reúnem na represa da Fazenda Vesúvio, contudo não pode ser considerado como pertencente à Classe 1, uma vez que apresenta elevadas concentrações de ferro e colônias bacteriológicas. Isto é explicado pela influência de atividades agrícola e de pastagem com presença de gado ao redor, a eventos chuvosos e arraste pelas enxurradas. O Ponto 32, situado à jusante, apresenta características de Classe 1.

As amostras dos Pontos 36, 37 e 38, que se aproximam cada vez mais da foz do Córrego Ajudante no Rio Tietê, foram coletadas em locais onde há influência de lançamento de esgoto doméstico, apresentando forte odor típico. No exame bacteriológico, todas as amostras apresentaram Coliformes termotolerantes e *Escherichia Coli* acima dos padrões estabelecidos pela Resolução CONAMA 357/05, indicando entrada de agentes poluidores na água.

As amostras 33 e 34 de córrego tributário, por se encontrarem associados a cargas poluentes de antigo lixão municipal, onde atualmente está situado o Aterro de Salto, apresentam teores mais elevados para a maioria dos parâmetros analisados (Figura 56).

Cerca de 8,0 % (2407 t/ano) dos resíduos sólidos industriais descartáveis de Salto eram destinados ao Lixão da Prefeitura, conforme levantamento efetuado em 1984 pela CETESB; 39,5 % era queimado em formos ou caldeira; 22,8% disposto inadequadamente em terreno da própria indústria à céu aberto; 1,0% era descartado em fossa em terreno da indústria; 21,5% vendido, doado ou recuperado; e o restante destinado de outras formas.

No antigo Lixão da Prefeitura foram dispostos resíduos provenientes de indústrias: Metalúrgica (produção diversificada como de peças automobilística, tratorística e bélica; peças usinadas, prensas; botijões e cilindros, telas e

cercas; tratamento superficial de metais, etc.), de Máquinas e Equipamentos, de Material Elétrico e de Comunicação (cabos de cobre, auto-falantes, aparelhos de iluminação; peças de computadores e telefonia), Têxtil (tecidos e fios), Química, de Produtos de Madeira (instrumentos musicais, aparelhagem eletrônica e cordas), Couros e Peles, Perfumaria, Papel e Papelão, entre outras (CETESB, 1984). Os resíduos sólidos dispostos neste lixão eram compostos, conforme a tipologia industrial, de resíduos gerais de fábrica, de restaurante, pó, borra de tinta, aparas, cinzas de caldeira, etc.

Dentre as atividades, aquelas relacionadas à metalurgia, produção de máquinas e equipamentos, materiais elétricos e eletrônicos, e química, produzem resíduos perigosos, podendo ser categorizados como de Classe I, contendo contaminantes como os íons de metais ferro, chumbo, cobre, cromo, cádmio, níquel, zinco, bário, etc. Do total de resíduos industriais descartáveis produzidos anualmente (30.250 ton/ano), 1,9% correspondia à Classe I – perigosos (CETESB, 1984).

Os resultados indicam que os recursos hídricos superficiais e subterrâneo raso encontram-se em processo de deterioração em função deste antigo lixão localizado nas imediações do córrego e do lançamento de efluentes domésticos.

8. DISCUSSÕES FINAIS

O estudo hidrogeoquímico na Região de Salto (SP) envolveu, na primeira parte do trabalho, a caracterização das águas subterrâneas a partir de suas propriedades físico-químicas e químicas, associadas à composição química e mineralógica das rochas com as quais estão em equilíbrio.

Foram estudadas separadamente as interações rocha-água-solo no sistema aquífero Cristalino (granítico, fissural) e no sistema aquífero Tubarão (sedimentar, granular), com base em dados hidroquímicos de poços tubulares profundos, litológicos de amostras coletadas em superfície, e experimentais (alteração de rochas). Como vários poços da região não se enquadram nestes grupos que explotam estritamente um dos aquíferos, foi considerado um terceiro grupo de águas correspondente aos poços mistos que atravessam ambos os Aquíferos Tubarão (T) e Cristalino (C).

As águas do Aquífero Cristalino apresentam pH próximo da neutralidade (média 7,16), são fracamente salinas com condutividade elétrica média de 249 $\mu S\ cm^{-1}$ e classificam-se, predominantemente, como bicarbonatadas, cálcicas e sódicas. Os íons Ca^{2+}, Na^{+} e SiO_2 são provenientes, principalmente, da dissolução incongruente do plagioclásio dos granitos (e hornblenda).

As águas do Aquífero Tubarão apresentam pH variável de 6,22 a 9,89, com média 7,80. São pouco salinas, com condutividade elétrica média de 311 $\mu S\ cm^{-1}$, mas podendo atingir 822 $\mu S\ cm^{-1}$. As concentrações iônicas de sódio, magnésio, sulfato e cloreto são mais elevadas em relação ao Aquífero Cristalino. O sódio é proveniente da alteração de plagioclásio, o magnésio e potássio de micas, sulfato do enxofre presente em matéria orgânica. Sulfatos e cloretos também podem estar associados a salmouras residuais que permaneceram nos espaços porosos de argilas e folhelhos, quando da deposição em ambiente marinho, ou a águas marinhas antigas que migraram ou foram incorporadas aos sedimentos.

Águas do tipo bicarbonatada sódica e cálcica-magnesiana ocorrem predominantemente em poços com profundidade média menor (110m) e pH médio de 7,27, enquanto águas bicarbonatadas-sulfatadas sódicas, estão associadas a poços mais profundos (média 195m) e pH mais elevado (média 8,07).

As características das águas dos poços mistos assemelham-se às do Aquífero Tubarão quanto ao pH, salinidade e composição química.

Os poços que explotam o Aquífero Cristalino, mas que apresentam cobertura sedimentar (CT), mesmo pouco espessa, também foram considerados como poços mistos. A composição de suas águas, muito similar às de TC, indicam que a cobertura sedimentar exerce forte influência nas características das águas em relação ao embasamento Cristalino.

Para estes dois grupos, TC e CT, as águas dominantemente bicarbonatadas sódicas, seguidas de bicarbonatadas sódicas-cálcicas, ocorrem em poços menos profundos (média de 183m) e pH neutro (média 7,13). Os tipos bicarbonatados-sulfatados sódicos predominam em poços mais profundos (média de 221m) com águas mais alcalinas (pH médio 8,12).

Embora a composição das águas seja fortemente afetada pela constituição litológica dos aquíferos, também sofre modificações nas suas características durante o percurso do fluxo subterrâneo, sendo influenciada pelas condições de circulação e pelo tempo de trânsito e de contato. Esta influência foi notada tanto pelo aumento das concentrações de Na^+, F^-, Cl^-, SO_4^{2-} e do pH com a profundidade, como pelo aumento da salinidade da área de recarga no sentido da área de descarga, que corresponde aos principais cursos d'água da região: Rio Tietê e Rio Jundiaí.

A ocorrência de águas salobras em 3 poços do grupo CT (PT-3, PT-31 e PT-34) é acompanhada de elevada força iônica e teores anômalos de sulfato e cloreto. Esses poços, assim como o PT-20 (no Aquífero Tubarão), estão situados no Condomínio Santa Filomena, próximos ao Rio Tietê. Outras duas ocorrências, localizadas no vale do Rio Jundiaí, também se destacam pela elevada concentração de Total de Sólidos Dissolvidos (TSD). As águas nestas áreas também apresentaram anomalias geoquímicas de fluoreto.

Alguns autores atribuem o aumento da salinidade (de águas Na-HCO3 e Na-SO4-Cl) e do teor de fluoreto à proximidade de poços a alinhamentos estruturais de direção NW-SE e um padrão de drenagem condicionado principalmente por lineamentos NW, mas também segundo lineamentos NE e NS no Estado de São Paulo.

Estes lineamentos podem estar associados aos principais traços de drenagem dos Rios Tietê e Paranapanema (Fraga, 1992; Campos, 1993). Szikszay *et al.* (1981) também constataram uma correlação entre anomalias nas concentrações salinas de águas dos Aquíferos Bauru e Serra Geral e alinhamentos estruturais de direções E-W e N-S (Rio Grande) com inflexões (Rio Tietê), sugerindo conexão hidráulica entre aquíferos confinados e aquíferos rasos através de fraturas e zonas de falhas.

Foram observadas em Salto falhas normais NW com rejeitos de até dezenas de metros cortando os granitóides e as rochas do Subgrupo Itararé. Este aspecto da influência tectônica e estrutural na circulação da água em sistemas de falhas não foi enfocado neste trabalho, mas merece um aprofundamento em estudos futuros, visando esclarecer possíveis correlações com as anomalias de fluoreto e salinidade.

As condições de elevação das concentrações de HCO_3^-, SO_4^{2-} e Cl^- nas águas poderiam também estar relacionas às porções confinadas ou de circulação isolada/restrita nos sistemas aquíferos. Estas águas poderiam ainda ter sido isoladas hidrogeologicamente durante a sedimentação das rochas do Subgrupo Itararé.

A ocorrência destes locais com água salobras/salinas merece um aprofundamento na pesquisa sendo necessários estudos envolvendo técnicas isotópicas na identificação de origens prováveis da salinidade, como por exemplo, $\delta^{34}S$ e ^{32}S (relação com água marinha) e $\delta^{13}C$ e ^{14}C (datação relacionada à circulação da água).

As anomalias na concentração de flúor foram constatadas em 19 poços de Salto que apresentaram teores acima do permitido (1,5 mg dm^{-3}) para consumo humano de acordo com o Ministério da Saúde.

As concentrações médias de flúor na água do Aquífero Tubarão e poços mistos (Tubarão/Cirstalino) são superiores às do Cristalino.

A origem do flúor na água está associada à alteração dos minerais das rochas formadoras dos aquíferos que contêm fluoretos nos sítios ocupados por hidroxilas da estrutura mineral: biotitas e anfibólios das rochas graníticas e argilominerais e micas nas rochas sedimentares do Subgrupo Itararé-Gr. Tubarão. O enriquecimento dessas rochas em flúor estaria associado à percolação de fluidos hidrotermais ricos em flúor vinculado a evento magmático mesozóico (separação de América do Sul e África, gerando o oceano Atlântico Sul).

A presença do flúor na água é controlada pelas condições de equilíbrio água/rocha, com solução normalmente alcalina (pH >7,5) e, conseqüentemente, elevados teores de sílica dissolvida, associados a águas bicarbonatadas ou sulfatadas com consideráveis concentrações de sódio.

O comportamento de fluoreto na água está associado a processos de liberação de Na^+ e de F^- em condições alcalinas e, por outro lado, à remoção de Ca^{2+} como carbonato. O flúor em altas concentrações ocorre em águas pobres em cálcio, ou seja, a concentração de Ca^{2+} determina os limites de fluoreto.

Os experimentos de alteração de rochas graníticas e sedimentares, simulando porções rasas e profundas dos aquíferos, demonstraram o processo de liberação de fluoreto para as águas, com teores compatíveis encontrados nos poços tubulares da região. Comprovaram a origem natural de fluoreto nas águas alcalinas. A eficiência da remoção de flúor acompanha a elevação da condutividade elétrica, pH e lixiviação de sódio.

Constatou-se, também, a influência da salinidade das águas na presença de fluoreto. As amostras de água de poços que apresentaram saturação ou supersaturação em fluorita e calcita correspondem àquelas com elevada salinidade (CE). E nos experimentos de alteração de biotita, a remoção do fluoreto mostrou-se mais eficiente nas condições de alta salinidade (800 $\mu s\ cm^{-1}$) em relação à elevado pH (8,3).

O estudo da ocorrência de anomalias de fluoreto permitiu o estabelecimento de algumas áreas (delimitadas em vermelho na Figura 60) que merecem atenção quanto à explotação e uso de águas subterrâneas na Região

de Salto. Estes limites poderão ser expandidos e novas áreas definidas em função de novos resultados analíticos associadas a uma ampliação da rede de amostragem.

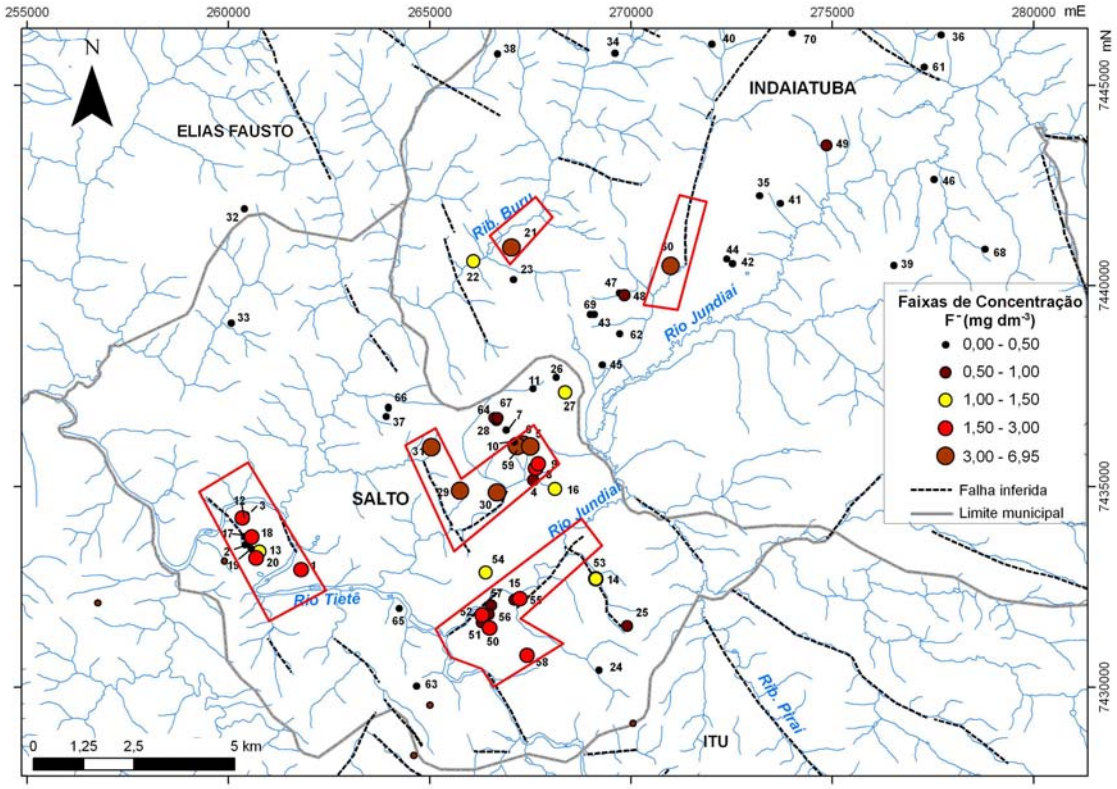

Figura 60. Áreas com anomalias de fluoreto em poços tubulares.

Embora o percentual do uso da água subterrânea seja reduzido em relação ao das águas superficiais nesta região, é crescente a demanda pelo setor industrial e em condomínios , o que sugere a necessidade de maior esclarecimento à população sobre as condições naturais dos aquíferos e suas limitações.

Na segunda parte deste trabalho, foram enfocados os processos geoquímicos nas porções mais superficiais utilizando microbacias como unidades territoriais de análise: a do Córrego do Ajudante e no Condomínio Santa Filomena (próximo ao Rio Tietê).

Foi avaliada a interação entre águas superficiais, solos/sedimentos e águas subsuperficiais de poços cacimba em sistemas rasos, além da interferência de atividades antrópicas nesses meios.

As análises de águas subterrâneas rasas permitiram definir um sistema bem distinto dos aquíferos profundos (Tubarão e Cristalino), menos mineralizadas, com concentrações iônicas e valores de condutividade elétrica e de pH inferiores (média 6,14), indicando relativo isolamento entre estes sistemas aquíferos. Suas características assemelham-se às das nascentes (representadas pela amostra CAJ-01 e CAJ-02), quando se comparam o dados de concentrações iônicas (Ca^{2+}, Mg^{2+}, $Fe_{(t)}$, Na^{+}, K^{+}, F^{-}, alcalinidade) e pH, indicando escoamento subsuperficial para as drenagens.

Em termos de qualidade das águas, constatou-se, como era de se esperar, melhor preservação das aguas profundas em relação às rasas, sendo estas mais susceptíveis a ação de agentes poluidores.

As baixas concentrações de fluoreto nas águas dos poços cacimba, bem como nas extrações em solos, confirmam as condições de equilíbrio em águas mais profundas e, portanto, originadas da interação com as rochas.

Alguns poços cacimba apresentaram elevados valores de $Fe_{(total)}$ (mín.: 0,06 mg dm^{-3} e máximo: 0,54 mg dm^{-3}) e NO_3^- (mínimo: 0,88 mg dm^{-3} e máximo: 57,5 mg dm^{-3}), indicativos de problemas com potabilidade para consumo humano, possivelmente associados à má conservação dos poços. O poço cacimba situado à jusante do Aterro de Salto (PC-26) apresenta evidência de contaminação proveniente do aterro (Coliformes Totais: 920 N.M.P 100/mL e CE=816 $\mu S\ cm^{-1}$).

O estudo em microbacia também permitiu avaliar a qualidade das águas superficiais e sedimentos do Córrego do Ajudante. Em termos de acréscimo de substâncias ao longo de um curso d'água, observou-se incremento nas concentrações iônicas de cálcio, potássio, sódio, amônio, cloreto, nitrato e fosfato, e no aumento da condutividade elétrica, das cabeceiras até a foz do Córrego do Ajudante no Rio Tietê. A deterioração dos recursos hídricos superficiais e subterrâneo raso se deve, principalmente, ao lançamento de águas servidas e de esgotos no córrego e influência do antigo lixão municipal.

Os sedimentos do Córrego do Ajudante também apresentaram incremento dos teores dos elementos Na, Ca, Mg, K, Al e P ao longo do curso d'água, além de teores elevados de íons metálicos bário, cobalto, cobre, níquel,

chumbo e zinco em comparação ao Branco, atingindo o triplo da concentração de referência nesta microbacia.

Na área do Condomínio Santa Filomena, a área topograficamente mais baixa do condomínio sofreu influência do Rio Tietê, apresentando elevados teores de metais Co, Cu, Cr, Zn, Ni e de P.

O acúmulo destes íons poluentes nos solos/sedimentos pode ser considerado uma fonte potencial para as águas superficiais e subterrâneas na área.

Finalmente, o estudo integrado dos sistemas aquíferos e superficiais em unidades como a micro-bacia permitiu definir a origem de fontes potenciais de contaminação, que deverão ser monitoradas visando maior controle e adequação da disposição/lançamento de resíduos para o meio.

Da mesma forma, deverá haver maior restrição e controle na captação e aproveitamento das águas subterrâneas, em função das características naturais das águas profundas e à susceptibilidade das águas subterrâneas rasas ao uso e ocupação do solo.

9. CONCLUSÃO

Os estudos hidrogeoquímicos na Região de Salto (SP) permitiram constatar o predomínio de águas subterrâneas bicarbonatadas cálcicas e sódicas do Aquífero Cristalino e de águas bicarbonatadas e sulfatadas sódicas do Aquífero Tubarão. As águas de poços mistos, apresentam características mais próximas às do Tubarão, indicando influência das propriedades mineralógicas da cobertura sedimentar sobre as águas do Cristalino no contexto geológico de borda de bacia.

A condutividade elétrica das águas, pH e teor de sódio aumentam com a profundidade e a salinidade tende a aumentar das áreas de recarga para as de descarga nos principais rios da região, o Tietê e Jundiaí.

As ocorrências de anomalias de salinidade expressas em termos de condutividade elétrica (500 a 1300 mS cm^{-1}) e de fluoreto (1,5 a 8,5 mg dm^{-3}) podem estar associadas a lineamentos estruturais de direção NE e MW ou a porções com circulação restrita de água nos aquíferos.

A presença de sulfato em elevadas concentrações está provavelmente associada à matéria orgânica em folhelhos. Não se descarta a hipótese da influência de águas que ficaram aprisionadas nos poros dos sedimentos depositados em ambiente marinho, para a presença de sulfato e de cloreto em elevadas concentrações.

O fluoreto origina-se da alteração de biotita dos granitos e de argilominerais e micas nas rochas sedimentares. Experimentalmente, comprovou-se a liberação de fluoreto para as águas a partir da alteração dos componentes das rochas e que a elevação da temperatura e da força iônica das águas favorecem a liberação de fluoreto para as águas. A ocorrência de elevadas concentrações de fluoreto também está correlacionada a valores de pH alcalino (acima de 7,3) e a águas bicarbonatadas e sulfatadas sódicas.

As águas profundas apresentam boa qualidade em comparação às ao sistema superficial e subsuperficial raso nas microbacias, sendo este susceptível a interferências oriundas de atividades antrópicas. As águas

subterrâneas rasas, apresentam, de modo geral, características físico-químicas e químicas similares às da chuva e nascentes.

Os solos, sedimentos, águas superficiais e dos poços cacimba em alguns pontos das microbacias apresentam sinais de degradação por influência de lançamento de efluentes e de antigo lixão. Nos sedimentos foram detectados íons de metais pesados e nas águas subterrâneas rasas concentrações de nitrato que merecem atenção, além de coliformes totais.

O estudo em microbacia contribuiu para uma avaliação integrada das características geoquímicas dos sistemas profundos e rasos/superficiais. Estes sitemas apresentam-se relativamente isolados, mas a contaminação detectada, ainda em estado latente, nos níveis mais superficiais podem representar um risco para as mais profundas. A microbacia do Córrego do Ajudante deve ser, portanto, monitorada quanto à evolução da qualidade ambiental dos solos, sedimentos e águas em função dos inúmeros estabelecimentos industriais que vêm se instalando em Salto.

10. REFERÊNCIAS

ALMEIDA, F.F.M.; HASUI,Y.; PONÇANO, W.L.; DANTAS,A.S.L.; CARNEIRO, C.D.; MELO, M.S.; BISTRICHI, C.A. 1981. *Mapa Geológico do Estado de São Paulo.* Nota Explicativa. São Paulo: IPT, Vol. I, Escala 1:500.000.

ALLMANN, R.; KORITNIG, S. 1969. Fluorine - cap. 9. *In:* WEDEPOHL, K.H. (ed.). Handbook of Geochemistry. Vol II/1. Berlin: Springer-Verlag, p.9-B – 9-O.

ALVARINHO,S.B.;MARTINELLI, J.R. 1997. Utilização de alumina para a remoção de fluoretos em águas e efluentes. *Cerâmica*. v. 46, n. 298.

AMPABIRE, W.B.; BOYLE, E.R.; MICHEL, F.A. Geochemistry, genesis and health implications of fluoriferous graoundwaters in the upper regions of Ghana. *Environmental Geology*, v. 33, n.1, p.13-24, 1997.

ANDREAZZINI, M.J.; FIGUEIREDO, B.R.; LICHT, O.A.B. 2005. *Geoquímica do Flúor em Águas e Sedimentos Fluviais da Região de Cerro Azul, Estado do Paraná: Definição de Áreas de Risco para Consumo Humano. In:* WORKSHOP INTERNACIONAL DE GEOLOGIA MÉDICA – 2005. p. 118-125. (*Disponível em: www*.cprm.gov.br/publique/media/geo_med18.pdf)

ALLOWAY, B.J. 1990. *Heavy Metals in soils*. Blackie, 339 p.

BANKS, D.; REIMANN, C.; SKARPHAGEN, H. 1998. The comparative hydrochemistry of two granitic island aquifers: The Isles of Scilly, UK and the Hvaler Islands, Norway. *The Science of the Total Environment*, v. 209, p. 169-183.

BEAUCAIRE, C.; GASSAMA, N.; TRESONNE, N.; LOUVAT, D.1999. Saline groundwaters in the hercynian granites (Chardon Mine, France): geochemical evidence for the salinity origin. *Applied Geochemistry*, v. 14, p. 67-84.

BERTACHINI, A.C. 1987. *Estudo das Características Hidrogeológicas dos Terrenos Cristalinos sob Clima Úmido, na região de Jundiaí, em São Paulo*. Mestrado (Dissertação). São Paulo, IGc/USP, 104p.

BISTRICHI, C.A.; CARNEIRO, C.D.R.; DANTAS, A.S.L.; PONÇANO, W.L.; CAMPANHA, G.C.; NAGATA, N.; ALMEIDA, M.A.; STEIN, D.P.; MELO, M.S.; CREMONINI, O.D. 1981. *Mapa Geológico do Estado de São Paulo*. São Paulo: IPT, Vol. II, Escala 1:500.000.

BITTENCOURT, A.V.L. 1996. Sobre o controle do quimismo de águas termais da Bacia do Paraná. *Boletim Paranaense de Geociências*, n.44, p.117-129.

BOYLE, D.R. 1992. Effects of base exchange softening on fluoride uptake in groundwaters of the Moncton Sub-Basin, New Brunswick, Canada. In: KHARAKA & MAEST (eds.) Water-Rock Interaction. Rotterdam: Balkema, p. 771-774.

CAETANO-CHANG, M.R.1985. *Análise Ambiental, Estratigrafia do Subgrupo Itararé (Pc) no Sudoeste do Estado de São Paulo*. Doutorado (Tese). São Paulo, Instituto de Geociências-USP.

CAMPOS, H.C.N.S. 1993. *Caracterização e cartografia das províncias hidrogeoquímicas do Estado de São Paulo.* Doutorado (Tese). São Paulo, Instituto de Geociências-USP. 177p.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 2007. Relatório de Qualidade das Águas Subterrâneas do Estado de São Paulo 2004-2006. (Disponível no site www.cetesb.sp.gov.br).

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 2005. Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas do Estado de São Paulo. em substituição aos Valores Orientadores de 2001, e dá outras providências. DECISÃO DE DIRETORIA Nº 195-2005- E, de 23 de novembro de 2005.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 1984. Resíduos Sólidos Industriais no Município de Salto. Divisão de Resíduso Sólidos Industriais / Engº Pedro Penteado de Castro Neto (Coord.). São Paulo: CETESB.

CHAE, GI-T.; YUN, S.T.; MAYER, B.; KIM, K.H.; KIM,S.Y.; KWON, J.K.; KIM,K.; KOH, Y. 2007. Fluorine geochemistry in bedrock groundwater of South Korea. *Science of the Total Environment*, 385, p. 272-283.

CHAE, G.T.; YUN,S.T; KWON, M.J.; KIM, Y.S.; MAYER, B. 2006. Batch dissolution of granite and biotite in water: Implication for fluorine geochemistry in groundwater. *Geochemical Journa*l, v. 40, p. 95-102.

CHAHUD, A. 2007. *Paleontologia de Vertebrados da Transição entre os grupos Tubarão e Passa Dois no Centro-Leste (Neopaleozóico) do Estado de São Paulo*. Mestrado (Dissertação). São Paulo, Instituto de Geociências-USP. 172p.

CHANG, M. R.C. 1984. *Análise ambiental e estratigráfica do Sub-grupo Itararé (P-C) no sudoeste do Estado de São Paulo.* Doutorado (Tese). Instituto de Geociências-USP. 309p.

CONCEIÇÃO, F.T.; BONOTTO, D.M. 2005. Transferência de metais pesados, flúor e radionuclídeos para solos agrícolas na Bacia do Rio Corumbataí. *Geociências*, v.24, n.1, p. 67-76.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE – CONAMA. RESOLUÇÃO CONAMA nº 357, de 17 de Março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Publicada no DOU no 53, de 18 de março de 2005, Seção 1, páginas 58-63.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE – CONAMA. RESOLUCAO No 344, de 25 de Março de 2004. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, e dá outras providências. PublicaDA NO DOU nº 087, de 07/05/2004, págs. 56-57.

CPRH - Agência Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos. 2008. Classificação das águas segundo seus usos preponderantes. (disponível no site www.cprh.pe.gov.br – consultado em 2008)

CUSTODIO, E.; LLAMAS, M.R. 1983. *Hidrologia Subterranea*. 2 ed. Barcelona: Omega. 2v

DAEE – Departamento de Águas e Energia Elétrica. 1981a. *Estudo de Águas Subterrâneas. Região Administrativa 5. Campinas.* São Paulo, DAEE, 2 vol.

DAEE – Departamento de Águas e Energia Elétrica. 1981b. *Estudo de Águas Subterrâneas. Região Administrativa 4. Sorocaba.* São Paulo, DAEE, 2 vol.

DAEE-UNESP.1980. *Mapeamento faciológico do Subgrupo Tubarão.* Convênio DAEE-UNESP, Escala 1:50.000.

DIOGO, A.; BERTACHINI, A.C.; CAMPOS, H.C.N.S.; SILVA, R.B.G. 1981. *Estudo preliminar das características hidráulicas e hidroquímicas do Grupo Tubarão no Estado de São Paulo*. In: SIMPÓSIO REGIONAL DE GEOLOGIA, 3, Curitiba. Atas... Curitiba, SBG., v.1, p.359-368.

DINIZ, H. N. 1990. *Estudo hidrogeológico do. Subgrupo Itararé no médio rio Tietê,. Município de. Tietê, SP*. Dissertação (Mestrado). São Paulo, Instituto de Geociências-USP. 118p.

DREVER, J.I. 1988. *The geochemistry of natural waters*. 2nd ed. Englewwod Cliffs, Prentice Hall, 437p.

DWORKIN, S.I.; LAND, L.S. 1996. The origin of aqueous sulfate in Frio pore fluids and its implications for the origin of oil field brines. *Applied Geochemistry*, v. 11, p. 403-408.

EATON, A. D., CLESCERI, L. S. & GREENBERG, A. E. 1995. Standard methods for the examinationof water and wastewater. *Am.Publ.Health. Ass.*.

EDGAR & ARIMA, 1985 Fluorine and chlorine contents of phlogopites crystallized from ultrapotassic rock compositions in high pressure experiments: implications for halogen reservoirs in source regions. *American Mineralogist*, 70, p. 529-536, 1985.

EDMUNDS, W.M.; KAY, R.L.F.; MCCARTNEY, R.A. 1985. Origin of saline groundwaters in the Carnmenellis Granite (Cornwall, England): natural processes and reaction during hot dry rock reservoir circulation. *Chemical Geology*, v. 49, p. 278-301.

EYLES, C.H., EYLES, N., FRANÇA, A.B. Glaciation and tectonics in an active intracratonic basin: the Paleozoic Itararé Group, Paraná Basin, Brazil. 1993. *Sedimentology,* v. 40, p.1-25.

FERNANDES, A. J. 1997. *Tectônica Cenozóica na Porção Média da Bacia do Rio Piracicaba e sua Aplicação à Hidrogeologia.* Tese de Doutoramento. São Paulo, Instituto de Geociências - USP, 244 p.

FLORÊNCIO, R. V. S. 2000. *As argilas do Subgrupo Itararé: potencialidades como matérias primas cerâmicas e como inertizadoras de resíduos industriais*. Doutorado (Tese). São Paulo, Instituto de Geociências-USP.

FORSTNER, U.; SALOMONS, W. Mobilization of Metals from Sediments. p.379-398. In: Merien, E. (ed.) Metals and their Compounds in the Environment. Occurrence, Analysis, and Biological Relevance. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1991.

FRAGA, C.G. 1992. *Origem de Fluoreto em águas subterrâneas dos sitemas aquíferos Botucatu e Serra Geral da Bacia do Paran*á. Doutorado (Tese). São Paulo, Instituto de Geociências-USP, 178p.

FRANÇA, A.B., POTTER, P.E. 1988. Estratigrafia, ambiente deposicional e análise de reservatório do Grupo Itararé (Permo-Carbonífero), Bacia do Paraná (parte 1). *Bol. Geociên. Petrobrás*, v.2, p.147-191.

FRAPE, S.K.; FRITZ, P.; MCNUTT, R.H.1984. Water-rock interaction and chemistry of groundwater from the Canadian Shield. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 48, p.1617-1627.

FRANK, H.T.; GOMES, M.E.B.; FORMOSO, M.L.L.; GARCIA, G.G. 2008. Contaminação de flúor dos aquíferos da Bacia do Paraná derivada da desgaseificação de intrusivas da Formação Serra Geral: nova hipótese. *In:* ENCONTRO NAC. PERFURADORES DE POÇOS, 15 / I SIMP. HIDROG. DO SUL-SUDESTE. ABAS, Natal. CD-ROM.

FREEZE, R. A.; CHERRY, A.1979. *Groundwater*. Englewood Cliffs; London, Prentice-Hall.

FRITZ, P.; FRAPE, S.K.; DRIMMIE, R.J.; APPLEWARD, E.C.; HATTORI, K.1994. Sulfate in brines in the crystalline rocks of the Canadian Shield. *Geochimica et Cosmochimica Act*a, v. 58, p. 57-65.

GALEMBECK, T. M. B.; WERNICK, E.; GODOY, A. M. 2001. Tipologia de Granitos I e A (Rapakivi) coexistentes no Complexo Granitóide Itu, SP. São Paulo, UNESP, *Geociências*, v. 20, n.1, p. 25-36.

GALEMBECK, T. M. B 1997. O Complexo Múltiplo, Centro e Plurisserial Itu-SP. Doutorado (Tese). Rio Claro, IGCE-UNESP.

GARCEZ, L.L.;SANT´AGOSTINO, L.M.; MOTTA, J.F.M. 2003.A presença de flúor nos siltitos da Formação Corumbataí e o impacto ambiental causado por sua liberação durante o processo produtivo de revestimentos cerâmicos na região de Santa Gertrudes – SP. Trabalho de conclusão de curso (Monografia), Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 54p.

GARICI, S.J.; DAVIES, T.C. The occurrence and geochemistry of fluoride in some natural waters of Kenya. *Journal of Hydrology*, v. 143, p. 395-412, 1993.

GARRELS, R. M. 1963. Genesis of some ground water from igneous rocks. *In*: ABELSON, P.H. Researches in Geochemistry. New York, Wiley & Sons Livingstone. vol. 2, p. 405-420

GARRELS, R.M.; CHRIST,C.L. 1965. *Solutions, Minerals and Equilibria*. New York, Harper & Row, 450p.

GASCOYNE, M. 2004. Hydrogeochemistry, groundwater ages and sources of salts in a granitic batholith on the Canadian Shield, souteastern Manitoba. *Applied Geochemistry*, 19, p. 519-560.

GIAMPÁ, C.E.Q.; FRANCO FILHO, R.W.B. 1982. Modo de ocorrência dos fluoretos nas águas subterrâneas da Formação Serra Geral, constatação em Santa Albertina – São Paulo. *In:* CONGR. BRAS. ÁGUA SUBTERRÂNEAS, 2, ABAS. Salvador, ABAS. Anais... p. 299-304.

GRIFFIN, R. A., JURINAK, J. J., 1973. Estimation of activity coefficients from the electrical conductivity of natural aquatic systems and soil extracts. *Soil Science*, v. 116, p. 26 – 30.

GUO, L.; WANG, Y.; MA, T.; MA, R. 2007. Geochemical processes controlling the elevated fluoride concentrations in groundwaters of the Taiyuan Basin, Northern China. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 93, p. 1-12.

HASUI, Y.; FONSECA, M.J.G.; RAMALHO, R. 1984. *A parte central da região de dobramentos sudeste e o maciço mediano de Guaxupé. In:* SCHOBBENHAUS, C.; CAMPOS, D.A.; DERZE, G.R.; ASMUS, H.E. (coord.) Geologia do Brasil – Texto explicativo do mapa geológico do Brasil e da área oceânica adjacente, incluindo depósitos minerais.

HASUI, Y.; DANTAS, A.S.L.; CARNEIRO, C.D.R.; BISTRICHI, C.A. 1981. *O embasamento pré-cambriano e o eopaleozóico em São Paulo. In*: ALMEIDA, F.F.M. de; HASUI, Y.; PONÇANO, W.L.. et al. Mapa Geológico do Estado de São Paulo, Escala 1:500.000. São Paulo: IPT, 1981, v.1, p12-45. (Monografia 6).

HEM, J.D.H. 1985. *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Wate*r. 3rd Ed. U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 2254. USGS – Department of the Interior, United States Government Printing Office.

HEM, J.D.H. 1968. Graphical methods for studies of aqueous aluminium hydroxide, fluoride and sulfate complexes. U.S. Geological Survey Water Supply – Paper 1827-B, 33p.

HOUNSLOW, A.W. 1995. *Water Quality data: analysis and interpretation*. Boca Raton, Lewis Publisher, CRC Press.

HYPOLITO, R.; EZAKI, S.; PÉREZ-AGUILAR, A. 2010. Fluoreto nas águas subterrâneas dos aquíferos Tubarão e Cristalino, região de Salto-Indaiatuba (SP). *REM: Revista Escola de Minas*, Ouro Preto, v. 63, n. 4, p. 715-726.

HYPOLITO, R.; ANDRADE, S.; EZAKI, S.MARQUES, J.F.; NASCIMENTO, S.C.; 2009. Método para Amostragem e Detecção de Íons em Águas da Zona Não Saturada. *Analytica*, v. 38., p. 85-92.

HYPOLITO, R.; ANDRADE, S.; SILVA, L.H.; NASCIMENTO, S.C. 2008. Alcalinidade - Metodologia para Determinação em Campo. *Analytica*, v. 35, p. 52-61. (http://www.revistaanalytica.com.br/analytica/revista_digital/).

HYPOLITO, R. & NASCIMENTO, S.C. 2004.Comportamento de íons metálicos em solos, sedimentos águas superficiais e subterrâneas no Córrego da Anta, S. J. do Rio Preto-SP. *Rev. Águas Subterrâneas*, nº 18, p. 55-65.

HYPOLITO, R.; VALLARELLI, J.V. 1973. Ordem de Remoção de elementos Lixiviados em Experiências de Alteração. *Boletim IG*. Instituto de Geociências, USP, v. 4, p. 47-51.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA. 1973. Carta do Brasil – Escala 1:50.000. Folhas Indaiatuba (SF-23-Y-C-II-2) e Salto (SF-23-Y-C-II-1).

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA. 1973. VIII Recenseamento Geral 1970.– Censo Demográfico São Paulo 1970. Rio de Janeiro, IBGE, v.1, Tomo 18. Sério Regional, 3.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA. 1970. Carta do Brasil – Escala 1:50.000. Folha Americana (SF-23-M-IV-3).

KERN, M.L; VIEIRO, A.P.; MACHADO, G. 2007. The fluoride in the groundwater of Guarani Aquifer System: the origin associated with black shales of Paraná Basin. *Environmental Geology*, v. 55, n.6, p. 1219-1233.

KIM, K.; JEONG, Gi Y. 2005. Factors influencing natural occurrence of fluoride-rich groundwaters: a case study in the sourheasterns part of the Korean Peninsula. *Chemosphere*, v. 58, p. 1399-1408.

KIMMELMANN E SILVA, A A.; REBOUÇAS, A.C.; SOUZA, J.C.S.; REBOUÇAS, A.M.; BASTOS, F.W.; HEINE, C.A. 1990. Considerações sobre anomalias de fluoreto no Sistema Aquífero Botucatu-Pirambóia, na Bacia do Paraná. *In:* CONGR. BRAS. ÁGUAS SUBTERR., 6, 1990. Porto Alegre. Anais ... Porto Alegre: ABAS, 1990, p. 107-111.

KLIMAS, A. Fresh and salt water in hard rocks of south-east Lithuania.1993. *In:* CONGRESS OF IAH, 34, Oslo. Memories… Oslo. IAH, p. 482-487.

KUNDU, N.; PANIGRAHI, M.K.; TRIPATHY, S.; MUNSHI, S.; POWELL, M.A.; HART, B.R. Geochemical appraisal of fluoride contamination of groundwater in the Nayagarh District of Orissa, India*. Environmental Geology*, v.41, p. 451-460, 2001.

LANDIM, P.M.B. & SOARES, P.C. 1979. *Mapeamento Faciológico do Grupo Tubarão.* São Paulo, Convênio DAEE-UNESP. (Relatório Final).

LANGMUIR, D. 1997. *Aqueous Environmental Geochemistry*. New Jersey: Prentice-Hall. 600p.

LICHT, A.O.B. 2001. *A geoquímica multielementar na gestão ambiental – identificação e caracterização de províncias geoquímicas naturais, alterações antrópicas da paisagem, áreas favoráveis à prospecção mineral e regiões de risco para a saúde no Estado do Paraná, Bras*il. Doutorado (Tese). Curitiba, Universidade Federal do Paraná, 236 p.

LOPES, A.S.; GUILHERME, L.R. G. 2004.Interpretação de Análise de Solos. Conceitos e Aplicações. ANDA – Associação Nacional para Difusão de Adubos, Boletim Técnico nº 2.

MARQUES, J. F. 2003. *Comportamento de íons Pb, Zn e Cu em área impactada por escória, produto da reciclagem de baterias chumbo-ácido*. São Paulo. Dissertação (Mestrado), Instituto de Geociências - Universidade de São Paulo.

MARIMON, M.P.C. 2006. *O Flúor nas Águas Subterrâneas da Formação Santa Maria, na Região de Santa Cruz do Sul e Venâncio Aires, RS, Brasil*. Doutorado (Tese). Porto Alegre, Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 165p.

MASON, B.; MOORE, C.B. 1982. *Principleos of Goechemistry*. New York, Wiley, 344p.

MENEGASSE, L.N.; OLIVEIRA, F.R.; MOURAO, M.A.A.; DUARTE, U.; CASTRO, R.E.; DINIZ, A.M.A.; ELMIRO, M.A.Y. ; PEREIRA. P. E. 2003. Hidroquímica das Águas Subterrâneas do Médio Jequitinhonha, Minas Gerais, Brasil. *Revista Latino-Americana de Hidrogeologia*, n.3, p.49-58.

MENG, S.X.; MAYNARD, J.B. 2001. Use of statistical analysis to formulate conceptual models of geochemical behavior: water chemical data from the Botucatu aquifer in São Paulo State, Brazil. *Journal of Hydrology*, v. 250, p. 78-97.

MEKARU, T.; UEHARA, G. 1972. Anion adsorption in ferruginous tropical coils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc*, v. 36, p. 296-300.

MESTRINHO, S.S.P. 2008. Geoquímica das Águas Subterrâneas. Cap. 5.2. *In:* FEITOSA, A.C.; MANOEL FILHO, J.; FEITOSA, E.C.; DEMETRIO, J.G.A. Hidrogeologia. Conceitos e aplicações. 3ª ed. Rio de Janeiro, CPRM:LABHID. p.359-379.

MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2004. PORTARIA Nº 518, de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências.

MORAIS, S.M. 1999. Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil: Integração Geológica da Folha Santos. Escala 1:250.000 SF-23-Y-D. Estado de São Paulo. Nota Explicativa, São Paulo, CPRM, 26 p., il., mapas

NANNI, A.S. 2008. *O flúor em águas o Sistema Aquífero Serra Geral no Rio Grande do Sul: origem e condicionamento geológico*. Doutorado (Tese). Porto Alegre, Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 127p.

NANNI, A.; ROISENBERG, A.; FACHEL, J.M.G.; MESQUITA, G.; DANIELI, C. 2008. Fluoride characterization by principal component analysis in the hydrochemical fácies of Serra Geral Aquifer System in Southern Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 80, n. 4, p. 693-701.

NEVES, M. A. 2005. *Análise integrada aplicada à exploração de água subterrânea na Bacia do Rio Jundiaí (SP).* Tese de Doutoramento. Rio Claro, Instituto de Geociências e Ciências Exatas–IGCE – UNESP.

NORDSTROM, D.R.; BALL, J.W.; DONAHOE, R.J.; WHITTEMORE, D.1989. Groundwater chemistry and water-rock interactions at Stripa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 53, p. 1727-1740.

NURMI, P.A.; KUKKONEN, I.T.; LAHERMO, P.W. 1988. Geochemistry and origin of saline groundwater in the Fennoscandian Shield. *Applied Geochemistry*, v. 3, p. 185-203.

ODA, G. H. 1998. *Contribuição à hidrogeologia da Região entre Salto e Pirapora de Itu (SP): análise da produtividade, ocorrência e circulação das águas subterrâneas dos sistemas aquíferos Tubarão e Cristalino*. Dissertação (Mestrado). São Paulo, Instituto de Geociências-USP.

OZSVATH, D.L. 2006. Fluoride concentrations in crystalline bedrock aquifer Marathon County, Wisconsin. *Environmental Geology*, v.50, p.132-138.

PANAGOULIAS, T. I. ; SILVA FILHO, E. V. 2006.Estudo Hidrogeoquímico do Flúor nas Águas Subterrâneas das Bacias dos Rios Casseribú, Macacú e São João, Estado do Rio de Janeiro. *In:* SILVA, C.R.; FIGUEIREDO, B.R.; CAPITANI, E.M.; CUNHA, F. G. (Org.). Geologia Médica no Brasil. Efeitos dos Materiais e Fatores Geológicos na Saúde Humana e Meio Ambiente. 1 ed. Rio de Janeiro: CPRM, v. 1, p. 126-129.

PARISOT, E.; REBOUÇAS, A.C. 1983. Geoquímica de aquíferos do Município de São Paulo. *Bol. IG*, Instituto de Geociências, USP, v.14, p. 55-64.

PASCHOLATI, E.M. 1990. *Caracterização geofísica da suíte intrusiva de Itu*. Tese (Doutorado). São Paulo, Instituto de Geociências-USP.

PEREIRA, S.Y. 1997. *Proposta de representação cartográfica na avaliação para estudo de planejamento e meio ambiente. Exemplo da Região Metropolitana de Campinas-SP*. Tese (Doutorado). São Paulo, Instituto de Geociências - USP, 190 p.

PEREZ-AGUILAR, A.P.; PETRI, S.; HYPOLITO, R.; EZAKI, S.; SOUZA, P.A.; JULIANI, C.; MONTEIRO, L.V.S.; MOSCHINI, F.A. 2009a. Superfícies estriadas no embasamento granítico e vestígio de pavimento de clastos neopaleozóicos na região de Salto, SP. *Revista da Escola de Minas* (Impresso), v. 62(1), p. 17-22.

PÉREZ-AGUILAR, A. ; PETRI, S. ; HYPOLITO, R. ; EZAKI, S. ; SOUZA, P. A. ; JULIANI, C.; MONTEIRO, L. V. S. ; AZEVEDO SOBRINHO, J. M. ; MOSCHINI, F. A. 2009b. Pavimento Estriado Guaraú - Marcas de geleira neopaleozóica no sudeste brasileiro. *In:* WINGE, M.; SCHOBBENHAUS, C.; SOUZA, C.R.G.; FERNANDES, A.C.S.; BERBERT-BORN, M.;QUEIROZ. E.T. DE ; CAMPOS, D. DE A. (edit). (Org.). Sítios Geológicos e Paleontológicos do Brasil, v. III. Brasília: CPRM, v. II, p. 291-300.

PERRONI, J.C.A.; SILVA, R.B.G.; HIRATA, R.C.; DOZZI, L.F.S. 1985. Ocorrências de fluoretos nos aquíferos da Bacia do Paraná do Estado de São Paulo. *In:* SIMP. REG. GEOL., 5, São Paulo. Anais... São Paulo. SBG-SP, vol. 2, p. 503-514.

PETRI, S.; PIRES, F.A.. 1992. O Subgrupo Itararé (Permocarbonífero) na região do Médio Tietê, Estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Geociências*, 22(3), p. 301-310.

PETRI, S., SOUZA, P.A. 1993. Síntese dos conhecimentos e novas concepções sobre a bioestratigrafia do Subgrupo Itararé, Bacia do Paraná, Brasil. *Rev. Inst. Geol.*, v.14,n.2, p.7-18.

PINHEIRO, C.E.; CARVALHO, A.C.; VONO, B.G.; ZARAMELLA, A. 1965. Estudo Preliminar sobre o tero de flúor das águas da Região de Pereiras (Estado de São Paulo, Brasil). *Rev. Inst. Méd. Trop.* São Paulo, 1, p. 228-232.

PIVELLI, R.P.; KATO, M.T. 2005. *Qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos*. São Paulo, ABES-Assoc. Bras. Eng. Sanit. Amb.

RAIJ, B. V.; QUAGGIO, L. A.; CANTARELLA, H. *Analise química do solo para fins de fertilidade*. Campinas : Fundacao Cargill, 170p., 1987.

RIBEIRO, R.G. 1992. *Contribuição ao estudo do fluoreto nas águas subterrâneas da Bacia do Médio-Tietê (Região de Piracicaba) – Caracterização e Metodologias*

propostas para sua extração. Mestrado (Dissertação). São Paulo, Instituto de Geociências - USP. 151p.

SACHS, L.L.B. 1999a. Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil: Integração Geológica da Folha São Paulo. Escala 1:250.000, SF-23-Y-C. Estado de São Paulo. Mapa Geológico, São Paulo: CPRM.

SACHS, L.L.B. 1999b. Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil: Integração Geológica da Folha São Paulo. Escala 1:250.000, SF-23-Y-C. Estado de São Paulo. Nota Explicativa, São Paulo: CPRM, 36 p., il., mapas.

SALVETTI, R. A. P. 2005. *Sistemas Deposicionais e Paleogeografia do Subgrupo Itararé (Neopaleozóico da Bacia do Paraná), na Região entre Itu e Indaiatuba, SP.* Mestrado (Dissertação). São Paulo, Instituto de Geociências – USP. 100 p.

SANTOS, P.R. 1996. *Condicionamento geológico da sedimentaçlão glacial: o Neopaleozóico da Bacia do Paraná eo Terciário da Antártida*. Tese de Livre Docência. São Paulo, Instituto de Geociências – USP, 111 p.

SCHOBBENHAUS FILHO, C.; CAMPOS, D. de A.; DERZE, G.R.; ASMUS, H.E. - 1984 - *Geologia do Brasil. Texto Explicativo do mapa geológico do Brasil e da área oceânica adjacente, incluindo os depósitos minerais - Escala 1:2.500.000.* Brasília, DNPM/DGM, 501p.

SAXEZA, V.K.; AHMED, S. 2001. Dissolution of fluoride in groundwater: a water-rock interaction study. *Environmental Geology*, v. 40, p.1084-1087.

SAVI, C. N. 1980. *Gênese e controle das mineralizações de fluorita da região de Criciúma-SC*. Doutorado (Tese). Brasília, Instituto de Geociências da Universidade de Brasília.

SHEPARD, F.P. Nomeclature based on sand- silt- clay ratios. *Journal of Sedimentary Petrology.* v.24. p. 51 –80. 1954.

SILVA, R.B.G. 1983. *Estudo hidroquímico e isotópico das águas subterrâneas dos Aquífero Botucatu no Estado de São Paulo*. Tese (Doutorado). São Paulo, Instituto de Geociências – USP. 133p.

SILVÉRIO DA SILVA, J.L.; FLORES, E.M.; BERTAZZO, V.M. 2006. Estudo hidroquímico das águas subterrâneas da Região de Santa Maria, Estado do Rio Grande do Sul. *In:* CONGR. BRAS. ENG. SANIT. AMB., 23, 2006. Fortaleza. Anais… Fortaleza: ABES, CD-ROM, 10p.

SILVÉRIO DA SILVA, J.L.; HIRATA, R.C.A.; FLORES, E.L.M.; DRESSLER, V.L. 2004. Novas hipóteses sobre a origem do flúor no Sistema Aquífero Guarani na Depressão Central Gaúcha, Brasil. *In:* XII CONGR. BRAS. ÁGUAS SUBTERR., 12, 2004.Florianópolis. Anais... Florianópolis: ABAS, CD-ROM, 21p.

SINGHAL, B.B.S.; GUPTA, R.P. 1999. *Applied Hydrogeology afo Fractured Rocks*. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 400p.

SNIS – SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO/ Ministério das Cidades. Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgoto. 2008. (Disponível em http://www.snis.gov.br).

SOARES, P.C.; LANDIM, P.M.B.; SINELLI, O.; WERNICK, E.; WU, F.; FIORI, A.P. 1977. Associações litológicas do Subgrupo Itararé e sua interpretação ambiental. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 7, p. 131-149.

SOUZA FILHO, E.E. 1986. *Mapeamento faciológico do Subgrupo Itararé na quadrícula de Campinas (SP)*. Mestrado (Dissertação). São Paulo, Instituto de Geociências, USP, 121p.

SOUZA, P.A. 2006. Late Carboniferous palynostratigraphy of the Itararé Subgroup, northeastern Paraná Basin, Brazil. *Rev. Palaeob. Palynol.*, v. 138, p.9-29.

SRACEK, O.; HIRATA, R. Geochemical and stable isotopic evolution of the Guarani Aquifer System in the State of São Paulo, Brazil. *Hydrogeology Journal*, v. 10, p. 643-655, 2002

STEVAUX, J.C.; SOUZA FILHO, E.E.; TEIXEIRA, J. A.; LANDIM, P.M.B. 1987. Sistemas deposicionais do Subgrupo Itararé (P-CP na bacia hidrográfica do baixo Rio Capivari (SP): um modelo de prospecção de água subterrânea. *In:* SIMP. REG. GEOL., 6, Rio Claro, 1987. Atas... Rio Claro, SBG, v.1, p.335-374.

STOBER, I.; BUCHER, K. 1999. Origin of salinity of deep groundwater in crystalline rocks.*Terra Nova,* vl. 11, n. 4, p. 181-185.

STUMM, W.; MORGAN, J.J. 1996. Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1022p.

SZIKSZAY, M.; TEISSEDRE, J.M.; BARNER, U.; MATSUI, E. 1981. Geochemical and isotopic characteristics of spring and groundwater in the state of São Paulo, Brrazil. *Journal of Hydrology*, v. 54, p. 23-32.

TAN , K.H. *Principles of Soil Chemistry*. (Books in soils and the environment). Marcel Dekker, New York, 1982, 267 p.

TRUDGILL, S.T. 1986.*Weathering and Erosion*. London, Butterworths. 192p.

VIDAL, A.C.; ROSTIROLLA, S.P.; KIANG, C.H. 2005. Análise de favorabilidade para a exploração de água subterrânea na Região do Médio Tietê, Estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 35, p.475-481.

VIDAL, A.C. 2002. *Estudo hidrogeológico do Aquífero Tubarão na área de afloramento da porção central do Estado de São Paulo*. Doutorado (Tese). Rio Claro, Instituto de Geociências e Ciências Exatas – UNESP, 109p.

VIERO, A.P.; ROISENBERG, C.; ROISENBERG, A.; VIGO, A. 2009.The origin of fluoride in the granitic aquifer of Porto Alegre, Southern Brazil. *Environmental Geology*, v. 56, p. 1707-1719.

WHO World Heath Organization. 2006. *Fluoride in Drinking-water*. World Health Organization titles with IWA Publishing. Printed by TJ International (Ltd), Padstow, Cornwall, UK, 144p.

ZALÁN, P.V.; WOLF, S.; CONCEIÇÃO, J.C.J.; ASTOLFI, M.A.M.; VIEIRA, I.S.; APPI, V.T.; ZANOTTO, O.A.; MARQUES, A. 1991. Tectonics and sedimentation of the Paraná Basin. *In:* H. ULBRICH & A.C. ROCHA CAMPOS (eds.) Gondwana Seven. Proceedings. São Paulo, p. 83-117.

ZALÁN, P.V., WOLF, S., CONCEIÇÃO, J.C. DE J., MARQUES, A., ASTOLFI, M. A. M., VIEIRA, I.S., APPI, V.T., ZANOTTO, O.A. 1990. Bacia do Paraná. *In:* PETROBRÁS. Raja Gabaglia, G.P., Milani, E.J. (eds.). Origem e evolução de bacias sedimentares. Rio de Janeiro. p. 135-168. 1990.

ZHU, C.; SVERJENSKY, D. A. Partitioning of F-Cl-OH between minerals and hydrothermal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.55, p 1837-1858, 1991.