UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**INVESTIGAÇÃO DE ANOMALIAS
HIDROGEOQUÍMICAS DE BÁRIO EM AQUÍFEROS DO
ESTADO DE SÃO PAULO**

Tatiana Távares

Orientador: Prof. Dr. Reginaldo Bertolo

TESE DE DOUTORADO

Programa de Pós-Graduação Recursos Minerais e Hidrogeologia / Hidrogeologia e Meio
Ambiente

SÃO PAULO
2013

Autorizo a reprodução parcial desse trabalho, desde que citada a fonte.

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

Tavares, Tatiana

Investigação de anomalias hidrogeoquímicas de
bário em aquíferos do estado de São Paulo / Tatiana
Tavares. - São Paulo, 2013.

192 p. : il + anexos.

Tese (Doutorado) : IGc/USP

Orient.: Bertolo, Reginaldo

1. Hidrogeoquímica 2. Bário 3. Poços de
abastecimento 4. Sistema Aquífero Bauru 5. Áreas
contaminadas I. Título

OM MANI PADME HUNG

Dedico este trabalho para o benefício e iluminação de todos os seres.

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente todas as pessoas que passaram por minha vida nesse percurso e certamente, de alguma forma, colaboraram para esse trabalho. Depois de todos, agradeço a mim e às minhas personalidades que foram aparecendo pelo caminho, principalmente aquelas que tive que abafar para poder concluir essa etapa.

Meus agradecimentos especiais ao Prof. Dr. Reginaldo Bertolo não só pela orientação, mas pelo resgate e colaboração para o amadurecimento de minha pessoa, e pelas sábias intervenções ao longo dessa jornada. Serei eternamente grata por sua paciência e confiança.

Ao Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (IGc-USP), em especial ao Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental (GSA) e ao Laboratório de Modelos Físicos (LAMO) pela oportunidade de realizar este trabalho.

Ao CNPq pela bolsa, que apesar de pequena, é fundamental para aqueles com idealismo e vontade suficientes de chegar até o final de um projeto de pesquisa.

À unidade industrial onde o estudo foi realizado, por permitir a utilização das dependências e dos dados para a confecção desta tese.

Aos técnicos dos laboratórios do IGc-USP: Jordana Zampelli e Elaine (LabSed), e Isaac Jamil Sayeg (MEV) do GSA. Flávio Machado (DRX), Sandra e Vinícius (ICP-OES), e Paulo Mori (FRX) do DMG. A Lúcia Helena e Fernando Saraiva do Laboratório do CEPAS, pelas ajudas e realização das análises químicas das amostras de água subterrânea. Ao Laboratório de Solos da ESALQ pelas análises de fertilidade e ao Prof.Dr. Luís Reynaldo Ferracciú Alleoni pela parceria e disponibilização de infra-estrutura para realização das extrações sequenciais. Ao Laboratório Bioagri Ambiental pela realização das análises químicas de solo, água subterrânea e extratos.

A todos os funcionários do IGc, secretaria de pós-graduação, apoio acadêmico da Pós-Graduação, biblioteca, gráfica e portaria, trabalhamos juntos há pelo menos 13 anos.

Aos bons (e maus) momentos vividos com os amigos do LAMO, Veridiana Martins, Carlos Maldaner, Leonardo Marcolan, Bruno Pirillo, Ana Maciel, Rafael Terada, Paulo Galvão, Marcus Sangiorgio Ucci, Jorge Peñaranda, Mateus Simonato, Sandra Procel Guerra, Marcos Barbosa e..... Me desculpem se esqueci alguém! Aos antigos e ainda amigos do LAMO - Cláudia Varnier, Luiz Ferrari e Alexandra Suhogusoff.

Aos bolsistas de iniciação científica que ajudaram no desenvolvimento do projeto - Bruna Fiume, Lucas Ribeiro, Henrique Tanganelli, Ana Paula Rios, Talitha e Victor de Oliveira.

À colega de pós-graduação Alessandra Crespi por potencializar nosso trabalho e pela paciência durante todo o percurso. Bóra para mais um projeto!!!!

Às amigas de profissão - Liza (Topêra) que me ajudou quando eu estava meio sem rumo e influenciou na decisão de seguir esse caminho. Evelyn Brandão, pela ajuda na execução das análises granulométricas. E Priscila (Xiwawa), pela ajuda na descrição das lâminas petrográficas e apoio em várias horas de desespero.

Ao Prof. Dr. Paulo César Fonseca Giannini, pelas ajudas e idéias metodológicas.

Ao colega de profissão José Maria Azevedo Sobrinho do Instituto Geológico (IG) que ajudou com a descrição das lâminas de pesados.

Aos colegas de profissão que encontramos no caminho, Luiz Alberto Fernandez e Eloir Maoski pela ajuda na descrição macroscópica e petrográfica das amostras de rocha.

Aos tantos amigos que fiz ao longo desses anos, alguns passaram e ficaram na memória, outros ficaram mais no coração, e outros ainda participam de minha vida – Christian Bittencourt, Marly Babinski, Maurício, Marcelo Alarsa, Sueli Silva, Renata Tavares, Cadu, Bito, Evelyn Brandão, Camila Chava, Teresa Costa, Natasha, Cristina Bicalho, Luiz Camargo, Ana Carolina Barcalla, Casal de amigos de Piracicaba, Axel, Juliana, Eric, Walkíria Rovai, César Quadros, Leda Zobgi, Flávio, Luciana Rodrigues, Marcos Piani, Lama Tsering Everest, Lama Chagdud Khadro, Jigme Tromge Rinpoche, Dave Picciotto, Patrícia Pimentel, Iris Bueno, Camila Baptistella, Mariza, Ricardinho, Dado, Otília Didi, Luiza, Jean Gold, Ricardo Woo, Sérgio Alves, Dr. Amadeu Amaral, Andrea Prior, Débora e Odissetes, pela amizade, carinho e lições de autoconhecimento.

Aos queridos tios Cláudia e Paulo Ferro pelas estadias na casa em Joanópolis. Tão essenciais para a finalização desse trabalho, como também para a abertura de novas portas e janelas internas e externas. À equipe querida do Hotel Ponto de Luz.

A um amigo muito querido que acompanhou e me salvou de curtos circuitos várias vezes pelo telefone, Claudionor Damasceno.

Aos colegas de trabalho do IPT, chefito (Zé Luiz), Ana Maciel e demais, pelo companheirismo e total apoio na finalização desse trabalho.

Ao apoio de minhas irmãs Caroline e Catarina Luiz dos Santos. E do meu sobrinho do coração João Vitor. Amo vocês!!!

Ao Joca, pelos intensos momentos que pintaram a finalização deste trabalho com muito brilho. Agradeço por cada segundo (disputado) em sua companhia e pelas lições aprendidas.

Ao meu falecido avô e à minha sobrevivente avó, que em nenhum momento me deixou desviar do caminho. Ao meu pai e mãe pela minha materialização nesse mundo e pelo apoio, amor e carinho.

RESUMO

Teores anômalos de bário vêm sendo detectados na água subterrânea explorada por poços de abastecimento público e em aquíferos rasos de áreas industriais no Estado de São Paulo. Tais ocorrências muitas vezes inviabilizam a exploração de água para fins de abastecimento e também resultam na classificação de áreas industriais como contaminadas. A problemática estudada, portanto, apresenta importância econômica e social dentro dos contextos de outorga do uso de recursos hídricos e gerenciamento de áreas contaminadas.

Em boa parte dos casos conhecidos, não se sabe se o elemento tem origem natural ou antrópica. Neste sentido, o objetivo desta pesquisa foi identificar anomalias e avaliar sua origem, bem como investigar os mecanismos geoquímicos relacionados.

A metodologia utilizada envolveu: tratamento estatístico do banco de dados de monitoramento da CETESB; coleta de amostras de água de poços selecionados; identificação e seleção das áreas com anomalias para estudos locais; execução de ensaios de bombeamento com coleta de amostras; realização de sondagens e instalação de poços de monitoramento rasos e profundos; amostragem e análises mineralógicas e químicas de rocha e solo; coleta e análises físico-químicas e químicas de água subterrânea.

Dentre as ocorrências avaliadas nos poços monitorados pela CETESB, concentrações de até 1,2 mg/L, acima do valor máximo permitido (VMP = 0,7mg/L), foram detectadas especialmente nos poços do Sistema Aquífero Bauru (SAB). Nos poços que captam água dos aquíferos Marília e Adamantina, tais anomalias estão associadas com águas bicarbonatadas cálcicas de pH mais alcalino, e baixas concentrações de NO_3^- . Enquanto que nos poços que atravessam os aquíferos Adamantina e Santo Anastácio, as ocorrências correlacionam-se positivamente com NO_3^- e Cl^- , sugerindo origem antrópica associada à infiltração de efluentes domésticos. A origem natural do Ba é comprovada no município de Gália, onde ocorre a maior anomalia (2,2 mg/L) observada em poço de monitoramento, cuja seção filtrante está instalada no nível de maior cimentação carbonática das rochas da Formação Marília.

Dentre as áreas industriais, selecionou-se uma unidade produtora de defensivos agrícolas com anomalias no subsolo, onde o Ba pode ter origem não só antrópica, mas também natural. Os solos apresentam concentrações de Ba de até 1.290 mg/kg, acima do valor de intervenção para áreas industriais (750 mg/kg) em alguns pontos. Tais anomalias correlacionam-se positivamente com P_2O_5 e foram definidas de origem antrópica, associadas à produção de fertilizantes fosfatados. As anomalias de Ba na água subterrânea de até 8,1mg/L também são de origem antrópica, associadas a práticas inadequadas de manipulação de resíduos e efluentes industriais.

Palavras-Chave: Hidrogeoquímica do Bário, Poços da Abastecimento, Sistema Aquífero Bauru, Áreas Contaminadas.

ABSTRACT

Anomalous levels of barium have been detected in public wells and in shallow aquifers of industrial areas in the state of São Paulo. Frequently, these occurrences result in interrupting the groundwater supply and in classifying the industrial areas as contaminated ones. Therefore, this research has socio-economic and environmental importance in the water resource and contaminated areas management. For most of the cases, it is not known whether the source of the element is natural or anthropic. In this way, the purposes of this research were to identify hazards and to determine their origin, as well as to investigate the geochemical mechanisms related to the anomalies.

The methodology consisted of: statistical treatment of the CETESB monitoring database; groundwater sampling of selected public wells; pumping tests along with groundwater sampling; identification and selection of study areas with anomalies; deep and shallow boreholes execution and monitoring wells installation; soil sampling and mineralogical and chemical analyses; groundwater sampling and physico-chemical and chemical analyses.

Among the identified occurrences in the state, maximum concentrations of barium (1,2 mg/L) above the maximum permitted level (MPL = 0,7 mg/L) were detected predominantly in the supply wells of the Bauru Aquifer System (BAS). In the pumping wells of Marília and Adamantina aquifers, the anomalies occur in calcium bicarbonate waters, with alkaline pH and low nitrate concentrations. Whereas in the Adamantina and Santo Anastácio aquifers, the barium anomalies are positively correlated with NO_3^- e Cl^- , suggesting anthropic source associated with sewage infiltration. The barium natural source in the wells that cross both the Marília and Adamantina aquifers is confirmed at Gália city, where the maximum anomaly occurs (2,2 mg/L), related with the sandstones with carbonate cementation of Marília Formation, specifically at the level with highest cementation.

A pesticide manufacturer company was selected between the industrial areas classified as contaminated, with barium anomalies in the soil and groundwater. The concentrations in soil, higher than the maximum permitted level to industrial areas (750 mg/kg) in some points (maximum of 1.290 mg/kg), are related to anthropogenic source, positively correlated with P_2O_5 , which is associated with phosphate fertilizers production. The barium occurrences in groundwater (maximum of 8,1 mg/L) are related to anthropogenic source too, due to inadequate practices of industrial effluent disposal. Therefore, the presence of barium in the groundwater may be due to geogenic phenomena or to anthropogenic interference.

Keywords: barium hydrogeochemistry, supply wells, Bauru Aquifer System, contaminated areas.

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.2.1 – Localização das áreas de estudo (Fonte: Google Earth).	9
Figura 4.3.1 – Mapa geológico do Estado de São Paulo (CPRM, 2006).	10
Figura 4.3.1.1 - Carta litoestratigráfica da Bacia Bauru (Fernandes e Coimbra, 2000).	11
Figura 4.3.1.2 – Relações entre as unidades litoestratigráficas do Grupo Bauru (Paula e Silva, 2003).	12
Figura 4.3.2.1 – Mapa geológico da região de Salto de Pirapora (IG/SMA, 1990).	15
Figura 4.4.1 – Aquíferos do Estado de São Paulo com localização dos poços de abastecimento monitorados pela CETESB (modificado de DAEE/IG/IPT/CPRM, 2005).	17
Figura 5.3.1.1 – Localização do conjunto de poços multiníveis instalados em Gália.	26
Figura 5.3.2.1 – Localização dos poços / sondagens em Salto de Pirapora.	27
Figura 5.4.1 – Fluxograma das análises químicas e mineralógicas das amostras de solo/rocha.	31
Foto 6.1.1.1 – Espigão de Marília com relevo tabular sustentado pelo Membro Echaporã – Fm. Marília (foto fornecida por Eloir Maoski).	45
Figura 6.1.1.1 – Seção geológica dos poços de monitoramento instalados e amostras de rocha coletadas.	47
Figura 6.2.1.1 – Variação granulométrica com a profundidade nas rochas de Gália.	56
Figura 6.2.2 – Variação granulométrica das amostras de solo de Salto de Pirapora.	57
Figura 6.5.1.1 – Gráfico de concentrações dos elementos menores nas rochas do município de Gália.	78
Figura 6.5.2.1 – Concentrações dos óxidos em solos com suspeita de impacto antrópico.	80
Figura 6.5.2.2 – Concentrações dos elementos menores em solo <i>background</i>	81
Figura 6.5.2.3 – Concentrações de elementos menores em solo com suspeita de impacto.	82
Figura 6.5.2.4 – Concentrações de elementos menores e óxidos em solo com suspeita de impacto antrópico.	83
Tabela 6.6.1 – Concentração de bário (ppm) nas diferentes frações.	87
Figura 6.9.1.1 – Mediana da porcentagem de Al, Fe, Mn, Sr e Ba em cada fração de extração (Troc – Trocável; Carb – Carbonatos; MO – Matéria Orgânica; Oxi – Óxidos de Al, Fe e Mn e Res – Residual) nas amostras de rocha de Gália.	105
Figura 6.9.2.1 – Mediana da porcentagem de Al, Fe, Mn, Sr e Ba em cada fração de extração (Troc – Trocável; Carb – Carbonatos; MO – Matéria Orgânica; Oxi – Óxidos de Al, Fe e Mn e Res – Residual) nas amostras de solo de Salto de Pirapora.	109
Figura 6.9.2.2 – Porcentagem de Ba em cada fração de extração nas amostras de solo de poços individuais.	111
Figura 6.10.1.1 – Fotomicrografias da amostra de rocha acECI (20-25m).	114
Figura 6.10.1.2 – Fotomicrografias e resultados de WDS da amostra acECI (55-60m) – feldspato do arcabouço alterado com oxihidroxi de Fe/Al.	118

Figura 6.10.1.3 – Fotomicrografias e resultados de WDS da porção com feldspato alterado em meio à matriz filossilicática da amostra de rocha acECI (55-60m).	119
Figura 6.10.1.4 – Fotomicrografias e resultados de WDS de nódulo carbonático tingido por cimentação ferruginosa da amostra de rocha acECI (55-60m).	120
Figura 6.10.1.5 – Fotomicrografias e resultados de WDS de nódulo carbonático da amostra de rocha acECI (55-60m).	121
Figura 6.10.1.6 – Fotomicrografias e resultados de WDS de cimentação carbonática com calcita bem cristalizada da amostra de rocha acECI (55-60m).	122
Figura 6.10.1.7 – Fotomicrografias e resultados de WDS de nódulo Fe/Mn da amostra de rocha acECI (55-60m).	123
Figura 6.10.1.8 – Fotomicrografias e resultados de WDS em nódulo carbonático da amostra de rocha aBRCBN (55-60m).	124
Figura 6.10.1.9 – Fotomicrografias e resultados de WDS em cimentação carbonática do arcabouço com franja de calcita da amostra de rocha aBRCBN (55-60m).	125
Figura 6.10.1.10 – Fotomicrografias e resultados de WDS de minerais alterados com substituição ferruginosa no arcabouço da amostra de rocha aBRCBN (55-60m).	126
Figura 6.10.1.11 – Fotomicrografias e resultados de EDS de grão de quartzo com parcial cobertura ferruginosa da amostra de rocha aBRCBN (55-60m).	127
Figura 6.10.1.12 – Fotomicrografias e resultados de EDS em zoom no ponto brilhante rico em Ba do grão de quartzo da amostra de rocha aBRCBN (55-60m).	128
Figura 6.10.1.13 – Fotomicrografias e resultados de EDS em feldspato potássico alterado na mesma porção da amostra de rocha aBRCBN (55-60m).	129
Figura 6.10.2.2 – Fotomicrografias e resultados de EDS em porção da amostra de solo PM-04 (8-9m).	133
Figura 6.10.2.3 – Fotomicrografias e resultados de EDS em porção da amostra de solo PM-19 (3,5-4,2m).	134
Figura 6.10.2.4 – Fotomicrografias e resultados de EDS em porção da amostra de solo PM-19 (7,5-8,2m).	135
Figura 6.10.2.5 – Fotomicrografias e resultados de EDS em porção da amostra de solo PM-24/45 (6,0-8,0m).	137
Figura 6.10.2.6 – Fotomicrografias de mapeamento elementar de porção da amostra PM-24/45 (6,0-8,0m).	138
Figura 7.1.2.1.1 – Tipos hidroquímicos das amostras dos poços de monitoramento de Gália.	142
Figura 7.1.2.1.2 – Seção geológica e diagramas de Stiff das amostras dos poços de monitoramento.	144
Figura 7.1.3.2.1 – Tipos hidroquímicos das amostras dos poços de monitoramento.	149
Figura 8.2.1.1 – Diagramas de estabilidade de aluminossilicatos em Gália.	161
Figura 8.3.1.1 – Diagramas de estabilidade de aluminossilicatos em Salto de Pirapora.	170

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1.1.1 – Amostras representativas / poço / aquífero.....	24
Tabela 5.3.1.1 – Características construtivas dos poços de monitoramento instalados - Gália.....	27
Tabela 5.3.2.1 – Justificativas das sondagens executadas para amostragem de solo.	28
Tabela 5.3.2.2 – Características construtivas dos poços pré-existentes.	29
Tabela 5.4.1.1 – Descrição das amostras de solo/rocha selecionadas para análises químicas e mineralógicas.....	32
cont.Tabela 5.4.1.1 – Descrição das amostras de solo/rocha selecionadas para análises químicas e mineralógicas.....	33
Tabela 5.4.1.2 – Amostras selecionadas para separação granulométrica / pesados.	34
Tabela 6.2.1 – Resultados das análises granulométricas das amostras de rocha/solo.	55
Tabela 6.5.1.1 – Matriz de correlação das análises FRX das rochas de Gália.	78
Tabela 6.5.2.1 – Matriz de correlação das análises FRX de Salto de Pirapora.	84
Tabela 6.5.2.2 – Matriz de correlação das análises FRX dos solos <i>background</i>	85
Tabela 6.5.2.3 – Matriz de correlação das análises FRX dos solos com suspeita de impacto.	85
Tabela 6.5.2.4 – Concentrações de Ba, Rb e Sr em fertilizantes comerciais.....	86
Tabela 6.6.2.1 – Distribuição relativa do Ba, Sr, Co e Ni dentre as frações.	91
Tabela 6.6.2.2 – Matriz de correlação das análises ICP-OES Fração Total.....	91
Tabela 6.6.2.3 – Matriz de correlação das análises ICP-OES Fração Argila.	92
Tabela 6.6.2.4 – Matriz de correlação das análises ICP-OES Fração Silte+Argila.....	93
Tabela 6.6.2.5 – Matriz de correlação das análises ICP-OES Fração Pesados.	93
Tabela 6.7.1.1 – Matriz de correlação das análises ICP-OES (USEPA) das rochas de Gália.....	95
Tabela 6.7.2.1 – Comparação entre concentrações e padrões de referência.....	99
Tabela 6.7.2.2 – Matriz de correlação das análises ICP dos solos <i>background</i>	99
Tabela 6.7.2.3 – Matriz de correlação das análises ICP dos solos com suspeita de impacto.	100
Tabela 6.8.1.1 – Matriz de correlação das análises de pH, MO, cátions, CTC e Ba (Troc).....	101
Tabela 6.8.2.1 – Matriz de correlação das análises pH, MO, cátions e CTC dos solos <i>background</i>	103
Tabela 6.8.2.2 – Matriz de correlação das análises pH, MO, cátions, CTC e Ba (Troc) dos solos com suspeita de impacto.....	103
Tabela 6.9.1.1 – Matriz de correlação das análises na fração carbonatos (Carb) (04 amostras).	107
Tabela 6.9.2.1 – Matriz de correlação das análises na fração trocável (Troc). Obs: 06 amostras. Intervalo de significância de 95%. Hachura cinza – correlação positiva.....	111
Tabela 6.10.1.1 – Tabela com resultados de EDS da amostra acECI (20-25m).....	115
Tabela 6.10.1.2 – Tabela com resultados de WDS da amostra acECI (20-25m) – porção com óxidos intersticiais.....	115

Tabela 6.10.1.3 – Tabela com resultados de WDS da amostra acECI (20-25m) – porção com nódulos carbonáticos.	116
Tabela 6.10.1.4 – Tabela com resultados de WDS da amostra acECI (20-25m) – porção com nódulo Fe/Al.	116
Tabela 6.10.1.5 – Matriz de correlação das microanálises WDS na amostra de rocha acECI (20-25m). ..	117
Tabela 6.10.1.6 – Proporção de Ba em relação aos minerais.	129
Tabela 7.1.2.3 – Correlação entre os parâmetros nas águas dos poços de monitoramento.	146
Cont. Tabela 7.1.3.1 - Resultados das análises químicas das amostras de Salto de Pirapora - SP.....	151
Tabela 7.1.3.3.1 – Correlação entre os parâmetros analisados nas águas dos poços <i>background</i> – PM-01 e PM-07.	155
Tabela 7.1.3.3.2 – Correlação entre os parâmetros analisados nas águas dos poços com suspeita de impacto antrópico). Obs: 13 resultados. Intervalo de significância de 95%. Hachura cinza – correlação positiva. Hachura vermelha – correlação negativa.....	155
Tabela 8.2.1.1 – Cálculo de índice de saturação para a amostra do PM-03 (JUL/10 e JAN/11).	158
Tabela 8.2.1.2 – Cálculo de índice de saturação para a amostra do PM-02 (JUL/10 e JAN/11).	158
Tabela 8.2.1.3 – Cálculo de índice de saturação para a amostra do PM-01 (JAN/11).	160
Tabela 8.2.2 – Cálculo de massa de Ba que pode ser disponibilizada para solução a partir das fases trocável e carbonática.	162
Tabela 8.3.1.1 – Cálculo de índice de saturação para a amostra do PM-01 (NOV/11).....	166
Tabela 8.3.1.2 – Cálculo de índice de saturação para a amostra do PM-04 (OUT/10).	167
Tabela 8.3.1.3 – Cálculo de índice de saturação para a amostra do PM-19 (OUT/10).	168
Tabela 8.3.1.4 – Cálculo de índice de saturação para as amostras do PM-24/45.	169
Tabela 8.3.1.5 – Cálculo de índice de saturação para a amostra do PM-27 (MAI/11).....	169
Tabela 8.3.2 – Cálculo de massa de Ba, Co, Pb e Ni que pode ser disponibilizada para solução a partir da fração trocável.	171

SUMÁRIO

RESUMO	V
ABSTRACT	VI
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	2
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
3.1 HIDROGEQUÍMICA DO BÁRIO.....	2
3.2 EXTRAÇÃO SEQUENCIAL	6
4 ÁREA DE ESTUDO	8
4.1 DEFINIÇÃO DAS ÁREAS DE ESTUDO	8
4.2 LOCALIZAÇÃO E ACESSOS	9
4.3 GEOLOGIA	10
4.3.1. Gália.....	10
4.3.2. Salto de Pirapora	14
4.4 HIDROGEOLOGIA E HIDROGEOQUÍMICA	17
4.4.1. Gália.....	18
4.4.2. Salto de Pirapora	20
5 MATERIAIS E MÉTODOS	23
5.1 COMPILAÇÃO E TRATAMENTO DE DADOS DA CETESB	23
5.1.1. Análises Estatísticas e Hidrogeoquímica.....	24
5.2 SELEÇÃO DAS ÁREAS PARA INVESTIGAÇÃO LOCAL.....	24
5.3 COLETA DE AMOSTRAS DE SOLO E ROCHA E INSTALAÇÃO DE POÇOS	25
5.3.1. Gália.....	25
5.3.2. Salto de Pirapora	27
5.4 ANÁLISES QUÍMICAS E MINERALÓGICAS EM AMOSTRAS DE SOLO E ROCHA.....	31
5.4.1. Seleção de amostras para análises	31
5.4.2. Análises Macroscópicas(AM)	34
5.4.3. Análises Químicas por Fluorescência de Raios X (FRX)	35
5.4.4. Análises Químicas por ICP-OES (Método USEPA 3050B).....	35
5.4.5. Análises de Cátions Adsorvidos, CTC e pH.....	35

5.4.6.	<i>Extração Sequencial (ES - Fracionamento)</i>	37
5.4.7.	<i>Separação Granulométrica / Pesados (SG/P)</i>	38
5.4.8.	<i>Análises Químicas por ICP-OES (Extração Total – Ext. Total)</i>	39
5.4.9.	<i>Análises Mineralógicas por Difração de Raios X (DRX)</i>	39
5.4.10.	<i>Análises Mineralógicas por Microscopia Óptica (M. Opt.)</i>	39
5.4.11.	<i>Análises Químicas em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)</i>	40
5.5	COLETA DE AMOSTRAS DE ÁGUA.....	41
5.5.1.	<i>Gália</i>	41
5.5.2.	<i>Salto de Pirapora (2)</i>	42
5.6	ANÁLISES QUÍMICAS DE ÁGUA SUBTERRÂNEA / SUPERFICIAL	43
6	CARACTERIZAÇÃO DA FASE SÓLIDA	45
6.1	ANÁLISES MACROSCÓPICAS.....	45
6.1.1.	<i>Gália</i>	45
6.1.2.	<i>Salto de Pirapora</i>	53
6.2	SEPARAÇÃO GRANULOMÉTRICA / PESADOS (SG/P)	55
6.2.1.	<i>Gália</i>	56
6.2.2.	<i>Salto de Pirapora</i>	57
6.3	ANÁLISES MINERALÓGICAS POR MICROSCOPIA ÓPTICA (M. OPT.).....	58
6.3.1.	<i>Rocha Total</i>	58
6.3.2.	<i>Pesados</i>	72
6.4	ANÁLISES MINERALÓGICAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	74
6.4.1.	<i>Gália</i>	75
6.4.2.	<i>Salto de Pirapora</i>	76
6.5	ANÁLISES QUÍMICAS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)	76
6.5.1.	<i>Gália</i>	76
6.5.2.	<i>Salto de Pirapora</i>	79
6.6	ANÁLISES QUÍMICAS POR ICP-OES (EXT. TOTAL)	86
6.6.1.	<i>Gália</i>	87
6.6.2.	<i>Salto de Pirapora</i>	88
6.7	ANÁLISES QUÍMICAS POR ICP-OES (MÉTODO USEPA 3050B)	93
6.7.1.	<i>Gália</i>	94
6.7.2.	<i>Salto de Pirapora</i>	95
6.8	ANÁLISES DE CÁTIOS ADSORVIDOS, CTC E PH	100

6.8.1.	<i>Gália</i>	100
6.8.2.	<i>Salto de Pirapora</i>	101
6.9	EXTRAÇÃO SEQUENCIAL (ES - FRACIONAMENTO)	104
6.9.1.	<i>Gália</i>	104
6.9.2.	<i>Salto de Pirapora</i>	107
6.10	ANÁLISES QUÍMICAS EM MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV)....	112
6.10.1.	<i>Gália</i>	112
6.10.2.	<i>Salto de Pirapora</i>	130
7	CARACTERIZAÇÃO DA FASE LÍQUIDA	139
7.1	ANÁLISES QUÍMICAS E FÍSICO-QUÍMICAS	139
7.1.1.	<i>Aquíferos do Estado de São Paulo</i>	139
7.1.2.	<i>Aquífero Marília em Gália</i>	139
7.1.3.	<i>Aquífero Tubarão em Salto de Pirapora</i>	146
8	MODELO CONCEITUAL HIDROGEOQUÍMICO	156
8.1	AQUÍFEROS DO ESTADO DE SÃO PAULO	156
8.2	AQUÍFERO MARÍLIA/ADAMANTINA EM GÁLIA	156
8.2.1.	<i>Cálculo do IS através de Modelo Matemático Hidrogeoquímico</i>	156
8.2.2.	<i>Relações entre massa de Ba na fase sólida e concentrações na fase líquida</i> 161	
8.2.3.	<i>Síntese do Modelo Hidrogeoquímico Conceitual</i>	163
8.3	AQUÍFERO TUBARÃO EM SALTO DE PIRAPORA	165
8.3.1.	<i>Cálculo do IS através de Modelo Matemático Hidrogeoquímico</i>	165
8.3.2.	<i>Relações entre massa de Ba na fase sólida e concentrações na fase líquida</i> 171	
8.3.3.	<i>Síntese do Modelo Hidrogeoquímico Conceitual</i>	172
9	CONCLUSÕES.....	178
9.1	AQUÍFEROS DO ESTADO DE SÃO PAULO	178
9.2	AQUÍFERO MARÍLIA/ADAMANTINA EM GÁLIA	179
9.3	AQUÍFERO TUBARÃO EM SALTO DE PIRAPORA	181
10	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	182
ANEXOS		191

1 INTRODUÇÃO

O recurso hídrico subterrâneo tem importância estratégica no desenvolvimento do Estado de São Paulo, já que 3.140.000 pessoas distribuídas em 310 municípios (48%) são abastecidos exclusivamente por água subterrânea, e 18.500.000 pessoas distribuídas em 135 municípios (21%) são abastecidos parcialmente por esse recurso (CETESB, 2004).

Em 1992, a CETESB iniciou um programa de amostragem regular em uma rede fixa de monitoramento composta por 170 poços tubulares e nascentes do Estado de São Paulo, monitorados com frequência semestral para diversos parâmetros físicos, químicos e biológicos. Dentre os parâmetros químicos analisados, o bário (Ba), nitrato (NO_3), cromo (Cr) e fluoreto (F) apresentam frequentemente concentrações superiores aos valores de potabilidade (CETESB, 2010). O fato de o Aquífero Bauru ser o mais afetado por esses teores anômalos (CETESB, 2010) é preocupante, uma vez que abastece integralmente 32.5% dos municípios do Estado de São Paulo (Silva *et al.*, 2005).

Além dessas ocorrências, o bário tem sido detectado no solo e águas subterrâneas em áreas industriais consideradas “contaminadas” pela CETESB, no entanto, apesar de a hipótese de ocorrências anômalas de metais serem de origem geoquímica natural ser levantada nos estudos de caracterização dessas áreas, nem sempre é comprovada. A ocorrência destas possibilidades, poluição ou anomalia geoquímica, gera problemas de ordem econômica e de gestão ambiental e a abordagem da investigação da contaminação deve ser realizada de forma diferenciada pelos responsáveis legais e pelo órgão de controle ambiental.

Considerando o cenário exposto acima, o presente estudo objetivou identificar áreas com anomalias de bário nos aquíferos do Estado de São Paulo, avaliar a origem, se antrópica ou natural, das elevadas concentrações do bário (Ba) em poços de abastecimento público/privado e em “áreas contaminadas”, bem como caracterizar sua hidrogeoquímica nesses contextos. Para tanto, executou-se: tratamento estatístico do banco de dados analíticos e construtivos da CETESB; amostragem de água de poços de abastecimento público selecionados para análises químicas; execução de ensaios de bombeamento com coleta de amostras para análises químicas; identificação de áreas com anomalias de bário em água subterrânea; realização de sondagens e instalação de poços de monitoramento rasos e profundos; aplicação de diversas técnicas de análises químicas e mineralógicas em amostras de solo e de rocha coletadas em sondagens (fluorescência de raios X, microscopia óptica, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, capacidade de troca de cátions, extração sequencial, dentre outros); realização de coleta e análises químicas de amostras de água subterrânea em poços de monitoramento de áreas industriais; e tratamento dos dados com apoio de modelações matemáticas.

Este estudo tem o alcance de auxiliar os órgãos públicos (ambientais, como a CETESB, e de outorga de uso de recursos hídricos, como o DAEE) no estabelecimento de procedimentos de gestão de aquíferos contendo bário em excesso, seja por processos naturais ou antrópicos. Dá subsídios também para os responsáveis legais por uma contaminação aplicarem recursos mais adequadamente em diagnósticos ambientais de áreas supostamente contaminadas por metais, tendo em vista que os procedimentos de investigação utilizados neste estudo para o caso do bário, podem também ser aplicados para investigação de áreas contaminadas por outras substâncias inorgânicas cuja origem no solo e na água é duvidosa, como o manganês, níquel, cobalto, cobre, chumbo e cromo.

Além da importância econômica e social dentro do gerenciamento de recursos hídricos e de áreas contaminadas, a pesquisa tem importância de ordem científica, já que existem poucos trabalhos internacionais investigando anomalias geoquímicas de bário.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal desta pesquisa foi avaliar se as anomalias geoquímicas do elemento bário identificadas no solo e na água subterrânea das áreas de estudo tem origem natural ou antrópica e investigar os mecanismos geoquímicos água-rocha do elemento nessas áreas.

Os objetivos específicos foram:

- Identificar áreas com anomalias geoquímicas de bário nos aquíferos do Estado de São Paulo;
- Caracterizar a composição mineralógica e química de amostras de solos e rochas provenientes de algumas destas áreas;
- Caracterizar a composição química da água subterrânea das áreas selecionadas;
- Determinar o modelo conceitual dos processos hidrogeoquímicos do bário e demais elementos associados através da interpretação dos resultados das amostras de solo/rocha e água subterrânea, com apoio de modelações matemáticas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Hidrogeoquímica do Bário

O bário (Ba) é um metal alcalino terroso, peso atômico 137,33 e valência +2. É um metal reativo, com características predominantemente iônicas.

Os principais minerais de bário são a barita (BaSO_4 - sulfato de bário) e a witherita (BaCO_3 - carbonato de bário). A barita ocorre normalmente na forma de veios e cavidades, em

lentes e concreções. É um mineral comumente presente em carbonatitos que contém estrôncio (Sr) como elemento maior ou menor. Os carbonatitos, assim como as rochas alcalinas, normalmente apresentam minerais extremamente enriquecidos em bário, principalmente as micas (Dill, 2010). O bário também ocorre usualmente como elemento traço em minerais silicáticos, como feldspatos (potássico e plagioclásio), micas, piroxênios (augita) e hornblenda, bem como em minerais não silicatados como calcita, apatita e baritocalcita.

A concentração média estimada de bário em rochas da crosta terrestre é de 500 ppm. Em rochas ígneas a média é de 728 ppm e em rochas sedimentares de 538 ppm (Marshall & Fairbridge, 1999). Em solos naturais, as concentrações variam entre 100 e 3.000 mg/kg, sendo a média de 500 mg/kg (Reimann & Caritat, 1998). A concentração basal em sedimentos é geralmente menor que 100 mg/kg do peso seco (CETESB, 2001). No Estado de São Paulo, a CETESB realizou amostragens de solo em 84 pontos a fim de estabelecer os valores orientadores. Dentre as amostras coletadas, apenas 14 estavam abaixo do limite de detecção (5 mg/kg), sendo a concentração máxima encontrada igual a 223 mg/kg, a mediana igual a 39 mg/kg e o quartil superior (75%) igual a 75 mg/kg (CETESB, 2001).

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

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

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

A disponibilidade de bário em águas naturais é limitada pelo baixo produto de solubilidade da barita. As águas naturais apresentam normalmente teores suficientes de sulfato para que concentrações de bário maiores que 1,0 a 1,5 mg/L não se mantenham em solução

(Hem 1985; Lagas *et al.* 1984). O produto de solubilidade da barita próximo de 10^{-10} , e atividades molares de sulfato próximas de 10^{-4} (~10 mg/L) ou 10^{-3} (~100 mg/L), corresponderiam em equilíbrio as atividades molares de bário de 10^{-6} ou 10^{-7} (~ 0,14 ou 0,014 mg/L), valores bem inferiores a 1,0 mg/L. Entretanto, a solubilidade da barita (BaSO_4) aumenta consideravelmente na presença de cloreto (Cl^-) e outros ânions (por exemplo, NO_3^- e CO_3^{2-}) (Bodek *et al.*, 1988 *apud* ASTDR, 2007), bem como em ambientes extremamente redutores, onde o sulfato é reduzido a sulfeto e há um aumento da alcalinidade. O bário também forma sais de baixa solubilidade com íons de arsenato, cromato, fluoreto, oxalato e fosfato (Bodek *et al.*, 1988 *apud* ASTDR, 2007), e complexos solúveis com Cl^- , NO_3^- e OH^- , e de forma limitada com matéria orgânica.

O bário disponível na forma dissolvida (Ba^{2+}) é controlado por reações de troca iônica e adsorção, sendo fortemente adsorvido em argilas e óxido-hidróxidos de Fe e Mn (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Em óxidos de MnO_2 e TiO_2 substitui facilmente outros metais alcalinos terrosos adsorvidos, entretanto, é facilmente substituído em Al_2O_3 por metais alcalinos terrosos (Be, Sr) (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). A oxidação do manganês é retardada na presença de íons de sulfato e bicarbonato (Mckenzie, 1977). Sob condições redutoras o bário adsorvido em óxidos de manganês pode ser liberado para a solução (Selim & Kingery, 2003). Em relação à adsorção em argilas, Eylem *et al.* (1990) estudando o comportamento de sorção-desorção de bário em argilas, constataram que o íon Ba^{2+} ocorre adsorvido de forma reversível em caulinita e parcialmente reversível em montmorilonita e clorita-ilita. Na caulinita, o íon Ba^{2+} ocorre adsorvido em superfície, e no caso da montmorilonita e clorita-ilita, ocorre adsorvido entre camadas.

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

Concentrações anômalas de bário foram encontradas por Moore e Staubitz (1984) no Reservatório de Cattaraugus Indian em Nova York, EUA – 23,0 mg/L, atribuídas à dissolução da barita presente em siltitos e argilitos e às baixas concentrações de sulfato na água; por Gilkerson *et al.* (1978) em Illinois, EUA – 18,0 mg/L, provenientes dos arenitos e folhelhos e controladas pela concentração de sulfato, de acordo com produto de solubilidade da barita; por Marandi *et al.* (2004) e Mokrik *et al.* (2009) no aquífero Cambrian-Vendian no norte da Estônia – 6,4 mg/L, com provável fonte no embasamento cristalino e seu manto de alteração, associadas com baixas concentrações de sulfato na água (<3,0 mg/L); e por Underwood *et al.* (2009) na Formação Winnipeg, sudeste da Manitoba no Canadá – 6,0 mg/L, com provável

fonte em feldspatos e carbonatos do arenito, também controladas pelas baixas concentrações de sulfato.

Moore e Staubitz (1984) detalharam a geoquímica do íon sulfato e consideraram a redução do sulfato pela ação de bactérias anaeróbicas, que resulta na remoção do sulfato e no deslocamento da equação 2 a favor da dissolução da barita, gerando o aumento da concentração de bário nas águas. Nas amostras estudadas por esses autores, foi constatada a presença de odor relacionada ao gás sulfídrico, resultante da redução do sulfato (equação 3).

No Estado de São Paulo, Savazzi (2008) encontrou concentrações de até 2,0 mg/L e CETESB (2010) detectou em sua rede de monitoramento concentrações de até 1,2 mg/L, ambos no Aquífero Bauru, sendo entretanto, sua origem ainda desconhecida.

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

Toxicologicamente, qualquer composto de bário que seja solúvel em água ou ácido é tóxico. A solubilidade varia conforme o composto inorgânico formado - BaS - realmente solúvel; BaCl₂ – 310,0 g/L (0°C); BaO – 15,0 g/L (0°C); Ba(OH)₂ – 38,9 g/L (20°C); Ba(NO₃)₂ – 92,0 g/L (20°C); BaSO₄ – 0,00285 g/L (30°C). Em baixa dosagem o bário atua como estimulante muscular, em altas dosagens afeta o sistema nervoso, causando irregularidades cardíacas, tremores, fraquezas e ansiedade. Quando em excesso no organismo, por ser vasoconstritor, pode causar hipertensão arterial, fadiga e doenças cardiovasculares.

A Organização Mundial da Saúde publicou em 2006 o limite de potabilidade para o bário igual a 0,7 mg/L (WHO, 1996), adotado pela Portaria 2914 (MS, 2011) e pela CETESB (2005) e Resolução CONAMA 420 (MMA, 2009) como valor Valor de Intervenção (VI) em áreas contaminadas.

3.2 Extração Sequencial

A concentração total de metais no solo é normalmente quantificada na determinação de padrões de referência de qualidade para solos e em estudos de contaminação, no entanto, não é suficiente para avaliar a biodisponibilidade ou mesmo a mobilidade e toxicidade desses metais. Para tanto, é necessário saber em quais formas químicas e suas respectivas concentrações os metais estão presentes no solo. A modelagem hidrogeoquímica pode ser uma ferramenta para essa quantificação. Outra técnica muito utilizada em estudos de solo para agricultura e em menor escala para caracterização de áreas contaminadas é a extração sequencial.

A extração sequencial é um método através do qual solubilizam-se diferentes frações de metais no solo, ou seja, ao longo da extração, cada reagente (extrator) retira os metais associados a determinado componente reativo do solo, tais como adsorvidos ou em sítios trocáveis de argilas, associados a carbonatos, à matéria orgânica/enxofre, a óxidos e hidróxidos de Fe e Mn, e dentro da estrutura cristalina de minerais (fração residual ou total). Cada reagente não é específico de um determinado componente ou elemento, a sequência das extrações vai isolando as diferentes fases.

Existem diferentes metodologias para a extração sequencial, devendo ser testada para diferentes objetivos, elementos a serem analisados e tipos de solo/sedimento. O método mais tradicional e utilizado foi desenvolvido por Tessier *et al.* (1979) para extração dos metais Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe e Mn de sedimentos fluviais em cinco frações – trocável, ligada a carbonatos (solúvel em ácido), ligada a óxidos de Fe e Mn (redutível), ligada à matéria orgânica (oxidável), e residual. Silveira *et al.* (2006) sugeriram procedimento específico para solos tropicais que normalmente contém altas concentrações de óxidos de ferro e manganês baseado em Tessier *et al.* (1979) e Ahnstrom & Parker (1999). Nogueiral (2008) realizou extração sequencial e especiação química em resíduo rico em Ba, Cu, Ni, Pb e Zn aplicado em solo no interior do Estado de São Paulo que recebeu aplicação de calcário pós resíduo, obtendo bons resultados de controle de qualidade da metodologia de extração aplicada para os metais analisados.

Gleyses *et al.* (2002) fizeram uma revisão dos diferentes tipos de reagentes e esquemas utilizados em extrações sequenciais discutindo suas vantagens e desvantagens, bem como as limitações dos procedimentos de extração sequencial. Para a fração trocável, correspondente aos metais fracamente adsorvidos na superfície sólida (interação eletrostática), metais que podem ser liberados por trocas iônicas e metais que podem coprecipitar com carbonatos, mudanças na composição iônica influenciando reações de adsorção ou diminuição do pH podem causar remobilização dos metais dessa fração (Ahnstrom & Parker, 1999). A

solução mais utilizada é o MgCl_2 que não ataca a matéria orgânica, silicatos ou sulfetos de metais. Pequena dissolução de carbonatos (2 - 3%) foi observada (Tessier *et al.*, 1979), podendo ser evitada diminuindo-se o tempo de extração. Os sais de cálcio (CaCl_2), como utilizado por Silveira *et al.* (2006) e Nogueirol (2008), demonstram ser mais efetivos que Mg^{2+} e NH_4^+ na remoção de íons trocáveis (Gleyses *et al.*, 2002).

A fração ligada a carbonatos contém metais potencialmente biodisponíveis precipitados ou co-precipitados com carbonato, que pode ser uma importante fase disponibilizadora de metais quando a matéria orgânica ou óxidos de Fe/Mn são menos abundantes. Essa fase é susceptível a modificações no pH, sendo o metal liberado pela dissolução em pH próximo a 5. O acetato de sódio (NaOAC) é o reagente mais utilizado, bem adaptado para dissolver carbonatos e dolomita sem atacar significativamente matéria orgânica, óxidos de Fe e Mn e aluminossilicatos. Dependendo da concentração inicial de carbonato no solo, ajustes de concentração do extrator, pH e tempo de extração deverão ser efetuados. Silveira *et al.* (2006) e Nogueirol (2008) utilizaram maior volume (30 mL) de solução de NaOAC que Tessier (1979) devido à maior concentração de carbonato de suas amostras.

Os óxidos de ferro e manganês são conhecidos como fontes de metais pesados em ambientes supérgenos. Presentes como coberturas de superfícies minerais ou como partículas finas, essa fração pode conter os metais de diferentes formas, associadas ou não: através de co-precipitação, adsorção, formação de complexos de superfície, troca iônica e dentro da estrutura mineral (Hall *et al.*, 1996 *apud* Filgueiras *et al.*, 2002). A redução desses óxidos e sua subsequente dissolução, libera os metais adsorvidos para o meio ambiente (Clevenger, 1990 *apud* Filgueiras *et al.*, 2002). A fração redutível pode ser separada em até três etapas: a facilmente redutível, separando os óxidos de Mn; a moderadamente redutível, separando óxidos amorfos de Fe; e a pobremente redutível, separando os óxidos de Fe cristalinos. A dissolução se dá através do controle do pH e Eh dos reagentes, que serão mais eficientes quando melhores redutores e ligantes, para manter os íons metálicos lixiviados em sua forma solúvel. Silveira *et al.* (2006) propuseram metodologia específica para essa fração em solos tropicais, separando óxidos de ferro dos de manganês e os óxidos cristalinos e amorfos de ferro. Baseando-se em Ahnstrom & Parker (1999), Nogueiral (2008) não separou os diferentes óxidos, utilizando solução de ácido oxálico, oxalato de amônio e ácido ascórbico. Tais reagentes são amplamente utilizados para extrair metais de frações moderadamente redutível. Apesar das várias vantagens desses extratores sobre o hidrocloreto de hidroxilamina, devem ser aplicados após a extração da fração associada com matéria orgânica.

Os metais traço podem se associar através de processos de complexação e bioacumulação com várias formas de matéria orgânica, tais como organismos vivos, detritos ou coberturas de partículas minerais (Tokalioglu *et al.*, 2000 *apud* Filgueiras *et al.*, 2002). Os

metais associados a essa fase permanecem por longo período no solo, mas podem ser mobilizados por processos de decomposição. A degradação da matéria orgânica sob condições oxidantes podem levar à liberação dos metais dessa fração (Clevenger, 1990 *apud* Filgueiras *et al.*, 2002). Os reagentes mais utilizados para dissolução da fração oxidável, ou seja, aquela ligada à matéria orgânica, são o peróxido de hidrogênio e o hipoclorito de sódio. O hipoclorito de sódio utilizado por Silveira *et al.* (2006) e Nogueirol (2008) destrói melhor a matéria orgânica em condições alcalinas, sem atacar constituintes amorfos ou argilominerais, podendo oxidar algum óxido de Mn (Pickering, 1986 *apud* Gleyses *et al.*, 2002). Essa etapa deve ser executada após a dissolução de carbonatos devido ao seu alto poder de dissolução dessa fração.

Para obtenção dos metais existentes nos retículos cristalinos de minerais primários e secundários, denominada fração residual, a digestão é feita com ácidos fortes, normalmente HF, HClO₄, HCl e HNO₃. Sua determinação é importante como controle de qualidade da metodologia utilizada, comparando-se a concentração total e a soma das frações extraídas. Nogueirol (2008) utilizou HNO₃, HF e água ultrapura em forno de microondas.

Segundo os mesmos autores, a metodologia de extração sempre foi criticada, principalmente com relação à falta de seletividade de reagentes, readsorção e redistribuição dos metais solubilizados durante a extração, pré-tratamento da amostra e metodologia geral. Os extratores deveriam dissolver seletivamente uma fase mineral do material inicial induzindo a solubilização dos metais associados, no entanto, não há uma padronização de reagentes. A dissolução incompleta de algumas fases e mudanças no pH podem levar à readsorção e redistribuição dos metais ao longo das fases de extração. Vários estudos confirmaram essa possibilidade, hipótese dependente do tipo de solo e das concentrações iniciais dos metais nas diferentes frações. Portanto, ajustes e escolhas dos reagentes e metodologias adequados aos elementos de interesse e ao material são parte fundamental do sucesso da extração, além do controle de qualidade para validar os resultados.

4 ÁREA DE ESTUDO

4.1 Definição das Áreas de Estudo

O estudo abrangeu inicialmente todos os aquíferos do Estado de São Paulo, através do tratamento de um banco de dados (1999 a 2009) de poços de abastecimento fornecido pela CETESB. Definiu-se que as maiores ocorrências de bário encontram-se no Sistema Aquífero Bauru (SAB), quando alguns municípios da região oeste do estado foram estudados mais detalhadamente. Dentre eles, o município de Gália, onde o bário ocorre constantemente com

concentrações acima do VMP, foi selecionado para o desenvolvimento de estudos específicos para definição da origem do bário, supostamente natural nessa região.

Paralelamente, uma área industrial classificada como contaminada pela CETESB no município de Salto de Pirapora foi selecionada por conter anomalias de bário no solo e na água subterrânea, mas sem definição clara de fontes antrópicas associadas à essas ocorrências, onde há a possibilidade de sua origem ser natural, além de antrópica.

4.2 Localização e Acessos

O município de Gália localiza-se na região centro-oeste do Estado de São Paulo, na mesorregião de Marília, a 401 km da capital do estado. O principal acesso é pela Rodovia Presidente Castelo Branco (SP-280, também denominada BR-374), principal ligação entre a Região Metropolitana de São Paulo e o Oeste Paulista, até a Rodovia Comandante João Ribeiro de Barros (SP-294), que liga Bauru ao município (Figura 4.2.1).

O município de Salto de Pirapora localiza-se a 121 km de São Paulo, na região Macro Metropolitana Paulista, próximo à Sorocaba. O principal acesso também é feito pela Rodovia Presidente Castelo Branco (SP-280) até a Castelinho (Rodovia Senador José Ermírio de Moraes), e da Rodovia Raposo Tavares (SP-270) até a SP-264 – Rodovia João Leme dos Santos (Figura 4.2.1).

Figura 4.2.1 – Localização das áreas de estudo (Fonte: Google Earth).

4.3 Geologia

O arcabouço geológico na porção sudeste/leste do estado Estado de São Paulo é formado predominantemente por rochas cristalinas (Pré-Cambriano e Pré-Cambriano Cárstico), além das pequenas bacias sedimentares cenozóicas e sedimentos costeiros quaternários. As rochas da Bacia Sedimentar do Paraná que ocupa dois terços do território paulistano em sua porção centro-oeste, começam a aflorar com os sedimentos paleozóicos preponderantemente marinhos, seguidos dos sedimentos triássicos a eocretáceos continentais predominantemente eólicos e dos derrames basálticos do início do Cretáceo (Bacia Serra Geral), recobertos em clima semi-árido pelos sedimentos neocretáceos da Bacia Bauru (Figura 4.3.1).

Figura 4.3.1 – Mapa geológico do Estado de São Paulo (CPRM, 2006).

4.3.1. Gália

Com o avanço do estudo, definiu-se que as maiores ocorrências de bário encontram-se nas unidades formadas pelas rochas sedimentares depositadas na Bacia Bauru (Fernandes, 1992), que cobre 42% do estado em uma área de 104.000 km² (Figura 2 do artigo no ANEXO IX), na unidade geomorfológica denominada Planalto Ocidental Paulista. Seu substrato é composto pelas rochas vulcânicas da Formação Serra Geral e, localmente, os sedimentos das formações Botucatu e Pirambóia, como na região de Bauru e Agudos (Paula e Silva & Cavaguti, 1994). Suas rochas são constituídas predominantemente por sedimentos siliciclásticos continentais, caracterizados por arenitos, arenitos argilosos, carbonáticos ou não, siltitos, lamitos e argilitos, apresentando localmente conglomerados e camadas calcárias (DAEE, 1979).

Nesse contexto, a região de Gália localiza-se sobre rochas da Formação Marília (Figuras 2 e 7 do artigo no ANEXO IX). Segundo Paula e Silva (2003), encontra-se sobreposta às formações Adamantina, Araçatuba e Birigui na região de estudo (coluna SE da Figura 4.3.1.2).

Figura 4.3.1.2 – Relações entre as unidades litoestratigráficas do Grupo Bauru (Paula e Silva, 2003).

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

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

4.3.1.1. Petrografia

Dentre as amostras estudadas por Coimbra (1976), as que mais representam a Formação Marília estudadas no presente trabalho fazem parte da fácies C ou unidade superior caracterizada por escarpas sustentadas por arenitos com níveis de nódulos carbonáticos, desníveis de cerca de 100m e drenagem formando vales profundos e estreitos. Apresenta nódulos carbonáticos numerosos e concentrados em níveis, pelotas de argila numerosas, esparsas ou formando níveis conglomeráticos e calcários. É composta por arenito médio a fino moderadamente selecionado, com teores de silte+argila variando entre 5 e 30% (média de 15%), teores de CaCO_3 entre 0 e 10%, com assembléia mineralógica de pesados composta por epídoto, turmalina, granada, zircão, rutilo, augita e estauroлита predominantes, e áreas fonte diversificadas – metamórficas (granada e epídoto), sedimentos pré-existent (zircão, turmalina e rutilo arredondados) e basaltos (augitas). Segundo o autor, o carbonato de cálcio ocorre nos arenitos sob a forma de cimento preenchendo os espaços entre os grãos de quartzo, associado à matriz argilosa, ou ainda, formando nódulos. Onde o carbonato aparece como cimento, o arenito é homogeneamente carbonático e apresenta menores porcentagens de CaCO_3 (inferiores a 10%), e onde aparece como nódulos, a rocha é mais heterogênea e os teores de CaCO_3 são maiores (20-30%).

Segundo Freitas (1955) *apud* Coimbra (1976), o cimento carbonático estaria ligado à precipitação química e a fonte de CaCO_3 , à alteração e lixiviação de feldspatos e minerais ferromagnesianos de basaltos da Formação Serra Geral. Já Coimbra (1976), observando que os grãos de carbonato não mostram feições clásticas, acredita ser provenientes de alterações intra-estratais de augitas e da desagregação de nódulos, sendo estes reprecipitados por processos diagenéticos de percolação e lixiviação do cimento carbonático pré-existente.

Barison (2003) descreveu petrográfica e diageneticamente os arenitos do SAB em estudo na porção meridional do estado de São Paulo, que engloba a região de Gália. Segundo ele, o arcabouço é composto predominantemente por quartzo monocristalino (93,4% e 92,6%), feldspato predominantemente potássico (1,8% e 2,1%) e fragmentos líticos (2,7% e 3,5%), nas Formações Adamantina e Marília respectivamente. A matriz é constituída predominantemente por argilominerais do tipo caulinita, illita e montmorilonita (20% e 15%). O cimento é formado

através da dissolução de feldspatos potássicos por argilominerais do tipo montmorilonita que se transformam em illita (forma quimicamente mais estável). Analcima e paligorskita também foram identificadas. A cimentação carbonática ocorre preenchendo os vazios intergranulares, formando franja carbonática sobre os grãos e substituindo parcialmente os feldspatos. Apresenta-se intensa na Formação Marília, gerando inclusive calcretes. A cimentação ferruginosa por hematita, goethita e/ou limonita é intensa em grande porcentagem das amostras de arenitos, principalmente nas mais superficiais. A caulinita autigênica ocorre preenchendo poros secundários e recobrimdo grãos. As amostras da Formação Marília apresentam textura fina a média, com grãos em geral subarredondados a arredondados, principalmente no que se refere à fração mais grossa. A seleção é bem variada, de boa a ruim. Quanto à textura, 5,9% são maduros, 29,4% são submaduros e 64,7% são imaturos. Os minerais acessórios mais comuns são zircão, turmalina e rutilo e pequena quantidade de muscovita e biotita associadas à fração fina da rocha.

Batezelli *et al.* (2005) analisaram petrograficamente rochas do Grupo Bauru no Triângulo Mineiro (MG), partes da região nordeste do Mato Grosso do Sul e sul de Goiás, e encontraram cimentação por barita posterior à formação de franjas de calcita envolvendo grão de quartzito em lâmina de litoarenito da Formação Marília. Sugeriram que a origem do Ba nessa área resulta da dissolução de feldspatos.

Maoski (2012) caracterizou petrograficamente os calcretes da Formação Marília no Centro-Oeste Paulista e Triângulo Mineiro. E sobre a gênese dos calcretes do Membro Echaporã que ocorre no espigão de Marília, concluiu que está associada a um processo pedogenético inicial e localizado junto aos paleovales e próximo a lagoas efêmeras, com posterior aumento da coluna sedimentar e flutuações cíclicas do nível freático, ocorrendo a sobreposição por calcrete de águas subterrâneas, sendo o último ou o mais importante processo no desenvolvimento dos calcretes.

4.3.2. Salto de Pirapora

O município de Salto de Pirapora situa-se na borda leste da Bacia do Paraná onde afloram rochas sedimentares do Subgrupo Itararé, pertencente ao Grupo Tubarão, com espessura de aproximadamente 70 m (Massoli, 1991) que repousam em discordância erosiva (Almeida, 1964) sobre o embasamento formado pelos metassedimentos do Grupo São Roque e rochas granitóides (IGA/SMA, 1990).

O Subgrupo Itararé, unidade basal do Grupo Tubarão, corresponde a uma sequência sedimentar, de idade permocarbonífera, representativa de ambientes deposicionais que se desenvolveram entre o continente e porções distais e proximais marinhas, sobre influências glaciais. No Estado de São Paulo, devido à dificuldade de reconhecimento e correlação das

litofácies, o Subgrupo Itararé permanece indiviso, entretanto, com várias propostas de subdivisão (Soares & Landin, 1973; Soares 1977; França & Potter 1988). França e Potter (1988) subdividiram o Subgrupo Itararé nas formações Lagoa Azul, Campo Mourão e Taciba, que corresponderiam, cada uma, a fases de sedimentação cíclicas dentro de um regime glacial, relacionadas a subidas relativas do nível do mar. Stevaux *et al.* (1987) reconheceram quatro associações faciológicas representativas dos seguintes ambientes: marinho de águas rasas, de leques deposicionais, pró-deltáico a frente deltaica e de planície deltáica.

No mapeamento geológico da Folha de Salto de Pirapora feito na escala 1:50.000 por IG/SMA (1990) foram definidas três unidades: unidade 1 – lamitos, argilitos e ritmitos, com espessura máxima de 200 m, unidade 2 – arenitos transgredindo rumo ao embasamento cristalino sobre a unidade 1, e unidade 3 – siltitos com acamamento plano-paralelo, ocorrentes na porção sul da folha e ocupando as cotas mais altas. Na região de Salto de Pirapora, predominam arenitos, texturalmente imaturos, mal selecionados, com granulação predominantemente fina, variando de muito fina a grossa, com colorações bege claro, rosadas, amareladas, esbranquiçadas e marrom avermelhadas, ocorrendo em camadas submétricas a métricas, com intercalações de camadas decimétricas de lamitos, siltitos, ritmitos, argilitos e diamictitos (Figura 4.3.2.1).

Figura 4.3.2.1 – Mapa geológico da região de Salto de Pirapora (IG/SMA, 1990).

Os sedimentos do Subgrupo Itararé compõe-se predominantemente por arenitos e secundariamente por argilitos, siltitos, ritmitos e diamictitos. Os arenitos aflorantes em camadas métricas ou bancos são imaturos, de granulação de muito fina a grossa, predominantemente

finas, frequentemente feldspáticas, com estrutura maciça, estratificações cruzadas tangenciais e acanaladas, estratificações tipo “hummocks”, estratificações gradativas e marcas onduladas. Siltitos e folhelhos ocorrem nessa região sobrepostos aos arenitos em camadas ou bancos, com estruturas maciças ou acamamento plano-paralelo (Massoli, 1991).

Dados petrográficos obtidos por Araújo (2008) em afloramentos localizados próximos a área de estudo, indicam a ocorrência de arenitos finos esbranquiçados a acinzentados, imaturos, e siltitos avermelhados intercalados em camadas centimétricas a decimétricas, sotopostos a folhelhos e siltitos vermelhos, maciços a laminados incipientemente, com clastos dispersos. Na área de estudo, de acordo com a coluna estratigráfica elaborada por Araújo (2008), o Subgrupo Itararé apresenta espessura aproximada de 80 m.

4.3.2.1. *Petrografia*

Petri *et al.* (1996) descreveram petrograficamente alguns testemunhos de sondagem de poços de abastecimento perfurados no SAT na região de Capivari/Rafard. Através dessas descrições pode-se observar tamanha heterogeneidade dos sedimentos que compõem o Aquífero Tubarão. Uma das seções delgadas dos intervalos de arenitos mais produtivos, exibe intercalações irregulares de silte médio, às vezes com grãos de areia fina, lentes e faixas irregulares e pouco selecionadas de silte grosso, areia muito fina, fina e média, com o predomínio de areia fina. Os grãos de areia média são subangulosos e arredondados e com feldspatos potássicos totalizando cerca de 15% do volume. Estauroлита, zircão, turmalina e minerais opacos formam os minerais pesados.

Segundo Vidal (2002), que descreveu amostras de poços de abastecimento dos municípios de Capivari e Tietê e de um afloramento no km 94 da Rodovia dos Bandeirantes, as descrições petrográficas dos arenitos apontam grande variação quanto à quantidade de fragmentos líticos e de feldspatos que apresentam distribuição aleatória, sem relação com a profundidade. A variação granulométrica é pronunciada, com o predomínio de fácies fina a muito fina. Os grãos são predominantemente subarredondados, com o arcabouço sedimentar apresentando pouca quantidade de matriz, inferior a 10% em todos os arenitos, sendo classificados como arenitos submaturos do ponto de vista textural. A porosidade do tipo intergranular é a mais frequente e, secundariamente, ocorrem as porosidades do tipo intragranular (preferencialmente nos grãos de feldspato) e móldica pouco frequente.

Ezaki (2011) estudou a hidrogeoquímica dos aquíferos Cristalino e Tubarão na região de Salto e descreveu petrograficamente alguns sedimentos do grupo Tubarão: arenito médio a grosso alterados, arenito feldspático com cimentação carbonática, arenito feldspático muito fino, silito arenoso fino, silito, ritmito, folhelho e lamito arenoso. As amostras de arenito descritas apresentam textura clástica muito fina a fina (0,05 – 1 mm) e clastos

subarredondados com predomínio de quartzo (50 - 70%), feldspato potássico, plagioclásio, fragmentos líticos (de arenitos e siltitos) e mica. A matriz (<0,05 mm) é composta de silte quartzoso ou de argila, podendo apresentar carbonato (10 – 30%). Em algumas amostras o espaço intergranular é essencialmente preenchido por calcita e em uma única amostra observou-se grão de feldspato sendo parcialmente substituído por calcita. A fração argila dos arenitos pode ser composta de calcita, dolomita e entre os argilominerais destacam-se esmectita e illita, podendo ocorrer caulinita. Os siltitos e ritmitos apresentam textura clástica muito fina (0,05 – 2 mm) e são compostos por grãos de quartzo semiangulosos, feldspato, plagioclásio, mica e opacos. A matriz é pouco definida, composta de fração silte e/ou argila (esmectita, clorita, caulinita) e carbonato (dolomita). Os folhelhos são constituídos de quartzo, feldspato, mica, hematita e caulinita. A fração argila é composta por illita, esmectita, podendo ainda ocorrer vermiculita, clorita e caulinita. Dentre os elementos traço detectados, destacam-se o bário e o flúor em concentrações mais elevadas nos folhelhos e ritmitos.

4.4 Hidrogeologia e Hidrogeoquímica

Inicialmente, com o tratamento do banco de dados da CETESB, o estudo abrangeu os aquíferos do Estado de São Paulo, tanto sedimentares, quanto cristalinos (Figura 4.4.1).

Figura 4.4.1 – Aquíferos do Estado de São Paulo com localização dos poços de abastecimento monitorados pela CETESB (modificado de DAEE/IG/IPT/CPRM, 2005).

A porção sudeste/leste do estado é formada predominantemente por rochas cristalinas (Aquífero Pré-Cambriano e Pré-Cambriano Cárstico), além das pequenas bacias sedimentares cenozóicas (Aquíferos Taubaté e São Paulo) e sedimentos costeiros quaternários (Aquífero Litorâneo). As rochas da Bacia Sedimentar do Paraná que ocupa dois terços do território paulistano em sua porção centro-oeste, começam a aflorar com os sedimentos paleozóicos preponderantemente marinhos (Aquíferos Furnas e Tubarão e o Aquicludo Passa Dois), seguidos dos sedimentos triássicos a eocretáceos continentais predominantemente eólicos (Aquífero Guarani) e dos derrames basálticos do início do Cretáceo (Aquífero Serra Geral), recobertos em clima semi-árido pelos sedimentos neocretáceos do Aquífero Bauru (Figura 4.4.1).

4.4.1. Gália

Com o avanço do estudo, definiu-se que as maiores ocorrências de bário encontram-se no aquífero formado pelo último pacote sedimentar depositado na Bacia do Paraná, designado como Sistema Aquífero Bauru (SAB) (Figuras 4.3.1, 2 e 7 do artigo no ANEXO IX e 4.4.1), definido pelo DAEE (1976, 1979) como uma unidade hidrogeológica de extensão regional, contínua, livre a semiconfinada, com espessura média de 100 m, podendo alcançar até 300m ao longo dos espigões e altos topográficos, onde o substrato formado pelos derrames basálticos sofreu embaciamento (DAEE/IG/IPT/CPRM, 2005). Apresenta produtividade média a alta e boa qualidade de água, o que o torna frequentemente utilizado para o abastecimento público (Iritani & Ezaki, 2008). Sua espessura saturada é variável segundo o controle morfológico da superfície do aquífero e do substrato basáltico, chegando a 200 m na região de Marília (Campos, 1987).

O SAB foi dividido em unidades hidroestratigráficas por Paula e Silva (2003) e Paula e Silva *et al.* (2003, 2005 a,b) denominadas respectivamente de aquíferos Marília, Adamantina, Birigui, Santo Anastácio e Caiuá, e os aquitardes Araçatuba e Pirapozinho (Figura 7 do artigo no ANEXO IX). O Aquífero Marília mostra extensão reduzida, com área preservada estimada de cerca de 15.000 km², situado aproximadamente na porção centro-sul da área de ocorrência do Grupo Bauru no Estado de São Paulo, entre os rios Tietê e Paranapanema.

Considerado de extensão regional, livre a semiconfinado e contínuo, pode alcançar 160 metros de espessura na região de Marília (SP) (DAEE, 1979). De acordo com dados de sondagem de poço de abastecimento da SABESP, atinge cerca 170m de espessura em Gália (Figura 8 do artigo no ANEXO IX). Intensa cimentação carbonática é verificada, principalmente, nas porções superiores da formação (Paula e Silva, 2003). A variação dessa intensidade conduz a variações de permeabilidade que o tornam heterogêneo e anisotrópico, podendo originar situações de confinamento hidráulico e formação de aquíferos suspensos nas zonas de

alteração superficial da unidade (DAEE, 1979). Por esta razão também, são classificados predominantemente como de moderada permeabilidade aparente (Paula e Silva *et al.*, 2005), com pequena produtividade de poços profundos, da ordem de 5 a 10 m³/h em média (DAEE, 1979).

Das reservas permanentes de água do SAB estimadas em 1.600 km³, o aquífero Marília armazena 80 km³ (Paula e Silva *et al.*, 2005). Dados de perfilagens óticas realizadas por Prandi (2010), mostram que os filtros instalados no Aquífero Marília apresentam-se secos. Segundo o autor a presença de água no Aquífero Marília restringe-se as suas porções alteradas (até 40 m de profundidade), e a camadas isoladas de arenitos que se comportariam como aquíferos suspensos, com recargas muito lentas ou condicionadas à presença e interconexão de eventuais descontinuidades das rochas.

Quanto aos tipos hidroquímicos, Rocha *et al.* (1982) e Campos (1987) classificaram as águas subterrâneas do SAB como predominantemente bicarbonatadas cálcicas e bicarbonatadas calco-magnesianas. Segundo os autores, as águas bicarbonatadas cálcicas, ocorrem preferencialmente nos domínios geomorfológicos dos planaltos e espigões, onde se situam os arenitos da parte superior do Sistema Aquífero Bauru - Formação Marília e Formação Adamantina. Nessas formações, segundo os autores, as águas tornam-se bicarbonatadas calco-magnesianas em direção aos vales e no extremo sudoeste, onde predomina a Formação Caiuá, as águas são bicarbonatadas sódicas, sendo sugerida a evolução hidrogeoquímica Ca → Mg → Na no sentido noroeste-sudoeste (de montante para jusante dos rios principais).

Coelho (1996) estudou a hidroquímica das águas do SAB e sua relação com as águas do Serra Geral e Botucatu/Pirambóia, encontrou na região de Marília (Gália e Alvinlândia) em poços que atravessam somente o SAB, águas com condutividade elétrica entre 280 e 360 µS/cm, pH entre 5,84 e 9,01, e alcalinidade entre 176,9 e 311,1 mg/L, mais altas que nos poços que não atravessam a Formação Marília. Quanto às concentrações dos íons maiores, o sódio apresenta valores entre 16,0 e 73,3 mg/L, com valores mais altos em poços que possuem contribuição do SASG. As concentrações de Cl encontradas são relativamente baixas, entre 0,16 e 0,48 mg/L, como as concentrações de nitrato (2,10 - 3,18 mg/L), sulfato (0,49 - 1,36 mg/L) e fluoreto (0,01 - 0,12 mg/L). Os teores de potássio são relativamente baixos nos poços que atravessam o Marília (1,50 - 3,10 mg/L), sendo as águas mais enriquecidas em Mg (4,4 - 6,7 mg/L) e Ca (32,3 - 36,3 mg/L). As águas bicarbonatadas sódicas são atribuídas aos poços que também captam água do SASG.

Segundo Barison (2003), que estudou a hidrogeoquímica dos arenitos do SAB na porção meridional do estado de São Paulo, concluiu que 66,9% das águas são bicarbonatadas cálcicas e calco-magnesianas. Outro grupo é constituído por águas bicarbonatadas sódicas

(15,7%); em menor quantidade, tem-se águas cloretadas sódicas e sódico-potássicas (9,6%); outras poucas são clorosulfatadas cálcicas (7,8%). As águas bicarbonatadas sódicas apresentam pH alcalino, cujo valor médio encontrado é de 9,4, ocorrem em algumas localidades, como Adamantina, Penápolis, Iacanga, Piratininga, Echaporã e Rosana, destacando-se os municípios de Presidente Prudente e Araçatuba. Dentre as águas da Formação Marília, 78% foram classificadas como bicarbonatadas cálcicas e calcomagnesianas, 9% como bicarbonatadas sódicas e 13% como cloretadas calco-magnesianas. Os teores de ferro, cloreto e sulfato são em geral pequenos a inexistentes para a maioria das amostras.

A frequente utilização do SAB para o abastecimento público é explicada pela facilidade de captação e água de boa qualidade para consumo humano. No entanto, por ser um aquífero livre e a recarga ocorrer em toda a sua extensão, o risco de poluição alto é alto (Iritani e Ezaki, 2008). Existem poços onde concentrações de cromo, bário e nitrato ultrapassam padrões de potabilidade de água para consumo humano (CETESB, 2001, 2004, 2007 e 2010; SAVAZZI, 2009). Campos (1987) já observou elevados teores de nitrato nas águas do SAB, confirmados por Barison (2003) nos municípios de Bauru, Lins, Garça, Iacri e Regente Feijó. Essas ocorrências estão associadas a fontes de contaminação, principalmente esgotos, em locais com elevada densidade demográfica e onde o nível d'água está mais próximo da superfície do terreno.

Varnier *et al.* (2010) avaliaram a distribuição das concentrações de nitrato nas águas subterrâneas da cidade de Marília ao longo do tempo e espaço, e concluíram que as maiores concentrações de nitrato (até 16,9 mg/L N-NO_3^-) ocorrem nas áreas com ocupação urbana mais antiga e em poços com profundidades até 150 m. Isto sugere que a contaminação está relacionada aos sistemas de esgotamento sanitário (fossas antigas e vazamentos na rede coletora de esgotos) e ocorre predominantemente no Aquífero Marília.

4.4.2. Salto de Pirapora

O Sistema Aquífero Tubarão (SAT) é um aquífero sedimentar de extensão regional, com comportamento livre em sua porção aflorante, composta por uma faixa estreita de aproximadamente 20.700 km² que se estende do nordeste ao sul na borda leste da Bacia do Paraná (Figura 4.4.1). Limitado a leste pelas rochas do embasamento cristalino, apresenta mergulho suave para o interior da bacia, de leste para oeste do estado. Sua espessura aumenta de 800 a 2000 m rumo oeste, encontrando-se confinado pelo Aquicludo Passa Dois e por outras unidades hidrogeológicas sobrejacentes (Iritani & Ezaki, 2008).

Regionalmente, apresenta-se heterogêneo e livre, com fluxo regional de água subterrânea da borda leste da bacia (região de recarga), convergindo para oeste em direção à rede principal de drenagem, podendo apresentar direção N-S próximo aos vales dos principais

rios da região (Capivari, Tietê e Sorocaba) (Vidal, 2002). Em áreas restritas, o aquífero apresenta condições de semi-confinamento ou confinamento (Vidal, 2002). A alternância de sedimentos grossos e finos, com espessuras variadas, condiciona a heterogeneidade do armazenamento e circulação de água subterrânea, responsáveis pelas baixas condutividades hidráulicas e produtividade. As camadas aquíferas estão frequentemente intercaladas com sedimentos finos (lamitos, siltitos e folhelhos), que dificultam o escoamento da água subterrânea no sentido vertical, caracterizando situação de anisotropia, com permeabilidades verticais inferiores às horizontais (DAEE, 1981 a,b).

Vidal (2002) caracterizou as rochas reservatório na área de afloramento do Aquífero Tubarão na porção central do estado, confirmando a dificuldade de separar um pacote de unidades arenosas. Concluiu que há predominância de arenitos na região centro-oeste da área estudada, entre os municípios de Tietê, Capivari e Elias Fausto. A menor ocorrência de rochas reservatórios para água foi registrada na borda leste e na região nordeste do estado. As análises das características permo-porosas das rochas reservatório, extraídas de dois poços (Capivari e Tietê), indicaram grandes variações das condições de fluxo, influenciadas pela granulometria e seleção e, secundariamente, pela cimentação carbonática da rocha, principal responsável pela diminuição de porosidade em profundidades superiores a 250 m.

Massoli et al. (1986) concluíram que os arenitos do Subgrupo Itararé, coletados nas proximidades de Cerquilha, não constituem bons aquíferos por apresentarem altos teores de finos (silte + argila), predominância da fração areia fina a muito fina e ocorrência em corpos de pequenas espessuras. Segundo esses autores, os arenitos apresentam composição média de 62% de areia, 19% de silte e 19% de argila.

Apresenta transmissividades que variam entre 0,3 e 40 m²/dia, condutividades hidráulicas entre 0,002 e 0,7 m/dia, porosidade efetiva entre 10⁻⁴ e 0,05, capacidade específica variando de 0,03 a 6,0 m³/h/m, profundidades de captação entre 100 e 300 m e vazões médias de 10 m³/h (DAEE, 1981). Na região de Salto de Pirapora, estudos apontam sua baixa produtividade, com valores de capacidade específica de: 0,02 a 0,50 m³/h/m DAEE (1982), 0,13 m³/h/m (IG/SMA, 1990b) e 0,18 m³/h/m (Oda, 1998). Segundo Oda (1998), na região de Salto de Pirapora as espessuras do Aquífero Tubarão variam entre 100 e 150 m.

As águas subterrâneas do SAT são fracamente salinas e classificadas como bicarbonatadas sódicas e cálcicas, e pH variando de ácido a básico, com valores entre 4,8 e 9,0 (Diogo et al., 1981; DAEE, 1984). Na região de Campinas, as águas subterrâneas do Grupo Tubarão são classificadas, em sua maioria, como bicarbonatadas sódicas. De um modo geral, a condutividade elétrica é inferior a 350 micromho/cm, pH com variação entre 5,6 e 8,9, com maior frequência de pH básico (DAEE, 1981a). Na região de Sorocaba o SAT apresenta águas

magnesianas e cloretadas sódicas, com condutividade elétrica inferior a 790 micromho/cm e pH variando de 4,0 a 9,0 (DAEE, 1981b). Contudo, no município de Sorocaba predominam as águas bicarbonatadas cálcicas ou mistas (Yoshinaga *et al.*, 1990).

Vidal (2002), em estudo na área de afloramento do Aquífero Tubarão na porção central do estado, confirmou o pH ácido a neutro, com valores que variam entre 5,31 e 9,85. A condutividade média é de 315 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e mediana de 270 $\mu\text{S}/\text{cm}$, com alto valor de desvio padrão provocado por concentrações extremamente elevadas de até 1.500 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Os cátions apresentam a predominância de sódio e cálcio, e bicarbonato entre os ânions. Os tipos hidroquímicos encontrados na área em estudo constituem águas bicarbonatadas cálcicas, com discreto predomínio na borda leste. Em direção à oeste, predominam águas bicarbonatadas sódicas, área que apresenta as maiores salinidades e pontos com anomalia de fluoreto. Identificou também pontos com anomalia de bário, até então não identificadas.

Ezaki (2011) encontrou águas para o Aquífero Tubarão na região de Salto-SP com condutividade elétrica média de 311 $\mu\text{S}/\text{cm}$, fracamente salina, com pH médio igual a 7,8, classificadas como bicarbonatadas sódico-cálcicas ou bicarbonatadas-sulfatadas sódicas. Observou também que as águas mais sódicas e bicarbonatadas-sulfatadas, com pH médio mais alcalino ($\sim 8,0$), concentram-se em poços com profundidades maiores que 150m. Atribuiu a variação de pH (6,2 - 9,9) e condutividade elétrica (114 – 822 $\mu\text{S}/\text{cm}$) à heterogeneidade das camadas e à mistura das águas que percolam em mais de um litotipo. As concentrações médias de flúor nos poços que captam água do Aquífero Tubarão e poços mistos (Tubarão/Cristalino) são superiores às de poços que captam água somente do cristalino. A origem das anomalias de fluoreto encontradas nos poços da região de Salto está associada à alteração dos minerais das rochas formadoras dos aquíferos que contêm fluoreto nos sítios ocupados por hidroxilas da estrutura mineral: biotitas e anfibólios nas rochas graníticas, e argilominerais e micas nas rochas do Grupo Tubarão. A presença do flúor na água é controlada pelas condições de equilíbrio da interação água-rocha, com solução normalmente alcalina (pH > 7,5), elevados teores de sílica dissolvida e salinidade, considerável concentração de sódio e baixas concentrações de cálcio.

De modo geral, as águas do SAT são de boa qualidade para consumo humano e outros usos em geral, eventualmente com enriquecimento de sódio, fluoreto e sulfato (Iritani & Ezaki, 2008). Altos teores de fluoretos são encontrados no SAT em poços que exploram os grupos Tubarão, Passa-Dois e fendas em diabásio. As altas concentrações de sódio estariam associadas às elevadas concentrações de fluoretos, devido à presença de fluorita. O pH das águas com teores elevados de fluoreto varia entre 8 e 9,2, na maior parte dos casos (Perroni *et al.*, 1985; Ribeiro, 1992).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

As atividades realizadas neste projeto foram: (1) Revisão bibliográfica; (2) Consulta e tratamento dos dados disponíveis da CETESB (cujos dados serviram para o processo de seleção de áreas para investigação detalhada); (3) Definição de áreas de estudo; (4) Realização de sondagens e coleta de amostras de solo/rocha; (5) Instalação de poços de monitoramento e coleta de amostras de água subterrânea; (6) Realização de análises químicas e mineralógicas de solo e análises químicas e físico-químicas de água; e (7) Compilação e interpretação do banco de dados e realização de modelagens hidrogeoquímicas.

5.1 Compilação e Tratamento de Dados da CETESB

A base de dados utilizada nesta pesquisa foi extraída do banco de dados disponibilizado pela CETESB, desenvolvido com os resultados analíticos obtidos à partir de campanhas de amostragens semestrais realizadas em poços de abastamento público do Estado de São Paulo de 1990 até 2009. As características construtivas, hidrogeológicas e geológicas dos poços são baseadas nos relatórios de perfuração do Departamento de Águas e Energia Elétrica do Estado de São Paulo (DAEE) e Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP), sendo que em alguns casos, os próprios relatórios foram consultados.

O banco de dados fornecido tem um total de 223 poços de abastecimento monitorados e distribuídos em 170 cidades do Estado de São Paulo, com 71 parâmetros químicos e físico-químicos analisados pela CETESB e geológico-construtivos, compondo um total de 4.153 amostras. Estes dados foram avaliados e, deste total, 2.345 análises foram selecionadas para interpretações. Estas análises se referem a 175 poços de abastecimento distribuídos em 146 municípios do Estado e 31 parâmetros químicos e físico-químicos selecionados.

A segunda etapa de seleção foi realizada após a primeira consolidação de dados, com o objetivo de analisar a confiabilidade dos resultados das análises químicas de cada amostra através do cálculo de eletroneutralidade ou balanço iônico, utilizando-se o software AquaChem 5.1. A maior parte das amostras consideradas satisfatórias foram aquelas com erros no intervalo de menores que 10%. Após essa seleção, o banco de dados utilizado para tratamento estatístico e interpretação, contém 1.569 amostras representativas distribuídas em linhas, de 163 poços distribuídos em 146 municípios do Estado e 46 parâmetros selecionados distribuídos em colunas.

5.1.1. Análises Estatísticas e Hidrogeoquímica

Para o tratamento estatístico, os dados foram importados pelo software Aquachem 5.1 com dois objetivos distintos – avaliar a distribuição do bário em área e o comportamento hidrogeoquímico em cada poço, sendo importado o banco de dados com todas as amostras representativas; e investigar as possíveis influências para a ocorrência do bário nos aquíferos do Estado, sendo importado o banco de dados com uma amostra de determinada campanha por poço, selecionada baseando-se nos seguintes critérios dispostos em ordem crescente de prioridade: (1) valor de bário representativo, próximo à média das concentrações; (2) amostra mais recente, geralmente de 2007 ou 2008; (3) menor erro de balanço iônico.

Para a interpretação de dados foram realizados Diagrama de Piper; Gráficos tipo “box and whisker”; Gráficos de bário ao longo do tempo para poços que apresentaram concentrações iguais ou superiores a 0,2 mg/L; Matrizes de correlação entre o bário e cada parâmetro do banco de dados e gráficos “scatter” apenas para correlações satisfatórias em poços do Aquífero Bauru subdivididos em formações geológicas, bem como em cada município onde o bário apresentou concentrações iguais ou superiores a 0,6 mg/L; modelagem dos índices de saturação (IS) da calcita (CaCO_3), witherita (BaCO_3) e barita (BaSO_4) pelo PhreeqC e gráficos de correlação entre eles apenas para amostras das campanhas 2008 e 2009, pois foram as únicas que apresentaram limite de detecção <1,0 mg/L para o sulfato.

Tabela 5.1.1.1 – Amostras representativas / poço / aquífero.

AQUÍFERO	Nº DE POÇOS
Fraturado Pré-Cambriano Cristalino	28
Tubarão	15
Guarani	37
Serra Geral	11
Gr. Caiuá – Fm. Sto Anastácio	14
Gr. Caiuá / Bauru – Fm. Sto Anastácio + Fm. Adamantina	11
Gr. Bauru – Fm. Adamantina	32
Gr. Bauru – Fm. Marília com Adamantina	06
Taubaté	07
São Paulo	02

5.2 Seleção das Áreas para Investigação Local

Após esse tratamento e interpretação de dados concluiu-se que as ocorrências de bário concentram-se no Sistema Aquífero Bauru (SAB) e portanto amostragens de água foram executadas em poços de abastecimento monitorados pela CETESB localizados nesse contexto hidrogeológico (SAB). Os poços selecionados foram aqueles que continham perfil litológico-construtivo e estavam localizados em áreas próximas, com maior abrangência de diferentes concentrações de bário, visando a investigação de suas possíveis fontes. Os poços

amostrados foram os de Gália (41), Pompéia (203), Pompéia (211), Oriente (85), Parapuã (90), Quatá (107), Rancharia (108) e Tupã (146).

Depois de um tratamento prévio dos dados até então coletados, uma segunda amostragem foi realizada no poço de abastecimento de Gália, que possui filtros nos Aquíferos Marília e Adamantina, e apresenta bário constantemente com concentrações acima do VMP. Com o intuito de identificar o comportamento do Ba em profundidade, foram realizadas amostragens durante o bombeamento de 24 horas, em intervalos de tempo de 15 e 30 minutos, 1, 3, 6, 9, 12, 18 e 24 horas. Os procedimentos de amostragem são descritos no Item 5.5. Com base nesses resultados, o município de Gália foi selecionado para investigações locais, como sondagens para coleta de amostras de solo/rocha e instalação de conjunto de poços de monitoramento multinível para amostragem de água subterrânea em profundidade. Os procedimentos estão descritos nos Itens 5.3, 5.4 e 5.5.

Paralelamente, uma área industrial classificada como contaminada pela CETESB no município de Salto de Pirapora foi selecionada por conter bário no solo e na água subterrânea, mas sem definição clara de fontes antrópicas associadas à essas ocorrências, havendo a possibilidade da origem do bário ser também natural.

5.3 Coleta de Amostras de Solo e Rocha e Instalação de Poços

5.3.1. Gália

Três poços de monitoramento (PM-01, PM-02 e PM-03) formando um conjunto de poços multiníveis, com profundidades de 90 m, 56 m e 24 m respectivamente, foram instalados no município de Gália, próximos ao poço de abastecimento CT41 que é monitorado pela CETESB (Figura 5.3.1.1) e onde amostras de água foram coletadas durante bombeamento de 24 horas.

Segundo revisão bibliográfica e interpretação do banco de dados da CETESB, a fonte mais provável do bário estaria associada à cimentação carbonática da Formação Marília, e portanto, após o término da perfuração e descrição da sondagem mais profunda (PM-01 – 100m), com amostragem integral de testemunhos a cada 1,0 m, os dois primeiros níveis de instalação foram selecionados em porções com cimentação carbonática intensa e o terceiro nível, em porção arenosa com pouca cimentação aparente.

Um total de 185 m foram perfurados com sondagem rotativa com circulação de água pela empresa Água Viva Poços Artesianos entre os dias 11 e 28 de maio de 2010 para instalação dos poços. A sondagem do PM-01 foi executada até 100 m de profundidade com diâmetro externo de 6”, com recuperação de testemunhos a cada 5,0 m e reaberta em 10” para

instalação dos poços de monitoramento de 2". Os poços PM-02 e PM-03 foram perfurados sucessivamente após o PM-01, sem recuperação de testemunho.

Figura 5.3.1.1 – Localização do conjunto de poços multiníveis instalados em Gália.

Os testemunhos foram lavados e secados ao ar livre e após sua descrição, a cada 1,0 m ou quando havia mudanças nas características litológicas (constituição, granulometria, cor, odor e presença de resíduo), foram acondicionados em caixas de madeira de 1,0 m.

Os poços de monitoramento de 2" de diâmetro foram instalados incluindo os seguintes passos:

- perfuração da rocha com sondagem rotativa de 10" até as profundidades pré-definidas;
- revestimento do furo com tubos lisos e filtros geomecânicos de 2" de diâmetro e seção filtrante de 6m no fim da sondagem;
- preenchimento do espaço anelar com pré-filtro tipo pérola até 4,0 m acima da seção filtrante;
- colocação de selo de bentonita *pellets* no espaço anelar, de aproximadamente 1,0 m de comprimento;
- preenchimento do espaço anelar restante, com calda de bentonita e cimento;
- proteção do revestimento com tampa hermética;
- instalação de câmara de calçada com base de cimento.

Antes de instalar o revestimento, os furos foram lavados no mínimo 3 vezes o seu volume e imediatamente após a instalação, cada poço de monitoramento foi desenvolvido com retirada de 3 vezes o seu volume para remoção de partículas introduzidas durante a instalação

e sedimentos em suspensão presentes no fundo. A Tabela 5.3.1.1 apresenta as principais características construtivas dos poços, tais como as profundidades totais, seções filtrantes e os níveis de água subterrânea medidos após o desenvolvimento e estabilização.

Tabela 5.3.1.1 – Características construtivas dos poços de monitoramento instalados - Gália.

Poço	Data de instalação	Profundidade total (m)	Cotas das profundidades (manm)	Diâmetro sondagem (pol)	Diâmetro o poço (pol)	Seção filtrante (m)	Profundidade e NA* estabilizado (m)
PM-01	20-21/05/10	92,2	469,8	10,0	2,0	6,0	34,06 (20/07/10)
PM-02	25/05/10	58,9	503,1	10,0	2,0	6,0	15,64 (20/07/10)
PM-03	26/05/10	24,3	537,7	10,0	2,0	6,0	3,87 (20/07/10)

*NA - Níveis de água medidos em relação à boca do tubo; manm – metros acima do nível do mar.

5.3.2. Salto de Pirapora

No município de Salto de Pirapora, uma área industrial produtora de defensivos agrícolas é classificada como “área contaminada” pela CETESB sendo o bário um dos constituintes poluentes que ocorre na área, além de outros metais, como o níquel e cobalto, além de hidrocarbonetos. A área é acompanhada pela CETESB e já vem sendo objeto de investigações há algum tempo, portanto, uma rede de poços de monitoramento já existe no local e alguns destes poços foram selecionados para a realização das pesquisas (Figura 5.3.2.1).

Figura 5.3.2.1 – Localização dos poços / sondagens em Salto de Pirapora.

Os dados históricos de análises químicas de solo e de água subterrânea desta área foram compilados e um plano de amostragem complementar de solo e de água subterrânea foi definido. As amostras de solo foram coletadas em sondagens executadas junto a alguns poços de monitoramento pré-existent, conforme localização e justificativas apresentadas na Tabela 5.3.2.1 e nas Figuras 5.3.2.1 e 5.3.2.2. As características construtivas dos poços já instalados constam na Tabela 5.3.2.2 e no ANEXO I.

Nesta área, as sondagens foram executadas pela equipe da ECD com trado oco helicoidal hidráulico, com diâmetro externo de 4". As amostragens do solo foram efetuadas segundo a técnica *Direct Push*, que consiste na cravação por impacto de amostrador Geoprobe manual. O amostrador é revestido internamente com uma camisa plástica de PVC transparente (*liner*) removível e descartável, proporcionando melhor acondicionamento e preservação das características do solo coletado. Os liners foram devidamente identificados (IDs), com indicação do topo e base do horizonte amostrado.

Tabela 5.3.2.1 – Justificativas das sondagens executadas para amostragem de solo.

Poço/Sondagem	Profundidade total (m)	NA (m)	Setor	Objetivo / Justificativas	
				Amostras S	Amostras AS
ST-01	4,0	3,8	Drenagem jusante da fábrica	<i>Background</i> [Ba]	SA
ST-02	14,0	14,0	Limite da fábrica sem influência antrópica	<i>Background</i> [Ba]	SA
ST-03	10,0	9,4	Limite da fábrica sem influência antrópica	<i>Background</i> [Ba]	SA
ST-04	3,0	0,8	Jusante da drenagem jusante da fábrica	<i>Background</i> [Ba]	SA
ST-05	8,5 (Imp.)	Imp.	Drenagem externa à fábrica	<i>Background</i> [Ba]	SA
PM-01	14,0	15,0	Poço de "Montante"	<i>Background</i> [Ba]	<i>Background</i> [Ba]
PM-07	8,0	7,9	Poço de "Jusante" sem suspeita de influência antrópica (4)	<i>Background</i> [Ba]	<i>Background</i> [Ba]
PM-03	9,0	9,0	Existência de fonte antrópica (F-03/04) (2)	Origem Ba Antrópica x Natural	Origem Ba Antrópica x Natural
PM-04	9,0	10,0	Existência de fonte antrópica (DR) (3)	Origem Ba Antrópica x Natural	Origem Ba Antrópica x Natural
PM-19	8,2	8,0	Existência de fonte antrópica (LAE) (6)	Origem Ba Antrópica x Natural	Origem Ba Antrópica x Natural
PM-24 (PM-45)	8,0 (Imp.)	Imp.	Jusante da Fábrica sem suspeita de influência antrópica	Definir Ba, Antrópica x Natural	Definir Ba Antrópica x Natural

PM-25 (PM-25M)	8,0	7,9	Existência de fonte antrópica (ALE) (5)	Origem Ba Antrópica x Natural	Origem Ba Antrópica x Natural
PM-27	8,0	8,3	Existência de fonte antrópica (F-01/02) (1)	Origem Ba Antrópica x Natural	Origem Ba Antrópica x Natural

* S – Solo; AS – Água Subterrânea; SA – Sem Amostra; NA – nível de água subterrânea; Imp. – Impenetrável à trado manual. F-03/04 – Fábricas 03 e 04; DR – Depósito de Resíduos sólidos; F-01/02 – Fábricas 01 e 02; ALE – Antiga Lagoa de Efluentes; LAE – Lagoa de Aspersão de Efluentes (Atual); (2), (3), (1), (5) e (6) – Áreas com Potencial de Contaminação (vide Figura 5.3.2.2).

As profundidades de amostragem foram subsuperficial (entre 0,0 e 1,0 m), intermediária (na porção mediana entre a superfície do terreno e a franja capilar) e profunda (amostra da franja capilar). Onde as sondagens foram impenetráveis a trado manual, coletou-se a amostra mais profunda antes do nível impenetrável, como nas sondagens ST-05 e PM-24/45.

Os equipamentos de perfuração foram descontaminados entre cada sondagem executada, bem como os amostradores entre cada intervalo amostrado, seguindo os procedimentos descritos abaixo:

- Remoção do solo residual de perfuração com água potável;
- Limpeza dos equipamentos e amostradores com detergente neutro (tipo Alconox);
- Enxágue dos equipamentos e amostradores com água potável;
- Enxágue dos equipamentos e amostradores posteriormente com água destilada.

O material geológico atravessado foi descrito a cada 1,0 m ou quando havia mudanças nas características litológicas/organolépticas (constituição, granulometria, cor, odor e presença de resíduo).

Tabela 5.3.2.2 – Características construtivas dos poços pré-existentes.

Poço	Data de instalação	Profundidade (m)	Cotas das profundidades (manm)	Diâmetro sondagem (pol)	Diâmetro poço (pol)	Espessura da seção filtrante (m)	Profundidade e do NA* (m)
PM-01	26/05/03	17,17	642,8	4	2	4	14,79 (JUN/03)
PM-03	27/05/03	12,10	646,9	4	2	4	8,81 (JUN/03)
PM-04	28/05/03	21,50	636,5	4	2	6	16,70 (JUN/03)
PM-07	27/06/05	13,40	647,5	4	2	4	8,53 (JUN-JUL/05)
PM-19	04/06/07	14,0	646,0	6,8	2	4	9,80 (MAI/07)
PM-24/45	25/06/07	15,0	642,0	4	2	4	13,83 (MAI/07)
PM-25	29/06/07	10,0	651,0	4	2	4	7,56 (MAI/07)
PM-27	12/05/09	12,00	650,0	6,8	2	3	9,80 (JUN-JUL/09)

Áreas com Potencial de Contaminação

- 1 - Fábrica de mistura de insumos líquidos, rede subterrânea com infiltração de efluentes (F-01/02)
- 2 - Fábrica de mistura de insumos em pó, antigas fossas (F-03/04)
- 3 - Depósito de resíduos sólidos e lodo da ETE (DR)
- 4 - Lagoa de águas pluviais
- 5 - Antiga lagoa de Efluentes Industriais (ALE)
- 6 - Lagoa de Efluentes Industriais Atua (LAE)

LEGENDA:

- Delimitação da área investigada
- PM-04 Poço de monitoramento
- ST PM-04 Sondagem para amostragem de solo
- PZ-01 Poço piezométrico
- ST-03 Sondagem para amostragem de solo
- PM-01 Poço de monitoramento considerado no potenciométrico
- Sentido do fluxo subterrâneo
- 80 Linhas equipotenciais (m)

ESCALA GRÁFICA:
0 10 20 25 50

Figura 5.3.2.2 - Localização dos poços/sondagens de Salto de Pirapora em relação às fontes antrópicas.

5.4 Análises Químicas e Mineralógicas em Amostras de Solo e Rocha

Com o objetivo de identificar a origem do bário, amostras de solo foram coletadas em cada área de estudo para execução de análises químicas e mineralógicas (Figura 5.4.1).

Figura 5.4.1 – Fluxograma das análises químicas e mineralógicas das amostras de solo/rocha.

5.4.1. Seleção de amostras para análises

As primeiras análises executadas foram as da primeira linha do fluxograma da Figura 5.4.1. Numa primeira etapa de seleção, as amostras onde o bário foi detectado com maiores concentrações foram selecionadas para as análises de extração sequencial. A Tabela 5.4.1.1 descreve todas as amostras coletadas e as análises químicas e mineralógicas executadas. Enquanto a Tabela 5.4.1.2 descreve as justificativas para seleção das amostras selecionadas para separação granulométrica/pesados e análises pós separação: Difração de Raio X (DRX), análise mineralógica por microscopia ótica para pesados e análise química por ICP-OES em cada fração. Ressalta-se aqui que as amostras PM-03 e PM-25 não foram selecionadas pois as concentrações de Ba se mostraram baixas nas análises químicas iniciais (FRX e ICP – USEPA 3050B).

Tabela 5.4.1.1 – Descrição das amostras de solo/rocha selecionadas para análises químicas e mineralógicas.

Localização	Sondagem (profundidade)	Tipo de Material	ID das amostras* (intervalo amostrado)	Data de amostragem	AM	FRX (Total)	ICP-OES (USEPA 3050B)	CTC / M.O. / pH	ES	SG/P	M. Opt.	DRX	MEV	ICP-OES (Ext. Total)
Gália-SP	PM-01 (100m)	Rocha sedimentar	aABCN (15/20m)	MAI/2010	X	X	X	X			X			
			aBRCBN (15/20m)		X	X	X	X			X			
			acECI (20/25m)		X	X	X	X	X	X	X	X	X**	X
			aCSC (20/25m)		X	X	X	X			X		X**	
			acECI (55/60m)		X	X	X	X	X	X	X	X	X**	X
			aBRCBN (55/60m)		X	X	X	X	X	X	X	X	X**	X
			aIACBN (85/90m)		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
			aBSC (85/90m)		X	X	X	X		X	X	X	X	X
Salto de Pirapora - SP	ST-01 (4,0m)	Solo	ST-01 (0,0 - 1,0)	13/10/10	X	X	X	X						
			ST-01 (2,0 - 3,0)		X	X	X	X						
	ST-02 (14,0m)	Solo	ST-02 (0,0 - 1,0)	14/10/10	X	X	X	X						
			ST-02 (7,0 - 8,0)	14/12/10	X	X	X	X						
			ST-02 (13,0 - 14,0)		X	X	X	X						
	ST-03 (10,0m)	Solo	ST-03 (0,0 - 1,0)	14/10/10	X	X	X	X						
			ST-03 (4,0 - 5,0)		X	X	X	X						
			ST-03 (8,0 - 9,0)		X	X	X	X						
	ST-04 (3,0m)	Solo	ST-04 (0,0 - 1,0)	15/10/10	X	X	X	X						
	ST-05 (8,5 - Imp.)	Solo	ST-05 (0,0 - 1,0)	15/10/10	X	X	X	X						
			ST-05 (4,0 - 5,0)		X	X	X	X						
			ST-05 (8,0 - 9,0)		X	X	X	X						
	ST PM-01 (14,0m)	Solo	ST PM-01 (0,0 - 0,5)	13/10/10	X	X	X	X						
			ST PM-01 (6,5 - 7,0)		X	X	X	X						
			ST PM-01 (13,0 - 13,5)		X	X	X	X	X	X		X	X**	X
	ST PM-07 (8,0m)	Solo	ST PM-07 (0,5 - 1,0)	01/10/10	X	X	X	X						
			ST PM-07 (3,0 - 4,0)											
			ST PM-07 (7,0 - 8,0)		X	X	X	X	X					

cont.Tabela 5.4.1.1 – Descrição das amostras de solo/rocha selecionadas para análises químicas e mineralógicas.

Localização	Sondagem (profundidade)	Tipo de Material	ID das amostras* (intervalo amostrado-m)	Data de amostragem	AM	FRX (Total)	ICP-OES (USEPA 3050B)	CTC / M.O. / pH	ES	SG/P	M. Opt.	DRX	MEV	ICP-OES (Ext. Total)
Salto de Pirapora - SP	ST PM-03 (9,0m)	Solo	ST PM-03 (0,0 - 1,0)	11/10/10	X	X	X	X						
			ST PM-03 (4,0 - 5,0)		X	X	X	X						
			ST PM-03 (8,0 - 9,0)		X	X	X	X						
	ST PM-04 (9,0m)	Solo	ST PM-04 (0,0 - 1,0)	11/10/10	X	X	X	X						
			ST PM-04 (4,0 - 5,0)		X	X	X	X	X	X		X	X	X
			ST PM-04 (8,0 - 9,0)	13/10/10	X	X	X	X		X		X	X	X
	ST PM-19 (8,2m)	Solo	ST PM-19 (0,4 - 1,0)	01/10/10	X	X	X	X						
			ST PM-19 (3,5 - 4,2)		X	X	X	X	X	X		X	X	X
			ST PM-19 (7,5 - 8,2)		X	X	X	X		X		X	X	X
	ST PM-24 (PM-45) (8,0 - Imp.)	Solo	ST PM-45 (0,0 - 2,0)	30/09/10	X	X	X	X						
			ST PM-45 (4,0 - 6,0)		X	X	X	X						
			ST PM-45 (6,0 - 8,0)		X	X	X	X	X	X		X	X	X
	ST PM-25 (PM-25M) (8,0m)	Solo	ST PM-25 (0,4 - 1,0)	22/09/10 23/09/10	X	X	X	X						
			ST PM-25 (1,0 - 2,0)		X	X	X	X						
			ST PM-25 (3,0 - 4,0)		X	X	X	X						
			ST PM-25 (7,0 - 8,0)		X	X	X	X						
	ST PM-27 (8,0m)	Solo	ST PM-27 (0,0 - 1,0)	11/10/10	X	X	X	X		X		X		X
			ST PM-27 (4,0 - 5,0)		X	X	X	X						
			ST PM-27 (7,0 - 8,0)		X	X	X	X		X		X		X

* A descrição dos litotipos pode ser consultada no ANEXO I. Imp. – impenetrável a trado manual. AM – análise macroscópica; FRX – fluorescência de raio X; CTC – capacidade de troca catiônica; M.O. – matéria orgânica; ES – extração sequencial; SG/P – separação granulométrica/pesados; M. Opt. – microscopia ótica; DRX – difração de raio X; MEV-EDS – microcópico eletrônico de varredura, ** MEV - WDS.

Tabela 5.4.1.2 – Amostras selecionadas para separação granulométrica / pesados.

Amostras	Site	Setor	Objetivo / Justificativas
			Amostras S
aCECI (20-25m)	Gália	Porção carbonática rasa	Determinar [Ba] e sítios de bário na porção carbonática rasa
aBRCBN (55-60m)		Porção carbonática intermediária	Determinar [Ba] e sítios de bário nessa porção carbonática
aCECI (55-60m)		Porção carbonática intermediária	Determinar [Ba] e sítios de bário nessa porção carbonática
aBSC (85-90m)		Porção pouco carbonática profunda	Determinar [Ba] e sítios de bário em porção pouco carbonática
aIACBN (85-90m)		Porção carbonática profunda argilosa	Determinar [Ba] e sítios de bário em porção carbonática argilosa
PM-01 (13,0-14,0m)	Salto de Pirapora	Poço de “Montante”	<i>Background</i> [Ba] na profundidade de interação solo/água
PM-04 (4,0-5,0m)		Existência de fonte antrópica (DR)	Origem Ba Antrópica x Natural em profundidade com alta [Ba]
PM-04 (8,0-9,0m)		Existência de fonte antrópica (DR)	Origem Ba Antrópica x Natural em profundidade com alta [Ba] na profundidade de interação solo/água
PM-19 (3,5-4,2m)		Existência de fonte antrópica (LAE)	Origem Ba Antrópica x Natural em profundidade com alta [Ba]
PM-19 (7,5-8,2m)		Existência de fonte antrópica (LAE)	Origem Ba Antrópica x Natural na profundidade de interação solo/água
PM24/45 (6,0-8,0m)		Jusante da Fábrica sem suspeita de influência antrópica	Definir Ba Antrópica x Natural próximo à profundidade de interação solo/água
PM-27 (0,4-1,4m)		Existência de fonte antrópica (F-01/02)	Origem Ba Antrópica x Natural em profundidade superficial
PM-27 (7,0-8,0m)		Existência de fonte antrópica (F-01/02)	Origem Ba Antrópica x Natural na de interação solo/água

DR – Depósito de Resíduos (3); LAE – Lagoa de Aspersão de Efluentes (Atual) (6); F-01/02 – Fábricas 01 e 02 (1).

5.4.2. Análises Macroscópicas(AM)

No município de Gália, essas análises foram realizadas ao longo dos 100m de testemunho do PM-01 recuperados a cada 5,0 m. Os parâmetros analisados foram granulação, textura, grau de seleção, grau de cimentação e observações específicas de interesse faciológico.

No município de Salto de Pirapora, as 37 amostras coletadas para análise química (Tabela 5.4.2.1) foram descritas macroscopicamente, sendo os seguintes parâmetros analisados: granulometria, seleção, arredondamento, mineralogia, compactação, cor e

observações importantes de diferenciação das amostras de solo. As descrições das sondagens podem ser visualizadas no Anexo I.

5.4.3. Análises Químicas por Fluorescência de Raios X (FRX)

Análises químicas por fluorescência de raios X (FRX) foram realizadas em todas as 54 amostras selecionadas (Tabela 5.4.1.1), visando conhecer a química total e dar suporte na seleção das amostras a serem encaminhadas às etapas subsequentes. Após o preparo das pastilhas, as análises químicas foram realizadas no Laboratório de Fluorescência de Raios X do Departamento de Mineralogia e Geotectônica (GMG/IGc-USP).

Para essas análises, as amostras de solo e rocha passaram por um pré-tratamento no Laboratório de Tratamento de Amostras (LTA) do IGc-USP, que consiste nos processos de secagem das amostras numa estufa a 40°C durante 24 horas, quarteamento e moagem em moinhos de anéis de carbeto de tungstênio durante 3 minutos. 12 g de cada amostra é pesada e colocada num recipiente com pastilhas de ágata preenchido com álcool e deixadas por 30 minutos num micronizador. Logo a seguir as amostras são retiradas e colocadas na estufa em placas de Petri a 70 °C durante 20 horas, aguarda-se o dissecamento por meia hora e mistura-se manualmente 7,5 g de cada amostra com 1,5 g de parafina micropulverizada, usando uma balança eletrônica de precisão. Após essa mistura a amostra é prensada durante 60 segundos, sob uma pressão em torno de 30 toneladas, criando pastilhas prontas para análises. As pastilhas resultantes foram identificadas e analisadas pelo Espectrômetro de FRX PHILIPS, modelo PW 2400.

5.4.4. Análises Químicas por ICP-OES (Método USEPA 3050B)

Análises químicas por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), utilizando-se o método USEPA 3050B para extração da solução do solo, foram realizadas em amostra total pelo laboratório Bioagri Ambiental. Este método é normalmente utilizado para análises de solo em investigações ambientais e os resultados são associados com as concentrações dos elementos potencialmente móveis no solo, ou ambientalmente disponíveis, provavelmente associados às frações trocável, carbonato, matéria orgânica (MO) e óxidos/hidróxidos amorfos, não sendo extraída a fração com óxidos cristalizados e silicatos. Os extratos das amostras são preparados através do ataque químico com HNO₃ concentrado em mesa agitadora primeiramente por 15 minutos, a temperatura de 95,5°C ±5°C, seguido de adição de H₂O₂ (30%).

5.4.5. Análises de Cátions Adsorvidos, CTC e pH

Foram executadas análises químicas em 54 amostras de solo/rocha total, a fim de se determinar o parâmetro capacidade de troca de cátions (CTC), os principais cátions formadores

do CTC (Na, K, Ca, Mg, H, e Al), o pH do solo em solução de KCl, CaCl e H₂O e os teores de matéria orgânica (MO) do solo. O conjunto dessas análises é normalmente referido pelos técnicos em ciências do solo, como “análises químicas do solo para fins de fertilidade”. O método de análise corresponde ao descrito em Raij & Quaggio (1993) e executadas no Departamento de Ciência do Solo da ESALQ-USP em Piracicaba.

Inicialmente as amostras são secas, desagregadas e homogeneizadas. O pH do solo é medido misturando-se 10 cm³ de solo em 25 mL de solução 0,01 M de KCl. O teor de matéria orgânica é obtido através da oxidação completa da matéria orgânica contida em determinado volume de amostra de solo com mistura de dicromato e ácido sulfúrico, seguida de titulação da solução resultante com uma solução 0,4 N de sulfato ferroso amoniacal, após adição de H₃PO₄.

O parâmetro capacidade de troca de cátions (CTC) representa a somatória das concentrações dos principais cátions trocáveis e que estão adsorvidos nos minerais do solo (Na, K, Ca, Mg, Al e H). Outros cátions encontram-se adsorvidos, porém em menores concentrações que estes principais, cuja somatória representa uma boa aproximação do CTC total.

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

O processo de extração do cálcio e magnésio se dá através de uma solução do solo com KCl 1 N. Após determinado tempo de contato para a ocorrência da troca iônica do cálcio e magnésio pelo potássio, a solução sobrenadante é separada e analisada por espectrofotometria de absorção atômica. A determinação do sódio é realizada através de uma solução do solo com ácido clorídrico 0,1 N. Após a ocorrência da troca iônica do sódio pelo hidrogênio, a solução é separada e analisada por espectrofotometria de chama. A extração de potássio da amostra se dá com uma resina trocadora de cátions. O solo é misturado com a resina saturada em sódio, que permanece em agitação por 16 horas, até que todos os cátions do solo se transfiram para a resina. A resina é separada da argila e do solo por lavagem com água deionizada e, então, atacada com uma solução de 50 mL de NH₄Cl (0,8N) e HCl (0,2N). O extrato resultante é analisado para potássio por espectrofotometria de chama.

5.4.6. Extração Sequencial (ES - Fracionamento)

Uma metodologia de extração sequencial utilizada por Nogueiral (2008) para os metais Ba, Cu, Pb, Ni e Zn adaptada de Silveira *et al.* (2006) para as seguintes frações: (F1) Trocável, (F2) ligada a carbonatos, (F3) ligada à matéria orgânica, (F4) ligada a óxidos de Al, Fe e Mn, e (F5) residual, foi aplicada nas amostras de rocha/solo selecionadas.

Inicialmente adicionou-se 1g de cada amostra, secada, desagregada, quarteada, moída em panela de tungstênio por 5 minutos e peneirada até a fração < 100 mesh, em tubos de centrífuga de policarbonato em triplicata, procedendo-se às extrações:

- (F1) Trocável: a amostra foi agitada horizontalmente por 2h (200 rpm), à temperatura ambiente, com 15mL de solução de CaCl_2 0,1mol/L;
- (F2) Carbonatos: a amostra foi agitada horizontalmente por 5h (200 rpm), à temperatura ambiente, com 30mL de solução de NaOAC 1mol/L, com pH ajustado para 5 com HCl fraco (2 molar);
- (F3) Matéria Orgânica: a amostra foi extraída com 5mL de solução de NaOCl 5%, com pH ajustado para 8,5 com HCl concentrado, em banho maria (90°C) por 30 minutos. Esse procedimento foi repetido por 04 vezes;
- (F4) Óxidos de Al, Fe e Mn: essa fração foi obtida com 40mL de solução feita no escuro no mesmo dia da extração, de ácido oxálico 0,2mol/L, oxalato de amônio 0,2 mol/L e ácido ascórbico 0,1mol/L, com pH ajustado para 3,0 com HCl concentrado, agitada horizontalmente em banho maria de 90°C por 30 minutos. Todo o procedimento foi feito no escuro e os tubos de centrífuga, os frascos de armazenamento final dos extratos e o frasco contendo a solução foram encapados com papel laminado para evitar degradação do oxalato;
- (F5) Residual: a amostra de solo que sobrou da extração anterior foi secada em estufa a 60°C, moída, homogeneizada e pesada, sendo digerida totalmente com HNO_3 e HF concentrados e água ultrapura (mili-Q) em forno de microondas de acordo com a metodologia USEPA 3050B (1996).
- (F6) Total: a fração total foi quantificada atacando-se 0,5g de cada amostra <100 mesh com peróxido de hidrogênio 30%, HNO_3 e HF concentrados e água ultrapura (mili-Q) em forno de microondas de acordo com a metodologia USEPA 3052 (1996). Para as amostras de rocha, o tempo de digestão do método USEPA foi estendido para 40 minutos. Tal medida foi utilizada para controle de qualidade dos resultados obtidos, com limite máximo de erro permissível igual a $\pm 20\%$ (Silveira *et al.*, 2008). A recuperação foi calculada segundo a equação 4.

$$\text{Recuperação (\%)} = (\Sigma \text{ teores do metal nas frações} / \text{teor total}) \times 100 \quad (\text{Equação 4})$$

A cada extração a amostra foi lavada com 5 mL de NaCl 0,1 mol/L para remover a solução anterior e evitar possíveis readsorções de metais (Ahnstrom & Parker, 1999 *apud* Nogueirol, 2008). Todas as suspensões foram centrifugadas a 2000 rpm por 20 minutos e filtradas. Os extratos das frações F1, F2 e F3 foram acidificados a 1% com HNO₃ e nos extratos de F4 adicionou-se uma gota de tolueno, visando evitar o crescimento de microorganismos nos extratos. Todas as amostras selecionadas foram analisadas em triplicata para efeito de controle de qualidade dos resultados.

Os procedimentos de extração foram executados pela autora no Laboratório de Fertilidade do Solo da ESALQ em Piracicaba. Os metais foram determinados em triplicata em cada fração por ICP-MS pelo laboratório Bioagri Ambiental. Todas as amostras foram analisadas para Al, Ba, Fe, Mn e Sr, e as amostras de Salto de Pirapora para Co, Ni e Pb.

5.4.7. Separação Granulométrica / Pesados (SG/P)

A separação granulométrica das amostras selecionadas (Tabela 5.4.1.2) foi feita no Laboratório de Sedimentologia do IGc-USP, utilizando-se o Método de Pipetagem e Peneiramento (Suguio, 1973) parcialmente. O método consiste em pesagem inicial, desagregação com água destilada, transferência para proveta completada com água destilada e pirofosfato de sódio ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 = 1 \text{ g}$), pipetagem, sifonagem, elutriação, filtragem, secagem e peneiramento. A etapa de pipetagem não foi realizada devido à necessidade de grande massa das frações fina e pesada, suficiente para as análises de ICP-OES e DRX. A massa inicial utilizada para a separação foi em torno de 1 kg.

Cada amostra foi colocada num recipiente, onde foram adicionados cerca de 150 mL de água destilada e 1 g de pirofosfato de sódio (que funciona como antifloculante, impedindo a formação de aglutinados de partículas argilosas e siltosas), e permaneceram por cerca de 5 minutos em um agitador elétrico para que a solução fosse homogeneizada. O material foi transportado a um almofariz e desagregado com um pistilo de borracha juntamente com adição de água, sendo a solução despejada numa proveta de 1.000 mL. Ao final, o material residual é todo despejado na proveta, completando o volume máximo de 1.000 mL.

As amostras foram sifonadas, separando os finos (silte-argila: partículas entre 0,062 - 0,004 mm de diâmetro) da fração areia, sendo posteriormente elutriadas através de fluxo ascendente em um funil liso, para que o sobrenadante pelítico pudesse ser eliminado. O resíduo dessa elutriação foi submetido a peneiramento via seca, através de vibração mecânica em um conjunto de peneiras com diferentes aberturas de malha, desde os intervalos de 0,062 mm (limite entre silte e areia) e 4,000 mm (limite entre grânulo e seixo).

Com o objetivo de determinar a quantidade e tipologia de minerais pesados nos sedimentos estudados, após o peneiramento, a somatória das massas das duas frações imediatamente abaixo da moda da fração arenosa, que na maior parte dos casos foi a fração

granulométrica entre 0,063 e 0,125 mm, e em algumas amostras com a fração entre 0,125 e 0,250 mm, foi submetida à separação densimétrica utilizando-se o bromofórmio (CHBr_3), que com densidade 2,83 a 2,89 g/cm^3 , separa o quartzo e feldspato, minerais mais leves que este líquido.

5.4.8. Análises Químicas por ICP-OES (Extração Total – Ext. Total)

Esta análise foi feita visando a comparação com os resultados das análises por fluorescência de raios X (FRX), que fornecem resultados da amostra total, onde os elementos não disponíveis, presos em estruturas de óxidos-hidróxidos de ferro e manganês, bem como de silicatos, também são detectados.

Após separação granulométrica, análises de ICP-OES foram realizadas nas frações total, fina, leves e pesada (Tabela 5.4.1.2) no Laboratório de Química e ICP do GMG/IGc-USP. Nesse laboratório, as amostras de solo sofrem ataque químico total chamado de digestão total, com HNO_3 e HF concentrados, sendo a composição do extrato mais próxima à das análises por FRX. Devido à pequena massa da fração fina e pesados obtida, optou-se pela análise química por ICP-OES (Total) em detrimento da FRX.

5.4.9. Análises Mineralógicas por Difração de Raios X (DRX)

Análises mineralógicas por Difração de Raios X foram realizadas nas amostras da Tabela 6.4.1.2, utilizando-se o difratômetro Siemens-Bruker, modelo D5000, do Laboratório de Difração de Raios X do IGc-USP. Primeiramente foram confeccionadas lâminas contendo apenas a fração fina, visando identificar os tipos de argila. A mineralogia das frações leves e pesada também foi identificada.

O difratômetro utilizado (Siemens-Bruker, modelo D5000) contém tubos de raios X de cobre e apresentava condições de operação de 40 kV e 40 μA e varredura 2θ variando de 3° a 65° , com $0,05^\circ$ num tempo de 2 segundos. O princípio de funcionamento do equipamento relaciona-se com a emissão de feixes de raios X através de um tubo até o difratômetro, onde se encontra a amostra analisada. Os raios X são difratados de forma diferente em cada espécie mineral; os raios difratados passam por um detetor, sendo posteriormente amplificados e depois lidos. A identificação dos minerais foi realizada através do programa DIFFRAC-plus e pela comparação com o Powder Diffraction File-PDF do ICDD (1995).

5.4.10. Análises Mineralógicas por Microscopia Óptica (M. Opt.)

Lâminas petrográficas e as subsequentes análises mineralógicas por microscopia óptica foram realizadas para as amostras de rocha total e para a fração de pesados das amostras identificadas nas Tabelas 5.4.1.1 e 5.4.1.2. As lâminas petrográficas foram executadas no Laboratório de Caracterização Tecnológica do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado

de São Paulo (IPT). As lâminas de grãos pesados, incluindo os opacos magnéticos, foram montadas no Laboratório de Sedimentologia do IGc-USP, utilizando bálsamo do Canadá como meio de imersão. Foram realizadas estimativas modais dos componentes (arcabouço, matriz, cimento, poros), detalhando-os, segundo mineralogia e textura. A estimativa foi feita com auxílio de diagrama para semiquantificação por estimativa visual. A descrição e a coleta de imagens digitais das lâminas petrográficas foram realizadas em microscópio Carl-Zeiss Axioplan 2 com analisador Leica Qwin, do Laboratório de Petrografia Sedimentar (LabPetro) do IGc-USP. As lâminas dos pesados foram descritas com contagem dos minerais e principais feições, como serrilhamento nas bordas, padrão reticulado e oxidação, em microscópio ótico do Instituto Geológico (IG). A identificação e contagem foi feita de acordo com o método de contagem de área ou *ribbon method*, que fornece o resultado expresso em %, obtido a partir do número de grãos minerais.

5.4.11. Análises Químicas em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) foi utilizado para o aprofundamento das investigações sobre a composição química de alguns minerais e para a detecção de minerais contendo bário. Durante a análise mineralógica por microscopia ótica, áreas com possibilidade de existência de bário foram selecionadas. As lâminas e amostras de solo selecionadas (Tabela 5.4.1.1), foram recobertas por carbono para análise pelo Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), utilizando-se também microanálise pontual com espectrômetro de energia dispersiva acoplado (EDS). O MEV utilizado foi o Leo 440i da marca LEO Electron Microscopy Ltd, do LabMev/IGc-USP, composto por detector de elétrons secundários 1 (SE1 - morfologia dos grãos), detector de elétrons retroespalhados (QBSD - contraste dos grãos), catodoluminescência (CL) e espectrômetro de energia dispersiva de Raios X EDS (Energy Dispersive Systems) com detector de estado sólido Si (Li) da marca OXFORD Ltd. Algumas lâminas (vide Tabela 5.1.1.1) também foram analisadas por WDS (X Ray Wavelength Dispersive Spectrometry – espectrômetro de dispersão de Raios X por comprimento de onda) no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Poli- USP, utilizando-se o aparelho Leo 440, OXFORD Isis (EDS) integrado com Microspec 600i (WDS), enfatizando-se as análises químicas pontuais por WDS (que possuem limite de detecção menor que do EDS).

Em ambos os casos, MEV-EDS e MEV-WDS, a estratégia para detecção do bário foi a de mapear, dentro das áreas pré-selecionadas nas lâminas de rocha, porções de alto brilho (alto número atômico) através detector de elétrons retroespalhados (contraste dos grãos). Outra estratégia utilizada foi a do Mapeamento Elementar, rastreando os elementos químicos com potencial relação com o bário através do mapeamento de presença, onde é possível observar concentrações de pontículos, representativas de maior densidade na presença do elemento de interesse, sendo uma ótima ferramenta de correlação entre elementos.

5.5 Coleta de Amostras de Água

5.5.1. Gália

5.5.1.1. Amostragem de poços monitorados pela CETESB

As amostras de água foram obtidas a partir dos poços selecionados em operação, diretamente em suas saídas para minimizar a influência do encanamento, para análises de cátions, ânions, sílica e alcalinidade.

Os parâmetros físico-químicos, tais como temperatura, pH, Eh e condutividade elétrica foram medidos em campo durante a coleta, bem como a alcalinidade, expressa em mg/L de bicarbonato (HCO_3^-) através de titulação com ácido sulfúrico (H_2SO_4) padronizado e indicador misto.

As amostras para análises de cátions foram filtradas com filtros de acetato celulose de 0,45 μm , e preservadas quimicamente com HNO_3 ($\text{pH} < 2$).

Assim que coletadas, todas as amostras foram acondicionadas e refrigeradas em temperaturas de 4°C até o momento de suas entradas nos laboratórios da CETESB, CEPAS (IGc-USP), CPGeo (IGc-USP) e Central Analítica (IQ-USP).

No CEPAS, Absorção Atômica foi utilizada para as análises de cátions (Al, Ba, Ca, Fe, Mg, Mn e Sr), com exceção do Na^+ e K^+ , analisados por Espectrometria de Chama, e Cromatografia Iônica para análise dos ânions (Cl^- , SO_4^{2-} , F^- , Br^- , HPO_4^{2-} , NO_2^- e NO_3^-). Na CETESB, os cátions foram analisados por ICP/OES e os ânions pela metodologia (Cl^- - Colorimetria, F^- - Potenciometria com eletrodo íon seletivo, N-NO_2^- , N-NO_3^- e SO_4^{2-} - Cromatografia Iônica). A sílica (Si) foi analisada na Central Analítica por ICP/OES.

5.5.1.2. Bombeamento do Poço SABESP

Dentre os poços amostrados na etapa anterior, o poço de Gália foi escolhido para uma segunda etapa de trabalho de campo, devido às suas concentrações de bário se apresentarem constantemente acima do limite de potabilidade (0,7 mg/L). O perfil construtivo e estratigráfico do poço foi desenhado a partir das informações disponibilizadas pela CETESB.

Neste poço, de 10 a 12/02/2010, foram realizadas coletas de amostras de água durante o bombeamento de 24 horas, para que fosse investigada a variação temporal dos constituintes da água com o bombeamento do poço. As amostragens foram feitas em intervalos de tempo de 15 minutos, 30 minutos, 1 hora, 3 horas, 6 horas, 9 horas, 12 horas, 18 horas e 24 horas. Em cada uma, foram coletadas amostras para análises de cátions, ânions, sílica e alcalinidade, utilizando-se os procedimentos de amostragem, laboratórios e técnicas analíticas semelhantes aos descritos no Item 5.5.1.1, executando o mesmo procedimento da amostragem. Os parâmetros físico-químicos e a alcalinidade foram determinados em campo.

5.5.1.3. Coleta de Amostras de Água Subterrânea / Superficial

Foram realizadas duas campanhas de coleta de amostras de água dos poços de monitoramento instalados e da água de uma lagoa e córrego intermitente em Gália, para análises químicas (cátions, ânions e sílica). As campanhas foram realizadas nos meses de Setembro de 2010 e Janeiro de 2011.

As amostras de água dos poços de monitoramento de Gália foram coletadas utilizando-se de uma bomba elétrica submersível. Para garantir que as amostras coletadas representassem as reais condições do aquífero, os poços de monitoramento foram inicialmente purgados com a retirada de 3 vezes o volume de água do poço, e então, a vazão, o rebaixamento e a variação dos parâmetros físico-químicos (pH, Eh, condutividade elétrica, temperatura e oxigênio dissolvido – obtidos em célula de fluxo) foram monitorados até a estabilização, tendo início a coleta.

As amostras de água superficial foram coletadas nas porções superficiais do córrego e da lagoa com o próprio frasco apropriado para cada parâmetro.

5.5.2. Salto de Pirapora (2)

Amostras de água subterrânea de alguns poços de monitoramento selecionados foram coletadas através do método de baixa vazão. O equipamento utilizado foi uma bomba pneumática de bexiga modelo SamplePro Pump 3/4" controlada por um painel eletrônico portátil MP15. A bomba pneumática foi conectada por mangueiras de polietileno descartáveis a uma célula de fluxo de teflon, na qual os parâmetros medidos in situ, como oxigênio dissolvido (OD), condutividade elétrica (CE), pH, Eh e temperatura da água foram medidos até mostrarem-se estáveis, ou seja, apresentarem uma variação inferior a 10%, em três medidas consecutivas. As amostras foram analisadas para cátions, ânions, sílica e alcalinidade, e para alguns VOC's na última campanha. Três campanhas de amostragem foram realizadas nesta área de estudo, em setembro/2010, maio/2011 e novembro/2011.

Quatro amostras de efluentes industriais também foram coletadas nas campanhas de setembro/2010 e maio/2011, buscando identificar a composição química e correlacionar com possíveis impactos nas águas subterrâneas. As amostras foram coletadas nas áreas potenciais descritas na Tabela 5.5.2.1. É válido ressaltar que a composição dos efluentes varia ao longo do ano, pois a produção de agroquímicos é voltada para atender as demandas específicas do mercado que se baseia nas épocas propícias de cultivo.

Tabela 5.5.2.1 – Localização das amostras de efluente.

Poço	Áreas Potenciais	Objetivo		Amostra de Efluente (EF)
		Amostras S	Amostras AS	
PM-04	Depósito de Resíduo (DR) (3)	Origem Ba Antrópica x Natural	Origem Ba Antrópica x Natural	Efluente 01
PM-19	Lagoa Atual de Efluentes (LAE) (6)	Origem Ba Antrópica x Natural	Origem Ba Antrópica x Natural	Efluente 02 EL – Entrada da lagoa FL – Fundo da Lagoa
PM-27	Fábricas 01 e 02 (F-01/02) (1)	Origem Ba Antrópica x Natural	Origem Ba Antrópica x Natural	Efluente 03

5.6 Análises Químicas de Água Subterrânea / Superficial

A Tabela 5.6.1 apresenta um resumo das determinações analíticas das amostras de água coletadas nas diversas etapas de trabalho de campo.

Os parâmetros pH, potencial redox, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido e temperatura foram medidos em campo através de eletrodos conectados a uma célula de fluxo, evitando assim contato com os gases atmosféricos. Mediu-se também, durante as coletas de água, as alcalinidades total e parcial, utilizando-se indicador misto e fenolftaleína, determinadas por titulação com ácido sulfúrico a 0,1 M ou a 0,01 M.

Após as coletas, as amostras de água destinadas para análises de metais em laboratório foram filtradas em filtros de acetato celulose de 0,2 µm, utilizando-se de uma bomba manual à vácuo conectada a um porta-filtro, e armazenadas em frascos novos de polietileno. Nestas amostras destinadas às análises de cátions, adicionou-se cerca de 3 gotas de HNO₃ ultrapuro 1:1 para preservação química. Todas as amostras foram mantidas a uma temperatura de 4°C para serem enviadas para os laboratórios, onde foram efetuadas as análises químicas. As análises químicas foram realizadas nos laboratórios da CETESB, CEPAS (IGc-USP) Central Analítica (IQ-USP) e Bioagri Ambiental. No CEPAS, a Absorção Atômica foi utilizada para as análises de cátions dos Al, Ba, Ca, Fe, Mg, Mn e Sr. Os íons Na e K foram analisados por Espectrometria de Chama, e a Cromatografia Iônica de Alta Resolução foi utilizada para análise dos ânions Cl, SO₄, F, Br, HPO₄, NO₂ e NO₃. As amostras de água dos poços dos municípios de Rancharia, Quatá, Oriente, Parapuã, Tupã, Pompéia e Gália foram analisadas nos laboratórios da CETESB, sendo os cátions determinados por ICP/OES, o Cl por Colorimetria, o fluoreto por Potenciometria com eletrodo de íon seletivo, e o nitrito, nitrato e sulfato por Cromatografia Iônica. A sílica (Si) foi analisada na Central Analítica do IQ-USP por ICP/OES.

Tabela 5.6.1 – Campanhas de amostragem de água subterrânea.

Local	Data da amostragem	Pontos amostrados	Total de pontos amostrados	Parâmetros analisados <i>in situ</i>	Parâmetros analisados em laboratório
1- Rancharia - SP 2 - Quatá - SP 3 - Oriente – SP	1ª Campanha 02/09/2009	1- CETESB108 2 - CETESB107 3 - CETESB85	03	pH, Eh, temperatura, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido, alcalinidade total	cátions, ânions, sílica
4 - Parapuã - SP 5 - Tupã - SP 6 - Pompéia - SP 7 - Gália - SP	2ª Campanha 14/09/2009	4 - CETESB90 5 - CETESB146 6 - CETESB211 6 - CETESB203 7 - CETESB41	05		
Gália – SP Bombeamento 24h	01 Campanha 11 a 12/02/2010	CETESB41 (15min) CETESB41 (30min) CETESB41 (1h) CETESB41 (3h) CETESB41 (6h) CETESB41 (9h) CETESB41 (12h) CETESB41 (18h) CETESB41 (24h)	09	pH, Eh, temperatura, condutividade elétrica, alcalinidade total	cátions, ânions, sílica
Gália – SP PM's	1ª Campanha 21-23/07/2010	Gália/PM-01 Gália/PM-02 Gália/PM-03 Gália/Lagoa Gália/Córrego	05	pH, Eh, temperatura, condutividade elétrica, alcalinidade total e parcial	cátions, ânions, sílica
Gália – SP PM's	2ª Campanha 27-29/01/2011	Idem	05	idem	idem
Salto de Pirapora - SP	1ª Campanha 29/09- 01/10/2010	PM-01, PM-07, PM-03, PM-04, PM-19, PM-25, PM-24, PM-27, EFLUENTE 01 EFLUENTE 02EL EFLUENTE 02 FL EFLUENTE 03	12	pH, Eh, temperatura, condutividade elétrica, O ₂ , alcalinidade total	cátions, ânions, sílica
Salto de Pirapora - SP	2ª Campanha 19/05- 21/05/2011	PM-01, PM-07, PM-03, PM-04, PM-19, PM-25, PM-24, PM-27	12	idem	idem
Salto de Pirapora - SP	3ª Campanha 21/11- 26/11/2011	PM-01, PM-07, PM-27	03	idem	cátions, ânions, sílica, VOC

Cátions: Al³⁺, Ba²⁺, Ca²⁺, Fe^{total}, K⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Na⁺; Ânions: Cl⁻, SO₄²⁻, F⁻, Br⁻, HPO₄²⁻, NO₂⁻ e NO₃⁻.

Alguns metais (Al, Fe, Mn, Co, Pb e Ni) foram analisados por ICP-MS no laboratório BIOAGRI Ambiental, que também analisou alguns compostos orgânicos voláteis (BTEX – benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, 1,2,4-trimetilbenzeno (1,2,4-TMB), 1,3,4-trimetilbenzeno (1,3,4-TMB), naftaleno e metano) pelo método POP PA 075 / USEPA SW 846 8260C, 5021A, e carbono orgânico dissolvido pelo método POP PA 003 / SMEWW 5310-B.

6 CARACTERIZAÇÃO DA FASE SÓLIDA

6.1 Análises Macroscópicas

O ANEXO I apresenta uma prancha com a descrição detalhada e fotos dos principais litotipos de Gália e os perfis de sondagem para amostragem de solo e poços de monitoramento em Salto de Pirapora.

6.1.1. Gália

As rochas ocorrentes em Gália pertencem aos sedimentos classificados como Membro Echaporã da Formação Marília, que formam o Espigão de Marília com relevo tabular, sustentando altos regionais (Foto 6.1.1.1), sotoposto com contato gradual ou interdigitado à Formação Adamantina, aflorante em cotas mais baixas nos vales dos rios (Maoski, 2012).

Foto 6.1.1.1 – Espigão de Marília com relevo tabular sustentado pelo Membro Echaporã – Fm. Marília (foto fornecida por Eloir Maoski).

O Membro Echaporã caracteriza-se por estratos tabulares de arenitos bege rosados, finos a médios, de aspecto maciço e limitados por superfícies erosivas sub-horizontais. Em menor expressão, ocorrem camadas de espessuras decimétricas de lamitos e lamitos arenosos de aspecto maciço com base côncava e topo plano. Camadas de conglomerados são mais restritas, geralmente caracterizam-se por espessuras centimétricas. Horizontes de paleossolos ocorrem com frequência e estão associados com cimentação carbonática, nódulos, concreções e bioturbações (Maoski, 2012).

As amostras descritas e coletadas ao longo do perfil de 100m de profundidade confirmam a caracterização petrográfica da bibliografia citada acima (ANEXO I). E foram classificadas em

sua maior parte por calcretes, nos quais há uma grande variação de textura e do teor de cimentação carbonática. A descrição dos diferentes tipos de calcretes encontrados tem como referência a classificação adotada nos modelos ideais de calcretes pedogênicos de Wright (2007).

As amostras selecionadas para a maior parte das análises foram as representativas das fácies onde as seções filtrantes dos poços de monitoramento estão instalados (Fig. 6.1.1.1 e ANEXO I), com exceção das amostras mais superficiais aIABCN (15/20m) e aBRCBN (15/20m), que foram selecionadas apenas para a primeira etapa de análises a título de comparação com as amostras da seção filtrante do poço de monitoramento mais raso.

O material hospedeiro dos calcretes do Membro Echaporã corresponde principalmente às litofácies arenosas (a - arenitos), associadas ou não a paleossolos e, em menor expressão, às litofácies conglomeráticas (ac – arenitos conglomeráticos) e pelíticas (al – arenitos lamíticos ; l – lamitos). Os calcretes apresentam-se na forma de horizontes de espessuras centimétricas a métricas com passagens gradual e/ou brusca (Fig. 6.1.1.1 e ANEXO I).

Observa-se em geral arenitos finos a médios, com frações grossas e grânulos em menor quantidade, e cimentação carbonática em quase todo o perfil. Nos primeiros 15m, a cimentação carbonática é fraca e há um predomínio do calcrete tipo mosqueado, segundo classificação de Wright (2007), onde a ocorrência de feições de bioturbação é frequente (Quadro 6.1.1.1).

Figura 6.1.1.1 - Seção geológica dos poços de monitoramento instalados e amostras de rocha coletadas.

Quadro 6.1.1.1: Descrição da amostra alABCN (15-20m).

Litotipo / Amostra - Denominação	Descrição	Foto
<p>Amostra alABCN (15-20m/1-2) – <u>arenito lamítico</u> Avermelhado com Baixa Cimentação e Nódulos. Amostra em 16,6m.</p>	<p>Ocorre normalmente em lentes cm a dm intercaladas aos litotipos aBRCB e aBRCBN.</p> <p>Areia fina, moderadamente selecionada, textura mosqueada e nodular, cimentação baixa, com concreções cm nodulares esféricas e alongadas, nódulos cm e intraclastos pelíticos mm esparsos. Possíveis bioturbações cm tubulares.</p> <p>A <u>textura mosqueada</u> é caracterizada pela presença de manchas esbranquiçadas ou avermelhadas, geralmente de contornos sinuosos e irregulares.</p> <p><u>Fm Marília</u></p>

Nos últimos metros desse pacote, há o aparecimento e incremento do calcrete tipo nodular (aBRCBN – Quadro 6.1.1.2), predominante até a profundidade de 27 m, com algumas lentes decimétricas de calcretes do tipo mosqueado.

Quadro 6.1.1.2: Descrição da amostra aBRCBN (15-20m).

<p>Amostra aBRCBN (15-20m/2) – <u>arenito</u> Bege Rosado com Cimentação Média e Nódulos (aBRCMN). Amostra em 17,6m.</p>	<p>Areia fina com grânulos, mal selecionada, nodular/concrecionada, cimentação média.</p> <p>Nessa porção, possui fragmentos mm irregulares de ossos e óxido de Mn num intervalo mm de areia grossa com grânulos.</p> <p>A <u>textura nodular</u> é formada por nódulos e/ou concreções de carbonato de cálcio de dimensões e formas variadas, desenvolvidos em matriz arenosa. Os nódulos podem aparecer isolados ou aglutinados.</p> <p><u>Fm Marília</u></p>
---	---	--

Entre 20 e 22 m, os nódulos vão se tornando mais numerosos e aglutinados juntamente com concreções, onde os calcretes foram classificados como do tipo nodular, já numa transição para o tipo crosta dura (acECI - Quadro 6.1.1.3). A seção filtrante do poço de monitoramento PM-03 foi instalada nessa profundidade (entre 18 e 24 m, Figura 6.1.1.1), buscando-se avaliar a concentração de bário que poderia estar sendo lixiviada desse intervalo rico em carbonato de cálcio.

Quadro 6.1.1.3: Descrição da amostra acECI (20-25m).

Litotipo / Amostra - Denominação	Descrição	Foto
Amostra acECI (20-25m/2) – <u>arenito</u> <u>conglomerático</u> Esbranquiçado com Cimentação Intensa. Amostra em 22,5m.	Areia fina a média, moderadamente selecionada, textura nodular/concrecionada e crosta dura, cimentação média a intensa, com porções apresentando manchas vermelhas (óxido Fe cimentado por CaCO ₃), outras com concreções cm subsféricas e nódulos cm aglutinados. A intensa cimentação carbonática confere o predomínio de tonalidade branca, <u>textura</u> maciça conhecida como <u>crosta dura</u> . <u>Fm Marília</u>

Na base desse pacote, próximo aos 24 m, ocorre uma lente de uns 50 cm quase totalmente lixiviada, sem cimentação (aCSC - Quadro 6.1.1.4), fato que levou à seleção desse intervalo para comparação da disponibilidade de bário com outros horizontes ricos em cimentação.

Quadro 6.1.1.4: Descrição da amostra aCSC (20-25m).

Amostra aCSC (20-25m/2) – <u>arenito</u> Cinza Sem Cimentação. Amostra em 23,7m.	Areia fina, moderadamente selecionada, textura nodular. O carbonato ou qualquer outra cimentação aparenta estar <u>lixiviada</u> . <u>Fm Marília</u>
--	---	--

Esse pacote é seguido por uma repetição de intercalações métricas de calcretes do tipo mosqueado com o nodular, por vezes apresentando lentes centimétricas a decimétricas de lamitos. Apresentam em geral granulação fina a média, são moderado a mal selecionados, com cimentação carbonática baixa nos calcretes mosqueados e média nos calcretes nodulares. A presença de possíveis bioturbações é mais visível nos calcretes mosqueados. A partir de 35 m começam a aparecer lentes de arenitos classificados como homogêneos e caracterizados por cimentação carbonática incipiente e portanto de fácil desagregação (friáveis), por vezes com lentes argilosas milimétricas acompanhando o acamamento e/ou estratificações cruzadas mal definidas, podendo apresentar nódulos carbonáticos esparsos.

Tal intercalação de estratos ocorre até a profundidade de 50 m, quando o arenito homogêneo, que apresenta lente centimétrica de lamito nessa profundidade, ocorre num intervalo de menor recuperação de testemunho (18%), devido provavelmente à sua fácil desagregação. A partir de 54 m, há um incremento brusco de cimentação carbonática, chegando a intensa, formando o calcrete caracterizado como crosta dura (acECI – Quadro 6.1.1.5), mal selecionado, com nódulos irregulares e intraclastos pelíticos, grânulos e seixos silicosos, onde a seção filtrante do PM-02 foi instalada (entre 52 e 58 m, Figura 6.1.1.1). Esse horizonte é seguido por um estrato do calcrete nodular (aBRCBN – Quadro 6.1.1.5), fracamente mosqueado, com cimentação média, intraclastos pelíticos milimétricos a centimétricos (mm-cm) concretados em lentes centimétricas e raras evidências de bioturbação. É importante ressaltar que em ambos os litotipos (acECI e aBRCBN) foi notada a presença de possível lixiviação posterior da cimentação.

A partir de 60 m, o estrato de calcrete nodular é seguido por arenitos finos a médios, por vezes conglomeráticos, cimentação baixa a média, com aumento da ocorrência do tipo homogêneo e friável em profundidade, mas ainda com intercalações métricas mais frequentes com calcretes do tipo mosqueado, e frequência decrescente com calcretes dos tipos nodular e crosta dura. Ressalta-se que entre 60 e 70 m, observou-se novamente possível lixiviação posterior da cimentação em calcretes do tipo nodular (Fig. 6.1.1.1).

O calcrete do tipo crosta dura volta a aparecer somente entre 80 e 85 m, na base de um calcrete do tipo mosqueado com concentração de concreções, em uma lente de aproximadamente 50 cm de um arenito conglomerático com grânulos, seixos e nódulos, seguido por um calcrete do tipo nodular (Fig. 6.1.1.1).

Logo abaixo dessa sequência, a partir de 85 m, a cimentação vai se tornando mais fraca e a textura vai ficando homogênea, onde o arenito passa a ser moderadamente selecionado, com intraclastos pelíticos e concreções carbonáticas esparsas, sendo tipicamente homogêneo com baixa cimentação (aBSC – Quadro 6.1.1.6). É nítida a diminuição da cimentação carbonática a partir dessa profundidade, como observado também no perfil construtivo do poço

de abastecimento público de Gália (Figura 8 do artigo no ANEXO IX). Acredita-se que este já seja um contato gradacional da Formação Marília para a Formação Adamantina.

Quadro 6.1.1.5: Descrição das amostras acECI e aBRCBN (55-60m).

Litotipo / Amostra - Denominação	Descrição	Foto
Amostra acECI (55-60m/1) – <u>arenito</u> <u>conglomerático</u> Esbranquiçado com Cimentação Intensa. Amostra em 55,5m.	<p>Grânulo a seixo, mal selecionado, textura crosta dura, cimentação intensa, com nódulos irregulares, intraclastos pelíticos cm esparsos e clastos silicosos cm subarredondados.</p> <p>Aparente lixiviação atual da cimentação carbonática.</p> <p>A intensa cimentação carbonática confere o predomínio de tonalidade branca, textura maciça conhecida como <u>crosta dura</u>.</p> <p><u>Fm Marília</u></p>
Amostra aBRCBN (55-60m/2) – <u>arenito</u> Bege Rosado com Cimentação Baixa e Nódulos. Amostra em 56,2m.	<p>Areia fina, moderadamente selecionada, textura nodular/concrecionada, cimentação média.</p> <p>Aparente lixiviação atual da cimentação carbonática.</p> <p>A <u>textura nodular</u> é formada por nódulos e/ou concreções de carbonato de cálcio de dimensões e formas variadas, desenvolvidos em matriz arenosa. Os nódulos podem aparecer isolados ou aglutinados.</p> <p><u>Fm Marília</u></p>

Ainda que o calcrete do tipo homogêneo seja predominante nesse intervalo (85-90m), ocorre uma lente de aproximadamente 70 cm de calcrete do tipo crosta dura seguida de um argilito, denominado por arenito lamítico (aIACBN – Quadro 6.1.1.6), que foi amostrado para checagem da concentração de bário em profundidade e em material pelítico. Essa lente é seguida pela intercalação de arenitos do tipo mosqueados e homogêneos, com baixa a incipiente cimentação, onde outra amostra foi coletada (aBSC (85-90m) – Quadro 6.1.1.6) para

checagem do bário em litotipo sem cimentação em profundidade. Ambas as amostras foram coletadas no intervalo de instalação da seção filtrante do PM-01 (entre 86 e 92 m, Fig. 6.1.1.1).

Quadro 6.1.1.6: Descrição das amostras alACBN e aBSC (85-90m).

Litotipo / Amostra - Denominação	Descrição	Foto
<p>Amostra alACBN (85-90m/1) – <u>arenito lamítico</u> Avermelhado com Cimentação Baixa e Nódulos. Amostra em 86,8m.</p>	<p>No topo, lente (8cm) de Areia fina, rosa, mal selecionada, <u>textura crosta dura</u>, cimentação intensa, com intraclastos pelíticos mm, seguida por lente (21cm) de Argilito bem selecionado com nódulos nebulosos.</p> <p><u>Fm Adamantina</u></p>
<p>Amostra aBSC (85-90m/1) – <u>arenito</u> Bege Sem Cimentação (friável). Amostra em 90,0m.</p>	<p>Areia fina, moderadamente selecionada, <u>textura homogênea</u>, sem cimentação (friável).</p> <p>A <u>textura homogênea</u> caracteriza-se pela cimentação carbonática incipiente do arcabouço siliciclástico, conferindo o predomínio de espaços intergranulares vazios ou de porosidade primária.</p> <p><u>Fm Adamantina</u></p>

A sequência de calcretes homogêneos e mosqueados segue até 100 m, profundidade final do furo de sondagem, com arenitos finos a médios, moderadamente selecionados, com baixa a incipiente cimentação e concreções carbonáticas (mm - cm) esparsas, e com lentes mm de argila acompanhando estratificação mal definida em algumas porções, algumas lentes centimétricas de lamitos e uma lente de aproximadamente 20 cm de calcrete do tipo crosta dura entre 97 e 100 m (Fig. 6.1.1.1).

6.1.2. Salto de Pirapora

As amostras descritas e coletadas nos diferentes pontos de sondagem são compostas em sua maioria por areia fina a muito fina, por vezes siltosa, avermelhada, amarelada e/ou bege amarelada, friável. Dentro desse pacote, também ocorrem lentes de silte-arenoso a argilo-arenoso, pouco compacto, marrom avermelhado e/ou amarelado. Abaixo desse pacote foram coletadas amostras de silte arenoso micáceo marrom esverdeado com matéria orgânica e compacto. Os minerais observados foram quartzo, feldspato e mica, com ocorrência de minerais máficos/óxidos nas amostras PM-03 (8-9m), PM-04 (4-5m), PM-04 (8-9m), PM-07 (7,2-8m), PM-19 (7,5-8,2m), PM-24/45 (2-4m), PM-24/45 (4-6m) e PM-27 (7-8m), que mostram tendência de aumento em profundidade, nas proximidades do nível de água subterrânea. Concreções e/ou nódulos milimétricos (mm) a centimétricos (cm) ferromanganesianos foram observados nas amostras PM-04 (8-9m), PM-19 (3,5-4,2m), PM-19 (7,5-8,2m) e PM-24/45 (4-6m). Tal horizonte enriquecido em concreção ferruginosa coincide com o descrito em sondagens executadas em trabalhos anteriores, fornecidas pelos responsáveis da indústria, existente no talude intermediário da fábrica, onde situam-se a estação de tratamento e as lagoas de efluentes novas e antigas (Figura 6.1.2.1).

O solo descrito na sondagem do PM-04, localizado no Depósito de Resíduos, apresenta coloração acinzentada/esbranquiçada e sem estrutura de solo aparente, possivelmente associados a um antigo buraco de 4,0m de profundidade, onde sacarias de insumos em pó foram queimadas entre 1977 e 1990 (aterro demonstrado na Figura 6.1.2.1).

Figura 6.1.2.1 - Seções Geológicas de Salto de Pirapora.

Integrando-se os dados geológicos das sondagens e perfil de poço de exploração de água que existia dentro da fábrica, tem-se a seguinte coluna estratigráfica de topo para base (com profundidades médias a partir da cota do platô da fábrica), parcialmente ilustrada na Figura 6.1.2.1:

- 0 a 12m - pacote de areia fina (tendendo a muito fina para a base) com lentes de silte arenoso a argilo arenoso (Horizonte A/B).
- 12 a 16m - camada de silte arenoso, com média compactidade, enriquecido em concreções ferruginosas (aparece em porções do talude intermediário) (Horizonte B).
- 16 a 25m - silte arenoso micáceo (Saprolito do Itararé - Horizonte C).
- 25 a 68m - argila cinza (Grupo Itararé).
- 68 a 79m - rocha alterada do embasamento.
- 79 a 200m - rocha sã / embasamento cristalino.

6.2 Separação Granulométrica / Pesados (SG/P)

Os resultados da separação granulométrica das amostras de rocha de Gália e solo total de Salto de Pirapora podem ser visualizados na Tabela 6.2.1.

Tabela 6.2.1 – Resultados das análises granulométricas das amostras de rocha/solo.

Área de estudo	Amostra	Areia (%)	Silte + Argila (%)	Pesados (%)*
Gália	acECI (20-25m)	91.0	9.0	1.36
Gália	acECI (55-60m)	94.6	5.4	0.85
Gália	aBRCBN (55-60m)	94.9	5.1	0.54
Gália	alACBN (85-90m)	82.9	17.1	0.46
Gália	aBSC (85-90m)	96.2	3.8	6.89
Salto de Pirapora	PM-01 (13,0-13,5m)	36.5	63.5	0.79
Salto de Pirapora	PM-04 (4,0-5,0m)	52.9	47.1	2.12
Salto de Pirapora	PM-04 (8,0-9,0m)	71.4	28.6	0.48
Salto de Pirapora	PM-19 (3,5-4,7m)	24.8	75.2	3.46
Salto de Pirapora	PM-19 (7,5-8,2m)	32.6	67.4	0.54
Salto de Pirapora	PM-27 (0.0-1.0m)	77.6	22.4	0.46
Salto de Pirapora	PM-27 (8,0-9,0m)	46.7	53.3	2.45
Salto de Pirapora	PM-24/45 (6,0-8,0m)	73.3	26.7	0.55

*proporção em massa na fração areia muito fina ou areia fina.

6.2.1. Gália

A Figura 6.2.1.1 mostra a distribuição das faixas granulométricas em Gália com a profundidade. Observa-se que até a profundidade de 87 m há uma predominância de areia muito grossa e areia média. Macroscopicamente, apesar o intervalo de 55 m (acECI (55-60m)) apresentar grânulos a seixos, a granulometria predominante é fina a média. A alta proporção de areia muito grossa nos intervalos de 22, 58 e 87 m deve-se à presença de nódulos e/ou cimentação carbonática, que dificultou a desagregação das amostras. Nota-se a predominância da fração areia em todos os intervalos, sendo a amostra mais superficial (acECI (20-25m)) relativamente mais enriquecida na fração fina, bem como no intervalo de 87 m, em um horizonte amostral específico (alACBN (85-90m)), descrito macroscopicamente como um arenito lamítico com nódulos. Nota-se a diferença de material na profundidade de 90 m, onde há predominância da fração areia fina, e secundariamente média, em um horizonte sem cimentação, confirmando a diferenciação de material entre as Formações Marília e Adamantina.

Quanto às proporções em massa de minerais pesados, as amostras acECI (20-25m) e aBSC (85-90m) apresentam maiores proporções relativas, 1,4% e 6,9% respectivamente. Sendo que o restante das amostras apresentam teores normalmente observados de minerais pesados (< 1%), entre 0,46 e 0,85%.

* Teor de areia muito grossa = 8.9%; Teor de grânulos = 39.4%. MG – muito grossa; G – grossa; M – média; F – fina; MF – muito fina.

Figura 6.2.1.1 – Variação granulométrica com a profundidade nas rochas de Gália.

6.2.2. Salto de Pirapora

Em Salto de Pirapora, observa-se que há amostras com predominância de silte+argila, como as amostras PM-01 e PM-19. E outras, com a proporção areia / silte+argila próximo de 50%. O PM-04 (4-5m) com areia muito fina/fina a média e o PM-27 (7-8m) com predominância de areia fina. Outras com predomínio da fração areia, como as amostras PM-24/45 (areia fina a média), PM-04 (8-9m – areia muito fina/fina a média) e o PM-27 (0-1m – areia fina a média). Tais granulometrias estão em concordância com o que foi descrito macroscopicamente.

Quanto aos minerais pesados, as amostras PM-04 (4,0-5,0m), PM-19 (3,5-4,7m) e PM-27 (8,0-9,0m) apresentaram relativo enriquecimento, 2,12%, 3,46% e 2,45% respectivamente. Sendo que o restante das amostras apresentam teores normais de minerais pesados (< 1%), entre 0,46 e 0,79%.

Fração	PM-01 (13.0-14.0)	PM-04 (4.0-5.0)	PM-04 (8.0-9.0)	PM-19 (3.5-4.7)	PM-19 (7.5-8.2)	PM-24/45 (6.0-8.0)	PM-27 (0.0-1.0)	PM-27 (7.0-8.0)
Areia MG (%)	0.1	0.5	0.4	2.2	4.4	1.2	0.3	0.2
Areia G (%)	1.2	2.0	3.5	2.7	0.6	5.2	2.1	1.0
Areia M (%)	13.9	16.3	27.3	5.2	6.5	35.6	47.6	8.4
Areia F (%)	18.3	18.1	27.1	10.2	17.5	28.0	22.9	27.6
Areia MF (%)	3.0	16.1	13.2	4.6	3.5	3.2	4.7	9.4
Silte + Argila (%)	63.5	47.1	28.6	75.2	67.4	26.7	22.4	53.3

Figura 6.2.2 – Variação granulométrica das amostras de solo de Salto de Pirapora.

6.3 Análises Mineralógicas por Microscopia Óptica (M. Opt.)

6.3.1. Rocha Total

As seções delgadas feitas nas amostras de rocha de Gália foram descritas dividindo-se porções da lâmina de acordo com a textura da rocha. No caso de amostras com textura mosqueada com microfeições de bioturbação, formando tubos preenchidos por areia fina diferente do restante do arcabouço, individualizou-se porções distintas para descrição: a porção arenito e a porção feições preenchidas. No caso das amostras com textura nodular, uma terceira porção denominada nódulos foi definida para descrição.

Em cada porção distinguiu-se arcabouço de matriz/cimento e para cada um, definiu-se granulação, grau de empacotamento, tipo de contato entre os grãos, composição mineralógica com estimativa de quantificação, grau de maturidade, arredondamento e esfericidade dos grãos.

Após a descrição das lâminas, algumas porções onde minerais com potencial de conter o bário foram selecionadas e indicadas na seção delgada com círculos, para posterior análise de MEV. Para tanto, as lâminas não foram confeccionadas com corante, comprometendo a quantificação dos poros.

Em geral, os calcretes ocorrem em material hospedeiro arenoso essencialmente quartzoso de granulação predominante entre areia fina e média, mal a moderadamente selecionados, predominantemente subarredondados a subangulosos/angulosos, com baixa esfericidade. São constituídos essencialmente por grãos de quartzo monocristalino, e subordinadamente por feldspatos potássicos, minerais opacos, fragmentos líticos constituídos predominantemente por intracastos lamíticos e chert, e minerais pesados como traço. Dentre os diferentes tipos de calcretes (mosqueado, nodular, crosta dura e homogêneo), diferentes microfeições foram distinguidas (vide quadros 6.3.1.1 a 6.3.1.8).

A lâmina alABCN (15-20m) é composta por 60-70% de arcabouço, 40-30 % de matriz/cimento/poros. O arcabouço é constituído de areia muito fina, mal selecionada com grãos subangulosos a subarredondados e esfericidade baixa, composto por 80% de quartzo, 10% de opacos (intraclastos pelíticos / óxi-hidróxidos de Fe), 07% de feldspatos, 03% carbonatos que ocorrem substituindo grãos de feldspato e/ou intergranulares no arcabouço. Feições de bioturbação foram identificadas através da diferenciação de granulometria entre o arenito e o que se denominou de feições preenchidas. Nessa amostra, o arenito é composto por areia muito fina, enquanto as feições preenchidas de areia fina a média (Quadro 6.3.1.1). O cimento/matriz é argiloso com óxido de ferro (90%) e localmente cimento carbonático (10%), com pequena proporção de cimento filossilicático envolvendo os grãos.

Quadro 6.3.1.1: Descrição microscópica da lâmina alABCN (15-20m).

Litotipo / Amostra - Denominação	Descrição	Foto
<p>Amostra alABCN (15- 20m/1-2) – arenito lamítico</p> <p>Avermelhado com Baixa Cimentação e Nódulos.</p> <p>Amostra em 16,6m.</p>	<p><u>Arenito (~60% da lâmina)</u></p> <p>Arcabouço (60-70%)</p> <p><u>Empacotamento</u> - medianamente fechado, grão sustentado, com contatos pontuais e tangenciais em menor proporção (Foto 1 – polarizadores não X, 300µm);</p> <p><u>Composição</u> - 80% quartzo, 10% opacos (óxi- hidróxidos Fe), 07% feldspato, 03% carbonatos, litoclastos e minerais acessórios como traço.</p> <p>Matriz/Cimento (40-30%)</p> <p>Composto predominantemente por óxi- hidróxidos de Fe e filossilicatos, com carbonatos esparsos restritos envolvendo (como chapéu) alguns grãos espalhados pela matriz (Foto 2 – polarizadores X, 200µm).</p>
<p>Amostra alABCN (15- 20m/1-2) – arenito lamítico</p> <p>Avermelhado com Baixa Cimentação e Nódulos.</p> <p>Amostra em 16,6m.</p>	<p><u>Feições Preenchidas (~40% da lâmina)</u></p> <p>Arcabouço (60%)</p> <p>Zonas irregulares com arcabouço mais grosso</p> <p><u>Empacotamento</u> - relativamente fechado, grão sustentado, com contatos tangenciais e pontuais.</p> <p><u>Composição</u> – 80% quartzo, 10% opacos (óxi-hidróxidos Fe), 07% feldspato, 03% carbonatos, litoclastos e minerais acessórios como traço (Foto 1 – polarizadores não X, 300µm);</p> <p>Matriz/Cimento (40%)</p> <p>Cimentação por óxi-hidróxidos de Fe e por filossilicatos; os óxidos aparecem por vezes como nódulos/intraclastos pelíticos(?) e dispersos como torrões no arcabouço (Foto 2 – polarizadores X, 300µm).</p>

A amostra aBRCBN (15-20m), além de apresentar o arenito e feições preenchidas, também contém nódulos. O arenito é composto por 50-60% de arcabouço e 50-40% de matriz/cimento/poros. Constituído por areia fina à média, moderadamente selecionada, com grãos arredondados/subarredondados à angulosos de baixa esfericidade, esparsos em matriz predominantemente ferruginosa, é composto por 90% de quartzo, 05% de opacos (óxi-hidróxidos de Fe), 05% de feldspato potássico. As feições de bioturbação foram identificadas através da diferenciação de granulometria, que nesta amostra apresenta-se mais fina que o arcabouço do arenito (Quadro 6.3.1.2).

Quadro 6.3.1.2: Descrição microscópica da lâmina aBRCBN (15-20m).

Litotipo / Amostra - Denominação	Descrição	Foto
<p>Amostra aBRCBN (15-20m/2) – arenito</p> <p>Bege Rosado com Cimentação Média e Nódulos (aBRCMN).</p> <p>Amostra em 17,6m.</p>	<p><u>Arenito (~60% da lâmina)</u></p> <p>Arcabouço (60-50%)</p> <p><u>Empacotamento</u> - medianamente aberto, grão sustentado, com raros contatos pontuais (Foto 1 – Arenito, nódulo e feição preenchida - polarizadores não X, 200µm);</p> <p><u>Composição</u> -</p> <p>90% quartzo, 05% opacos (óxi-hidróxidos Fe), 05% feldspato (k-felds. com feições de alteração), <1% carbonatos, litoclastos e minerais acessórios como traço.</p> <p>Matriz/Cimento (40-50%)</p> <p>Composto predominantemente por óxi-hidróxidos de Fe (Foto 2 – polarizadores não X, 200µm). Parece que sobre cimento carbonático em menor proporção.</p> <p>Feições riziformes / fissuras pedogenéticas preenchidas.</p>

<p>Amostra aBRCBN (15-20m/2) – arenito</p> <p>Bege Rosado com Cimentação Média e Nódulos (aBRCMN).</p> <p>Amostra em 17,6m.</p>	<p><u>Feições Preenchidas (~30% da lâmina)</u></p> <p>Arcabouço (40-30%)</p> <p>Zonas irregulares com arcabouço mais fino,</p> <p><u>Empacotamento</u> - relativamente mais aberto que o do arenito, cimento sustentado, raros contatos pontuais. Grãos menores intersticiais aos maiores.</p> <p><u>Composição</u> – 90% quartzo, 05% opacos (óxi-hidróxidos Fe), 05% feldspato (k-felds. bem mais alterados que no arenito), <1% carbonatos, litoclastos e minerais acessórios como traço (Foto 1 – polarizadores não X, 300µm);</p> <p>Matriz/Cimento (60-70%)</p> <p>Cimentação por óxi-hidróxidos de Fe e filossilicatos. Parece que sobre cimento carbonático em menor proporção.</p> <p>Raras e finas feições riziformes / fissuras pedogenéticas.</p>
<p>Amostra aBRCBN (15-20m/2) – arenito</p> <p>Bege Rosado com Cimentação Média e Nódulos (aBRCMN).</p> <p>Amostra em 17,6m.</p>	<p><u>Nódulos (~10% da lâmina)</u></p> <p>Arcabouço (10%)</p> <p><u>Empacotamento</u> – muito aberto, praticamente sem grãos. Matriz/cimento sustentado.</p> <p><u>Composição</u> – 98% quartzo, 02% carbonatos (Foto 1 – polarizadores não X, 300µm);</p> <p>Matriz/Cimento (60-70%)</p> <p>Cimentação predominantemente carbonática tingida com óxi-hidróxidos de Fe (Foto 2 – polarizadores X, 300µm).</p> <p>Raras e finas feições riziformes / fissuras pedogenéticas.</p>

Quadro 6.3.1.3: Descrição microscópica da lâmina acECI (20-25m).

Litotipo / Amostra - Denominação	Descrição	Foto
<p>Amostra acECI (20-25m/2) – arenito conglomerático Esbranquiçado com Cimentação Intensa. Amostra em 22,5m.</p>	<p><u>Arenito (~80% da lâmina)</u></p> <p>Arcabouço (50%)</p> <p><u>Empacotamento</u> – relativamente fechado, grão sustentado, com contatos tangenciais e pontuais. (Foto 1 – polarizadores X, 300µm);</p> <p><u>Composição</u> - 84% quartzo, 10% opacos (óxi-hidróxidos Fe), 05% feldspato (k-felds. com feições de alteração), 1% litoclastos e minerais acessórios/pesados como traço.</p> <p>Matriz/Cimento (50%)</p> <p>Composto predominantemente por óxi-hidróxidos de Fe (Foto 2 – polarizadores não X, 200µm). Parece que coberto por cimento carbonático em algumas porções.</p> <p>Cutícula filossilicática envolvendo os grãos.</p>
<p>Amostra acECI (20-25m/2) – arenito conglomerático Esbranquiçado com Cimentação Intensa. Amostra em 22,5m.</p>	<p><u>Nódulos (~20% da lâmina)</u></p> <p>Arcabouço (05-20%)</p> <p><u>Empacotamento</u> – aberto. Matriz/cimento sustentado. Com grãos mais finos esparsos.</p> <p><u>Composição</u> – 95% quartzo, 03% feldspato e 2% litoclastos (Foto 1 – polarizadores X, 300µm);</p> <p>Matriz/Cimento (95-80%)</p> <p>Cimentação predominante por carbonato tingida por óxi-hidróxidos de Fe.</p> <p>Coroas (franjas) de calcita espática envolvendo os grãos disseminados nos nódulos e substituição parcial do arcabouço por calcita (Foto 2 – polarizadores X, 200µm).</p> <p>Ocorrem nódulos esparsos apenas com cimentação de óxi-hidróxidos de Fe.</p>

A amostra acECI (20-25m) foi caracterizada macroscopicamente como um arenito conglomerático com cimentação intensa e textura nodular a crosta dura. No entanto, microscopicamente pode-se observar que é um calcrete tipicamente nodular, com cimentação predominantemente composta por óxidos-hidróxidos de Fe no arcabouço do arenito (Quadro 6.3.1.3). Tal classificação foi devida à coloração esbranquiçada e maior concentração de carbonato de cálcio nas porções com nódulos aglutinados e concreções centimétricas. Possui tanto nódulos carbonáticos, quanto compostos somente por óxi-hidróxidos de Fe. Microtexturas observadas nos nódulos carbonáticos são coroas (franjas) de calcita espática envolvendo grãos disseminados e substituição parcial do arcabouço por calcita, ambas nos nódulos carbonáticos (Fotos 1 e 2 da descrição Nódulos do Quadro 6.3.1.3). Essas microtexturas estão associadas com precipitação química ou inorgânica do carbonato, cujo principal mecanismo é a intensa evapotranspiração no topo do freático ou no entorno da franja capilar (Wright, 2007). O arenito é composto por 50% de arcabouço e 50% de matriz/cimento/poros. Constituído por areia fina à média, moderadamente selecionada, com grãos arredondados/subarredondados à angulosos de baixa esfericidade, esparsos em matriz predominantemente ferruginosa (Quadro 6.3.1.3).

A lâmina aCSC (20-25m) é composta por 80% de arcabouço, sendo o restante (20%) atribuído aos poros, já que apresenta traços de matriz/cimento predominantemente filossilicática/carbonática. O arcabouço é constituído por quartzo (94%), feldspato (05%), minerais opacos (01%) e minerais acessórios (traço). É formado por areia fina, moderadamente selecionada, com grãos subarredondados à angulosos de baixa esfericidade, com contato pontual e tangencial (Quadro 6.3.1.4).

A lâmina acECI (55-60m) é composta por 40% de arcabouço, 40% cimentação carbonática, 20% de poros. Além do arenito, contém nódulos numa proporção de aproximadamente 30%, onde foram observadas microtexturas como calcita espática formando coroas (franjas) envolvendo e substituindo parcialmente grãos siliciclásticos e calcita espática bem formada com cristais grandes em meio à cimentação microespática e preenchendo feições riziformes (Fotos 1, 3 e 4 da descrição Nódulos do Quadro 6.3.1.5). Tais microtexturas, como as da amostra acECI (20-25m), são indicativas de precipitação química ou inorgânica do carbonato, cujo principal mecanismo é a intensa evapotranspiração no topo do freático ou no entorno da franja capilar (Wright, 2007). O arcabouço é constituído por quartzo (90%), microclínio (05%) e óxi-hidróxidos de Fe (05%). É formado por areia fina à média, mal selecionada, sendo a maior parcela dos grãos subangulosos com alguns arredondados de baixa esfericidade. Os grãos estão flutuando no cimento/matriz microespático que contém cimentação ferruginosa tingindo a carbonática (Foto 2 da descrição Arenito Quadro 6.3.1.5) e nas porções que aparentam estar lixiviadas,

observa-se cutícula filossilicática envolvendo os grãos (Foto 3 da descrição Arenito Quadro 6.3.1.5).

Quadro 6.3.1.4: Descrição microscópica da lâmina aCSC (20-25m).

Litotipo / Amostra - Denominação	Descrição	Foto
Amostra aCSC (20- 25m/2) – <u>arenito</u> Cinza Sem Cimentação. Amostra em 23,7m.	<u>Arenito</u> Arcabouço (80%) <u>Empacotamento</u> – fechado, grão sustentado, com contatos tangenciais e pontuais. (Foto 1 – polarizadores X, 300µm); <u>Composição</u> - 94% quartzo, 05% feldspato (k-felds. com feições de alteração), 01% opacos (óxi-hidróxidos Fe) e minerais acessórios/pesados como traço.
	Matriz/Cimento (traço) / Poros (20%) Composto predominantemente por cutícula filossilicática envolvendo os grãos (Foto 2 – polarizadores X, 200µm), com ocorrências isoladas de carbonatos (Foto 3 – polarizadores X, 50µm) e óxi-hidróxidos de Fe.

Quadro 6.3.1.5: Descrição microscópica da lâmina acECI (55-60m).

Litotipo / Amostra - Denominação	Descrição	Foto
<p>Amostra acECI (55- 60m/1) – <u>arenito</u> <u>conglomerático</u> Esbranquiçado com Cimentação Intensa. Amostra em 55,5m.</p>	<p><u>Arenito (~70% da lâmina)</u></p> <p>Arcabouço (40%)</p> <p><u>Empacotamento</u> – moderadamente fechado (menos que o da lâmina acECI (20-25m)), grão sustentado, com contatos pontuais. (Foto 1 – polarizadores não X, 200µm);</p> <p><u>Composição</u> - 90% quartzo, 05% feldspato (k-felds. com feições de alteração), 05% opacos (óxi-hidróxidos Fe) e minerais acessórios/pesados como traço.</p> <p>Matriz/Cimento (40%) / Poros (20%)</p> <p>Composto por cimentação carbonática microespática tingida por óxi-hidróxidos de Fe (40%) (Foto 2 – polarizadores X, 200µm).</p> <p>Em algumas porções (lixiviadas?), com maior proporção aparente de poros (20%), por cimento (caulinita?) e cutícula filossilicática envolvendo os grãos, sem presença de óxidos. Contato entre porção do arenito com maior proporção aparente de poros e cutícula filossilicática, com nódulo carbonático (Foto 3 – polarizadores X, 300µm).</p>

<p>Amostra acECI (55-60m/1) – arenito conglomerático</p> <p>Esbranquiçado com Cimentação Intensa.</p> <p>Amostra em 55,5m.</p>	<p><u>Nódulos (~30% da lâmina)</u></p> <p>Arcabouço (0-10%)</p> <p><u>Empacotamento</u> – muito aberto, praticamente sem grãos. Matriz/cimento sustentado. (Foto 1 – polarizadores X, 200µm).</p> <p><u>Composição</u> – 92% quartzo, 06% intraclastos/óxi-hidróxidos de Fe, 02% feldspatos alterados. (Foto 2 – polarizadores X, 200µm).</p> <p>Matriz/Cimento (100-90%)</p> <p>Cimentação predominantemente carbonática microespática tingida com óxi-hidróxidos de Fe, formando franja de calcita espática em grãos (Foto 1 – polarizadores X, 200µm e Foto 3 – polarizadores X, 100µm).</p> <p>Feições riziformes / fissuras pedogenéticas preenchidas por calcita espática (Foto 4 – polarizadores X, 300µm).</p>
---	--	---

A amostra aBRCBN (55-60m) é constituída por 80% de arenito 20% de nódulos. O arenito é composto por 40-50% de arcabouço e 50-40% de matriz/cimento e 10-20% de poros. Constituído por areia fina, moderadamente selecionada, com grãos subarredondados à angulosos de baixa esfericidade, esparsos em matriz predominantemente carbonática em algumas porções (Fotos 2 e 3 e da descrição Arenito Quadro 6.3.1.6) e em outras, com aparente aumento de poros, envoltos por cutícula filossilicática e ferruginosa (Foto 1 da descrição Arenito Quadro 6.3.1.6). Composto por 90% de quartzo, 05% de opacos (óxi-hidróxidos de Fe), 04% de feldspato potássico, 01% de litoclasto composto por (chert).

Quadro 6.3.1.6: Descrição microscópica da lâmina aBRCBN (55-60m).

Litotipo / Amostra - Denominação	Descrição	Foto
<p>Amostra aBRCBN (55-60m/2) – <u>arenito</u> Bege Rosado com Cimentação Baixa e Nódulos. Amostra em 56,2m.</p>	<p><u>Arenito (~80% da lâmina)</u> Arcabouço (40-50%) <u>Empacotamento</u> – relativamente fechado, grão sustentado, com contatos tangenciais e pontuais. (Foto 1 – polarizadores X, 300µm e Foto 2 – polarizadores não X, 300µm); <u>Composição</u> - 90% quartzo, 05% opacos (óxi-hidróxidos Fe), 04% k-feldspato, 01% de litoclasto e minerais acessórios/pesados como traço. Matriz/Cimento (50-40%) / Poros (10-20%) Em algumas porções (lixiviadas?), com maior proporção aparente de poros (10-20%), por cimentação filossilicática (caulinita?) e cutícula envolvendo grãos, com óxi-hidróxidos de Fe (Foto 1 – polarizadores X, 300µm). Em outras porções por cimentação carbonática microespática tingida por óxi-hidróxidos de Fe e formando franja de calcita envolta dos grãos, envolvida por cimentação ferruginosa. (Foto 2 – polarizadores não X, 300µm e Foto 3 – polarizadores X, 200µm).</p>

Além do arenito, contém nódulos numa proporção de aproximadamente 20%, onde foram observadas microtexturas como calcita espática formando coroa (franjas) envolvendo e substituindo parcialmente grãos siliciclásticos sobreposta por cimentação ferruginosa (Foto 2 da descrição Nódulos do Quadro 6.3.1.6) e calcita espática bem formada com cristais grandes em meio à cimentação microespática (Foto 3 da descrição Nódulos do Quadro 6.3.1.6), indicativas de precipitação química ou inorgânica do carbonato (Wright, 2007).

Cont. Quadro 6.3.1.6: Descrição microscópica da lâmina aBRCBN (55-60m).

Litotipo / Amostra - Denominação	Descrição	Foto
<p>Amostra aBRCBN (55-60m/2) – <u>arenito</u> Bege Rosado com Cimentação Baixa e Nódulos. Amostra em 56,2m.</p>	<p><u>Nódulos (~20% da lâmina)</u></p> <p>Arcabouço (30%)</p> <p><u>Empacotamento</u> – aberto, com grãos flutuantes que quase não se tocam. Matriz/cimento sustentado. (Foto 1 – polarizadores X, 300µm).</p> <p><u>Composição</u> – 92% quartzo, 06% intralastos/óxi-hidróxidos de Fe, 02% feldspatos alterados. (Foto 2 – polarizadores X, 100µm).</p> <p>Matriz/Cimento (70%)</p> <p>Cimentação predominantemente carbonática microespática tingida com óxi-hidróxidos de Fe, formando franja de calcita espática em grãos envolta por cimentação ferruginosa (Foto 1 – polarizadores X, 100µm). Calcita espática em meio à cimentação microespática (Foto 3 – polarizadores X, 100µm).</p>

A lâmina alABCN (85-90m) é composta por 80% do que se denominou lamito carbonático, 10% de nódulos e 10% de feições preenchidas. O lamito é composto 97% de matriz/cimento e 3% de arcabouço. O arcabouço é constituído por 80% de quartzo e 20% de opacos (óxi-hidróxidos de Fe / intraclastos pelíticos?). A matriz é composta predominantemente por carbonato de cálcio, por vezes tingida por óxi-hidróxidos de Fe (Fotos 1 e 2 da descrição Arenito Quadro 6.3.1.7). As feições preenchidas são constituídas por 70-50% de arcabouço e 30-50% de matriz/cimento. O arcabouço é constituído por 90% de quartzo e 08% de opacos (óxi-hidróxidos de Fe / intraclastos pelíticos?) e matriz por cimento microcristalino a espático composto por carbonato de cálcio e tingido por óxi-hidróxidos de Fe (Foto 2 da descrição Feições Preenchidas Quadro 6.3.1.7). Os nódulos são compostos predominantemente (95%) por cimento microcristalino carbonático tingido por óxi-hidróxidos de Fe (?), com vênulas e fissuras pedogenéticas preenchidas por calcita espática (Foto 1 da descrição Nódulos Quadro 6.3.1.7).

Quadro 6.3.1.7: Descrição microscópica da lâmina alABCN (85-90m).

Litotipo / Amostra - Denominação	Descrição	Foto
<p>Amostra alACBN (85-90m/1) – arenito lamítico</p> <p>Avermelhado com Cimentação Baixa e Nódulos.</p> <p>Amostra em 86,8m.</p>	<p><u>Lamito (~80% da lâmina)</u></p> <p>Arcabouço (03%)</p> <p><u>Empacotamento</u> – muito aberto, praticamente sem grãos de granulação muito fina. Matriz/cimento sustentado. (Fotos 1 e 2 – polarizadores X, 300µm);</p> <p><u>Composição</u> - 80% quartzo, 20% opacos (óxi-hidróxidos Fe/intraclastos pelíticos?).</p> <p>Matriz/Cimento (97%)</p> <p>Composto predominantemente por cimento carbonático tingido por cimentação ferruginosa (Foto 2 – polarizadores X, 300µm: Contato entre matriz do arcabouço com feição preenchida).</p>

<p>Amostra alACBN (85-90m/1) – arenito lamítico</p> <p>Avermelhado com Cimentação Baixa e Nódulos.</p> <p>Amostra em 86,8m.</p>	<p><u>Feições Preenchidas (~10% da lâmina)</u></p> <p>Arcabouço (30-50%)</p> <p>Zonas irregulares com arcabouço mais grosso,</p> <p><u>Empacotamento</u> - aberto, com grãos flutuantes que não se tocam, cimento sustentado (Foto 1 – polarizadores não X, 300µm).</p> <p><u>Composição</u> – 90% quartzo, 08% opacos (óxi-hidróxidos Fe), 02% feldspato.</p> <p>Matriz/Cimento (70-50%)</p> <p>Cimento microcristalino a espático (em algumas porções) composto por carbonato de cálcio, tingido por óxi-hidróxidos de Fe (?) (Foto 2 – polarizadores X, 200µm).</p>
<p>Amostra alACBN (85-90m/1) – arenito lamítico</p> <p>Avermelhado com Cimentação Baixa e Nódulos.</p> <p>Amostra em 86,8m.</p>	<p><u>Nódulos (~10% da lâmina)</u></p> <p>Arcabouço (05%)</p> <p><u>Empacotamento</u> – muito aberto, praticamente sem grãos, com granulação muito fina. Matriz/cimento sustentado.</p> <p><u>Composição</u> – quartzo, feldspato e óxi-hidróxidos/intraclastos (Foto 1 – polarizadores não X, 300µm).</p> <p>Matriz/Cimento (95%)</p> <p>Cimento microcristalino carbonático tingido por óxi-hidróxidos de Fe (?), com vênulas e fissuras pedogenéticas preenchidas por calcita espática (Foto 1). Grão siliciclástico sendo substituído por calcita e tingido por óxi-hidróxido de Fe dentro do nódulo (Foto 2 – polarizadores X, 200µm).</p>

A lâmina aBSC (85-90m) é composta por um arenito sem cimentação carbonática e sem nódulos, constituída por 80% de arcabouço, 15% de poros e 05% de cimento. O arcabouço é constituído por quartzo (90%), feldspato (07%) e óxi-dróxidos de Fe / intraclastos pelíticos (03%). Formada por areia média à fina, mal selecionada com grãos subarredondados à subangulosos com baixa à alta esfericidade. O cimento ferruginoso presente em pequena proporção encontra-se revestindo os grãos e ao longo das clivagens de feldspatos. Cutícula filossilicática também é observada envolvendo os grãos (Quadro 6.3.1.8).

Quadro 6.3.1.8: Descrição microscópica da lâmina aBSC (85-90m).

Litotipo / Amostra - Denominação	Descrição	Foto
<p>Amostra aBSC (85- 90m/2) – <u>arenito</u> Cinza Sem Cimentação. Amostra em 23,7m.</p>	<p><u>Arenito</u> Arcabouço (80%) <u>Empacotamento</u> – fechado, grão sustentado, com contatos tangenciais e pontuais. (Foto 1 – polarizadores não X, 200µm); <u>Composição</u> - 90% quartzo, 04% k-feldspato e 03% plagioclásio pouco alterados, 03% opacos (óxi-hidróxidos Fe) e minerais acessórios/pesados como traço. Matriz/Cimento (05%) / Poros (15%) Composto predominantemente por óxi-hidróxidos Fe e cutícula filossilicática no entorno dos grãos (Foto 2 – polarizadores X, 200µm) e raras ocorrências de carbonatos (Foto 3 – polarizadores X, 100µm).</p>

6.3.2. Pesados

Os resultados da descrição das lâminas de pesados das amostras de rocha de Gália e solo total de Salto de Pirapora podem ser visualizados na Tabela 6.3.2.1.

6.3.2.1. Gália

Alguns minerais pesados foram identificados somente nos arenitos da Formação Marília, por exemplo a alanita (Aln) como traço, a apatita (Ap) com feições de lixiviação do tipo padrão reticulado e oxidação, a biotita (Bt) somente como traço, a clinozoisita (Czo), granadas (Grt), a pistachita (Pis) (epidoto), o espinélio (Spl) como traço, topázio (Toz) como traço, titanita (Ttn) como traço, e zoisita (Zoi). Os pesados que ocorrem em maior proporção relativa são o zircão (Zrn), turmalina (Tur), opacos (Op) e calcita (Cal), seguidos por estauroлита (St), clinozoisita (Czo), rutilo (Rt) e pistachita (Pis).

A calcita (Cal) com feições de lixiviação (serrilhamento nas bordas) ocorre em grande proporção nas amostras – acECI (20-25m), acECI (55-60m) e alACBN (85-90m), somente uma foi observada na lâmina aBRCBN (55-60m), provavelmente relacionada com a fração selecionada para a separação de pesados, que nesse caso foi a fração areia fina (0,125-0,250 mm), indicando que a calcita está mais associada com a fração areia muito fina. Já na amostra aBSC (85-90m), a calcita foi identificada somente como traço, devido à quase ausência de cimentação nessa amostra.

Quanto aos opacos, distribuem-se em relativa grande quantidade em todas as amostras analisadas. Dentre as amostras de Gália, a amostra acECI (55-60m) apresentou menor quantidade relativa (13) que as demais (entre 26 e 32).

A fluorita (Fl) foi identificada como traço com padrão reticulado e serrilhamento nas bordas e a monazita (01) foi identificada somente na amostra acECI 20-25m.

6.3.2.2. Salto de Pirapora

Os minerais pesados que ocorrem em maior proporção relativa são o zircão (Zrn), opacos (Op), rutilo (Rt) e turmalina (Tur). O zircão é o relativamente predominante, seguido pelos opacos, com exceção das amostras PM-04 (4,0-5,0m) e PM-19 (3,5-4,2m), cujos opacos predominam e as porcentagens de minerais pesados são relativamente maiores. Ainda com relação aos opacos, a amostra *background* (PM-01) apresentou menor quantidade relativa (14) que as demais (entre 24 e 50).

O anatásio (Ant), cianita (Ky) e monazita (Mnz) ocorrem em pequenas quantidades relativas ou como traço em algumas amostras. No PM-01 (13,0-13,4m), a calcita e a fluorita ocorrem como traço. E talvez a barita (Brt) como traço na amostra PM-27 (8,0-9,0m), pois não foi detectada por outras técnicas.

Tabela 6.3.2.1 – Resultados da identificação e contagem de minerais pesados (%) das amostras de rocha/solo.

Área de Estudo	Gália					Salto de Pirapora							
Amostra	acECI (20-25m)	acECI (55-60)	aBRCBN (55-60)	alACBN (85-90)	aBSC (85-90)	PM-01 (13,0-13,5)	PM-04 (4,0-5,0)	PM-04 (8,0-9,0)	PM-19 (3,5-4,2)	PM-19 (7,5-8,2)	PM-27 (0,0-1,0)	PM-27 (8,0-9,0)	PM-24/45 (6,0-8,0)
Aln	Tr												
Ant	Tr	1		1	1		Tr	Tr		1	Tr	1	
Ap	1+#	1+#	Tr#	6#	2#								
Brt												Tr?	
Bt	Tr			Tr									
Cal	12*	15*	1*	22*	Tr*	Tr*							
Czo	8	1	3	2	7								
Fl	Tr+*					Tr							
Grt	3	1	1	2	1								
Ky	Tr	1	1		Tr			Tr		3			
Mnz	1					Tr	Tr	Tr	1				1
Op	28	13	32	26	31	14	46	24	50	37	40	32	40
Pis	5	4	1	1	3								
Rt	Tr	6	1	4	3	14	5	6	2	3	6	5	7
Spl	Tr												
St	7	2	7	2	Tr								
Toz			Tr		Tr								
Ttn		1	Tr	Tr	Tr								
Tur	9	10	34	5	18	4	8	Tr	10	1	4	5	8
Zoi	6		1										
Zrn	20	44	10	29	34	69	41	70	31	58	50	54	43

Obs: Tr – traço; * Serrilhamento nas bordas; + Padrão reticulado, # Oxidação. Pis = Pistachita (epídoto verde/amarelo limão).

Aln – Allanita; Ant – Anatásio; Ap – Apatita; Brt – Barita; Bt – Biotita; Cal – Calcita; Czo – Clinozoisita; Fl – Fluorita; Grt – Granada; Ky – Cianita; Mnz – Monazita; Op – Opacos; Pis – Pistachita (Epidoto verde limão); Rt – Rutilo; Spl – Espinélio; St – Estaurolita; Toz – Topázio; Ttn – Titanita; Tur – Turmalina; Zoi – Zoizita; Zrn – Zircônio.

6.4 Análises Mineralógicas por Difração de Raios X (DRX)

Os resultados das análises mineralógicas por DRX das amostras de rocha de Gália e solo total de Salto de Pirapora podem ser visualizados na Tabela 6.4.1. Os difratogramas de raio X não foram disponibilizados devido à sua extensão.

Tabela 6.4.1 – Resultados da difração de raio X (DRX) das amostras de rocha/solo.

Área	Amostra	Fração Argila	Fração Argila+Silte (A+S)	Leves (0.063-0.125mm)	Leves (0.125-0.25mm)	Leves (0.25-0.50mm)	Pesados
Gália	acECI (20/25m)	Sme (G) e Paly-Sepi (G)	-	Qtz, Mc (Fsp G), Cal, Paly-Sepi (G)	-	-	-
	acECI (55/60m)	Kln e Paly-Sepi (G) (pirPO4)	-	Qtz, Mc (Fsp G), Cal, Paly-Sepi (G)	Qtz, Mc (Fsp G), Cal, Paly-Sepi (G)	-	Zrn*, Ttn*, Gt*, Aug*
	aBRCBN (55/60m)	Chl (G), Sme (G), Paly-Sepi (G), Brt* , Cal, Ap*, Clc* (pirPO4)	-	-	Qtz, Mc (Fsp G), Cal, Paly-Sepi (G)	-	Mag*, Gt*, Zrn*, Rt*, Qtz*, Cal*
	alACBN (85/90m)	Chl (G), Sme (G), Paly-Sepi (G), Qtz, Dol, Mca (Ill?)	-	Qtz, Dol, Mc (Fsp G), Paly-Sepi (G)	Qtz, Dol, Mc (Fsp G)	Qtz, Dol, Mc (Fsp G)	Mgh*, Hem*, Zrn*, Ole (Tur G)*, Rt*, Ant*, Ilm*
	aBSC (85/90m)	Sme (G)*, Kln*, Mca (Ms?)*	-	Qtz, Mc (Fsp G), Cal	-	-	-
Salto de Pirapora	PM-01 (13,0-13,5)	Kln, Mca (Ill?)	Qtz, Kln, Mca (Ill?)	Qtz, Mc (Fsp G), Dol*	Qtz	-	Mgh, Hem, Ttn, Drv (Tur G), Rt
	PM-04 (4,0-5,0)	Qtz, Kln, Gorceixita	-	Qtz	-	-	Qtz, Mgh, Hem, Ilm, Ant, Gt
	PM-04 (8,0-9,0)	Qtz, Kln, Gorceixita	-	Qtz	Qtz	-	Qtz, Zrn, Mgh, Hem, Drv (Tur G)*, Rt, Ant, Gt
	PM-19 (3,5-4,2)	Kln, Sme	-	Qtz, Mc (Fsp G), Kln, Cal*	Qtz, Mc (Fsp G), Kln, Dol*	-	Gt, Mnz*, Rt, Zrn
	PM-19 (7,5-8,2)	Kln*, Sme, Mca (Ill?)	-	Qtz, Mc (Fsp G)	Qtz, Mc (Fsp G)	Qtz, Mc (Fsp G), Kln	Drv (Tur G), Rt, Gt, Hem, Qtz, S*
	PM-27 (0,4-1,4)	Kln, Gbs, Ilm	-	Qtz	Qtz	-	-
	PM-27 (8,0-9,0)	Kln, Mca (Ill?)	Kln, Mca (Ill?)	Qtz	-	-	Hem, Qtz, Zrn, Drv (Tur G), Ant, Rt
	PM-24/45 (6,0-8,0)	Kln, Sme	-	Qtz, Mc (Fsp G)	-	-	-

“-“ – sem análise; Ant – Anatásio; Ap – Apatita; Aug – Augita; Brt – Barita; Cal – Calcita; Chl (G) – Grupo da Clorita; Clc – Clinocloro; Czo – Clinozoisita; Dol – Dolomita; Drv – Dravita (Tur G – Grupo da Turmalina); Ep – Epidoto; Gbs – Gibbsita; Grt – Granada; Gt – Goethita; Hem – Hematita; Ill – Illita; Ilm – Ilmenita; Kln – Caulinita; Mag – Magnetita; Mca – Mica; Mc – Microclínio (Fsp G – Grupo do Feldspato); Mgh – Maghemita; Mnz – Monazita; Ms – Muscovita; Ole –

Olenita (Tur G – Grupo da Turmalina); Paly-Sepi (G) – Grupo da Paligorskita/sepiolita; Qtz – Quartzo; Rt – Rutilo; Sme (G) – Grupo da Esmeclita; Tr – Tremolita; Tur – Turmalina; Zrn – Zircônio. pirPO4 - pico não identificado - provavelmente pirofosfato. * - provavelmente.

6.4.1. Gália

Os resultados das análises mineralógicas por DRX dos arenitos da Formação Marília confirmam o observado em lâmina, que o arcabouço é constituído predominantemente por quartzo (~90%) e secundariamente por feldspato (~4%), e como observado nas lâminas, os potássicos (microclínio e ortoclásio) ocorrem em maior proporção que os plagioclásios e encontram-se com feições de alteração em sua maioria.

Os opacos ou óxi-hidróxido de Fe (~4%) identificados na fração pesados são constituídos pelos grupos da maghemita/magnetita, hematita/ilmenita e grupo da goethita, ocorrem como grãos no substrato, como intraclastos e/ou como cimentação ferruginosa tingindo a cimentação carbonática ou cobrindo-a (Quadro 6.3.1.6).

A matriz/cimento é constituída predominantemente pelos argilominerais dos grupos da esmeclita e palygorskita-sepiolita. O argilomineral do grupo da caulinita foi encontrado na amostra acECI (55-60m), como observado na lâmina (Quadro 6.3.1.5), sendo também encontrado na amostra aBSC (85-90m), onde a cimentação carbonática é praticamente inexistente e o argilomineral do grupo da palygorskita-sepiolita não foi encontrado. Na lâmina aBRCBN (55-60m), onde observou-se presença de argilomineral como matriz/cimento (Quadro 6.3.1.6), também foi encontrado um argilomineral do grupo da clorita, além dos argilominerais dos grupos da esmeclita e palygorskita-sepiolita. A calcita, bem como a barita, foram identificadas na fração fina somente na amostra aBRCBN (55-60m), nas demais amostras, a calcita foi encontrada nas frações areia, com exceção da amostra alACBN (85-90m), cujo mineral da cimentação carbonática é a dolomita.

Os difratogramas da fração pesados não ficaram muito bons devido à pouca quantidade de amostra ou à dificuldade de moagem, no entanto, confirmam alguns dos minerais pesados descritos em lâmina, como o zircão, turmalina, opacos, calcita, rutilo, anatásio e titanita.

Existem diversos outros minerais silicáticos, carbonáticos, fosfatos e óxidos que não foram identificados pelo DRX, mas que podem conter o bário em sua estrutura, como os minerais do grupo do feldspato - banalsita ($\text{BaNa}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]_2$), celsiano ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), hialofana ($((\text{K},\text{Ba})[\text{Al}(\text{Si},\text{Al})\text{Si}_2\text{O}_8])$ e paracelsiano ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$); os minerais carbonáticos – baritocalcita ($\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$), norsetita ($\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2$), alstonita e paralstonita ($\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$), olekminskita ($\text{Sr}(\text{Sr},\text{Ba})(\text{CO}_3)_2$) que também pode conter o estrôncio, como a carbocernaita ($((\text{Ca},\text{Na})(\text{Sr},\text{Ce},\text{Ba})(\text{CO}_3)_2)$ e a benstonita ($((\text{Ba},\text{Sr})_6(\text{Ca},\text{Mn})_6\text{Mg}(\text{CO}_3)_{13})$). A kuanersuita ($\text{NaCeBa}_3(\text{PO}_4)_3\text{F}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$) do grupo da apatita, bem como a gorceixita ($\text{BaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5\cdot\text{H}_2\text{O}$). Assim como os óxidos de manganês – psilomelano ($(\text{Ba},\text{H}_2\text{O})_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$) e a holandita ($\text{Ba}(\text{Mn}^{++++},\text{Mn}^{++})_8\text{O}_{16}$).

6.4.2. Salto de Pirapora

Como observado macroscopicamente, os minerais predominantes no substrato das amostras de solo de Salto de Pirapora são o quartzo e o feldspato. O argilomineral predominante é a caulinita, como esperado num perfil de solo de zona tropical úmida, sendo a mica (ilita?) também identificada nas amostras PM-01 (13,0-13,5m), PM-19 (7,5-8,2m) e PM-27 (8,0-9,0m). Um argilomineral do grupo da esmectita também foi identificado nas amostras PM-19 (3,5-4,2), PM-19 (7,5-8,2) e PM-24/45 (6,0-8,0m). A gorceixita, um fosfato hidratado que contém Ba, foi identificada na fração argila das amostras PM-04 (4,0-5,0m) e PM-04 (8,0-9,0m), enquanto a gibbsita e ilmenita na fração argila da amostra PM-27 (0,4-1,4m).

Na amostra PM-01 (13,0-13,5m), possivelmente a dolomita foi identificada como traço, sendo descrita como calcita (traço) pela microscopia ótica. Na amostra PM-19 (3,5-4,2m), onde concreções ferruginosas e/ou carbonáticas foram descritas macroscopicamente, a calcita e a dolomita foram identificadas nas frações areia muito fina e fina.

Quanto aos opacos, são constituídos pelos grupos da maghemita, hematita/ilmenita e grupo da goethita. Os principais minerais pesados identificados microscopicamente - zircão, rutilo e turmalina também foram identificados pelo DRX, bem como anatásio, titanita, granada, monazita e possivelmente enxofre na amostra PM-19 (7,5-8,2m).

6.5 Análises Químicas por Fluorescência de Raios X (FRX)

Os resultados analíticos de FRX das amostras de rocha de Gália e das amostras de solo de Salto de Pirapora podem ser visualizados no ANEXO II.

6.5.1. Gália

Em Gália, pode-se observar que além do SiO_2 , o óxido predominante nas amostras é o CaO e consequentemente perda ao fogo (Loi), principalmente nas amostras que apresentam maior cimentação carbonática (aCECI (20-25m) - 16%, aCECI (55-60m) - 14% e alACBN (85-90m - 11%)) e menores concentrações de SiO_2 (62%, 66% e 52%). As amostras com maior teor de SiO_2 e menor CaO são aCSC (20-25m) (82% e 5%) onde foi notada lixiviação, bem como o arenito sem cimentação da Formação Adamantina aBSC (85-90m) (91% e 0,7%). As amostras aBRCBN como descritas macro e microscopicamente, apresentam nódulos, mas pouca cimentação e portanto teores de SiO_2 relativamente elevados (~80%) e relativamente baixos de CaO (~6%). Os óxidos de Al e Fe respectivamente são mais elevados nas amostras com maior porcentagem de argila, os arenitos lamíticos (alABCN (15-20m) e alACBN (85-90m)), mais enriquecidos na amostra superficial (15-20m), devido à zona de maior intemperismo. A amostra alACBN (85-90m) apresenta a maior concentração de MgO (8,2%), confirmando a presença da dolomita encontrada no DRX.

Os óxidos associados à cimentação carbonática, MgO, CaO, MnO e Loi, apresentam correlação negativa com o SiO₂ (Tabela 6.5.1.1).

Quanto aos elementos menores, o Ba não ocorre em concentrações muito altas - mínima de 227 ppm na amostra acECI (55-60m), máxima de 430 ppm na amostra aCSC (20-25m) e mediana igual a 360,2 ppm, valor próximo à média em arenitos (300 ppm, Reimann & Caritat, 1998), menor que a média em folhelhos (550 ppm, Reimann & Caritat, 1998) e maior que a média em calcários (90 ppm, Reimann & Caritat, 1998). Cabe aqui a comparação entre as concentrações medidas, os maiores valores nas amostras aCSC (20-25m - 430 ppm), alACBN (85-90m - 419 ppm) e aBSC (85-90m - 401 ppm) e menores nas amostras acECI (20-25m - 262 ppm) e acECI (55-60m - 227 ppm). Esse fato mostra que em massa, o Ba está em maior proporção nos silicatos e/ou óxidos, do que nas porções carbonáticas, mas nesse caso, menos disponível para a água subterrânea.

O Sr ocorre em maiores concentrações nas amostras com cimentação mais intensa aCECI (20-25m - 515 ppm), aCECI (55-60m - 472 ppm) e alACBN (85-90m - 1446 ppm) e em menores concentrações nas amostras aBRCBN (15-20m - 150 ppm), aSCS (20-25m - 186 ppm), aBRCBN (55-60m - 196 ppm) e aBSC (85-90m - 91 ppm), onde a cimentação carbonática é baixa a incipiente, indicando portanto correlação positiva com a cimentação, e portanto com Loi e correlação negativa com SiO₂ (Tabela 6.5.1.1).

Os óxidos de Al e Fe ocorrem em maior proporção nas amostras com maior porcentagem de argilominerais - alABCN (15-20m - 7,7 e 4,2%) e alACBN (85-90m - 5,5 e 3,0%). A primeira amostra contém a quarta maior concentração de Ba (384 ppm), enquanto a segunda, a segunda maior concentração (419 ppm), indicando que esse pode estar associado não só aos aluminossilicatos, mas também aos óxidos de Fe.

Já os teores de MnO são relativamente baixos em todas as amostras e não variam tanto, com mínimo de 0,028% na amostra aBRCBN (55-60m), máximo de 0,055% na amostra alACBN (85-90m), apresentando correlação positiva com o Mg (Tabela 6.5.1.1) e mediana igual a 0,0365%. Enquanto os teores de TiO₂ são relativamente maiores, com mínimo de 0,32% na amostra aCSC (20-25m), máximo de 0,84% na amostra alABCN (15-20m) e mediana igual a 0,41%, indicando que os óxidos de Ti ocorrem em maior proporção que os óxidos de Mn e nas amostras com maior teor de argilominerais (alABCN (15-20m) e alACBN (85-90m)). A última observação também é válida para os elementos menores Co (10 e 9 ppm) e Ni (33 e 38 ppm) (Figura 6.5.1.1 e Tabela 6.5.1.1).

Figura 6.5.1.1 – Gráfico de concentrações dos elementos menores nas rochas do município de Gália.

Tabela 6.5.1.1 – Matriz de correlação das análises FRX das rochas de Gália.

	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MgO	CaO	K2O	P2O5	MnO	TiO2	Loi (PF)	Ba	Co	Ni	Ce	Cr	Cu	Nb	Pb	Rb	Sr	Zn	Zr
SiO2	1.00	-0.36	-0.39	-0.79	-0.80	0.04	-0.48	-0.76	-0.16	-0.97	0.26	-0.51	-0.57	-0.57	0.42	-0.52	0.00	-0.35	-0.18	-0.87	-0.48	0.76
Al2O3		1.00	0.97	0.53	-0.20	0.85	0.97	0.50	0.91	0.14	0.43	0.96	0.86	0.92	-0.35	0.97	0.83	-0.28	0.96	0.32	0.93	-0.14
Fe2O3			1.00	0.54	-0.15	0.75	0.98	0.53	0.96	0.17	0.34	0.97	0.91	0.93	-0.16	0.97	0.86	-0.24	0.91	0.36	0.97	-0.02
MgO				1.00	0.33	0.31	0.64	0.73	0.38	0.72	0.31	0.70	0.81	0.79	-0.30	0.64	0.27	-0.09	0.46	0.95	0.68	-0.50
CaO					1.00	-0.56	-0.10	0.43	-0.38	0.90	-0.70	-0.07	-0.01	-0.02	-0.31	-0.03	-0.50	0.64	-0.39	0.55	-0.09	-0.75
K2O						1.00	0.79	0.32	0.79	-0.25	0.78	0.77	0.65	0.73	-0.18	0.76	0.73	-0.36	0.95	0.06	0.74	0.11
P2O5							1.00	0.67	0.92	0.26	0.42	0.99	0.94	0.97	-0.22	1.00	0.81	-0.16	0.94	0.47	0.99	-0.12
MnO								1.00	0.42	0.67	0.12	0.63	0.69	0.67	-0.14	0.69	0.30	0.45	0.47	0.73	0.69	-0.36
TiO2									1.00	-0.07	0.44	0.89	0.84	0.85	0.04	0.90	0.93	-0.32	0.91	0.18	0.92	0.25
Loi (PF)										1.00	-0.38	0.30	0.39	0.38	-0.39	0.30	-0.21	0.42	-0.05	0.85	0.27	-0.79
Ba											1.00	0.43	0.44	0.45	0.09	0.35	0.42	-0.47	0.63	0.11	0.42	0.28
Co												1.00	0.97	0.99	-0.24	0.98	0.76	-0.22	0.91	0.54	0.98	-0.17
Ni													1.00	0.98	-0.09	0.92	0.70	-0.19	0.82	0.68	0.97	-0.13
Ce														1.00	-0.23	0.96	0.71	-0.22	0.87	0.64	0.97	-0.21
Cr															1.00	-0.27	-0.03	0.06	-0.23	-0.20	-0.10	0.80
Cu																1.00	0.79	-0.10	0.92	0.47	0.98	-0.17
Nb																	1.00	-0.40	0.86	0.02	0.81	0.34
Pb																		1.00	-0.30	0.09	-0.16	-0.27
Rb																			1.00	0.22	0.90	0.03
Sr																				1.00	0.52	-0.57
Zn																					1.00	-0.05
Zr																						1.00

Obs: 08 amostras. Intervalo de significância de 95%. Hachura cinza – correlação positiva. Hachura vermelha – correlação negativa.

A Tabela 6.5.1.1 mostra a correlação entre os elementos das rochas de Gália. Nota-se que o Ba está correlacionado positivamente com K₂O, mostrando que está associado a feldspatos e/ou argilominerais. A maioria dos elementos menores apresentam correlação positiva entre si devido à sua presença predominante nas amostras mais enriquecidas em

argilominerais (alABCN (15-20m) e alACBN (85-90m)) como citado no parágrafo acima. No caso do Rb, Ce, Nb e P_2O_5 , podem indicar presença de minerais do grupo da apatita ou mesmo a presença de monazitas. Na descrição dos minerais pesados em lâmina, a maior proporção de apatitas é observada exatamente na amostra alACBN (85-90m), com sinais de oxidação, enquanto a monazita foi observada somente na amostra acECI (20-25m). Os outros elementos menores (Co, Cu, Ni e Zn) podem estar ligados ou adsorvidos aos argilominerais. O único elemento menor que apresenta correlação positiva com SiO_2 e Cr e negativa com CaO e Loi é o Zr, indicando que ocorre em maior proporção nos arenitos com pouco ou incipiente cimentação carbonática, como a amostra aBSC (85-90m).

6.5.2. Salto de Pirapora

Nas amostras de solo *background* em Salto de Pirapora, ou seja, onde sondagens foram feitas fora da zona de influência antrópica ou em área sem fonte potencial antrópica conhecida, pode-se observar que, além do SiO_2 , os óxidos predominantes nas amostras são Al_2O_3 , Perda ao Fogo (PF / Loi) e Fe_2O_3 , seguidos por TiO_2 , K_2O e MgO, e uma ordem menor de grandeza, os óxidos P_2O_5 , CaO e MnO. Os óxidos K_2O , MgO e MnO apresentam tendência de enriquecimento em direção à zona saturada, com exceção ao MnO no PM-01 (ANEXO II).

Nas amostras de solo com suspeita de impacto antrópico, ou seja, onde as sondagens foram executadas próximas às fontes potenciais conhecidas, os óxidos ocorrem com a mesma ordem de grandeza observada nas amostras *background*, mas apresentam maior heterogeneidade entre as amostras. Por exemplo, na amostra PM-19 (3,5 - 4,2m), o teor de SiO_2 é relativamente menor (45,2%) que nas outras amostras (mín. 75,5% na amostra PM-24/45 (0-1m) e máx. 88% na amostra PM-25 (3,5-3,8m)), enquanto os teores de Al_2O_3 (22,4%), Perda ao Fogo (11,3%) e Fe_2O_3 (15%), seguidos por MgO (2,2%), TiO_2 (1,8%) e P_2O_5 (1,0%) são relativamente maiores. Nas amostras do PM-04, os teores de P_2O_5 são relativamente maiores (0,4% - PM-04 (0-1m), 0,64% - PM-04 (4-5m) e 0,58% - PM-04 (8-9m)) que nos outros pontos (mediana de 0,057%), enquanto os teores de MgO (0,13% - PM-04 (0-1m), 0,07% - PM-04 (4-5m) e 0,02% - PM-04 (8-9m)) e K_2O (0,02% - PM-04 (0-1m), 0,02% - PM-04 (4-5m) e 0,01% - PM-04 (8-9m)) são menores (mediana de 0,12% para MgO e 0,2% para K_2O), com decréscimo em profundidade (Figura 6.5.2.1).

Figura 6.5.2.1 – Concentrações dos óxidos em solos com suspeita de impacto antrópico.

A amostra PM-25 (7-8m) também é relativamente mais enriquecida em K_2O (0,61%), MgO (0,12%) e MnO (0,026%), assim como a amostra PM-24 (6-8m) - K_2O (1,44%), MgO (0,42%) e MnO (0,042%) (mediana de 0,2% para K_2O , 0,12% para MgO e 0,015% para MnO).

Quanto aos elementos menores nas amostras que definem o *background* do solo da região, o Ba não ocorre em concentrações muito altas (42,3 a 369,9ppm, mediana (med) = 98,7ppm), apresentando enriquecimento em direção à zona saturada na maioria das amostras, com exceção da ST-05 e do PM-01. Esse enriquecimento de Ba e outros metais em direção à zona saturada acompanha o enriquecimento de óxidos como descrito macroscopicamente e observado para os óxidos dos elementos maiores. Os elementos Ce (med = 54ppm), La (med = 34.5ppm), Rb (med = 14.15ppm), Nd (med = 7ppm) e Sr (med = 9.1ppm) acompanham essa tendência do Ba (Figura 6.5.2.2), indicando serem bons traçadores de Ba natural na área, podendo estar associados a apatitas e/ou monazitas.

O F (med = 527,6ppm) e o Zr (med = 748,5ppm) também são elementos que apresentaram relativa concentração em todas as amostras, maiores que as encontradas para o Ba. Os elementos Ni, Zn e Pb ocorrem em baixas concentrações relativas, respectivamente (Ni=2,5 – 21,2 ppm, Zn=8,1 – 16,1 ppm, Pb=2,0 – 37,6 ppm), não apresentando nenhuma tendência (Figura 6.5.2.2). O Co só foi detectado na amostra PM-07 (7,0-8,0m), com concentração igual a 6,6 ppm.

Figura 6.5.2.2 – Concentrações dos elementos menores em solo *background*.

Já o gráfico da Figura 6.5.2.3 mostra que os elementos que acompanham tendência do Ba nas amostras de solo *background* (Ce, La, Rb, Nd e Sr), acompanham o Ba em apenas algumas das amostras com suspeita de impacto antrópico. O Rb nas amostras do PM-03 (8,9 – 21,3 ppm). O Nd nas amostras PM-19 (3,5-4,2m – 44,4 ppm) e PM-19 (7,5-8,2m – 23,7 ppm) e o Rb na amostra PM-19 (7,5-8,2m – 48,9 ppm). Na amostra PM-25 (7,0-8,0m), o Ce (53,7 ppm), La (48,1 ppm) e Rb (24,9 ppm), enquanto nas amostras do PM-24/45, o La (17,5 – 93,2 ppm) e o Rb (7,6 – 42,0 ppm). No caso das amostras do PM-04, onde o Ba ocorre com as maiores concentrações (2.176 – 3.368,5 ppm), nenhum dos elementos o acompanha, podendo indicar diferentes fontes antrópicas, nas diferentes áreas investigadas.

Figura 6.5.2.3 – Concentrações de elementos menores em solo com suspeita de impacto.

Observa-se que o Ba, assim como outros metais traço (Co, Ni e Pb), ocorrem com concentrações relativas maiores nas amostras com suspeita de impacto antrópico (Ba = 37,9 – 3.368,5 ppm, Co = 3,0 – 566,0 ppm, Ni = 2,5 – 792,2 ppm, Pb = 2,0 – 44,8 ppm, sendo um bom indicativo do aporte desses metais por origem antrópica (Figura 6.5.2.4).

As maiores concentrações de Ba ocorrem nas amostras do PM-04 (2.176,0 – 3.368,5 ppm), onde também se observam as maiores concentrações de Sr (250,0 – 464,4 ppm), acompanhando o Ba. O Co (566 ppm), Ni (328 ppm) e Pb (45 ppm) apresentaram maior concentração relativa somente na amostra PM-04 (0 - 1m). A segunda maior concentração de Ba encontra-se nas amostras do PM-19 (3,5-4,2m – Ba = 1727,3 ppm) e PM-19 (7,5-8,2m – Ba = 948,2 ppm), novamente acompanhadas da segunda maior concentração de Sr (163,0 e 117,5 ppm respectivamente). Os metais traço também apresentaram maiores concentrações relativas Co (212,0 e 59,9 ppm), Ni (792,2 e 124,4 ppm) e Pb (35,4 e 8,8 ppm). A terceira maior concentração de Ba encontra-se nas amostras do PM-24/45 (336,2 – 446,9 ppm), também acompanhadas por Ni (56,0 – 144,1 ppm), Co (6,9 – 14,2 ppm) e Sr (35,0 – 52,5 ppm). E a quarta maior concentração de Ba foi detectada nas amostras do PM-03 (191,0 – 232,1 ppm), acompanhada principalmente pelo Sr (14,7 – 21,0 ppm).

O gráfico da Figura 6.5.2.4 mostra que os elementos menores nas amostras com suspeita de impacto antrópico estão associados diferentemente dependendo da amostra. O Co, Ni e Pb estão associados com o Ba nas amostras PM-04 (0,0-1,0m), PM-19 (3,5-4,2m) e PM-24/45 ao longo de todo perfil. Na amostra PM-25 (7,0-8,0m), somente o Pb acompanha o Ba. Enquanto o Sr acompanha o Ba em todas as amostras.

No gráfico da Figura 6.5.2.5, pode-se observar também a relação entre alguns óxidos e os elementos menores. Para as amostras do PM-03, o Ba, Co, Pb e Ni estão associados ao P, K, Mg e Mn. Já no PM-04, o Ba encontra-se associado principalmente ao P, lembrado aqui que a gorceixita, um fosfato secundário, foi identificada nas duas amostras mais profundas do PM-04; enquanto o Co, Pb e Ni tem o mesmo comportamento que K, Mg e Mn. No PM-19, tanto o Ba, quanto o Co, Pb e Ni estão associados aos P, K, Mg, Mn. No PM-25, o Ba e o Pb tem o mesmo comportamento que P, K, Mg e Mn, assim como o Ba no PM-27. No PM24/45, o Ba está associado principalmente ao Mn, enquanto Co, Pb e Ni estão associados com P.

Figura 6.5.2.4 – Concentrações de elementos menores e óxidos em solo com suspeita de impacto antrópico.

A tabela de correlação 6.5.2.1, que considera todas as amostras analisadas, mostra que o Ba tem alta correlação positiva com P_2O_5 e Sr, e menor correlação positiva com Fe, Ca, Mn, Co, Ni, Cr, Cu, Pb e Zn, que possivelmente estão adsorvidos a argilominerais e/ou coprecipitados com óxihidróxidos de Fe/Mn/Ti, pois nota-se correlação negativa desses elementos com SiO_2 .

Separando-se as amostras de solo *background* (ST-01, ST-02, ST-03, ST-04, ST-05, PM-01 e PM-07), observa-se alta correlação positiva do Ba com Sr, Rb, K_2O e MgO, e menor correlação positiva com P_2O_5 , Nd, La e Ce (Tabela 6.5.2.2). O Co e o Ni também apresentam correlação positiva com K_2O , MgO e Rb, e somente o Ni com o Zn. Já o Pb, apresenta alta correlação positiva com La e Nd, e menor correlação relativa com P_2O_5 , Ce, Al_2O_3 , Fe_2O_3 e Sr.

Tabela 6.5.2.1 – Matriz de correlação das análises FRX de Salto de Pirapora.

	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MgO	CaO	K2O	P2O5	MnO	TiO2	Loi (PF)	Ba	Co	Ni	Ce	Cr	Cu	La	Nb	Nd	Pb	Rb	Sr	Zn	Zr
SiO2	1.00	-0.94	-0.95	-0.86	-0.46	-0.07	-0.72	-0.39	-0.89	-0.95	-0.31	-0.43	-0.89	-0.48	-0.83	-0.89	-0.14	-0.66	-0.62	-0.59	-0.03	-0.23	-0.90	0.21
Al2O3		1.00	0.80	0.76	0.28	0.08	0.58	0.21	0.77	0.87	0.19	0.25	0.72	0.47	0.63	0.71	0.28	0.51	0.60	0.50	0.07	0.12	0.74	-0.30
Fe2O3			1.00	0.82	0.50	-0.01	0.76	0.51	0.91	0.93	0.35	0.55	0.95	0.45	0.93	0.96	0.01	0.75	0.58	0.63	-0.07	0.27	0.92	-0.11
MgO				1.00	0.56	0.40	0.63	0.28	0.74	0.75	0.25	0.30	0.81	0.23	0.65	0.81	-0.08	0.39	0.39	0.33	0.33	0.17	0.95	-0.36
CaO					1.00	0.04	0.57	0.44	0.48	0.48	0.50	0.47	0.53	0.21	0.48	0.58	-0.04	0.41	0.29	0.39	-0.03	0.47	0.61	0.05
K2O						1.00	-0.11	-0.04	-0.03	-0.17	-0.10	-0.11	0.01	-0.06	-0.17	-0.03	0.06	-0.28	0.06	-0.17	0.98	-0.15	0.23	-0.33
P2O5							1.00	0.47	0.59	0.68	0.84	0.49	0.82	0.21	0.78	0.85	-0.13	0.51	0.36	0.59	-0.20	0.79	0.77	-0.29
MnO								1.00	0.37	0.34	0.45	0.99	0.62	0.20	0.57	0.63	0.10	0.42	0.40	0.70	-0.09	0.38	0.49	0.04
TiO2									1.00	0.88	0.18	0.42	0.80	0.56	0.78	0.81	0.17	0.88	0.64	0.56	-0.05	0.11	0.80	0.19
Loi (PF)										1.00	0.25	0.40	0.85	0.48	0.86	0.87	0.07	0.71	0.55	0.56	-0.21	0.18	0.81	-0.08
Ba											1.00	0.45	0.45	0.05	0.44	0.51	-0.11	0.23	0.16	0.48	-0.18	0.99	0.41	-0.29
Co												1.00	0.65	0.24	0.59	0.66	0.11	0.49	0.42	0.70	-0.15	0.38	0.51	0.07
Ni													1.00	0.29	0.93	0.99	-0.12	0.63	0.46	0.62	-0.07	0.36	0.93	-0.20
Ce														1.00	0.35	0.30	0.65	0.58	0.73	0.59	-0.02	0.02	0.28	0.36
Cr															1.00	0.94	-0.17	0.72	0.43	0.62	-0.25	0.37	0.82	-0.06
Cu																1.00	-0.12	0.65	0.47	0.64	-0.11	0.43	0.94	-0.21
Ga																	0.37	0.66	0.69	0.54	0.16	0.14	0.71	-0.06
La																	1.00	0.20	0.72	0.48	0.14	-0.13	-0.12	0.26
Nb																		1.00	0.58	0.58	-0.30	0.18	0.54	0.49
Nd																			1.00	0.77	0.08	0.11	0.44	0.17
Pb																				1.00	-0.18	0.42	0.49	0.07
Rb																					1.00	-0.22	0.16	-0.27
Sr																						1.00	0.33	-0.27
Zn																							1.00	-0.28
Zr																								1.00

Obs: 37 amostras. Intervalo de significância de 95%. Hachura cinza – correlação positiva. Hachura vermelha – correlação negativa.

Para as amostras com suspeita de impacto antrópico (PM-03, PM-04, M-19, PM-25, PM-27 e PM-24/45), observa-se alta correlação positiva do Ba com Sr e P₂O₅, seguidos em menor correlação pelo Pb e CaO (Tabela 6.5.2.3), sendo as últimas não observadas nas amostras de solo *background*. Portanto, o Ba ocorre junto ao Sr tanto nas amostras *background* quanto nas com impacto antrópico, pois são geoquimicamente muito parecidos. O P₂O₅ também apresenta correlação positiva com o Ba nas amostras *background* e com impacto antrópico, indicando que existem fosfatos de origem natural e antrópica na área. As correlações positivas do Ba com Rb, K₂O, MgO, Nd, La e Ce ocorrem somente nas amostras *background*, sendo os aluminossilicatos, apatita e monazita, as possíveis fontes naturais de Ba e P no solo.

O Co apresenta alta correlação positiva com MnO e Pb, seguidas por menor correlação positiva com Fe₂O₃, CaO e com vários outros elementos traço, bem como o Ni e o Pb, inviabilizando maiores conclusões sobre eles nas amostras com impacto antrópico. No entanto, as amostras *background* mostram correlações bem específicas como citado acima e mostrado na Tabela 6.5.2.2, indicando que esses metais traço ocorrem naturalmente no solo da área em estudo, com concentrações menores que aquelas onde há impacto antrópico, possivelmente adsorvidos a argilominerais e/ou coprecipitados com óxihidróxidos de Fe/Mn/Ti, podendo-se concluir que os elementos Co, Ni e Pb detectados têm origem tanto antrópica quanto natural.

Tabela 6.5.2.2 – Matriz de correlação das análises FRX dos solos *background*.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	TiO ₂	Loi (PF)	Ba	Co	Ni	Ce	Cr	Cu	La	Nb	Nd	Pb	Rb	Sr	Zn	Zr
SiO ₂	1.00	-0.94	-0.79	-0.11	0.21	-0.05	-0.77	0.27	-0.60	-0.79	-0.46	-0.05	-0.17	-0.74	-0.08	-0.22	-0.82	-0.41	-0.81	-0.65	-0.15	-0.59	-0.19	-0.07
Al ₂ O ₃		1.00	0.59	0.04	-0.43	0.01	0.56	-0.18	0.35	0.71	0.33	-0.03	-0.03	0.58	-0.08	0.13	0.71	0.15	0.68	0.58	0.10	0.40	0.01	-0.23
Fe ₂ O ₃			1.00	-0.10	0.04	-0.21	0.77	-0.62	0.87	0.75	0.22	-0.05	0.27	0.69	0.30	0.41	0.71	0.76	0.69	0.48	-0.13	0.46	0.36	0.48
MgO				1.00	-0.20	0.92	0.15	0.60	-0.03	-0.34	0.70	0.49	0.63	-0.02	-0.35	0.24	0.12	-0.10	0.20	-0.06	0.91	0.42	0.57	-0.11
CaO					1.00	-0.25	0.22	-0.19	0.24	0.18	-0.01	-0.03	0.02	0.16	0.44	-0.13	-0.03	0.37	0.05	0.15	-0.23	0.24	-0.05	0.66
K ₂ O						1.00	0.07	0.64	-0.11	-0.47	0.77	0.53	0.50	-0.09	-0.35	-0.04	0.02	-0.16	0.08	-0.08	0.98	0.46	0.34	-0.22
P ₂ O ₅							1.00	-0.29	0.63	0.67	0.64	0.08	0.32	0.87	0.16	0.12	0.83	0.52	0.86	0.69	0.14	0.85	0.13	0.37
MnO								1.00	-0.56	-0.59	0.31	0.44	0.09	-0.37	-0.37	-0.14	-0.14	-0.65	-0.07	0.00	0.63	-0.01	-0.05	-0.45
TiO ₂									1.00	0.59	0.23	0.14	0.26	0.66	0.48	0.31	0.55	0.96	0.56	0.34	-0.04	0.45	0.45	0.76
Loi (PF)										1.00	0.04	-0.25	0.00	0.73	0.35	0.19	0.64	0.49	0.63	0.56	-0.38	0.36	0.03	0.31
Ba											1.00	0.45	0.47	0.46	-0.17	-0.10	0.50	0.15	0.56	0.40	0.79	0.91	0.15	0.01
Co												1.00	0.36	0.07	-0.09	-0.06	0.07	0.11	0.10	-0.03	0.59	0.25	0.32	0.11
Ni													1.00	0.12	0.08	0.46	0.01	0.19	0.08	-0.20	0.52	0.37	0.71	0.22
Ce														1.00	0.35	0.01	0.81	0.57	0.79	0.63	-0.04	0.71	0.11	0.47
Cr															1.00	0.16	-0.02	0.51	0.03	-0.01	-0.34	0.07	0.20	0.69
Cu																1.00	0.05	0.23	0.11	-0.22	-0.01	-0.10	0.62	0.17
La																	1.00	0.40	0.94	0.86	0.10	0.65	0.06	0.21
Nb																		1.00	0.41	0.21	-0.12	0.38	0.42	0.84
Nd																			1.00	0.88	0.17	0.70	0.12	0.22
Pb																				1.00	0.00	0.55	-0.25	0.08
Rb																					1.00	0.50	0.38	-0.20
Sr																						1.00	0.08	0.26
Zn																							1.00	0.42
Zr																								1.00

Obs: 18 amostras. Intervalo de significância de 95%. Hachura cinza – correlação positiva. Hachura vermelha – correlação negativa.

Tabela 6.5.2.3 – Matriz de correlação das análises FRX dos solos com suspeita de impacto.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	TiO ₂	Loi (PF)	Ba	Co	Ni	Ce	Cr	Cu	La	Nb	Nd	Pb	Rb	Sr	Zn	Zr
SiO ₂	1.00	-0.95	-0.96	-0.88	-0.59	-0.10	-0.71	-0.38	-0.93	-0.96	-0.25	-0.41	-0.91	-0.63	-0.85	-0.92	-0.04	-0.75	-0.73	-0.64	-0.06	-0.16	-0.92	0.26
Al ₂ O ₃		1.00	0.84	0.83	0.49	0.12	0.61	0.21	0.85	0.90	0.16	0.25	0.78	0.56	0.69	0.78	0.17	0.63	0.66	0.49	0.09	0.08	0.81	-0.33
Fe ₂ O ₃			1.00	0.83	0.56	0.03	0.73	0.50	0.94	0.94	0.28	0.53	0.96	0.66	0.94	0.97	-0.06	0.82	0.76	0.74	-0.02	0.19	0.93	-0.16
MgO				1.00	0.68	0.46	0.61	0.24	0.80	0.78	0.18	0.26	0.81	0.45	0.64	0.80	-0.08	0.46	0.57	0.41	0.41	0.09	0.95	-0.45
CaO					1.00	0.25	0.61	0.51	0.54	0.52	0.51	0.53	0.59	0.40	0.46	0.65	0.15	0.38	0.55	0.54	0.20	0.46	0.72	-0.21
K ₂ O						1.00	-0.14	-0.11	0.00	-0.11	-0.17	-0.13	0.02	-0.03	-0.17	-0.02	0.09	-0.35	0.04	-0.23	0.99	-0.21	0.30	-0.45
P ₂ O ₅							1.00	0.44	0.60	0.67	0.82	0.45	0.80	0.32	0.76	0.84	-0.23	0.57	0.48	0.72	-0.22	0.76	0.75	-0.36
MnO								1.00	0.40	0.34	0.41	1.00	0.60	0.45	0.56	0.62	0.29	0.55	0.62	0.88	-0.14	0.33	0.46	0.18
TiO ₂									1.00	0.92	0.13	0.43	0.86	0.68	0.83	0.87	0.06	0.88	0.77	0.64	-0.02	0.04	0.85	0.04
Loi (PF)										1.00	0.18	0.37	0.88	0.62	0.88	0.89	-0.04	0.80	0.67	0.61	-0.16	0.10	0.84	-0.13
Ba											1.00	0.40	0.38	0.06	0.38	0.45	-0.14	0.21	0.19	0.58	-0.24	0.99	0.34	-0.32
Co												1.00	0.62	0.46	0.57	0.64	0.29	0.57	0.64	0.88	-0.16	0.33	0.48	0.18
Ni													1.00	0.55	0.93	0.99	-0.11	0.75	0.70	0.78	-0.05	0.28	0.93	-0.21
Ce														1.00	0.59	0.58	0.33	0.70	0.66	0.62	-0.01	0.00	0.52	0.23
Cr															1.00	0.94	-0.20	0.82	0.66	0.79	-0.23	0.30	0.82	-0.09
Cu																1.00	-0.10	0.78	0.72	0.82	-0.08	0.36	0.93	-0.20
La																	1.00	0.11	0.43	0.19	0.14	-0.17	-0.12	0.27
Nb																		1.00	0.75	0.77	-0.37	0.14	0.61	0.37
Nd																			1.00	0.72	0.02	0.11	0.67	0.13
Pb																				1.00	-0.27	0.50	0.63	0.10
Rb																					1.00	-0.26	0.24	-0.41
Sr																						1.00	0.25	-0.32
Zn																							1.00	-0.37
Zr																								1.00

Obs: 19 amostras. Intervalo de significância de 95%. Hachura cinza – correlação positiva. Hachura vermelha – correlação negativa.

As correlações de Ba com P₂O₅ e Sr podem ser atribuídas à presença de fertilizantes fosfatados na área, que também podem conter elementos traço como Co, Ni e Pb. Segundo

estudo de Senesi *et al.* (1983), tanto o Ba, quanto o Sr e Rb estão presentes em fertilizantes, principalmente os fosfatados (Tabela 6.5.2.4).

Tabela 6.5.2.4 – Concentrações de Ba, Rb e Sr em fertilizantes comerciais.

	SENESE <i>et al.</i> (1983)								
	Ba (mg.kg ⁻¹)			Rb (mg.kg ⁻¹)			Sr (mg.kg ⁻¹)		
Fertilizante	Mín	Med	Máx	Mín	Med	Máx	Mín	Med	Máx
Cianameto de Cálcio	100.0	133.5	167.0	8.8	9.5	10.2	44.0	54.0	64.0
Superfostafo	113.0	337.0	500.0	5.6	7.4	10.2	31.2	41.8	62.0
Superfosfato Triplo	66.7	86.8	107.0	9.4	11.0	12.6	16.4	19.2	22.0
Sulfato de Potássio	10.6	14.0	19.5	76.8	107.9	122.0	22.0	50.2	78.0
Fert Mistos NP	nd	69.7	338.0	6.4	10.7	15.8	tr	8.9	18.0
Fert Mistos NPK	nd	16.4	47.0	20.6	36.6	62.0	nd	14.0	55.2
Rxs Fosfatadas e Fosforitos*	0.0	100.0	1000	10.0	-	1000	tr	100.0	10000
Rxs Carbonáticas e Calcários*	0.0	15 - 250	10000	<30	-	200	10.0	165 - 600	12600
Fert - fertilizante; Rxs - rochas; nd - não detectado; tr - traço; - sem valor									
* SWAINE (1962) apud SENESE <i>et al.</i> (1983)									

Portanto, as correlações observadas entre Ba, elementos terras raras e fosfatos, estão relacionadas com a geoquímica de minerais fosfatados, como por exemplo a apatita, que pode ocorrer na área de forma natural. Apesar de não ter sido identificada por DRX ou nas lâminas de pesados, a gorceixita, fosfato secundário de alteração da apatita foi identificada em amostras do PM-04. Tais fatos, juntamente com as elevadas concentrações de Ba e P₂O₅ nos pontos PM-04 e PM-19, levam à possibilidade de origem antrópica, relacionada com resíduos e efluentes industriais ricos em fertilizantes fosfatados que foram e são manuseados na indústria. Em uma das fontes de fosfato para fertilizantes - mina de fosfato do Complexo Alcalino-Carbonatítico do Barreiro em Araxá (MG), onde ocorrem veios de barita bem cristalizada, a gorceixita substitui a apatita nos mantos de intemperismo (Torres & Gaspar, 1995). Em estudo sobre terras raras em apatitas, o Ba e o Sr são os elementos menores mais importantes e em geral, e as apatitas de rochas carbonatíticas são as que apresentam maior teor desses elementos (Dutra & Formoso, 1995).

6.6 Análises Químicas por ICP-OES (Ext. Total)

Os resultados analíticos das análises químicas das frações separadas em cada amostra de rocha de Gália e solo de Salto de Pirapora podem ser visualizados no ANEXO III. Observa-se que a distribuição do bário entre as frações varia conforme a amostra (Tabela 6.6.1), sendo que em geral, está mais concentrado nas frações finas, possivelmente associado com aluminossilicatos e aos óxi-hidróxidos de Fe não cristalinos e na fração pesados, possivelmente associado com óxidos de Fe, Mn e Ti.

Tabela 6.6.1 – Concentração de bário (ppm) nas diferentes frações.

Fração	aCECI (20-25m)	aCECI (55-60m)	aBRCBN (55-60m)	alACBN (85-90m)	aBSC (85-90m)	PM-01 (13-14m)	PM-04 (4-5m)	PM-04 (8-9m)	PM-19 (3,5-4,2)	PM-19 (7,5-8,2)	PM-27 (0,4-1,4)	PM-27 (7-8m)	PM-45 (6-8m)
Total	314.1	195.9	124.7	370.0	422.6	47.1	1171.9	3130.3	1465.6	942.8	58.9	125.7	169.7
Argila	431.5	524.1	761.9	932.2	867.7	253.0	5679.3	5915.3	1657.6	2155.9	183.4	141.2	771.2
Argila+Silte	332.7	430.1	623.6	733.3	974.9	235.8	10924.4	10024.4	2371.1	1827.4	178.4	135.7	730.9
Areia MF	606.9	483.2		532.5	688.9	13.7	413.5	373.2	953.3	466.2	15.1	20.3	503.1
Areia F		340.8	377.8	387.3		11.0		170.2	934.4	381.9	15.0		340.7
Areia M				365.9						433.6			
Pesados	250.9	453.8	286.5	1019.8	312.3	180.6	6754.6	12087.9	2456.3	3140.3	112.6	156.6	158.2

Obs: MF – muito fina; F – fina; M – média M.

6.6.1. Gália

Dentre as amostras de Gália, as maiores concentrações de Ba na fração total ocorrem nas amostras alACBN e aBSC (85-90m) (370 ppm e 423 ppm), como detectado pelo FRX, a primeira com cimentação e argilominerais e a segunda com pouca ou nenhuma cimentação e baixa porcentagem de argilominerais (Tabela 6.6.1).

Na amostra alACBN (85-90m), o Ba encontra-se mais concentrado na fração pesados (1.020 ppm), onde ocorrem as maiores concentrações de Fe_2O_3 (36,4%), MnO (1,5%) e TiO_2 (20,2%) relacionadas aos óxidos. As segundas maiores concentrações de Ba estão na fração fina - 932 ppm (argila) e 733 ppm (argila+silte), onde ocorrem as maiores concentrações de Al_2O_3 (13,1-11,5%), MgO (6,7% - 8,4%) e K_2O (2,2%), relacionadas aos argilominerais e também à dolomita no caso do Mg.

Na amostra aBSC (85-90m), o Ba encontra-se mais concentrado na fração fina – 868 ppm (argila) e 975 ppm (argila+silte), onde há os maiores teores de Al_2O_3 (17,7 - 15,8%), MgO (4,3 - 5,3%) e CaO (2,3%) possivelmente relacionados aos argilominerais. Ocorre também com relativa concentração na fração areia muito fina (688,9 ppm), possivelmente associado com feldspatos potássicos.

Já na amostra aBRCBN (55-60m), cuja concentração na amostra total é de 125 ppm, concentra-se também na fração fina (762 ppm - argila e 624 ppm - argila+silte), onde há os maiores teores de Al_2O_3 (9,3%), MgO (7,6 - 6,8%) e CaO (3,7 - 8,0%), possivelmente relacionados com argilominerais e calcita (no caso do CaO). As segundas maiores concentrações de Fe_2O_3 (4,7 - 5,0%) também ocorrem na fração fina, relacionadas aos óxi-hidróxidos provavelmente não cristalinos.

Na amostra aCECI (55-60m), onde foi detectado com concentração de 196 ppm na amostra total, o Ba ocorre concentrado também na fração fina (524 ppm - argila e 430 ppm - argila+silte), seguida da fração areia muito fina (483,2 ppm) e pesados (453,8 ppm). As concentrações são relativamente menores que as detectadas na amostra aBRCBN do mesmo intervalo de profundidade (55-60m). Como em todas as amostras, também é na fração fina que ocorrem as maiores concentrações de Al_2O_3 (9,0 - 6,7%), MgO (7,85% - 6,4%) e P_2O_5 (8,15% -

1,6%) possivelmente relacionadas aos argilominerais, e as segundas maiores concentrações de Fe_2O_3 (4,55 - 3,75%) atribuídas aos óxi-hidróxidos provavelmente amorfos.

Na amostra acECI (20-25m), onde foi detectado com concentração de 314 ppm na amostra total, o Ba ocorre concentrado principalmente na fração areia muito fina (607 ppm), onde ocorre a maior concentração de K_2O (1,9%) e a segunda maior concentração de CaO (7,7%), possivelmente relacionadas aos feldspatos e calcita. Ocorre também na fração fina (431 ppm - argila e 333 ppm - argila+silte), onde os argilominerais predominam e onde observam-se as maiores concentrações de Al_2O_3 (10,6 - 7,1%), MgO (7,4% - 5,4%) e P_2O_5 (7,7% - 1,1%), e as segundas maiores concentrações de Fe_2O_3 (4,6 - 2,9%) atribuídas aos óxi-hidróxidos amorfos.

O CaO predomina dentre as amostras com maior cimentação carbonática acECI (55-60m) e alACBN (85-90m)) nas frações argila+silte e areia muito fina (20,1% e 7,7%), com concentrações um pouco menores se comparadas com a amostra acECI (55-60m – 16,1% e 15,3%), podendo ocorrer nos argilominerais e cimentação carbonática (calcita), bem como na estrutura de feldspatos. Como o Ca, a segunda maior concentração de Sr ocorre na fração argila+silte (747 ppm), podendo ocorrer adsorvido nos argilominerais e substituindo o Ca na cimentação carbonática.

Através desses resultados, pode-se concluir que existem diferentes fontes de Ba nas rochas e variam conforme a fácies e fração avaliada. Na maior parte das amostras, a fração fina é a que concentra o bário, sendo formada por diferentes minerais dependendo da fácies associada, com predomínio dos argilominerais, seguidos por dolomita (amostra alACBN (85-90m)) e pela calcita e barita na amostra aBRCBN (55-60m). Os feldspatos e calcita são predominantes na fração leves. E dentre os minerais da fração pesados que podem conter o Ba, estão principalmente os óxidos de Fe/Ti e os fosfatos do grupo da apatita.

6.6.2. Salto de Pirapora

Entre as amostras de Salto de Pirapora, as maiores concentrações de bário em amostra total encontram-se nas amostras do PM-04 (1.171,9 – 3.130,3 ppm) e PM-19 (942,8 – 1.465,5 ppm), com ordens de grandeza semelhantes às medidas pelo FRX. Seguidas pelas amostras PM-24/45 (6-8m – 169,7 ppm), PM-27 (7-8m – 125,7 ppm), PM-27 (0-1m – 58,9 ppm) e PM-01 (13-14m – 47,0 ppm).

Nas amostras do PM-04, o Ba ocorre em maiores proporções nas frações finas (5.679,3 – 10.924,4 ppm), seguidas pela fração pesados (6.754,6 – 12.087,9 ppm), mais enriquecido na fração pesados na amostra da zona saturada (PM-04 (8-9m)). Nas frações finas é onde se observam as maiores proporções relativas de $\text{Al}_2\text{O}_3 \gg \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{P}_2\text{O}_5 > \text{TiO}_2 > \text{MgO} \cong \text{CaO} \cong \text{Na}_2\text{O} > \text{MnO} \cong \text{K}_2\text{O}$. Enquanto na fração pesados, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \gg \text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 \gg \text{P}_2\text{O}_5 > \text{MnO} >$

MgO $\cong$ CaO. Na fração fina, o Ba ocorre possivelmente associado à gorceixita e caulinita, enquanto na fração pesados, associado com os óxihidróxidos de Fe/Ti (maghemita, hematita, ilmenita, rutilo, anatásio). Assim como o Ba, o Sr e o Ni também ocorrem em maiores proporções relativas nas frações fina (792,4 – 1562,6 ppm; 154,2 – 221,9 ppm) e pesados (855,3 – 895,8 ppm; 48,5 – 66,5 ppm), possivelmente associados a aluminossilicatos e óxi-hidróxidos de Fe amorfos. Enquanto o Co apresenta-se mais enriquecido na fração pesados (137,1 – 328,9 ppm), possivelmente associado aos óxidos de Fe cristalinos.

Nas amostras do PM-19, o Ba também ocorre em maiores proporções nas frações finas (1.657,6 – 2.371,1 ppm), seguidas pela fração pesados (2.456,3 – 3.140,3 ppm), e pelas frações areia (934,4 – 953,3 ppm) na amostra PM-19 (3,5-4,2m), que também apresenta distribuição dos principais óxidos predominantemente nas frações finas e pesados. Nas frações finas, observa-se a seguinte proporção relativa entre os óxidos: $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{MgO} > \text{P}_2\text{O}_5 > \text{TiO}_2 \cong \text{K}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O} > \text{CaO}$. Enquanto na fração pesados: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \gg \text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MnO} \cong \text{MgO} > \text{P}_2\text{O}_5 > \text{CaO}$. Na amostra PM-19 (3,5-4,2m), as frações areia muito fina e fina também apresentam relativo enriquecimento em Al_2O_3 , MgO e CaO, provavelmente devido à maior presença de argilominerais nessa amostra. Na fração fina, o Ba ocorre possivelmente associado à caulinita, mica e argilomineral do grupo da esmectita, enquanto na fração pesados, com a monazita e óxihidróxidos de Fe/Ti (hematita, goetita e rutilo). Como nas amostras do PM-04, o Sr e o Ni também ocorrem em maiores proporções relativas nas frações fina (176,0 – 332,5 ppm; 702,6 – 720,2ppm) e pesados (1.379,2 – 1.469,1ppm; 20,5 ppm), possivelmente associados a aluminossilicatos e óxi-hidróxidos de Fe amorfos. Enquanto o Co apresenta-se mais enriquecido na fração pesados (257,9 – 352,8 ppm), possivelmente associado aos óxidos de Fe cristalinos.

Na amostra do PM-24/45, o Ba ocorre em maiores proporções nas frações finas (730,9 – 771,2 ppm), seguidas pela fração areia muito fina (503,0 ppm). Nas frações finas, observa-se a seguinte proporção relativa entre os óxidos: $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{MgO} > \text{P}_2\text{O}_5 \cong \text{Na}_2\text{O} \cong \text{K}_2\text{O} > \text{CaO} \gg \text{TiO}_2$. Enquanto na fração pesados: $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 \gg \text{P}_2\text{O}_5 \cong \text{MgO} \cong \text{CaO} \gg \text{MnO}$. Na fração fina, o Ba ocorre possivelmente associado à caulinita e argilomineral do grupo da esmectita, enquanto na fração areia muito fina, possivelmente associado a feldspatos. O Sr também ocorre em maiores proporções relativas nas frações fina (81,3 – 99,6 ppm) e pesados (826,3 ppm), diferente do Co que ocorre em maiores proporções somente na fração pesados (201,4 ppm), e do Ni, que ocorre em maiores proporções na fração fina (238,4 – 316,5 ppm), seguida pela pesados (61,6 ppm).

Na amostra *background* PM-01 (13-14m), o Ba também ocorre com concentrações menores que nas amostras com suspeita de impacto, em maiores proporções nas frações finas

(235,8 – 253,0 ppm), seguidas pela fração pesados (180,6 ppm). Nas frações finas, observa-se a seguinte proporção relativa entre os óxidos: $\text{Al}_2\text{O}_3 \gg \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{P}_2\text{O}_5 \cong \text{Na}_2\text{O} > \text{MgO} \cong \text{K}_2\text{O} \cong \text{TiO}_2 > \text{CaO}$. Enquanto na fração pesados: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \gg \text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{P}_2\text{O}_5 \cong \text{MgO} \cong \text{CaO} \gg \text{MnO}$. Na fração fina, o Ba ocorre possivelmente associado aos argilominerais caulinita e mica, enquanto na fração pesados, com os óxihidróxidos de Fe/Ti (maghemita, hematita, titanita e rutilo). O Sr também ocorre em maiores proporções relativas nas frações fina (33,4 – 34,4 ppm) e pesados (845,8 ppm), diferente do Co e do Ni que ocorrem em maiores proporções somente na fração pesados (180,3 ppm e 63,2 ppm respectivamente).

Comparando-se as ocorrências de Ba, Sr, Co e Ni dentre as diferentes amostras e frações (Tabela 6.6.2.1), tem-se que o Ba, na amostra *background* (PM-01 (13-14m)), apresenta-se em maior proporção na fração fina que na pesados, enquanto nas amostras com suspeita de impacto antrópico e altas concentrações relativas (PM-04 e PM-19 (3,5-4,2m)), os teores nas frações fina e pesados são muito semelhantes, concluindo-se que o Ba possivelmente antrópico adsorve tanto nos argilominerais, como nos óxihidróxidos de Fe/Ti. Na amostra PM-19 (3,5-4,2m), relativas concentrações de Ba também foram observadas nas frações areia muito fina e areia fina. Na amostra próxima ao nível de água (PM-19 (7,5-8,2m)), a proporção de Ba é maior na fração pesados. Nas amostras do PM-27, as concentrações de Ba são inferiores às da amostra *background*, indicando não haver impacto antrópico de Ba no solo. Já na amostra PM-24/45, os maiores teores de Ba estão na fração fina e menores na fração areia muito fina, indicando que nesse local, o Ba é adsorvido preferencialmente aos argilo-minerais.

Ainda da Tabela 6.6.2.1, o Sr ocorre em maior proporção na fração pesados da amostra *background* (PM-01) e em todas as amostras, com exceção das do PM-04, onde ocorre com proporções semelhantes entre as frações argila e pesados. O Co apresenta-se em maior proporção na fração pesados em todas as amostras, sendo preferencialmente adsorvido em óxihidróxidos de Fe/Ti, não sendo detectado na fração fina das amostras sem impacto antrópico no solo (PM-01, PM-27 e PM-24/45). Já o Ni, ocorre também na fração pesados das amostras *background* (PM-01 e PM-27), e em maior proporção na fração fina das amostras com impacto (PM-04, PM-19 e PM-24/45), concluindo-se que o Ni possivelmente antrópico é preferencialmente adsorvido em argilominerais.

Nas amostras de rocha total, o Ba apresenta correlação positiva com Sr e P (Tabela 6.6.2.2), assim como nos resultados FRX. O Sr acompanha o comportamento geoquímico do Ba tanto em amostras de solo sem impacto, quanto nas amostras impactadas. Já o P, assim como o Y, podem estar associados à fertilizantes fosfatados (vide comentários das análises FRX).

Tabela 6.6.2.1 – Distribuição relativa do Ba, Sr, Co e Ni dentre as frações.

Fonte	Amostra	Fração	[Ba]	[Sr]	[Co]	[Ni]
<i>background</i>	PM-01 (13,0-14,0)	fina	>	<	nd	nd
		pesados	<	>	>	>
Depósito de Resíduo Sólido	PM-04 (4,0-5,0m)	fina	=	=	<	>
		pesados	=	=	>	<
	PM-04 (8,0-9,0m)	fina	=	=	<	>
		pesados	=	=	>	<
Lagoa de Efluentes Industriais Atual	PM-19 (3,5-4,2m)	fina	=	<	<	>
		ar mto fina	<	<<	<<	<
		pesados	=	>	>	<<
	PM-19 (7,5-8,2m)	fina	<	<	<	>
		pesados	>	>	>	<
Fábricas 01 e 02	PM-27 (0,4-1,4m)	fina	>	<	nd	<
		pesados	<	>	>	>
	PM-27 (7,0-8,0m)	fina	=	<	nd	nd
		pesados	=	>	>	>
Área de Mata	PM-45 (6,0-8,0m)	fina	>	<	nd	>
		ar mto fina	<	<<	nd	nd
		pesados	<<	>	>	<

Obs: nd – não detectado. > - maior proporção relativa; < - menor proporção relativa; = - igual proporção; << proporção relativa muito menor.

Tabela 6.6.2.2 – Matriz de correlação das análises ICP-OES Fração Total.

	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	P	Mn	Ti	Ba	Be	Co	Cr	Cu	La	Ni	Sr	V	Y	Zn	Zr
Si	1.00	-0.99	-0.98	-0.95	-0.26	0.17	-0.42	-0.75	-0.94	-0.98	-0.21	-0.57	-0.86	-0.89	-0.92	-0.37	-0.90	-0.08	-0.94	-0.79	-0.94	-0.13
Al		1.00	0.95	0.90	0.20	-0.23	0.38	0.75	0.89	0.98	0.26	0.49	0.81	0.84	0.88	0.46	0.85	0.14	0.93	0.80	0.88	0.21
Fe			1.00	0.96	0.14	-0.23	0.31	0.80	0.99	0.95	0.21	0.61	0.94	0.96	0.98	0.29	0.97	0.07	0.89	0.82	0.95	-0.01
Mg				1.00	0.18	-0.22	0.53	0.74	0.96	0.90	0.20	0.50	0.85	0.88	0.92	0.14	0.91	0.06	0.88	0.75	0.97	-0.15
Ca					1.00	0.86	0.51	-0.14	0.10	0.26	-0.32	0.59	0.05	0.05	0.10	0.07	0.10	-0.37	0.20	-0.09	0.35	0.39
Na						1.00	0.23	-0.46	-0.24	-0.17	-0.53	0.47	-0.21	-0.24	-0.21	0.03	-0.21	-0.53	-0.24	-0.45	0.00	0.23
K							1.00	0.00	0.28	0.37	-0.10	0.00	0.03	0.09	0.18	-0.11	0.16	-0.15	0.50	0.04	0.53	-0.08
P								1.00	0.83	0.68	0.72	0.43	0.83	0.83	0.82	0.26	0.83	0.61	0.62	0.99	0.70	-0.23
Mn									1.00	0.90	0.25	0.63	0.96	0.98	0.99	0.22	0.99	0.10	0.83	0.84	0.95	-0.16
Ti										1.00	0.13	0.56	0.83	0.86	0.89	0.35	0.86	0.00	0.95	0.74	0.89	0.27
Ba											1.00	-0.12	0.22	0.22	0.21	0.13	0.22	0.99	0.17	0.71	0.14	-0.27
Be												1.00	0.73	0.70	0.69	0.19	0.71	-0.24	0.36	0.43	0.66	0.11
Co													1.00	0.99	0.99	0.26	0.99	0.07	0.69	0.82	0.86	-0.13
Cr														1.00	0.99	0.22	1.00	0.08	0.75	0.83	0.88	-0.12
Cu															1.00	0.28	1.00	0.06	0.78	0.82	0.92	-0.11
La																1.00	0.22	0.09	0.28	0.30	0.19	0.38
Ni																	1.00	0.07	0.75	0.83	0.91	-0.15
Sr																		1.00	0.05	0.60	-0.01	-0.25
V																			1.00	0.68	0.84	0.24
Y																				1.00	0.72	-0.13
Zn																					1.00	-0.12
Zr																						1.00

Obs: 08 amostras. Intervalo de significância de 95%. Hachura cinza – correlação positiva. Hachura vermelha – correlação negativa.

Nas amostras da fração argila (Tabela 6.6.2.3), o Ba apresenta correlação positiva com Sr, Mn, Co e Y, indicando possível associação com óxihidróxidos de Fe/Mn/Ti, enquanto a correlação positiva com Y, pode indicar associação com produto antrópico fosfatado que possui

terras raras. O Ni possui correlação negativa com o Al e positiva com o Fe, indicando associação mais provável com oxihidróxidos de Fe amorfos na fração fina. Sua correlação positiva com o Be, Cu e Zn, indica que esses elementos também podem estar associados com oxihidróxidos de Fe amorfos na fração fina.

Tabela 6.6.2.3 – Matriz de correlação das análises ICP-OES Fração Argila.

	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	P	Mn	Ti	Ba	Be	Co	Cr	Cu	La	Ni	Sr	V	Y	Zn	Zr
Si	1.00	-0.59	0.12	0.64	0.41	0.67	0.46	0.88	0.27	-0.30	0.03	0.27	0.10	-0.64	0.15	0.13	0.29	0.03	-0.69	0.37	0.53	-0.02
Al		1.00	-0.80	-0.99	-0.82	-0.41	-0.54	-0.60	0.04	-0.44	0.19	-0.64	-0.03	-0.08	-0.55	0.47	-0.75	0.21	0.29	-0.31	-0.99	-0.74
Fe			1.00	0.74	0.49	-0.05	0.14	0.09	-0.29	0.58	-0.24	0.78	0.06	0.31	0.70	-0.50	0.88	-0.29	-0.16	0.20	0.80	0.74
Mg				1.00	0.83	0.46	0.62	0.64	-0.01	0.45	-0.16	0.59	0.04	0.08	0.53	-0.44	0.69	-0.17	-0.30	0.30	0.98	0.72
Ca					1.00	0.39	0.53	0.62	0.30	0.44	0.03	0.37	0.06	0.26	0.33	-0.71	0.49	0.04	0.02	0.42	0.86	0.79
Na						1.00	0.57	0.74	-0.14	-0.20	-0.52	-0.34	-0.60	-0.37	-0.43	0.33	-0.18	-0.49	0.00	-0.16	0.33	-0.05
K							1.00	0.46	-0.18	0.50	-0.20	-0.08	-0.24	0.27	0.07	-0.02	-0.08	-0.16	0.06	-0.17	0.51	0.38
P								1.00	0.45	-0.20	0.10	0.15	-0.04	-0.44	0.10	-0.09	0.23	0.12	-0.49	0.50	0.57	0.10
Mn									1.00	-0.31	0.86	0.18	0.57	-0.24	0.22	-0.43	0.11	0.86	-0.41	0.85	0.04	-0.06
Ti										1.00	-0.09	0.32	0.03	0.89	0.51	-0.58	0.30	-0.08	0.33	-0.16	0.48	0.81
Ba											1.00	0.31	0.77	-0.02	0.46	-0.42	0.12	1.00	-0.47	0.74	-0.11	-0.07
Be												1.00	0.65	0.01	0.92	-0.60	0.95	0.25	-0.61	0.55	0.66	0.57
Co													1.00	-0.10	0.64	-0.50	0.42	0.74	-0.59	0.52	0.09	0.19
Cr														1.00	0.25	-0.52	0.01	0.00	0.63	-0.20	0.15	0.62
Cu															1.00	-0.62	0.82	0.43	-0.56	0.56	0.58	0.56
La																1.00	-0.59	-0.40	-0.03	-0.52	-0.56	-0.83
Ni																	1.00	0.06	-0.49	0.55	0.77	0.62
Sr																		1.00	-0.44	0.71	-0.12	-0.08
V																			1.00	-0.57	-0.25	0.17
Y																				1.00	0.39	0.14
Zn																					1.00	0.79
Zr																						1.00

Obs: 08 amostras Intervalo de significância de 95%. Hachura cinza – correlação positiva. Hachura vermelha – correlação negativa.

Nas amostras da fração silte+argila, o Ba apresenta correlação positiva com Sr, Co, Mn, Be, Y e P, os quatro primeiros associados provavelmente com óxihidróxidos de Fe/Mn/Ti amorfos, enquanto que Y e P podem indicar associação com produto antrópico fosfatado que possui terras raras (Tabela 6.6.2.4). O Ni possui correlação positiva com Fe, Zn e Mg, podendo estar associados a oxihidróxidos de Fe amorfos ou a aluminossilicatos.

As interpretações para os resultados das frações areia muito fina (MF – 0,063-0,125 mm) e areia fina (F – 0,125-0,205 mm) não foram feitas devido ao pequeno número de amostras e portanto, à representatividade estatística nas correlações obtidas.

Nas amostras da fração pesados, o Ba apresenta correlação positiva com P e menor correlação positiva com Be e Cr (Tabela 6.6.2.4). O Be e o Cr possivelmente associados com óxihidróxidos de Fe/Mn/Ti, e P possivelmente com produto antrópico fosfatado (Tabela 6.6.2.5). O Ni possui correlação negativa com K e Sr, e correlação positiva com Ti e Zr, indicando que pode ocorrer em associação com óxidos de Ti ou Zr.

Tabela 6.6.2.4 – Matriz de correlação das análises ICP-OES Fração Silte+Argila.

	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	P	Mn	Ti	Ba	Be	Co	Cr	Cu	La	Ni	Sr	V	Y	Zn	Zr
Si	1.00	-0.52	-0.60	0.26	-0.17	-0.05	0.79	-0.50	0.02	-0.31	-0.27	-0.44	-0.26	-0.68	-0.44	-0.35	-0.26	-0.26	-0.65	-0.35	0.07	-0.08
Al		1.00	-0.28	-0.87	-0.26	0.19	-0.69	0.54	0.22	-0.42	0.42	0.04	0.27	0.06	-0.23	0.67	-0.46	0.43	0.39	0.31	-0.76	-0.33
Fe			1.00	0.56	0.17	-0.05	-0.31	0.21	-0.18	0.51	-0.04	0.61	0.13	0.69	0.81	-0.07	0.85	-0.07	0.10	0.18	0.58	0.18
Mg				1.00	0.27	-0.01	0.56	-0.15	-0.11	0.27	-0.26	0.25	-0.02	0.11	0.49	-0.44	0.72	-0.29	-0.47	-0.11	0.89	0.04
Ca					1.00	-0.49	0.11	0.17	0.56	0.46	0.47	0.40	0.47	0.49	0.38	-0.62	0.31	0.48	0.13	0.49	0.61	0.44
Na						1.00	0.26	0.20	-0.52	-0.58	-0.49	-0.50	-0.48	-0.45	-0.44	0.80	-0.33	-0.48	0.23	-0.46	-0.25	-0.81
K							1.00	-0.38	-0.09	-0.24	-0.43	-0.47	-0.39	-0.59	-0.36	-0.31	-0.09	-0.42	-0.39	-0.40	0.38	-0.19
P								1.00	0.54	-0.43	0.72	0.60	0.67	0.48	0.41	0.49	0.19	0.71	-0.01	0.75	0.07	-0.54
Mn									1.00	-0.21	0.88	0.60	0.80	0.31	0.30	-0.31	0.20	0.87	-0.37	0.86	0.17	0.06
Ti										1.00	-0.10	0.24	0.00	0.54	0.46	-0.62	0.40	-0.10	0.32	-0.06	0.43	0.84
Ba											1.00	0.73	0.91	0.58	0.47	-0.10	0.17	1.00	-0.18	0.95	0.10	0.03
Be												1.00	0.80	0.84	0.93	-0.22	0.77	0.70	-0.28	0.84	0.50	0.17
Co													1.00	0.56	0.61	-0.14	0.36	0.89	-0.36	0.83	0.30	-0.03
Cr														1.00	0.86	-0.19	0.60	0.58	0.21	0.69	0.44	0.38
Cu															1.00	-0.28	0.88	0.44	-0.23	0.61	0.69	0.24
La																1.00	-0.38	-0.10	0.28	-0.14	-0.56	-0.79
Ni																	1.00	0.13	-0.35	0.38	0.75	0.24
Sr																		1.00	-0.16	0.94	0.09	0.03
V																			1.00	-0.17	-0.35	0.21
Y																				1.00	0.23	0.07
Zn																					1.00	0.18
Zr																						1.00

Obs: 08 amostras. Intervalo de significância de 95%. Hachura cinza – correlação positiva. Hachura vermelha – correlação negativa.

Tabela 6.6.2.5 – Matriz de correlação das análises ICP-OES Fração Pesados.

	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	P	Mn	Ti	Zr	Ba	Be	Co	Cr	Cu	La	Ni	Sr	V	Y
Si	1.00	0.26	-0.56	0.29	0.59	0.01	0.50	0.00	0.21	-0.68	-0.18	0.15	-0.28	-0.43	-0.01	-0.41	-0.41	-0.34	0.13	-0.29	-0.13
Al		1.00	-0.05	0.33	0.63	-0.28	0.27	0.58	0.73	-0.44	-0.51	0.63	0.76	0.62	0.81	-0.71	0.07	-0.03	0.40	-0.64	0.52
Fe			1.00	-0.19	-0.31	-0.53	0.10	-0.06	0.32	-0.11	-0.55	-0.11	0.28	0.40	0.28	0.05	0.68	-0.48	0.56	-0.47	0.53
Mg				1.00	0.25	0.48	0.66	-0.48	0.46	-0.26	-0.04	-0.36	-0.08	0.36	-0.07	-0.75	-0.42	0.00	0.48	-0.23	0.49
Ca					1.00	-0.32	0.61	0.48	0.59	-0.53	-0.45	0.63	0.39	0.29	0.40	-0.30	-0.13	-0.37	0.38	-0.46	0.14
Na						1.00	-0.18	-0.65	-0.54	0.55	0.84	-0.62	-0.59	-0.24	-0.70	-0.06	-0.44	0.70	-0.48	0.69	-0.36
K							1.00	-0.22	0.72	-0.73	-0.59	-0.05	0.00	0.27	0.11	-0.52	-0.18	-0.72	0.83	-0.63	0.51
P								1.00	0.31	-0.16	-0.39	0.97	0.80	0.33	0.78	0.03	0.27	-0.01	-0.06	-0.31	0.02
Mn									1.00	-0.74	-0.87	0.39	0.65	0.68	0.75	-0.70	0.06	-0.58	0.89	-0.91	0.84
Ti										1.00	0.81	-0.27	-0.17	-0.04	-0.49	0.60	0.04	0.79	-0.71	0.86	-0.48
Zr											1.00	-0.44	-0.57	-0.44	-0.74	0.42	-0.32	0.82	-0.84	0.96	-0.70
Ba												1.00	0.75	0.35	0.75	-0.07	0.30	-0.10	0.02	-0.39	-0.01
Be													1.00	0.79	0.92	-0.29	0.31	-0.04	0.34	-0.54	0.54
Co														1.00	0.61	-0.42	0.31	-0.02	0.54	-0.46	0.67
Cr															1.00	-0.47	0.27	-0.24	0.44	-0.75	0.60
Cu																1.00	0.13	0.12	-0.55	0.65	-0.62
La																	1.00	-0.21	0.14	-0.29	-0.02
Ni																		1.00	-0.77	0.73	-0.39
Sr																			1.00	-0.86	0.84
V																				1.00	-0.73
Y																					1.00

Obs: 08 amostras. Intervalo de significância de 95%. Hachura cinza – correlação positiva. Hachura vermelha – correlação negativa.

6.7 Análises Químicas por ICP-OES (Método USEPA 3050B)

Os resultados analíticos de ICP, com extração feita pelo método USEPA 3050B, mostram as concentrações dos elementos maiores e menores das amostras de rocha de Gália e solo total de Salto de Pirapora que estão ambientalmente disponíveis, e podem ser visualizados no

ANEXO IV. Essas análises com extração pelo Método USEPA 3050B foram feitas, pois os resultados analíticos obtidos com extração total (Item 6.6) podem mascarar as concentrações dos elementos que realmente estão mais facilmente disponíveis para o meio ambiente, e não dentro das estruturas de silicatos e óxidos de Fe cristalinos.

6.7.1. Gália

Quanto aos elementos maiores, o Ca ocorre em altas concentrações na amostra com alto teor de aluminossilicato e também de cimentação carbonática alACBN (85-90m – 67.097 ppm), seguida pelas amostras que contem maior cimentação, ou seja, aquelas com textura crosta dura acECI (20-25m – 26.627 ppm), acECI (55-60m – 24.446 ppm) e a outra amostra rica em aluminossilicatos alABCN (15-20m – 23.565 ppm), sendo a mínima concentração detectada na amostra com cimentação incipiente aBSC (85-90m – 2.371 ppm). O Sr ocorre com concentrações relativamente menores, mostrando correlação positiva com o Ca, com máxima de 1.118 ppm na amostra alACBN (85-90m) e mínimas de 30 e 31 ppm nas amostras aCSC (20 - 15 ppm) e aBSC (85-90m) respectivamente. O Mg ocorre em maiores concentrações nas amostras com maior teor de aluminossilicatos alACBN (85-90m – 35.859 ppm) e alABCN(15-20m – 10.050 ppm), assim como o K (706 ppm e 3.231 ppm), o Na (115 ppm e 80 ppm) e o P (169 ppm e 236 ppm).

Quanto aos óxidos, ocorrem em alta proporção, como o Al, com mínimo de 438 ppm na amostra aBSC (85-90m), máximo de 18.376 ppm na amostra alABCN (15-20m) e mediana de 1.958 ppm. Decrescentemente as maiores concentrações encontram-se nas amostras aCSC (20-25m – 4.986 ppm), com aparente lixiviação de cimentação, seguida pela amostra alACBN (85-90m – 4.191 ppm), rica em aluminossilicatos. O Fe ocorre com máxima de 23.261 ppm na amostra alABCN (15-20m), porém mínima de 1.347 ppm na amostra aBRCBN (15-20m), e mediana de 2.013 ppm, sendo a segunda maior concentração observada na amostra com alto teor de aluminossilicatos e cimentação carbonática alACBN (85-90m – 12.361 ppm), rica em aluminossilicatos e provavelmente óxidos e hidróxidos amorfos. Como observado com o Mn, que apesar das menores concentrações relativas, também ocorre em maior proporção nas amostras com maior teor de aluminossilicatos, alACBN (85-90m – 223 ppm) e alABCN (15-20m – 179 ppm), seguidas pelas amostras mais superficiais (acECI (20-25m – 161 ppm) e aBRCBN (15-20m – 101 ppm)).

Quanto aos elementos menores, o Ba foi detectado com baixas concentrações, mínimo de 31 ppm na amostra aBRCBN (15-20m), mediana de 48,5 ppm e máxima de 128 ppm na amostra alACBN (85-90m), menores que as detectadas por FRX (mínima de 227 ppm, máxima de 430 ppm e mediana igual a 360.2 ppm). Tal fato já era esperado pois o método USEPA 3050B (USEPA, 2009) extrai somente a fração de Ba ambientalmente disponível, sem as frações contidas dentro da estrutura de óxidos cristalinos e silicatos. Nesse caso, as maiores

concentrações de Ba encontram-se nas amostras com maior porcentagem de argila (alABCN (15-20m – 75 ppm) e alACBN (85-90m – 128 ppm), sendo que a última também apresenta altos teores de Ca, relacionado também com cimentação carbonática. Seguidas daquelas da profundidade entre 55 e 60m, (aBRCBN (55-60m – 66 ppm) e acECI (55-60m – 53 ppm)), sendo a última com cimentação carbonática mais intensa. Tais resultados indicam que o Ba ocorre em massa em maior proporção na estrutura dos silicatos, como indicado pelo FRX, sendo portanto de origem geogênica, mas ocorre também em ligações fracas e ambientalmente mais disponível nos argilominerais e na cimentação.

A matriz de correlação para as amostras de rocha (Tabela 6.7.1.1) mostra que o Ba possui correlação positiva com outros elementos traço como o Pb e Co, que se apresentam em maior proporção nas amostras com maior teor de aluminossilicato (alABCN (15-20m) e alACBN (85-90m)), e encontram-se muito provavelmente adsorvidos nesses argilominerais. A correlação positiva do Ba com Na e Mg confirma essa associação. Além disso, possui forte correlação positiva com o Ca e o Sr, indicando também associação com a cimentação carbonática. Nota-se correlação positiva entre o Ca, Sr e S, mostrando que a cimentação carbonática possui massa de S para precipitar o sulfato de bário (barita), no entanto, não observou-se correlação do Ba com S, sugerindo que na fração avaliada, ou seja, ambientalmente mais disponível, o Ba não ocorre como barita, sendo possível não ser ela a principal fonte de Ba para as águas.

Tabela 6.7.1.1 – Matriz de correlação das análises ICP-OES (USEPA) das rochas de Gália.

	Al	As	Ba	Pb	Co	Fe	Mn	Ni	Ca	Sr	K	Na	Mg	S	P
Al	1.00	-0.03	0.31	0.76	0.83	0.92	0.46	-0.46	0.16	0.03	0.99	0.35	0.24	-0.12	0.83
As		1.00	0.90	0.49	0.53	0.32	0.66	-0.26	0.88	0.97	-0.01	0.72	0.97	0.39	0.45
Ba			1.00	0.76	0.74	0.61	0.64	-0.28	0.88	0.88	0.34	0.75	0.92	0.39	0.66
Pb				1.00	0.94	0.94	0.70	-0.35	0.60	0.51	0.82	0.65	0.66	0.13	0.96
Co					1.00	0.97	0.79	-0.49	0.64	0.56	0.85	0.69	0.73	0.16	0.98
Fe						1.00	0.68	-0.41	0.46	0.36	0.95	0.60	0.55	0.05	0.97
Mn							1.00	-0.28	0.80	0.75	0.51	0.60	0.79	0.53	0.80
Ni								1.00	-0.23	-0.22	-0.39	-0.02	-0.37	0.14	-0.42
Ca									1.00	0.97	0.19	0.68	0.92	0.73	0.56
Sr										1.00	0.05	0.71	0.95	0.62	0.48
K											1.00	0.38	0.26	-0.10	0.88
Na												1.00	0.78	0.23	0.66
Mg													1.00	0.40	0.66
S														1.00	0.09
P															1.00

Obs: 08 amostras. Intervalo de significância de 95%. Hachura cinza – correlação positiva.

6.7.2. Salto de Pirapora

Dentre os elementos maiores, o magnésio ocorre com concentrações entre 32 e 383 ppm, com mediana de 70 ppm e terceiro quartil (75%) de 113,5 ppm nas amostras *background*,

enquanto nas amostras com suspeita de impacto, com mediana parecida (69 ppm), mas terceiro quartil relativamente maior (314 ppm), mínima de 29 ppm e máxima de 2.989 ppm na amostra PM-19 (3,5-4,2m) > PM-19 (7,5-8,2m – 1.757 ppm) > PM-24/45 (6-8m – 753 ppm) > PM-24/45 (4-6m – 566 ppm). O cálcio ocorre com concentrações entre 30 e 757 ppm, mediana de 56 ppm e terceiro quartil de 89 ppm nas amostras *background*, enquanto nas amostras com suspeita de impacto, com mediana e terceiro quartil relativamente maiores (183 e 235,5 ppm), mínima de 45 ppm e máxima de 563 ppm na amostra PM-19 (7,5-8,2m) > PM-04 (0-1m – 420 ppm) > PM-03 (0-1m – 369 ppm) > PMN-25 (1,2-1,5m – 249 ppm). Em ambos os conjuntos de amostras, o cálcio encontra-se em maior proporção na porção mais superficial do terreno. O potássio ocorre nas amostras *background* com concentrações entre 25 e 266 ppm (PM-07 (7-8m)), com mediana de 95 ppm e terceiro quartil de 128 ppm, enquanto nas amostras com suspeita de impacto, com mediana relativamente menor (73 ppm) e terceiro quartil próximo (123,8 ppm), mínima de 28 ppm e máxima de 265 ppm na amostra PM-19 (7,5-8,2m) > PM-03 (7-8m – 234 ppm) > PM-24/45 (4-6m – 204 ppm). Através da comparação das concentrações entre as amostras *background* e as com suspeita de impacto, o magnésio é o que melhor indica as amostras mais impactadas antropicamente dentre os cátions maiores.

Quanto aos óxidos, os solos são bem enriquecidos em ferro, que varia de concentração ao longo do perfil e dentre as diferentes amostras. Nas amostras *background*, ocorre com mínimo de 3.233 ppm na amostra da zona saturada do poço PM-01 (13,0m), máximo de 16.488 ppm na amostra ST-01 (2-3m), mediana de 8.706 ppm e terceiro quartil de 9.721 ppm. Nas amostras com suspeita de impacto, ocorre com mínimo de 4.512 ppm na amostra da zona saturada do poço PM-27 (8-9m), mediana relativamente menor de 6.925 ppm que as amostras *background*, terceiro quartil próximo (9.813 ppm) e máximo de 36.990 ppm na amostra PM-04 (8-9m) > PM-19 (3,5-4,2m – 24.225 ppm) > PM-24/45 (0-1m – 16.772 ppm) > PM-04 (4-5m – 10.099 ppm). Nesse caso, apenas as amostras antropicamente impactadas PM-04 (8-9m) e PM-19 (3,5-4,2m) apresentam teores de Fe maiores que os naturais. A título de comparação, os teores de Fe nos solos do Estado de São Paulo variam entre 500 – 198.500 ppm, com mediana de 27.075 ppm e terceiro quartil de 77.825 ppm (CETESB, 2001 – Tabela 6.7.2.1). O alumínio também varia de concentração ao longo do perfil e dentre as diferentes amostras. Nas amostras *background*, assim como o Fe, ocorre com mínimo de 959 ppm na amostra da zona saturada do poço PM-01 (13,0m), máximo de 7.159 ppm na amostra ST-01 (0-1m), mediana de 2.846 ppm e terceiro quartil de 3.257 ppm. Nas amostras com suspeita de impacto, ocorre com mínimo de 875 ppm na amostra PM-25 (3,5-3,8m), mediana próxima da *background* (2.837 ppm), terceiro quartil relativamente mais alto (4.735 ppm) e máximo de 19.194 ppm na amostra PM-19 (3,5-4,2m) > PM-24/45 (0-1m – 10.573 ppm) > PM-04 (8-9m – 6.198 ppm). Assim como o Fe, as amostras com teor de Al maior que as amostras *background* são PM-19 (3,5-4,2m) e PM-04 (8-9m). A título de comparação, os teores de Al nos solos do Estado de São Paulo

variam entre 1.700 – 117.100 ppm, com mediana de 34.025 ppm e terceiro quartil de 71.500 ppm (CETESB, 2001 – Tabela 6.7.2.1). O manganês ocorre em concentrações relativamente menores em geral, mínima de 1,9ppm (PM-01 (13,0m)), máxima de 314 ppm (ST-05 (4-5m)), mediana de 25,5 e terceiro quartil de 101,2ppm nas amostras *background*. Nas amostras com suspeita de impacto, ocorre com mínima de 1,4ppm (PM-27 (4-5m)), mediana e terceiro quartil relativamente maiores (35 ppm e 178 ppm) e máxima de 815 ppm (PM-04 (8-9m)) > PM-19 (3-4m – 720 ppm) > PM-25 (7,5-7,8m – 306 ppm) > PM-04 (4-5m – 233 ppm). Assim como o Fe e o Al, as amostras com teor de Mn maior que as amostras *background* são PM-19 (3,5-4,2m) e PM-04 (8-9m).

Quanto aos elementos menores, o Ba ocorre nas amostras *background* com mínimo de 0,8 ppm (PM-01 (0-0,5m)), máxima de 48 ppm (ST-05 (4-5m)), mediana de 12 ppm e terceiro quartil de 21 ppm. Nas amostras com impacto antrópico, o Ba ocorre com mínimo de 3,2 ppm (PM-27 (0-1m)), mediana e terceiro quartil relativamente maiores (20 ppm e 106,5 ppm) e máxima de 1.290 ppm (PM-04 (4-5m)) > PM-04 (8-9m – 1.160 ppm) > PM-19 (3-4m – 764 ppm) >> PM-24/45 (0-1m – 131 ppm) $\cong$ PM-19 (7-8m – 113 ppm) $\cong$ PM-25 (7,5-7,8m – 100 ppm) > PM-24/45 (4-6m – 77 ppm). Os teores de Ba natural nos solos do Estado de São Paulo variam entre <5 – 223 ppm, com mediana de 39 ppm e terceiro quartil de 75 ppm (CETESB, 2001 – Tabela 6.7.2.1). Para a área em estudo, o terceiro quartil das amostras *background* é 21 ppm, inferior ao padrão de referência CETESB para solos do estado (75 ppm) e inferior ao terceiro quartil das amostras com impacto (106.5ppm) (Tabela 6.7.2.1).

Os outros metais traço como o Co (*background*: <0.4 – 1,2 ppm, mediana = 0,8 ppm e terceiro quartil = 0,9 ppm), ocorre com com altas concentrações relativas nas amostras PM-19 (3-4m – 67 ppm) $\cong$ PM-04 (8-9m – 65 ppm) > PM-04 (4-5m – 13 ppm), com mediana e terceiro quartil relativamente maiores (4,85 ppm e 26 ppm). Os teores de Co natural nos solos do Estado de São Paulo variam entre <7,5 – 65 ppm, com mediana de 7,5ppm e terceiro quartil de 12,5 ppm (CETESB, 2001 – Tabela 6.7.2.1), sendo o valor de referência CETESB (2001) igual a 13 ppm, maior que o terceiro quartil das amostras *background* da área (0,9ppm). No entanto, para áreas com potencial de contaminação, o valor de prevenção é 25ppm, próximo do terceiro quartil das amostras com impacto (26ppm) (Tabela 6.7.2.1).

O Ni (*background*: <0,4 – 19 ppm, mediana = 2,2 ppm e terceiro quartil – 4,4 ppm), também ocorre com maiores concentrações nas amostras PM-19 (3-4m – 334 ppm) >> PM-04 (8-9m – 74 ppm) $\cong$ PM-24/45 (0-1m – 66 ppm) > PM-04 (4-5m – 35 ppm), com mediana e terceiro quartil relativamente maiores (6,4 ppm e 39 ppm). Os teores de Ni natural nos solos do Estado de São Paulo variam entre 1,55 – 73,5 ppm, com mediana de 8,0 ppm e terceiro quartil de 13,2 ppm, superior ao terceiro quartil das amostras *background* (4,4 ppm) (Tabela 6.7.2.1).

O Pb (*background*: 1,8 – 45 ppm, mediana = 3,7 ppm e terceiro quartil = 6,0 ppm) também ocorre em maiores concentrações no PM-04 (8-9m – 28 ppm) > PM-19 (3-4m – 19ppm) > PM-04 (4-5m – 12ppm) = PM-24/45 (0-1m – 12ppm) $\cong$ PM-25 (7,5-7,8m – 11ppm), com mediana e terceiro quartil relativamente menores (3,2 ppm e 9,2 ppm). Os teores de Pb natural nos solos do Estado de São Paulo variam entre <5,0 – 23,5 ppm, com mediana de 9,8 ppm e terceiro quartil de 17 ppm, maior que o das amostras *background* da área em estudo (Tabela 6.7.2.1).

O Sr (*background*: <0,4 – 2,5 ppm, mediana – 1,25 ppm e terceiro quartil – 1,9 ppm), assim como o Ba, também ocorre com maiores concentrações nas amostras do PM-04 (4-5m – 169 ppm) e PM-04 (8-9m – 154 ppm), PM-19 (3,5-4,2m – 71 ppm), PM-19 (7,5-8,2m – 16 ppm) e PM-24/45 (0-1m – 20 ppm), com mediana e terceiro quartil relativamente maiores (3,85ppm e 19 ppm).

Comparando as concentrações dos elementos nas amostras com suspeita de impacto com as concentrações do terceiro quartil das amostras *background* e com os padrões de referência e intervenção CETESB (Tabela 6.7.2.1), tem-se que o Ba ultrapassa o valor de intervenção para áreas industriais nos pontos PM-04 (4-5 e 8-9m) e PM-19 (3,5-4,2m) e o Ni no ponto PM-19 (3,5-4,2m). No entanto, apesar dos outros metais traço e diferentes pontos de amostragem não excederem o limite de intervenção para áreas industriais, as maiores concentrações relativas que em alguns casos são maiores que o limite de prevenção CETESB, se comparadas com o dobro terceiro quartil das amostras *background* da área, considerado nesse caso equivalente ao valor de prevenção, indicam que há anomalia geoquímica nesses pontos, a saber: Co, Ni e Pb nas amostras PM-04 (4-5m e 8-9m); Co e Pb na amostra PM-19 (3,5-4,2m); Ba, Co e Ni na amostra PM-19 (7,5-8,2m); Ni nas amostras PM-25 (1,2-1,5 e 3,5-3,8m) e Ba na amostra PM-25 (7,5-7,8m); Ba, Co, Ni e Pb na amostra PM-24/45 (0-1m); e Ba, Co e Ni nas amostras PM-24/45 (4-6m e 6-8m).

Os terceiros quartis das amostras *background* da área são via de regra menores que os terceiros quartis das amostras com suspeita de impacto, com exceção do potássio, indicando que os teores desse elemento não são incrementados com as substâncias antrópicas existentes nessa área, e com exceção do ferro, pois os valores são muito próximos. Os terceiros quartis das amostras *background* da área são comparativamente inferiores aos terceiros quartis das amostras *background* do Estado de São Paulo, demonstrando que para essa área, os valores de referência são menos conservativos.

A Tabela 6.7.2.2 mostra a correlação entre os elementos das amostras que definem o *background* do solo da região, onde o Ba tem correlação positiva com Mn, Co, Pb e Ni, indicando possível associação com óxihidróxidos de Fe/Mn/Ti.

Tabela 6.7.2.1 – Comparação entre concentrações e padrões de referência.

	(ppm)	Mg	Ca	K	Fe	Al	Mn	Ba	Sr	Co	Ni	Pb
<i>Background</i> Área de Estudo	min	32	30	25	3233	959	1.9	0.8	0.5	0.6	0.5	1.8
	max	383	757	266	16488	7159	314	48	2.5	1.2	19	45
	med	70	56	95	8706	2846.5	25.5	12	1.25	0.8	2.2	3.7
	3ºquartil	113.5	89	128	9721.5	3256.8	101.3	21	1.9	0.9	4.4	6.0
Suspeita de Impacto	min	29	45	28	4512	875	1.4	3.2	0.5	1.3	1	1.5
	max	2989	563	265	36990	19194	815	1290	169	67	334	28
	med	69	183	73	6925	2837	35	20	3.85	4.85	6.4	3.2
	3ºquartil	314	235.5	123.8	9813.5	4735	178	106.5	19	26	39	9.2
<i>Background</i> Estado de São Paulo (CETESB, 2001)	min	-	-	-	500	1700	5	<5	-	<7.5	1.55	<5
	max	-	-	-	198500	117100	2330	223	-	65	73.5	23.5
	med	-	-	-	27075	34025	235	39	-	7.5	8.0	9.8
	3ºquartil	-	-	-	77825	71500	461	75	-	12.5	13.2	17
Valores Orientadores (CETESB, 2005)	Referência	-	-	-	-	-	-	75	-	13	13	17
	Prevenção	-	-	-	-	-	-	150	-	25	30	72
	Int. Agrícola	-	-	-	-	-	-	300	-	35	70	180
	Int. Residencial	-	-	-	-	-	-	500	-	65	100	300
	Int. Industrial	-	-	-	-	-	-	750	-	90	130	900
- valor inexistente												

Tabela 6.7.2.2 – Matriz de correlação das análises ICP dos solos *background*.

	Al	As	Ba	Pb	Co	Fe	Mn	Ni	Ca	Sr	Mg	K
Al	1.00	-0.31	-0.18	-0.21	-0.30	0.14	-0.37	0.01	0.48	0.73	0.12	-0.12
As		1.00	-0.34	-0.16	-0.22	-0.30	-0.29	-0.24	-0.13	-0.29	-0.31	-0.26
Ba			1.00	0.60	0.67	0.32	0.87	0.54	-0.24	0.04	0.38	0.42
Pb				1.00	0.04	0.52	0.77	0.20	-0.10	-0.14	-0.10	-0.08
Co					1.00	0.17	0.55	0.57	-0.26	-0.13	0.22	0.46
Fe						1.00	0.36	0.63	-0.02	-0.26	0.00	0.10
Mn							1.00	0.32	-0.25	-0.18	0.15	0.27
Ni								1.00	-0.19	-0.11	0.41	0.48
Ca									1.00	0.63	0.03	-0.22
Sr										1.00	0.27	-0.03
Mg											1.00	0.86
K												1.00

Obs: 18 amostras. Intervalo de significância de 95%. Hachura cinza – correlação positiva.

A Tabela 6.7.2.3 mostra a correlação entre os elementos das amostras com suspeita de impacto antrópico, onde o Ba tem correlação positiva com Sr, Pb, Co, Fe, Mn e Ni, que por sua vez estão correlacionados positivamente entre eles. Tal correlação é muito semelhante à das amostras *background*, com exceção do Sr, e deve-se às amostras impactadas que apresentam as maiores concentrações desses elementos traço.

Tabela 6.7.2.3 – Matriz de correlação das análises ICP dos solos com suspeita de impacto.

	Al	As	Ba	Pb	Co	Fe	Mn	Ni	Ca	Sr	Mg	K
Al	1.00	0.07	0.40	0.58	0.71	0.63	0.59	0.91	0.38	0.32	0.72	-0.11
As		1.00	0.07	0.36	0.19	0.25	0.34	0.13	0.10	0.02	0.14	0.12
Ba			1.00	0.81	0.76	0.72	0.77	0.51	0.19	0.99	0.27	-0.18
Pb				1.00	0.88	0.95	0.88	0.60	0.16	0.78	0.31	-0.17
Co					1.00	0.91	0.95	0.81	0.29	0.70	0.59	-0.07
Fe						1.00	0.89	0.62	0.15	0.70	0.34	-0.08
Mn							1.00	0.72	0.22	0.70	0.54	0.08
Ni								1.00	0.41	0.40	0.86	-0.02
Ca									1.00	0.16	0.63	0.32
Sr										1.00	0.17	-0.20
Mg											1.00	0.37
K												1.00

Obs: 19 amostras. Intervalo de significância de 95%. Hachura cinza – correlação positiva.

6.8 Análises de Cátions Adsorvidos, CTC e pH

Os resultados analíticos de pH, matéria orgânica (M.O.), cátions adsorvidos e CTC das amostras de rocha de Gália e solo total de Salto de Pirapora podem ser visualizados no ANEXO V.

6.8.1. Gália

Nota-se que os valores de pH são relativamente altos para solos brasileiros, por serem amostras de rocha ricas em cimentação carbonática e portanto, em íons base (Ca, Mg, K e Na). Nota-se também que os principais cátions adsorvidos são o cálcio e o magnésio, seguidos pelo hidrogênio, potássio, alumínio e sódio ($\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{H}^+ > \text{K}^+ > \text{Al}^{3+} > \text{Na}^+$), no entanto, os resultados para cálcio e magnésio não podem ser considerados quantitativamente, pois a metodologia utilizada não foi apropriada para a quantificação desses íons em rocha. Provavelmente houve dissolução dos carbonatos, pois os valores medidos são muito altos, afetando consequentemente o resultado da CTC. Como uma alternativa, estimou-se os valores por fórmula empírica que considera a relação entre CTC e a porcentagem de argila e carbono da amostra sólida (Appelo & Postma, 1994). Com base nessa fórmula, os maiores CTC's estão associados com as amostras com maior teor de silte+argila, já que os teores de matéria orgânica são bem próximos entre as amostras. Os valores estimados em ordem decrescente são: alACBN (85-90m – 12,3 meq/100g), acECI (20-25m – 6,7 meq/100g), aBRCBN (55-60m – 4,1 meq/100g), acECI (55-60m – 3,9 meq/100g) e aBSC (85-90 – 2,7 meq/100g). A CTC média em solos pelo mundo varia entre 8 e 50 meq/100g, e da montmorilonita entre 80 e 100 meq/100g. Apesar dos resultados obtidos não serem quantitativos, guardam proporção entre as amostras com os valores estimados calculados - alACBN (85-90m – 650 meq/100g), acECI (20-25m – 382 meq/100g), aBRCBN (55-60m – 340 meq/100g), acECI (55-60m – 1.479 meq/100g) e aBSC (85-90m – 29 meq/100g), e descrevem qualitativamente bem a composição

química de cada amostra. Por exemplo, as amostras mais cimentadas (acECI), possuem os maiores valores de Ca (334 meq/100g). O Mg ocorre em maior concentração na amostra alACBN (85-90m – 144 meq/100g), seguida pela amostra acECI (20-25m – 48 meq/100g). Assim como o Mg, o K, o Na e o P também encontram-se em maior proporção na amostra alACBN (85-90m), igual a 0,28 meq/100g, 0,12 meq/100g e 28,8 mg/kg respectivamente, bem como o Ba na fração trocável (como será discutido no Item a seguir (6.9 - Extração Sequencial)). Portanto, a relação dos CTC's obtidos representa o potencial de troca catiônica entre as amostras - alACBN (85-90m) > acECI (20-25m) > aBRCBN (55-60m) > acECI (55-60m) > aBSC (85-90m).

A matriz de correlação (Tabela 6.8.1.1) entre os resultados das análises de pH, MO, cátions e CTC e as concentrações de bário medidas na fração trocável (Ba Troc) obtida por extração sequencial confirma algumas das observações acima.

Tabela 6.8.1.1 – Matriz de correlação das análises de pH, MO, cátions, CTC e Ba (Troc).

	pH H2O	pH KCl	pH CaCl	MO	P	Na	K	Ca	Mg	Al	H	CTC	Ba Troc
pH H2O	1.00	0.85	0.92	0.07	0.76	0.49	0.51	0.48	0.58	0.14	-0.08	0.69	0.71
pH KCl		1.00	0.65	-0.20	0.59	0.07	0.27	0.64	0.28	-0.03	-0.38	0.56	-0.91
pH CaCl			1.00	0.42	0.87	0.65	0.66	0.43	0.72	0.41	0.26	0.77	0.87
MO				1.00	0.58	0.61	0.55	0.17	0.66	1.00	0.85	0.59	0.42
P					1.00	0.62	0.73	0.39	0.88	0.49	0.21	0.88	0.73
Na						1.00	0.85	0.06	0.84	0.11	0.22	0.69	0.96
K							1.00	0.24	0.77	0.14	0.09	0.79	0.94
Ca								1.00	0.22	-0.13	-0.25	0.66	-0.81
Mg									1.00	0.29	0.17	0.86	0.75
Al										1.00	0.87	0.14	0.42
H											1.00	-0.02	0.42
CTC												1.00	0.60
Ba Troc													1.00
Ba USEPA													

Obs: 08 amostras. Intervalo de significância de 95%. Hachura cinza – correlação positiva.

O fósforo tem correlação positiva com o pH, K, Mg e CTC, indicando associação com argilominerais. O sódio também tem correlação positiva com K, Mg e Ba (Troc), evidenciando a presença de Ba ligado fracamente aos argilominerais. O Al apresenta correlação positiva com o H, como esperado, pois quanto menor o pH, maior a presença dos íons Al^{3+} .

6.8.2. Salto de Pirapora

Os valores de pH são relativamente baixos em todas as amostras. Nas amostras de solo *background* varia entre 4,2 e 5,7 (pH H2O), com mediana de 5,0, enquanto nas amostras com suspeita de contaminação, varia entre 4,2 e 7,0, com mediana de 5,1.

O teor de matéria orgânica (MO) não é muito alto, sendo maior nas amostras de superfície e diminuindo em direção à zona saturada. Nas amostras *background*, ocorre entre 0,96 (PM-07 (7,2 – 8,0m)) e 17,1 g/kg (ST-04 (0.0 - 0.8m)), com mediana de 1,8 g/kg, enquanto

nas amostras com suspeita de contaminação, ocorre entre 0,0 (PM-24/45 (6 - 8m)) e 21,4g/kg (PM-25 (1,0-2,0m)), com mediana de 1,14g/kg, relativamente inferior às amostras *background*.

Os principais cátions adsorvidos nas amostras *background* são o hidrogênio e o alumínio, seguidos pelo cálcio e magnésio, potássio e sódio ($H^+ > Al^{3+} \gg Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ > Na^+$). Nas amostras com suspeita de impacto a ordem dos cátions é a mesma, porém a magnitude de decréscimo é menor ($H^+ > Al^{3+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ > Na^+$).

Dentre as amostras *background*, os CTC's variam entre 4,5 e 36,6 meq/100g, com mediana de 7,0 meq/100g, enquanto as amostras com suspeita de impacto possuem CTC variando entre 2,4 e 25,0 meq/100g, com mediana próxima das amostras *background* (7,1 meq/100g). Dentre as amostras com suspeita de impacto, as com maior CTC são PM-19 (3,5m – 25 meq/100g) $\gg$ PM-27 (4,0m – 10 meq/100g) $\cong$ PM-19 (7,5m – 9,4 meq/100g) $\cong$ PM-25 (7,0m – 9,5 meq/100g) $\cong$ PM-24/45 (8,8 – 9,7 meq/100g). Todas elas, com exceção da amostra PM-27 (4,0-5,0m), apresentam anomalias de metais traço identificadas e descritas nos itens acima. Nota-se também que as amostras impactadas do PM-04 apresentam baixas CTC's (4,63 – 5,85 meq/100g), inferiores inclusive às de amostras de solo *background*.

Além da CTC, as concentrações de fósforo, que são em geral inferiores às de sódio trocável, indicam pontos impactados pelos fertilizantes fosfatados, como identificado e descrito no tópico FRX. As amostras *background* apresentam teor de fósforo entre 2,0 e 10 mg/kg (PM-01 (0-1m)), com mediana de 3,5 mg/kg, enquanto as amostras com suspeita de impacto contêm teores entre 1,8 e 135 mg/kg, com mediana próxima à das amostras *background* (3,7mg/kg). Os maiores valores de fósforo foram detectados nas amostras PM-19 (3,5m – 135 mg/kg), PM-19 (7,5m – 23,2 mg/kg), PM-24/45 (4,0m – 27,2 mg/kg) e PM-24/45 (6,0m – 27,3 mg/kg). Ressalta-se que as amostras com maior proporção de fósforo nas análises FRX foram as do PM-19 e do PM-04, no entanto, o fósforo do PM-04 não está disponível para troca iônica, como nas amostras PM-19 e PM-24/45.

A Tabela 6.8.2.1 mostra a correlação entre os elementos das amostras que definem o *background* do solo da região, onde a MO tem correlação positiva com o pH, fato curioso pois com aumento da matéria orgânica o pH tende a diminuir. A correlação negativa entre Al, pH_{KCl} e H^+ é congruente, pois o Al torna-se mais disponível em solos com pH's mais baixos. O Ca e Mg estão correlacionados positivamente com pH, o que também é comum ser observado, pois quanto maior o pH, maior a quantidade de bases alcalinas como o Ca e Mg, e portanto estão correlacionados negativamente com o Al, que aumenta quando o pH diminui. O P apresenta correlação positiva com H e K, indicando estarem presentes em condições mais ácidas.

Tabela 6.8.2.1 – Matriz de correlação das análises pH, MO, cátions e CTC dos solos *background*.

	pH H ₂ O	pH KCl	pH CaCl	MO	P	Na	K	Ca	Mg	Al	H	CTC
pH H ₂ O	1.00	0.23	0.23	0.17	0.03	0.51	-0.07	0.08	0.05	-0.31	-0.14	-0.16
pH KCl		1.00	0.97	0.92	0.25	-0.03	0.02	0.86	0.88	-0.81	-0.52	-0.49
pH CaCl			1.00	0.92	0.23	0.01	0.12	0.88	0.92	-0.76	-0.40	-0.37
MO				1.00	0.02	-0.01	0.02	0.84	0.85	-0.70	-0.39	-0.35
P					1.00	0.11	0.53	0.40	0.37	-0.44	-0.18	-0.17
Na						1.00	-0.14	-0.15	-0.14	-0.22	-0.07	-0.11
K							1.00	0.34	0.41	0.04	0.51	0.54
Ca								1.00	0.90	-0.79	-0.35	-0.31
Mg									1.00	-0.63	-0.23	-0.19
Al										1.00	0.70	0.69
H											1.00	1.00
CTC												1.00
Ba USEPA												

Obs: 18 amostras. Intervalo de significância de 95%. Hachura cinza – correlação positiva. Hachura vermelha – correlação negativa.

A Tabela 6.8.2.2 mostra a correlação entre os elementos das amostras com suspeita de impacto antrópico, onde observa-se quase as mesmas correlações que as observadas nas amostras *background*, com exceção da correlação positiva entre P e o Mg. Nas amostras *background*, a associação do P era com o K, ambas indicando relação entre P e argilominerais. Apesar das altas correlações entre o Ba (Troc) e os elementos P, Na, Al e H, o nível de significância está abaixo de 95% devido ao pequeno número de amostras submetido à extração sequencial, e portanto, as correlações não foram consideradas apesar de terem significado dentro dos resultados vistos até então, como a correlação entre o Ba e o P nas amostras com fertilizantes fosfatados, entre o Ba, Na, H e CTC indicando que o Ba na fração trocável está associado aos argilominerais tanto nas amostras *background*, quanto nas com suspeita de impacto.

Tabela 6.8.2.2 – Matriz de correlação das análises pH, MO, cátions, CTC e Ba (Troc) dos solos com suspeita de impacto.

	pH H ₂ O	pH KCl	pH CaCl	MO	P	Na	K	Ca	Mg	Al	H	CTC	Ba (Troc)
pH H ₂ O	1.00	0.70	0.74	-0.39	-0.18	0.41	0.44	0.33	0.10	-0.46	-0.42	-0.37	-0.60
pH KCl		1.00	0.90	0.02	-0.30	0.11	0.14	0.74	-0.14	-0.79	-0.44	-0.47	-0.95
pH CaCl			1.00	-0.01	-0.11	0.18	0.36	0.76	0.13	-0.81	-0.38	-0.35	0.42
MO				1.00	-0.19	-0.04	-0.08	0.45	-0.28	-0.37	0.00	-0.08	0.65
P					1.00	-0.10	0.01	-0.06	0.62	0.22	0.83	0.89	0.99
Na						1.00	0.44	-0.15	-0.23	-0.21	-0.17	-0.25	0.96
K							1.00	0.10	0.36	-0.20	-0.27	-0.14	0.06
Ca								1.00	0.17	-0.72	-0.19	-0.14	0.58
Mg									1.00	0.11	0.23	0.50	0.61
Al										1.00	0.43	0.50	0.25
H											1.00	0.95	0.91
CTC												1.00	0.96
Ba (Troc)													1.00

Obs: 19 amostras para as análises de fertilidade e 04 amostras para análise de Ba (Troc). Intervalo de significância de 95%. Hachura cinza – correlação positiva. Hachura vermelha – correlação negativa.

6.9 Extração Sequencial (ES - Fracionamento)

Os resultados analíticos dos ensaios de extração sequencial para o Al, Fe, Mn, Sr e Ba das amostras de rocha de Gália e solo de Salto de Pirapora, onde Pb, Co e Ni também foram analisados, podem ser visualizados no ANEXO VI. Buscando identificar os elementos mais móveis e disponíveis para o meio, ressalta-se que as porcentagens discutidas nesse capítulo referem-se à proporção relativa dos elementos entre as diferentes frações e não proporção em massa.

6.9.1. Gália

Nas amostras de Gália, o **Al** ocorre predominantemente na fração residual (90,6 – 96,1%), seguida pela fração óxidos (3,7 – 8,7%), e com baixas porcentagens associadas às outras frações (Figura 6.9.1.1), indicando que quase todo o alumínio nas rochas de Gália ocorre nas estruturas dos silicatos (argilominerais, feldspatos e/ou minerais pesados). Com pequena proporção relativa na fração trocável (0,04 – 0,07%) e massas comparáveis (8,5 – 10,5 mg/kg) às encontradas pelo método de extração da análise de CTC (8 – 11 mg/kg). Portanto, o Al não é um elemento muito móvel em nenhuma das amostras, fato relacionado com o pH básico da rocha.

O **Fe** também ocorre predominantemente na fração residual (83,8 – 56,9%), mas em maior proporção que o alumínio na fração óxidos (16,2 – 43,0%) e com baixas porcentagens associadas às outras frações (Figura 6.9.1.1), indicando que quase todo o Fe ocorre nas estruturas dos silicatos (argilominerais e/ou minerais pesados) ou associado aos óxidos.

Vale ressaltar o comportamento diferenciado da amostra alACBN (85-90m), que apresenta tanto Fe na fração óxidos (43%), como na fração residual (56,9%), provavelmente relacionada ao maior conteúdo de óxidos existentes na fração fina. Com massa na fração trocável praticamente nula, o Fe não é um elemento muito móvel em nenhuma das amostras, fato que pode estar relacionado com o pH básico da rocha. Uma exceção ocorre na fração carbonato da amostra aBRCBN (55-60m), mas ainda em pequena proporção (0,26%).

A distribuição do **Mn** apresenta maior variação entre as amostras e frações do que o Al e o Fe (Figura 6.9.1.1), mas como eles, ocorre em maior porcentagem na fração residual (38,2 – 71,1%), seguida das frações óxidos (18,9 – 33,1%) e carbonatos (9,6 – 27,8%).

Figura 6.9.1.1 – Mediana da porcentagem de **Al**, **Fe**, **Mn**, **Sr** e **Ba** em cada fração de extração (Troc – Trocável; Carb – Carbonatos; MO – Matéria Orgânica; Oxi – Óxidos de Al, Fe e Mn e Res – Residual) nas amostras de rocha de Gália.

Quanto às variações entre as amostras, a amostra acECI (20-25m) contém maior proporção relativa de Mn na fração óxidos (33,1%) e menor na fração residual (38,2%), e maior proporção relativa de Mn na fração carbonatos (27,8%). Já a amostra aBRCBN (55-60m), contém maior proporção relativa de Mn na fração residual (71,1%), e menor nas frações óxidos (18,9%) e carbonatos (9,6%). Esse fato está relacionado propriamente à taxa de cimentação das amostras, alta no primeiro caso e baixa no segundo, e confirma a observação de que a cimentação carbonática é acompanhada de cimentação Fe/Mn.

Apesar da pequena massa relativa de Mn disponível na fração trocável (0,2%), considerando que os metais nessa fração possuem potencial mobilidade, classificada entre as amostras: acECI (20-25m) > aBRCBN (55-60m) > acECI (55-60m) > alACBN (85-90m).

A distribuição do **Sr** é bem diferenciada dos metais, ocorrendo em altas proporções na fração carbonatos (25,9 – 61,3%), seguida da fração trocável (11,2 – 39,5%) (Figura 6.9.1.1). O Sr associado aos silicatos (fração residual) ocorre em menor proporção, com uma amostra (alACBN (85-90m)) apresentando valor diferenciado (56,7%), devido provavelmente aos altos teores relativos de cálcio e magnésio que competem com o Sr pelos sítios de adsorção. Pequena proporção relativa nas frações associadas à matéria orgânica e aos óxidos é observada. Portanto, entre os elementos Al, Fe e Mn, o Sr possui maior potencial de mobilidade por estar presente em altas proporções relativas na fração trocável, fracamente ligado à superfícies minerais e/ou co-precipitados com carbonatos, suscetível à mudanças na composição iônica (reações de troca iônica) e de pH. A mobilidade potencial relativa entre as amostras é: aBRCBN (55-60m) > acECI (55-60m) > acECI (20-25m) > alACBN (85-90m).

A distribuição do **Ba** nas rochas de Gália é diferente da distribuição dos metais (Al, Fe e Mn), bem como do Sr. Encontra-se em maior proporção na fração residual (54,9 – 67,5%), ou seja, fortemente ligado-01/02) às estruturas cristalinas dos silicatos (feldspatos e argilominerais), seguida pela fração óxidos (14,2 – 32,2%), onde encontra-se ligado aos óxidos e hidróxidos de Fe e Mn presentes na cimentação ferruginosa que ocorrem juntamente com a carbonática, nos espaços intersticiais entre os grãos e secundariamente com os minerais encontrados como traço no arcabouço. Apesar da maior proporção relativa em massa ocorrer nas formas menos móveis, o Ba também encontra-se em relativas proporções na fração trocável (3,3 – 14,2%), seguida pela fração associada aos carbonatos (4,1 – 8,2%). Pequena proporção relativa na fração associada à matéria orgânica é observada. Portanto, a mobilidade potencial do Ba não é tão grande quanto à do Sr, mas também não tão pequena quanto à do Al e Fe. E varia conforme a amostra alACBN (85-90m) > aBRCBN (55-60m) > acECI (55-60m) > acECI (20-25m). Encontra-se em maior proporção relativa associado à fração trocável (14,2%) e menor associado aos óxidos (14,2%) na amostra alACBN (85-90m). Seguida pela amostra aBRCBN (55-60m – 9,0% na fração trocável), que contém a maior proporção relativa de Ba associado à fração carbonatos (8,2%). As duas amostras alACBN (85-90m) e aBRCBN (55-

60m) que contém maior proporção de Ba na fração trocável são as que apresentam maior concentração de Ba pelas outras técnicas analíticas. Tais resultados confirmam que as duas principais fontes de bário para as águas incluem o Ba fracamente adsorvido às superfícies de argilominerais e outros minerais associados à cimentação carbonática (calcita e dolomita) e ferro-magnesianas (óxidos), e em menor proporção, o Ba co-precipitado ou precipitado com carbonatos. Com os resultados da extração pode-se concluir que a mobilidade potencial relativa dos elementos analisados segue a seguinte ordem: Sr > Ba >> Mn > Fe $\cong$ Al.

Na fração trocável, o Ba encontra-se em maior proporção na amostra alACBN (85-90m – 14%), enquanto o Sr ocorre em menor proporção (11%). Já na amostra aBRCBN (55-60m), o Sr ocorre em maior proporção (40%), sendo a segunda maior ocorrência de Ba na fração trocável (9%). Tal associação demonstra que o Sr não compete diretamente por sítios de adsorção com o Ba. No caso da amostra alACBN (85-90m), os íons Ca e Mg foram detectados com máxima concentração e possivelmente competem com o Sr, mas não com o Ba.

Na fração carbonatos, o Ba encontra-se em maior proporção na amostra aBRCBN (55-60m – 8%), que curiosamente não é a amostra que contém maior cimentação carbonática, mas sim, a presença de nódulos e aparente lixiviação. Diferentemente do Sr (50%) e do Mn (10%), que ocorrem em maiores proporções nas amostras com maior cimentação (acECI (55-60m – 61% e 22%) e acECI (20-25m – 58% e 28%)), indicando que a maior proporção do Ba na fração carbonatos ocorre em fases minerais diferentes que o Sr e o Mn. A matriz de correlação (Tabela 6.9.1.1) mostra que o Ba associado aos carbonatos tem correlação positiva com o Fe e o Al da mesma fração, indicando associação com cimentação ferruginosa que ocorre recobrindo a cimentação carbonática e/ou aluminossilicática.

Tabela 6.9.1.1 – Matriz de correlação das análises na fração carbonatos (Carb) (04 amostras).

	Al Carb	Fe Carb	Mn Carb	Sr Carb	Ba Carb
Al Carb	1	0.941	-0.573	-0.525	0.97
Fe Carb		1	-0.763	-0.778	1.00
Mn Carb			1	0.92	-0.711
Sr Carb				1	-0.721
Ba Carb					1

Obs: Intervalo de significância de 95%. Hachura cinza – correlação positiva.

6.9.2. Salto de Pirapora

Nas amostras de Salto de Pirapora, o **Al** ocorre predominantemente na fração residual (69,9 – 88,2%), seguida pela fração óxidos (9,7 – 28,2%), e com pequena proporção na fração trocável (0,05 – 3,0%) (Figura 6.9.2.1), com massas comparáveis (9,4 – 333,8 mg/kg) às encontradas pelo método de extração da análise de CTC (11,1 – 304,9 mg/kg).

O **Fe** ocorre distribuído entre as frações residual (30,3 – 53,8%) e óxidos (46,0 – 69,7%) e com baixas porcentagens associadas às outras frações (Figura 6.9.2.1), indicando que o ferro no solo de Salto de Pirapora ocorre nas estruturas dos silicatos (argilominerais e/ou minerais pesados) ou associado aos óxidos. Com massa na fração trocável praticamente nula, o Fe não é um elemento muito móvel, uma exceção é a amostra de montante PM-01 (13m), que tem a maior proporção de Fe na fração trocável (0,14%).

A distribuição do **Mn** apresenta maior variação entre as amostras e frações do que o Al e o Fe (Figura 6.9.2.1), mas como estes, ocorre em maior porcentagem na fração óxidos (35,9 – 83,4%), seguida das frações residual (6,1 – 47,4%) e trocáveis (1,1 – 16,7%). Quanto às variações entre as amostras, as que apresentaram menor proporção de Mn na fração óxidos foram a PM-01 (13m – 35,9%) e a PM-19 (3,5m – 59,3%), a primeira, amostra de montante, possui a maior proporção de Mn na fração trocável (16,7%) e a segunda, uma das amostras com impacto antrópico, possui o Mn bem distribuído entre as frações óxidos e residual (39,4%), com pequena proporção na fração trocável (1,1%). As amostras com baixa proporção de Mn na fração residual PM-07 (7,2m – 6,1%), PM-27 (7,0m – 9,6%), PM-24/45 (6,0m – 11,6%) e PM-04 (4,0m – 15,2%), também apresentam alta proporção de Mn na fração trocável PM-07 (7,2m – 9,7%), PM-27 (7,0m – 5,7%), PM-24/45 (6,0m – 10,6%) e PM-04 (4,0m – 9,6%). Portanto, o Mn ocorre com concentrações consideráveis na fração disponível (trocáveis), com mobilidade potencial variável: PM-01 (13-14m) > PM24/45 (6-8m) > PM-07 (7,2-8,0m) > PM-04 (4-5m) > PM-27 (7-8m) > PM-19 (3,5-4,2m).

A distribuição do **Sr** é bem diferenciada dos metais, com as maiores proporções na fração trocável (33,0 – 92,7%), seguida das frações residual (1,4 – 64,1%), carbonatos (1,3 – 8,5%) e óxidos (1,1 – 2,0%) (Figura 6.9.2.1). As concentrações da fração carbonatos são provavelmente readsorção da fração trocável, pois os carbonatos ocorrem em pequena proporção na área, identificados por DRX somente nas amostras PM-01 (13m) e PM-19 (3,5m), sendo que a última apresenta a maior proporção de Sr nessa fração (8,5%). Não há variação muito grande das proporções entre as amostras, somente na PM-04 (4-5m), onde o Sr ocorre em maior proporção na fração residual (64,1%), provavelmente associado aos fosfatos, seguida pela fração trocável (33,0%). Seu potencial de mobilidade não varia muito conforme a amostra PM-01 (13,0m) = PM-27 (7,0m) > PM-07 (7,2m) $\cong$ PM-24/45 (6-8m) $\cong$ PM-19 (3,5m) >>> PM-04 (4-5m).

Figura 6.9.2.1 – Mediana da porcentagem de **Al**, **Fe**, **Mn**, **Sr** e **Ba** em cada fração de extração (Troc – Trocável; Carb – Carbonatos; MO – Matéria Orgânica; Oxi – Óxidos de Al, Fe e Mn e Res – Residual) nas amostras de solo de Salto de Pirapora.

A distribuição do **Ba** nos solos de Salto de Pirapora apresenta maior variação entre as amostras e frações, assim como o Mn (Figura 6.9.2.2). Em geral, encontra-se bem distribuído entre as frações óxidos (7,1 – 72,9%) e residual (22,9 – 91,7%), ou seja, fortemente ligado às estruturas cristalinas dos silicatos (feldspatos e argilominerais) e ligado aos óxidos e hidróxidos de Fe e Mn. Apesar da maior proporção relativa em massa ocorrer nas formas menos móveis, o Ba também encontra-se em relativas proporções na fração trocável (1,0 – 15,9%). Pequena proporção é observada na fração carbonatos e como citado anteriormente, é resultado de provável readsorção da fração trocável. Pequena proporção relativa na fração associada à matéria orgânica é observada (mediana de 0,7%). Portanto, o Ba não possui potencial de mobilidade tão alta quanto o Sr, mas também não tão restrita quanto o Al e o Fe, e varia conforme a amostra PM-19 (3,5m) > PM-24/45 (6,0m) > PM-07 (7,2m) > PM-27 (7,0m) > PM-01 (13,0m) > PM-04 (4,0m).

Com os resultados da extração pode-se concluir que o potencial de mobilidade relativa dos elementos analisados segue a seguinte ordem: Sr >>> Mn > Ba > Al > Fe.

Observa-se na Figura 6.9.2.2 as variações de proporções de Ba nas frações dentre as amostras. Na amostra PM-01 que representa o *background* do solo da área, a maior proporção de Ba está na fração óxidos (52,4%), ou seja, ligado aos óxidos e hidróxidos de Al, Fe e Mn, seguida pela fração residual (35,5 – 44,8%), ligados às estruturas cristalinas dos silicatos (feldspatos por exemplo) e pela fração trocável (1,4 – 4,5%), provavelmente associado a argilominerais. Já nas amostras PM-24/45 e PM-19, os maiores teores de Ba estão na fração residual (~54%), seguida pela fração óxidos (26,5 – 34,1%) e pela fração trocável, onde a amostra PM-24/45 apresenta metade da porcentagem apresentada pela PM-19 (16%). Os teores carbonatos (1,8 – 2,6%) e matéria orgânica (~1,0%) são também relativamente pequenos. A amostra PM-04 tem um comportamento bem diferente das demais, estando a maior proporção de Ba na fração residual (91,6%), seguida pela fração óxidos (7%). Esse comportamento diferenciado se deve à fonte de Ba nesse ponto, como já citado anteriormente, os fertilizantes fosfatados deve permanecer na fração residual. Comparativamente, a amostra PM-27 (7,0m) é a única que possui a maior porcentagem de Ba associada à fração óxidos (73%), seguida pela fração residual (23%) e trocável (2,4%).

Figura 6.9.2.2 – Porcentagem de **Ba** em cada fração de extração nas amostras de solo de poços individuais.

A matriz de correlação (Tabela 6.9.2.1) mostra que o Ba da fração trocável tem correlação positiva com Ni e Co, indicando que os três podem ocorrer associados nessa fração.

Tabela 6.9.2.1 – Matriz de correlação das análises na fração trocável (Troc). Obs: 06 amostras. Intervalo de significância de 95%. Hachura cinza – correlação positiva.

	[Al] Troc	[Fe] Troc	[Mn] Troc	[Ba] Troc	[Sr] Troc	[Co] Troc	[Ni] Troc	pH	CTC	MO
[Al] Troc	1.00	0.17	-0.04	-0.15	-0.80	-0.10	-0.13	-0.11	0.63	-0.09
[Fe] Troc		1.00	-0.53	-0.38	0.37	-0.35	-0.25	-0.18	-0.28	1.00
[Mn] Troc			1.00	-0.05	-0.28	-0.02	-0.41	0.39	-0.03	-0.49
[Ba] Troc				1.00	0.13	0.93	0.99	-0.52	0.60	-0.34
[Sr] Troc					1.00	0.01	0.34	0.03	-0.51	0.73
[Co] Troc						1.00	0.92	-0.75	0.48	-0.38
[Ni] Troc							1.00	-0.68	0.54	0.57
[Pb] Troc								1.00	0.00	0.00
pH								1.00	-0.19	-0.06
CTC									1.00	-0.40
MO										1.00

6.10 Análises Químicas em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Os resultados consolidados semiquantitativos das microanálises químicas realizadas por EDS e WDS, bem como as fotomicrografias das amostras de rocha de Gália e solo total de Salto de Pirapora estão inseridos resumidamente nesse capítulo e devido à sua extensão, não foram colocados em anexo.

6.10.1. Gália

Uma das porções da lâmina acECI (20-25m) foi selecionada para análise por conter opacos intersticiais e grãos de feldspato alterados. Nessa porção, o Ba foi detectado em maior porcentagem com os opacos intersticiais de composição Mn / Fe (vide Figura 6.10.1.1).

Figura 6.10.1.1 – Fotomicrografias da amostra de rocha acECI (20-25m).

A porção demarcada com o círculo vermelho nas fotos da lâmina petrográfica (Figura 6.10.1.1 - nicóis paralelos e cruzados) indica os opacos intersticiais de composição Fe/Mn, onde o Ba foi detectado como mostra o gráfico (espectrograma por EDS) da figura, bem como

as fotomicrografias em preto e branco do mapeamento elementar “dot map” obtidas pelo detector de elétrons espalhados (QBSD) que rastreou os elementos Ba, Mn, Fe, Mg, Al, K, Si e Ca. Na porção clara, bem marcada pelo Mn, ocorrem também o Fe, o Ba e o Mg, sendo os dois últimos um pouco estendidos da área bem marcada pelo Mn, onde também se observa o Al e o Si em um cinza escuro, indicando a cimentação filossilicática. O K, junto com Al e Si indicam a presença de grãos de feldspato potássico na porção direita e acima do opaco intersticial, aqueles que foram observados alterados na lâmina petrográfica. E o Si em suas poções mais claras, mostra os grãos de quartzo abaixo e à esquerda do opaco intersticial. Já o cálcio, ocorre disperso em toda porção analisada.

Grande parte da massa de Ba e Mn ocorre na fração óxidos, como mostram os resultados da extração sequencial, sendo essa a amostra que contém a maior proporção de Mn nessa fração. No entanto, como já comentado, pode não ser a fonte mais móvel para liberar o Ba para a água. A Tabela 6.10.1.1 mostra os resultados das microanálises semi-quantitativas por EDS da lâmina, onde o Ba foi detectado somente onde há as maiores concentrações de Mn.

Tabela 6.10.1.1 – Tabela com resultados de EDS da amostra acECI (20-25m).

SampleID	%O	%Si	%Al	%Fe	%Mn	%Ca	%Mg	%K	%Na	%Ti	%Ba	%S
acec3001-1	32.7	24.5	6.0	3.0	0.6	0.5	3.4	0.8	0.3	0.6		
acec3001-2	28.4	20.0	4.0	3.0	14.1	0.4	3.2	0.4	0.2	0.4	3.4	
acec3002-1	30.0	17.3	3.9	2.7	19.5	0.6	3.8	0.4	0.3	0.6	5.6	0.1
acec3002-2	42.0	25.1	5.7	2.8	0.5	0.3	4.0	0.6	0.4	11.5		

Obs: Hachura cinza com negrito – altas [Ba]. Hachura cinza – elementos associados com [Ba].

Os resultados do WDS também confirmam essa associação, no entanto, apesar de se observar as maiores concentrações de Ba (18.500 e 77.100 ppm) onde há maiores concentrações de Mn, menores concentrações de Ba (1.900 e 2.000 ppm) estão relacionadas com outros elementos como o K nos pontos sobre o feldspato potássico e com aluminossilicatos (600 ppm) (vide Tabela 6.10.1.2).

Tabela 6.10.1.2 – Tabela com resultados de WDS da amostra acECI (20-25m) – porção com óxidos intersticiais.

Micrografia	SampleID	Mineral	%O	%Si	%Al	%Fe	%Mn	%Ca	%Mg	%K	%Na	%P	%Ti	%Sr	%Ba	%S
círculo 2 - porção com opacos intersticiais e grãos de feldspato alterados																
aCECI 20-25 A2 1_001	GS (1,1)		34.5	37.1	1.1	0.73	0.10	0.16	0.50	0.44	0.22	0.27	0.05	0.93		
aCECI 20-25 A2 1_001	GS (2,1)	Mn Oxi	19.8	21.0	6.4	1.7	10.0	0.16	2.0	4.0	0.34	0.06	0.23	0.61	1.9	
aCECI 20-25 A2 1_001	GS (3,1)	Mn Oxi	26.0	8.7	2.4	2.4	37.1	0.33	3.3	0.16	0.29	0.09	0.47	0.53	7.7	0.04
aCECI 20-25 A2 1_001	GS (4,1)	K-Felds	30.4	27.5	8.4	0.07	0.10	0.15	0.08	12.6	0.37	0.07	0.03	0.83	0.19	
aCECI 20-25 A2 1_001	GS (1,2)	Mn Oxi	15.9	13.5	3.5	3.3	19.8	0.35	2.3	0.43	0.22	0.11	0.66	0.65	3.1	
aCECI 20-25 A2 1_001	GS (2,2)	Mn Oxi	23.6	11.8	2.5	2.9	33.1	0.58	2.3	0.20	0.39	0.06	0.70	0.60	7.1	0.06
aCECI 20-25 A2 1_001	GS (3,2)	Mn Oxi	27.5	14.9	3.8	2.5	23.1	0.35	3.8	0.23	0.26	0.08	0.48	0.51	4.6	0.04
aCECI 20-25 A2 1_001	GS (4,2)	K-Felds	22.6	22.4	7.2	0.87	0.04	0.14	0.15	11.2	0.20	0.13	0.04	0.76	0.19	0.03
aCECI 20-25 A2 1_001	GS (1,3)	Qtz	37.9	40.6	0.11		0.07		0.03	0.10	0.04	0.20		0.57	0.01	0.02
aCECI 20-25 A2 1_001	GS (2,3)	Aluminos	24.1	25.2	5.2	2.5	0.16	0.46	3.4	0.46	0.17	0.08	0.75	0.77	0.06	0.03
aCECI 20-25 A2 1_001	GS (3,3)	Mn Oxi	24.9	11.3	2.8	2.3	35.8	0.41	3.6	0.25	0.44		0.47	0.50	6.3	0.03
aCECI 20-25 A2 1_001	GS (4,3)	K-Felds	29.1	27.5	8.5	0.11		0.08	0.06	12.4	0.41	0.11		0.76	0.20	

Obs: Hachura cinza com negrito – altas [Ba]. Hachura cinza – elementos associados com [Ba].

Na porção da mesma lâmina que engloba nódulos carbonáticos com cimentação carbonática microcristalina pigmentada por óxi-hidróxidos de Fe/Mn, o Ba também foi detectado com baixas concentrações relativas, maiores quando associado com o K em feldspato alcalino (3.000 ppm), e menores quando associado com a cimentação carbonática (200-300 ppm), observando-se que não é em todo ponto da cimentação que o Ba ocorre. Também ocorre associado com cimentação Fe/Al (900 ppm) (Tabela 6.10.1.3).

Tabela 6.10.1.3 – Tabela com resultados de WDS da amostra acECI (20-25m) – porção com nódulos carbonáticos.

Micrografia	SampleI	Mineral	%O	%Si	%Al	%Fe	%Mn	%Ca	%Mg	%K	%Na	%P	%Ti	%Sr	%Ba	%S
círculo 1 - porção com nódulos carbonáticos pigmentados com óxi-hidróxidos de Fe/Mn																
aCECI 20-25 A2 2_001	GS (3,1)	Ciment.CaCO ₃	31.8	0.56	0.15	0.12	0.08	39.6	0.28	0.13	0.07					
aCECI 20-25 A2 2_001	GS (4,1)	Ciment.CaCO ₃ +Fe	51.8	1.8	0.63	4.7	0.29	21.0	10.6	0.16	0.19	0.04	0.18	0.48	0.02	0.04
aCECI 20-25 A2 2_001	GS (1,2)	Ciment.CaCO ₃	30.8	0.60	0.11	0.19	0.32	31.0	4.3	0.06	0.09			0.23	0.03	
aCECI 20-25 A2 2_001	GS (2,2)	Ciment.CaCO ₃ +Fe	36.2	1.6	0.56	10.0	0.41	21.2	1.5	0.13	0.13	0.05	0.45	0.17	0.03	0.05
aCECI 20-25 A2 2_001	GS (3,2)	Ciment.CaCO ₃	38.7	3.3	0.19	0.32	0.19	33.2	3.2	0.19	0.42		0.07	0.29		
aCECI 20-25 A2 2_001	GS (4,2)	K-Felds	73.5	34.9	12.5	0.06		0.15		13.2	1.5	0.18		1.01	0.30	0.03
aCECI 20-25 A2 2_001	GS (1,3)	Ciment.CaCO ₃	28.6	0.67	0.07	0.10		38.0	1.2	0.05	0.12			0.14	0.02	0.04
aCECI 20-25 A2 2_001	GS (2,3)	Ciment.CaCO ₃	46.7	2.2	0.37	0.29		36.8	2.0	0.16	0.13			0.22		
aCECI 20-25 A2 2_001	GS (3,3)	Ciment.Fe/Al	29.4	9.4	5.3	38.6	0.62	1.23	1.0	2.0	0.33	0.06	1.2	0.36	0.09	
aCECI 20-25 A2 2_001	GS (4,3)	Ciment.CaCO ₃	12.2	0.20	0.04	0.08		37.1	0.06	0.19	0.03	0.03				

Obs: Hachura cinza com negrito – relativas [Ba]. Hachura cinza – elementos associados com [Ba]. Negrito – menores [Ba] e elementos associados.

Em outra porção da mesma lâmina, onde ocorre um nódulo de composição ferruginosa e feldspatos alterados, o Ba ocorre juntamente com a cimentação Fe/Al dentro do nódulo (600-1400ppm), com a Ilmenita (1.700-3.000 ppm) e em menor proporção (400 ppm) com aluminossilicatos (possivelmente ilita) (Tabela 6.10.1.4). Em menores proporções relativas do que quando associado ao Mn, e maiores se comparadas com as associadas à cimentação carbonática.

Tabela 6.10.1.4 – Tabela com resultados de WDS da amostra acECI (20-25m) – porção com nódulo Fe/Al.

Micrografia	SampleI	Mineral	%O	%Si	%Al	%Fe	%Mn	%Ca	%Mg	%K	%Na	%P	%Ti	%Sr	%Ba	%S
círculo 3 - porção com feldspatos alterados e nódulo de óxi-hidróxidos de Fe/Mn																
aCECI 20-25 A2 3_tiros_001		Ilmenita	15.6	3.6	0.58	21.7	1.3	0.20	0.49	0.09	0.20	0.05	27.9	0.28	0.30	0.04
aCECI 20-25 A2 3_001_ε	GS (1,1)	Aluminos - Ilita?	22.5	26.0	7.2	4.8		0.69	2.9	1.5			1.1		0.04	
aCECI 20-25 A2 3_001_ε	GS (2,1)	Ciment-Nódulo Fe/Al	25.4	16.0	5.1	29.8	0.63	0.48	2.2	0.91			1.6		0.08	
aCECI 20-25 A2 3_001_ε	GS (3,1)	Ciment-Nódulo Fe/Al	23.6	19.7	5.6	25.9	0.60	0.69	2.0	1.1			1.6		0.13	
aCECI 20-25 A2 3_001_ε	GS (4,1)	Ciment-Nódulo Fe/Al	21.6	20.4	5.0	29.1	0.79	0.74	1.8	0.99			1.2		0.14	
aCECI 20-25 A2 3_001_ε	GS (2,2)	Ciment-Nódulo Fe/Al	28.1	18.5	5.9	20.1	0.34	0.50	3.3	1.1		0.10	6.1		0.12	
aCECI 20-25 A2 3_001_ε	GS (3,2)	Ciment-Nódulo Fe/Al	26.8	21.1	6.1	19.0	0.41	0.82	3.7	1.9			1.1		0.06	0.05
aCECI 20-25 A2 3_001_ε	GS (4,2)	Ciment-Nódulo Fe/Al	21.2	19.4	4.9	22.0	0.58	0.82	1.9	1.1			1.2		0.12	0.05
aCECI 20-25 A2 3_001_ε	GS (1,3)	Aluminos - Ilita?	20.3	26.5	5.7	3.7		0.64	3.3	0.61			0.52			
aCECI 20-25 A2 3_001_ε	GS (2,3)	Ilmenita	14.2	1.0	0.30	40.6	0.74	0.08	0.63	0.06			21.2		0.23	
aCECI 20-25 A2 3_001_ε	GS (3,3)	Ilmenita	17.0	2.8	0.85	37.8	0.62	0.10	0.94	0.14			19.1		0.22	
aCECI 20-25 A2 3_001_ε	GS (4,3)	Aluminos/Ciment??	13.0	17.8	4.7	11.6	0.27	0.67	1.0	2.9			0.77		0.12	
aCECI 20-25 A2 3_001_ε	GS (2,4)	Ilmenita	20.9	1.0	0.37	42.7	0.65	0.07	0.62	0.05			19.2		0.25	
aCECI 20-25 A2 3_001_ε	GS (3,4)	Ilmenita?	22.9	11.8	4.0	25.2	0.64	0.35	1.5	0.74			8.4		0.17	
aCECI 20-25 A2 3_001_ε	GS (4,4)	Ciment-Nódulo Fe/Al	25.9	21.7	6.2	21.2	0.45	0.61	2.4	1.2			0.87		0.10	

Obs: Hachura cinza com negrito – relativas [Ba]. Hachura cinza – elementos associados com [Ba]. Negrito – menores [Ba] e elementos associados.

Com os resultados obtidos, pode-se concluir que o Ba ocorre associado à diferentes porções do substrato em diferentes proporções relativas, óxido de Mn intersticial > K-feldspato = ilmenita > cimento Fe/Al ≥ aluminossilicato > cimentação carbonática. A matriz de correlação (Tabela 6.10.1.5) mostra a correlação positiva com o manganês.

Tabela 6.10.1.5 – Matriz de correlação das microanálises WDS na amostra de rocha acECI (20-25m).

	Si	Al	Fe	Mn	Ca	Mg	K	Na	P	Ti	Sr	Ba	Ce	Zr	V	S
Si	1.0	0.49	-0.15	-0.05	-0.62	-0.15	0.38	0.44	0.73	-0.41	0.87	-0.14	-0.96	0.46	-0.89	0.00
Al		1.0	0.06	-0.03	-0.55	-0.06	0.65	0.58	0.24	-0.35	0.78	-0.14	-0.96	0.31	-0.89	-0.12
Fe			1.0	-0.33	-0.43	-0.10	-0.19	-0.02	-0.26	0.64	-0.10	-0.36	0.97	0.27	0.86	0.36
Mn				1.0	-0.27	0.17	-0.14	0.54	-0.17	-0.19	0.13	0.99	0.95	-0.06	0.57	0.23
Ca					1.0	0.05	-0.32	-0.40	-0.39	-0.24	-0.71	-0.19	-0.94	-0.24	-0.83	-0.25
Mg						1.0	-0.25	0.18	-0.37	-0.28	-0.07	0.18	-0.87	0.46	-0.68	0.05
K							1.0	0.61	0.16	-0.19	0.58	-0.19	-0.94	-0.39	-0.72	-0.27
Na								1.0	0.24	-0.09	0.51	0.06	0.00	0.81	0.00	-0.06
P									1.0	-0.21	0.66	-0.16	0.00	0.05	0.00	-0.46
Ti										1.0	-0.22	-0.23	0.93	0.39	0.89	-0.05
Sr											1.0	0.05	0.00	0.67	0.00	-0.21
Ba												1.0	0.99	-0.08	0.87	0.22
Ce													1.0	0.00	0.96	0.00
Zr														1.0	-0.04	0.09
V															1.0	0.00
S																1.0

Obs: 47 resultados. Intervalo de significância de 95%. Hachura cinza – correlação positiva. Hachura vermelha – correlação negativa.

A lâmina acECI (55-60m) também foi selecionada para análise por conter alta concentração de cimentação carbonática. A primeira porção analisada contém feldspato do arcabouço com presença de cimentação ferruginosa nas porções alteradas (Figura 6.10.1.2 - fotomicrografias foram obtidas em Microscópio Óptico e em MEV com detector de elétrons retroespalhados (QBSD)).

Figura 6.10.1.2 – Fotomicrografias e resultados de WDS da amostra acECI (55-60m) – feldspato do arcabouço alterado com oxihidroxi de Fe/Al.

Nessa porção, o Ba foi detectado com baixas concentrações relativas, associado ao feldspato potássico (3.300 ppm), sendo que em um outro ponto do feldspato o Ba não foi detectado. Com as porções brilhantes de Fe/Al dentro do feldspato (1.100-1.800 ppm). Com a ilmenita (2.100 ppm) e com o anatásio/rutilo (4.700 ppm) (vide tabela da Figura 6.10.1.2).

Em outra porção da lâmina, onde feldspatos alterados ocorrem em meio à matriz filossilicática (Figura 6.10.1.3), o Ba ocorre associado com apatita (600 ppm), com o k-feldspato (4.000-10.000 ppm), com porções brilhantes de Fe/Al dentro do feldspato (700-1.400 ppm) e

com algum mineral que tem alta proporção de V (400 ppm – ponto A44-07 da fotomicrografia) (vide tabela da Figura 6.10.1.3).

SampleID	Mineral	%O	%Si	%Al	%Fe	%Mn	%Ca	%Mg	%Na	%K	%P	%Ti	%Ba	%S	%Ce	%Zr	%La	%V	%Nd
círculo 4 - feldspato alterado em meio a matriz filossilicática																			
A44-01	Apatita no felds	33.1	3.8	1.2			32.7			1.6	14.3		0.06		1.7	1.4	0.58		0.57
A44-02	Apatita no felds	26.4	4.3	1.7			14.3			1.6	10.6		0.06	0.24	11.5	0.74	2.8	1.2	3.8
A44-03	Fe Oxi no felds	19.6	8.1	4.1	27.8	0.39	0.40	0.90		1.1	1.8	1.6	0.14		3.7		1.5	0.25	1.3
A44-04	Monazita no felds??	33.5	29.6	0.46	2.3		0.3			0.08	4.9	0.21		0.1	10.0	0.67	4.3		3.2
Spectrum 12	Fe Oxi no felds	20.9	7.0	3.7	37.4	0.41	0.39	1.1		0.83	0.50	1.5	0.07		0.81			0.37	
A44-05	Monazita no felds??	23.9	10.9	4.0	12.6		0.68	0.5		1.2	5.5	1.4		0.13	10.9	0.54	4.8	0.20	3.7
A44-06	K-Felds	46.4	32.5	10.9			0.12		0.83	11.8			0.55						
A44-07	V Oxi??	33.5	14.9	2.5	0.67		0.40	3.0		0.14		2.3	0.04	0.15		0.42	0.52	43.0	
A44-08	K-Felds	34.9	28.7	9.7					0.27	12.5			1.0	0.06					
A44-09	K-Felds	52.5	31.8	11.2					0.45	12.4			1.0						
A44-10	K-Felds	52.7	33.7	11.5	0.1		0.08		0.39	13.2			0.40						
Spectrum 20	matriz filossilicática	21.4	22.8	3.6	1.3		0.28	3.6		0.16		0.18							
A44-11	matriz filossilicática	24.2	24.2	4.0	1.5		0.3	4.2		0.22		0.14		0.06					

Figura 6.10.1.3 – Fotomicrografias e resultados de WDS da porção com feldspato alterado em meio à matriz filossilicática da amostra de rocha acECI (55-60m).

Dentro de um nódulo carbonático tingido por cimentação ferruginosa, que a princípio se classificou como de composição ferruginosa pelo seu aspecto visual (Figura 6.10.1.4), o Ba ocorre associado com a ilmenita (1.900-2.500 ppm – ponto A43-07 da fotomicrografia) e com

ponto de óxido de Fe dentro do nódulo (700 ppm). Vale ressaltar que nenhum dos pontos da cimentação carbonática contém o Ba, mas nota-se associação com Ce, V e Nd (vide tabela da Figura 6.10.1.4).

SampleID	Mineral	%O	%Si	%Al	%Fe	%Mn	%Ca	%Mg	%K	%P	%Ti	%Ba	%Ce	%La	%V	%Nd
círculo 3 - nódulo carbonático tingido por cimentação ferruginosa																
A43-01	Calcita	37.4	3.1	0.47	0.72		34.6	0.35	0.16							
A43-02	Fe-Ti Oxi no nód	16.4	1.2	0.23	60.4		1.3				6.0	0.07		0.36	0.19	
A43-03	Ciment.CaCO3	29.4	1.8	0.52	0.34		26.0	0.27	0.13	0.38	0.17		6.2	1.2	5.7	2.8
A43-04	Ciment.CaCO3	27.9	4.4	0.53	0.3		20.1	0.25	0.14	0.65	0.30		9.2	1.7	8.1	3.9
A43-05	Ciment.CaCO3	30.5	2.9	0.33	0.21		19.4	0.23	0	0.74	0.74		10.5	2.1	9.6	4.4
A43-06	Calcita	36.7	3.2	0.73	1.2		33.5	0.38	0.29							
Spectrum 28	Ilmenita	35.0	4.6	0.89	35.5	1.9	0.27	1.2	0.14		22.1	0.19	0.42	0.73	0.5	
A43-07	Ilmenita	44.7	4.9	1.1	26.5	5.1	0.13	1.3	0.11		26.0	0.25		0.63	0.45	
Spectrum 30	Fe Oxi min alt	16.3	3.7	0.67	62.4			0.85	0.08		0.28				0.15	

Figura 6.10.1.4 – Fotomicrografias e resultados de WDS de nódulo carbonático tingido por cimentação ferruginosa da amostra de rocha acECI (55-60m).

Em outro nódulo carbonático, que apresenta franja de calcita bem cristalizada envolvendo os grãos e tingido em algumas porções por cimentação ferruginosa (Figura 6.10.1.5), o Ba só ocorre associado com ponto de óxido de Fe dentro do nódulo (2.100 ppm) (vide tabela da

Figura 6.10.1.5). Novamente, nenhum dos pontos da cimentação carbonática contém o Ba, mas nota-se a presença de Ce, V e Nd em porção tingida por cimentação ferruginosa (pontos brilhantes no zoom da fotomicrografia - Figura 6.10.1.5).

Figura 6.10.1.5 – Fotomicrografias e resultados de WDS de nódulo carbonático da amostra de rocha acECI (55-60m).

Em uma porção de cimentação carbonática microcristalina e com calcita bem cristalizada (Figura 6.10.1.6), o Ba ocorre associado na maior parte com óxido de Fe/Ti (800-1.600 ppm) em meio à cimentação carbonática, bem como com a ilmenita (4.400 ppm). E apenas um dos pontos da cimentação carbonática apresentou 400 ppm de Ba. Nota-se novamente presença de Ce, V e Nd no cimento carbonático (vide tabela da Figura 6.10.1.6).

SampleID	Mineral	%O	%Si	%Al	%Fe	%Mn	%Ca	%Mg	%K	%P	%Ti	%Ba	%Ce	%La	%V	%Nd
círculo 1 - calcita bem cristalizada e cimento carbonático microcristalino																
A41-01	Calcita	45.8	0.09				41.4	0.13								
A41-02	Calcita	66.7				0.24	41.3					0.04				
A41-03	Calcita	66.0	0.62			0.74	37.4									
A41-04	Ce,V,Nd Oxi?? CimCa	22.3	0.56	0.15		0	32.4	0.1	0.07				2.7	0.67	3.0	1.0
A41-05	Ce,V,Nd Oxi?? CimCa	16.5	5.6	1.1		0	4.9	1.1	0.08	1.0			17.1	3.0	15.8	4.1
A41-06	Ciment.CaCO3	40.5	0.15			0.43	39.8									
A41-07	Fe-Ti Oxi / Ilmen?	25.5	3.4	0.33	49.2	0.28	0.12	0.87	0.08		11.43	0.16		0.78	0.55	
A41-08	Fe-Ti Oxi / Ilmen?	41.4	0.86	0.19	53.6	0.35	0.18	1.6		0.11	9.4	0.13		0.78	0.43	
A41-09	Fe-Ti Oxi / Ilmen?	25.1	12.9	2.6	34.6	0.21	0.21	3.4	0.22		6.3	0.12		0.86	0.35	
spectrum 45	Ilmenita	37.9	0.96		29.0	0.57		1.6			31.9	0.44		0.46	0.49	
Spectrum 46	Fe Oxi / Ilmen?	24.8	14.8	2.8	9.9		0.33	3.0			10.6	0.08				

Figura 6.10.1.6 – Fotomicrografias e resultados de WDS de cimentação carbonática com calcita bem cristalizada da amostra de rocha acECI (55-60m).

Outros pontos de microanálise foram feitos na lâmina acECI (55-60m) e dentre eles, o Ba ocorre associado com os mesmos minerais já citados anteriormente: Ilmenita (1.800-3.100 ppm); Óxidos de Fe/Ti (700 ppm), nota-se que onde há somente óxido de Fe o Ba não ocorre; Anatásio/Rutilo (5.400 ppm); K-feldspato (3.500-8.900 ppm) e em associação com Ce, V e Nd (1.100-4.800 ppm). Além desses minerais, o Ba apareceu também com grandes concentrações em massa (6.600-13.100 ppm) associado com altas concentrações de Mn em um nódulo de Fe/Mn (Figura 6.10.1.7).

Com os resultados obtidos nessa lâmina, pode-se concluir novamente que o Ba ocorre associado à diferentes porções do substrato em diferentes proporções relativas, óxido de Mn/Fe > K-feldspato ≥ óxido de titânio > Ce, V e Nd ≥ ilmenita > óxidos Fe/Al/Ti > apatita > cimentação carbonática. Confirmando o observado nos resultados da extração sequencial que as maiores concentrações de Ba encontram-se na fração óxidos e residual, bem como pelas análises de ICP nas frações, onde a fração fina e a fração pesados contêm as maiores concentrações em massa.

Figura 6.10.1.7 – Fotomicrografias e resultados de WDS de nódulo Fe/Mn da amostra de rocha acECI (55-60m).

Em outra lâmina analisada por conter nódulos carbonáticos aBRCBN (55-60) e encontrar-se num horizonte com alta cimentação carbonática, o Ba ocorre associado com pontos de óxido de Fe e Fe/Al dentro do mineral substituído (1.000-1.900 ppm), dentro de um nódulo carbonático com minerais alterados com substituição ferruginosa (Figura 6.10.1.8). O ponto feito na cimentação carbonática não detectou o Ba (vide tabela da Figura 6.10.1.8).

Figura 6.10.1.8 – Fotomicrografias e resultados de WDS em nódulo carbonático da amostra de rocha aBRCBN (55-60m).

Alguns pontos de análise foram feitos na cimentação carbonática do arcabouço que forma franja de calcita no entorno dos grãos e encontra-se coberta por cimentação ferruginosa (Figura 6.10.1.9), o Ba foi detectado em substituição ferruginosa de um mineral (2100ppm), com óxidos de Ti (3.900-5.100 ppm) e associado com óxidos de Fe/Al/Ti que tingem a cimentação carbonática (2.000 ppm). Nota-se que o ponto feito na franja de calcita apresentou alta porcentagem de Fe, mas não detectou o Ba (vide tabela da Figura 6.10.1.9).

Outros pontos de análise foram feitos em feldspatos potássicos alterados do arcabouço com substituição ferruginosa (Figura 6.10.1.10), o Ba foi detectado em associação com óxidos de Fe e óxidos de Fe/Al substituindo o feldspato potássico (2.200-3.500 ppm), com o feldspato potássico (2.600 ppm) e mineral rico em terras raras (Ce, V e Nd) (800 ppm). Nota-se que o ponto feito na cimentação carbonática apresentou alta porcentagem de Al, mas não detectou o Ba (vide tabela da Figura 6.10.1.10).

Figura 6.10.1.9 – Fotomicrografias e resultados de WDS em cimentação carbonática do arcabouço com franja de calcita da amostra de rocha aBRCBN (55-60m).

Na mesma porção da lâmina, outras análises semi-quantitativas foram feitas com EDS em outros grãos cobertos e/ou com parcial substituição ferruginosa. No primeiro grão, marcado com um círculo vermelho nas micrografias das Figuras 6.10.1.10 e 6.10.1.11, altas concentrações relativas de Ba em massa (4.500-15.200 ppm) foram detectadas em pontos brilhantes sobre um grão de quartzo (vide Tabela da Figura 6.10.1.11).

Com um maior zoom no ponto brilhante abr55010-8 indicado com círculo vermelho na Figura 6.10.1.12, confirmou-se a presença de barita precipitada em grão de quartzo, sendo as maiores concentrações de Ba (11.900-19.000 ppm) associadas com a presença de Fe (vide tabela da Figura 6.10.1.12). Nota-se também que o S ocorre em outro ponto (abr55012-8) somente com o Fe e sem o Ba, indicando que a presença de algum FeS, veja que o grão de quartzo possui parcial cobertura ferruginosa (vide círculo vermelho da micrografia da Figura 6.10.1.10), sugerindo que a presença de S fez com que o Ba disponível precipitasse como barita. Lembra-se aqui que a barita foi observada na fração argila por DRX (Tabela 6.4.1) e as maiores concentrações de Ba nessa amostra estão na fração fina (Figura 6.6.1).

Figura 6.10.1.10 – Fotomicrografias e resultados de WDS de minerais alterados com substituição ferruginosa no arcabouço da amostra de rocha aBRCBN (55-60m).

Figura 6.10.1.11 – Fotomicrografias e resultados de EDS de grão de quartzo com parcial cobertura ferruginosa da amostra de rocha aBRCBN (55-60m).

Alguns grãos de feldspato alterados também foram investigados na mesma porção da lâmina aBRCBN (55-60m). Em dois pontos de um dos grãos (Figura 6.10.1.13) o Ba foi encontrado em altas concentrações relativas (8.900-12.100 ppm), com valores não observados até então. Vale ressaltar que a ocorrência do Ba é dispersa, não sendo observado em outros pontos do feldspato.

O fato de as maiores concentrações relativas de Ba ocorrerem nessa lâmina, dentre as lâminas e porções de lâminas analisadas, pode estar associado à circulação de fluidos enriquecidos em Fe e Ba, atestada pela cobertura ferruginosa dos grãos e da cimentação carbonática (Figuras 6.10.1.9 e 6.10.1.10), bem como a presença de sulfeto de Fe em porção específica da lâmina.

Pode-se observar também que dentre as lâminas e porções de lâminas analisadas, poucos foram os pontos em que o Ba ocorreu associado ao carbonato de cálcio da cimentação carbonática e quando detectado, com baixas concentrações relativas (200-400 ppm). Na maior parte das vezes, ocorre associado com óxidos de Fe dentro da cimentação carbonática. Vale aqui comentar os resultados da extração sequencial, onde o Ba na fração carbonatos tem correlação positiva com o Fe e o Al da mesma fração e a maior proporção de Ba extraível da fração carbonatos ocorre justamente nessa lâmina (aBRCBN (55-60m), indicando que dentro

do horizonte de maior cimentação (55-60m), a maior fonte de Ba encontra-se nas rochas com textura nodular e não nas que possuem cimentação intensa (crosta dura).

Figura 6.10.1.12 – Fotomicrografias e resultados de EDS em zoom no ponto brilhante rico em Ba do grão de quartzo da amostra de rocha aBRCBN (55-60m).

Figura 6.10.1.13 – Fotomicrografias e resultados de EDS em feldspato potássico alterado na mesma porção da amostra de rocha aBRCBN (55-60m).

E dos resultados de MEV confirma-se também o observado na extração sequencial, que as maiores massas de Ba encontram-se nos óxidos, mais enriquecido com óxido de Mn, seguido pelos de Ti, Ti/Fe, Fe/Al, e nos silicatos, principalmente no feldspato potássico. Ocorrendo também em menor proporção em massa nas frações mais disponíveis como a carbonática e associada aos argilo-minerais. Dentre as amostras e porções analisadas com MEV, essas proporções de Ba em relação aos minerais podem ser visualizadas na Tabela 6.10.1.6.

Tabela 6.10.1.6 – Proporção de Ba em relação aos minerais.

	55-60m	55-60m	20-25m											
[Ba] %	Brt	Nód Fe/Mn	Mn Óxi	Anat/Rut	k-feldsp	Ilmenita	Fe/Al/Ti Óxi	Fe Óxi	Fe/Ti Óxi	Fe/Al Óxi	TR	Aluminos	CaCO3	
MÍN	2.04	6.64	1.85	0.39	0.19	0.17	0.12	0.07	0.07	0.06	0.04	0.04	0.02	
MEDIANA	9.54	8.87	5.44	0.49	0.38	0.25	0.20	0.16	0.12	0.11	0.07	0.06	0.03	
MÁX	18.98	13.13	7.71	0.54	12.11	0.44	0.22	0.35	0.21	0.19	0.48	0.12	0.04	

Brt - barita; Nód Fe/Mn - nódulo de Fe/Mn; Mn Óxi - óxido de Mn; Anat/Rut - Anatásio/Rutilo; k-feldsp - K-feldspato; Óxi - óxido; TR - minerais/cimentação com Terras Raras; Aluminos – aluminossilicato; CaCO3 – cimentação carbonática e/ou calcita.

6.10.2. Salto de Pirapora

Dentre as amostras de solo de Salto de Pirapora, selecionou-se aquelas com maiores concentrações de Ba visando a identificação semiquantitativa de possíveis associações químicas e minerais, com o objetivo de checar sua origem. Na amostra PM-04 (4-5m), que possui uma das maiores concentrações de Ba, associado a Sr e P, obteve-se os resultados mostrados na tabela da Figura 6.10.2.1. Como nas análises químicas e mineralógicas anteriores, o Ba (124.400 ppm) encontra-se associado ao fósforo, e com Sr na gorceixita (vide pm44005-2 na tabela da Figura 6.10.2.1), já identificada pelo DRX e cujos comentários sobre sua presença na matéria-prima de fertilizantes fosfatados encontram-se no tópico sobre FRX (Item 6.5). Além de ocorrer na gorceixita, encontra-se disseminado na matriz do solo em menores proporções, assim como o P, possivelmente associado à caulinita (28.900 ppm), zircão (29.300 ppm) e óxido de Fe/Al (36.300 ppm), confirmando os resultados das análises ICP Frações, onde o Ba ocorre em maiores proporções nas frações finas e pesados. Na segunda tabela da Figura 6.10.3.1 com as análises químicas do zoom feito na área onde detectou-se a gorceixita, conclui-se que o Ba está realmente associado à ela, com teores variando entre 70.300 e 147.100 ppm. O Sr acompanha o Ba em todos os pontos associados à gorceixita.

Micrografia	SampleID	Mineral	%O	%SiO2	%Al2O3	%Fe2O3	%MnO	%CaO	%P2O5	%TiO2	%SrO	%BaO	%HfO2	%Cr2O3	%ZrO2
pm445005	pm445005-1	Qtz	53.2	46.29	0.51										
pm445005	pm445005-2	Gorceixita?	41.84	6.21	15	7.75		1.52	11.95		3.29	12.44			
pm445005	pm445005-3	Zircão?	37.2	15.63	6.69	0.56		0.18				2.93	0.73		36.0
pm445005	pm445005-5	Fe Oxi	39.89	10.6	10.47	36.35			1.73	0.97					
pm445005	pm445005-6	Fe Oxi	33.72	5.39	1.97	54.9	0.56			2.29				1.17	
pm445005	pm445005-7	Caolinita? com P	49.07	25.74	17.25	2.07		0.31	2.03	0.64		2.89			
pm445005	pm445005-8	Fe Oxi	39.19	11.57	8.49	39.64			1.1						
pm445005	pm445005-9	Fe / Al Oxi com P	37.41	5.48	9.62	39.99			3.87			3.63			
pm445005	pm445005-11	Caolinita? com P	50.31	27.79	18.67	2.06			0.61	0.55					
	Micrografia	SampleID	Mineral	%O	%SiO2	%Al2O3	%Fe2O3	%CaO	%P2O5	%TiO2	%SrO	%BaO	%Ce2O3		
	Zoom na área onde a Gorceixita foi identificada (pm445005-2)														
	pm445008	pm445008-1	Gorceixita?	43.24	8.79	15.34	3.71	1.39	11.92			3.29	12.3		
	pm445008	pm445008-2	Gorceixita?	43.04	9.36	15.67	1.99	1.68	11.44			2.77	14.05		
	pm445008	pm445008-3	Gorceixita?	42.72	7.63	16.52	1.47	1.66	12.21			3.08	14.71		
	pm445008	pm445008-4	Gorceixita?	43.32	10.39	16.42	4.79	1.03	9.72			2.94	11.39		
	pm445008	pm445008-5	Gorceixita?	44.1	11.39	15.17	5.31	0.68	7.91	5.27		2.44	7.73		
	pm445008	pm445008-6	Gorceixita?	44.53	9.43	18.46	1.13	1.22	11.26			3.37	10.6		
	pm445008	pm445008-7	Gorceixita?	43.79	10.07	17.11	1.57	1.55	10.73	29.52		2.84	12.35		
	pm445008	pm445008-13	Gorceixita?	45.32	13.03	17.94	1.65	0.86	9.14			2.81	8.02	1.23	
	pm445008	pm445008-14	Gorceixita?	46.22	18.72	13.43	4.22	0.87	7.43			2.07	7.03		

Figura 6.10.2.1 – Fotomicrografias e resultados de EDS em porção de solo da amostra de solo PM-04 (4-5m).

Os resultados obtidos na amostra PM-04 (8-9m), que também possui uma das maiores concentrações de Ba, também confirmou sua associação com Sr e P (tabela da Figura 6.10.2.2), associado à gorceixita com teores variando entre 58.800 – 119.200 ppm. O Sr acompanha o Ba em todos os pontos com exceção de dois onde a fase mineral gorceixita não pode ser definida e onde há maiores proporções de Fe e Al, certamente associados à matriz filossilicática que possui também óxihidróxidos de Fe (pontos 23 e 24 da tabela da Figura 6.10.2.2). Nota-se que diferente das amostras de Gália, o Ba não se encontra associado nessas amostras com os óxidos de Fe e/ou Ti.

Em outra amostra também enriquecida em Ba e Ni (PM-19 (3,5-4,2m)), o Ba foi identificado muito provavelmente também como gorceixita (45.400 – 129.400 ppm – vide tabela da Figura 6.10.2.3), apesar desta não ter sido detectada nas análises DRX, possivelmente devido à baixa cristalinidade associada com a fonte de Ba, que nesse caso, é uma lagoa de efluentes e não o resíduo sólido puro, como no caso do PM-04, localizado no Depósito de Resíduos Sólidos. Nota-se que o tamanho das partículas analisadas por EDS nessa amostra (círculo rosa da figura 6.10.2.3) é bem menor se comparado com o tamanho das partículas das amostras do PM-04. Enquanto o Ba está associado com o Sr em todos os pontos das amostras do PM-04, essa correlação não é observada no PM-19. Tais fatos também levam à possibilidade de acúmulo do Ba, juntamente com o fosfato sobre os aluminossilicatos. Nota-se a presença de possíveis apatitas, e estas não contêm Ba, assim como feldspato potássico e óxidos de Fe/Al/Ti, aos quais o Ba encontra-se associado nas rochas de Gália.

A amostra do PM-19 na profundidade do nível de água subterrânea PM-19 (7,5-8,2m), embora contenha menores concentrações de Ba e Ni que a amostra PM-19 (3,5-4,2m) que se encontra bem na profundidade da base da lagoa, ocorre também associado com o P, mas os teores são menores (25.000 – 54.000 ppm, máximo de 131.000 ppm), os pontos enriquecidos encontram-se bem dispersos em meio a aluminossilicatos (ilitas e do grupo da esmectita), e as fases minerais estão mais difíceis de serem identificadas (vide Tabela da Figura 6.10.2.4), corroborando para a possibilidade de simples acúmulo de Ba e P junto aos aluminossilicatos, sem formação da fase gorceixita.

Figura 6.10.2.2 – Fotomicrografias e resultados de EDS em porção da amostra de solo PM-04 (8-9m).

Figura 6.10.2.3 – Fotomicrografias e resultados de EDS em porção da amostra de solo PM-19 (3,5-4,2m).

Figura 6.10.2.4 – Fotomicrografias e resultados de EDS em porção da amostra de solo PM-19 (7,5-8,2m).

Dentre as amostras com suspeita de impacto antrópico, as amostras do PM-24/45 que está localizado em área de mata, cuja descrição macroscópica não identificou indícios de contaminação, apresenta teores anômalos de Ba, Co, Ni e Pb na amostra superficial (0-1m), que por sua vez, apresenta maiores concentrações relativas que as amostras mais profundas (4-6m) e (6-8m), onde o Pb não foi detectado com concentrações anômalas. Dos resultados semiquantitativos (tabelas da Figura 6.10.2.5 e 6.10.2.6), pode-se observar que o Ba ocorre com teores variando entre 34.000 – 118.300 ppm, associado com Mn, Fe e em alguns casos com Ce e Pb. Pela figura 6.10.2.5 parece que houve uma remobilização seguida de co-precipitação desses metais sobre os aluminossilicatos que compõe o solo. Da Figura 6.10.2.6, nota-se que as áreas cobertas pelo Mn, Fe e Ba são muito semelhantes, também coberta pelo Ce, mas mais concentradamente na região central. Alguma correlação é observada com o P, mas este encontra-se mais correlacionado com os argilominerais do entorno (Al e Mg), do que com os metais co-precipitados. Tais evidências levam à conclusão de que o Ba, bem como o Pb, sejam naturais nesse local. O Ba também foi detectado com baixa concentração em um k-feldspato (6.800 ppm), como detectado nas amostras de rocha de Gália.

SampleID	Mineral	%O	%SiO2	%Al2O3	%Fe2O3	%MnO	%CaO	%MgO	%K2O	%P2O5	%TiO2	%BaO	%La2O3	%Ce2O3	%Nd2O3	%ThO2	%PbO
PM45005-01	Mn / Fe Oxi com Ce	27.73	5.36	3.17	13.71	33.14	0.26			0.83		10.31		4.93			0.56
PM45005-04	Qtz?	38.59	20.29	3.1	1.73				0.41								
PM45005-05	Mn / Fe / Al Oxi ??	38.18	14.57	9.68	12.46	19.12	0.22	0.97	0.31	0.63		3.4					0.46
PM45005-07	Fe Oxi	32.39	3.51	1.95	61.44		0.31		0.2								
PM45005-09	Mn / Fe Oxi ?? com Ce	36.4	19.27	2.61	7.32	12.02	0.46	0.47		1.46		4.65		14.63			0.73
PM45005-10	Fe Oxi??	41.46	18.93	4.77	32.96			0.56	0.53	0.78							
PM45005-13	Monazita - Ce	38.26	9.64	5.55	1.09		0.66	0.76		12.19			8.18	16.02	5.35	2.29	
PM45005-14	Fe Oxi	34.94	5.56	4.38	52.42	0.38		0.37	0.19	0.97	0.8						
PM45005-15	Anatásio/Rutilo??	40.58	1.96	0.9	1.03			0.11			55.43						
PM45005-21	Fe Oxi??	38.38	11.48	5.93	41.83		0.26	0.88	0.21	1.03							
PM45005-24	Anatásio/Rutilo??	42.67	7.64	5.54	1.86			0.47			41.83						
SampleID	Mineral	%O	%SiO2	%Al2O3	%Fe2O3	%MnO	%CaO	%MgO	%K2O	%P2O5	%TiO2	%V2O5	%BaO	%Ce2O3	%PbO		
PM45010-01	Mn / Fe Oxi com Ce	26.53	3.41	2.77	12.22	24.13					2.8		7.78	19.18	1.19		
PM45010-02	Mn / Fe Oxi	28.44	5.48	3.19	13.21	36.12	0.47	0.7			0.92		11.49				
PM45010-03	Mn / Fe Oxi com Ce	25.3	3.43	1.45	13.81	35.57	0.49		0.35	0.74			11.83	7.03			
PM45010-04	Aluminoss?	49.61	29.94	13.25	4.06		0.36	2.77									
PM45010-05	Qtz	53.26	46.74														
PM45010-08	Mn / Fe Oxi	33.38	11.77	4.75	14.87	27.73		0.64	0.66				6.21				
PM45010-09	Mn / Fe Oxi	30.85	8.22	4.54	16.55	32.28			0.61				6.95				
PM45010-10	Ilmenita?	39.66	8.37	2.84	10.83	1.91			0.8		29.74	2.2		3.65			
PM45010-11	k-feldspato	44.74	28.06	8.96	4.75					13.49							
PM45010-12	qtz	53.2	46.32	0.48													
PM45010-14	k-feldspato	46.91	31.18	9.89						11.09							

Figura 6.10.2.5 – Fotomicrografias e resultados de EDS em porção da amostra de solo PM-24/45 (6,0-8,0m).

Figura 6.10.2.6 – Fotomicrografias de mapeamento elemental de porção da amostra PM-24/45 (6,0-8,0m).

7 CARACTERIZAÇÃO DA FASE LÍQUIDA

7.1 Análises Químicas e Físico-Químicas

7.1.1. *Aquíferos do Estado de São Paulo*

As avaliações do banco de dados da CETESB, bem como dos poços dos aquíferos Marília e Adamantina estão interpretados e escritos no formato de artigo técnico submetido à revista *Journal of South American Earth Sciences* inserido no ANEXO VII.

7.1.2. *Aquífero Marília em Gália*

Os resultados das análises químicas das campanhas de amostragem nos poços de monitoramento em Gália são apresentados na Tabela 7.1.2.1.

Os procedimentos de garantia e controle de qualidade das análises químicas incluíram análises em amostras de brancos, spikes e duplicatas em laboratório, cujos resultados indicaram que as análises apresentam precisão e exatidão satisfatórias. O erro analítico global das análises de cátions e ânions foi avaliado através da checagem do balanço iônico (EN %), cujos resultados situam-se dentro do limite de erro considerável bom ($\pm 10\%$) para águas com as condutividades observadas (Tabela 7.1.2.1).

7.1.2.1. *Variação da Composição Química em Profundidade*

Como descrito no item 6.1.1 e observado na Figura 6.1.1.1, os poços de monitoramento foram instalados com seções filtrantes atravessando camadas litológicas distintas em diferentes profundidades, justamente objetivando definir qual o horizonte mais rico em Ba e sua origem nas águas mais rasas do aquífero Marília. As águas do PM-03 representando a zona rasa. As águas do PM-02 representando a zona intermediária e as águas do PM-01 representando a zona mais profunda, já numa transição para o aquífero Adamantina. Com a medição de nível de água nos poços é possível definir um fluxo basicamente descendente, ou seja, do PM-03 para o PM-01, desde que haja conexão entre os aquíferos. A cimentação carbonática intensa pode obstruir os poros e transformar o aquífero em aquitarde, é o que se pensa que ocorre no horizonte entre 45,9 e 75,0 m, onde o PM-02 foi instalado com seção filtrante entre 52 e 58 m (Figura 6.1.1.1).

Os resultados químicos mostram bem a diferenciação de composição, indicando a ocorrência dos três ambientes hidroquímicos distintos. Pode-se observar uma tendência de aumento do pH com a profundidade, devido à adsorção dos íons H^+ ao material geológico em trocas iônicas, acompanhado pela diminuição dos valores de condutividade elétrica, alcalinidade de bicarbonato, teores de cálcio, magnésio e sílica, e pelo aumento de sódio, potássio, estrôncio e sulfato. Esse padrão de variação dos parâmetros com a profundidade

também é observado no teste de bombeamento executado no poço de abastecimento de Gália (P-41), cujos resultados são apresentados no artigo técnico do ANEXO VII.

Tabela 7.1.2.1 - Resultados dos parâmetros físico-químicos e químicos dos poços de monitoramento da cidade Gália - SP.

Amostra	G Lagoa	G Cór	G PM-03	G PM-02	G PM-01	G Lagoa	G Cór	G PM-03	G PM-02	G PM-01
Data	JUL/2010	JUL/2010	JUL/2010	JUL/2010	JUL/2010	JAN/2011	JAN/2011	JAN/2011	JAN/2011	JAN/2011
NA			3.87	15.64	34.06			3.76	16.17	35.33
Temp	21.6	20.9	23.8	27.0	24.1	25.0	26.4	28.0	23.7	25.6
pH	7.43	7.94	7.04	8.86	9.37	6.92	7.59	7.24	7.93	8.25
Eh	420.7	419.9	287.7	266.4	386.5	422.2	578.8	371.2	782.1	315.5
OD	-	-	-	-	-	4.8	3.3	2.9	3.5	3.2
CE	501	311	443	276	264	486	402	460	289	211
Ca	51.36	39.58	63.09	21.08	7.42	56.27	50.62	62.56	28.77	21.11
Mg	7.50	8.96	16.16	18.48	7.29	8.01	11.85	15.48	16.33	9.66
K	5.40	2.50	2.30	5.70	16.80	4.20	11.00	2.60	3.00	4.10
Na	24.00	8.20	2.70	4.70	21.6	24.30	6.20	2.60	1.30	4.30
Al	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	0.12	0.08	0.08	0.11	0.1
Fe	<0.05	0.12	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.25	<0.05	0.05	<0.05
Mn	0.22	0.09	0.03	0.03	0.03	0.015	0.14	0.009	0.012	0.002
Ba	0.13	0.27	0.28	1.54	0.34	0.33	0.24	0.34	2.18	0.88
Sr	0.25	0.33	0.53	0.58	1.46	0.35	0.33	0.52	0.65	0.76
HCO3	176.59	151.32	219.56	159.38	93.94	140.31	194.62	225.52	165.88	108.58
CO3	0.23	0.65	0.12	0.61	5.71	0.06	0.37	0.19	0.7	0.95
NO3	0.11	5.23	16.13	1.25	7.97	37.57	7.4	16.27	0.21	1.25
NO2	0.1	0.02	0.02	0.009	0.02	0.34	0.06	0.03	0.04	0.02
SO4	13.21	5.4	4.43	1.29	7.78	22.61	6.16	1.62	0.45	2.83
Cl	27.63	9.98	4.58	2.85	13.45	30.62	9.58	3.54	0.55	1.62
F	0.1	0.23	0.07	0.08	0.12	0.06	0.12	0.08	0.07	0.14
HPO42	0.48	0.03	0.05	0.04	0.06	0.13	0.05	0.03	0.04	0.07
Si	9.51	9.48	14.37	11.58	5.27	8.04	8.31	13.85	11.61	5.22
EN%	5	2.6	6.69	3.45	-0.54	4.64	4.5	5.73	3.45	5.78

Algumas exceções nessa tendência geral de variação química com a profundidade são observadas para alguns parâmetros. Como por exemplo o Mg que ocorre com concentrações mais altas no PM-02 do que no PM-03, e o Na que ocorre com concentrações mais baixas no PM-02 em relação ao PM-03 na segunda campanha (JAN/2011). Nota-se também que na segunda campanha, as concentrações de manganês e ferro apesar de baixas, são maiores no PM-02, que também apresentou maior potencial de óxi-redução e OD, diferente do esperado já que as formas de Fe e Mn em equilíbrio na solução são as reduzidas e normalmente precipitam em ambientes oxidantes. Quanto aos ânions, apesar de o sulfato apresentar tendência de aumento de concentrações em profundidade, ocorre com menores concentrações no aquífero intermediário (PM-02). Enquanto o nitrato e cloreto, que podem indicar alteração de qualidade

por esgoto sanitário e portanto tendência de diminuição com a profundidade, ocorrem com maiores concentrações como esperado no aquífero raso (PM-03) e menores no aquífero intermediário (PM-02), indicando que o horizonte do PM-02 funciona como um aquitarde.

Algumas variações químicas ao longo de tempo já foram comentadas acima, mas vale destacar as diferenças geral e específica observadas. No caso do aquífero raso (PM-03), observa-se ligeiro aumento de pH, Eh e condutividade elétrica na campanha de JAN/11, devido ao aumento de infiltração de águas meteóricas. A maior parte dos íons apresentou ligeiro decréscimo, provavelmente devido à diluição, com exceção do HCO_3^- , consequência do aumento da formação e dissociação do ácido carbônico, com a nova frente de águas meteóricas. Já o aquífero intermediário (PM-02), cujo nível de água não aumentou, mas sim diminuiu aproximadamente 0,5m na campanha de chuva (JAN/11), apresentou decréscimo relativo do pH e aumento do Eh. Acompanhando a redução do pH, o cálcio, bem como o bicarbonato aumentaram, sugerindo maior dissolução de calcita, bem como o Sr, que está diretamente relacionado com a cimentação carbonática. O Mg, K, Na, assim como NO_3^- , Cl^- e SO_4^{2-} apresentaram relativa redução, indicando possível diluição. Quanto ao aquífero profundo (PM-01), cujo nível de água também diminuiu (1,3 m) na campanha de chuva (JAN/11), também apresentou decréscimo relativo do pH. Como no PM-02, as concentrações de Ca aumentaram consideravelmente e em menor proporção as de Mg e HCO_3^- . O K e Na, assim como NO_3^- , Cl^- e SO_4^{2-} apresentaram considerável redução, enquanto o Sr, relativa redução. As variações químicas observadas são muito maiores do que as medidas nos aquíferos raso e intermediário e suspeita-se de alguma alteração do ambiente do aquífero no momento da amostragem na campanha de inverno (JUL/10), cujos resultados estão muito discrepantes com o restante. A amostra na ocasião apresentava coloração esbranquiçada e alta turbidez, o que leva à suspeita de superbombeamento do poço durante a purga e duas possíveis hipóteses para os resultados – a primeira, com o superbombeamento houve aquecimento da bomba, causando aumento de temperatura da água e precipitação da calcita, o que explica as menores concentrações de cálcio e HCO_3^- . No entanto, somente essa hipótese não explica as altas concentrações de K, Na, NO_3^- , Cl^- e SO_4^{2-} . Uma possibilidade seria a do superbombeamento ter trazido águas mais distantes enriquecidas nesses íons. Como comentado acima, pelo teste de bombeamento feito no poço de abastecimento de Gália (P-41), sabe-se que as águas até 6h de bombeamento apresentam aumento de K e Sr e as águas mais profundas são enriquecidas em Na e SO_4^{2-} (vide Tabela 4 do artigo no ANEXO VII). As altas concentrações de NO_3^- e Cl^- só poderiam ser explicadas pelo bombeamento de águas distantes do Adamantina, como mostra a Tabela 3 do artigo no ANEXO VII, há poços de abastecimento no Adamantina com altas concentrações de NO_3^- e Cl^- . Portanto, uma nova campanha seria necessária para confirmar a hidroquímica do aquífero profundo na campanha de inverno.

As águas superficiais analisadas possuem composição química diferenciada das águas dos poços de monitoramento. Comparativamente com o PM-02 que é o mais raso, possuem menores concentrações de Ca, Mg, Ba, Sr, HCO_3^- , NO_3^- (exceção da lagoa na campanha de verão) e Si; e maiores de K, Na, Fe (no caso do córrego), Mn, CO_3^{2-} , SO_4^{2-} e Cl^- .

A lagoa, como esperado, concentra mais os íons do que o córrego, sendo mais enriquecida em Ca, Na, K (JUL/10), Mn (JUL/10), Ba (JAN/11), HCO_3^- , NO_3^- (JAN/11), SO_4^{2-} , Cl^- e HPO_4^{2-} .

7.1.2.2. Hidroquímica das Espécies Maiores

Os resultados analíticos indicam águas predominantemente Ca-Mg- HCO_3 (Figura 7.1.2.1.1), com algumas diferenciações entre si, resultantes dos diferentes pontos de amostragem. Os pontos com denominação 1 (cor preta) são da campanha de inverno (JUL/10) e os denominados 2 (cor azul), da campanha de verão (JAN/11).

Figura 7.1.2.1.1 – Tipos hidroquímicos das amostras dos poços de monitoramento de Gália.

Observa-se no diagrama de Piper que com relação aos ânions, o HCO_3^- é predominante, em menor proporção nas águas do córrego e da lagoa, que apresenta maiores concentrações relativas de Cl^- e SO_4^{2-} . Quanto aos cátions, o Ca é predominante principalmente no aquífero raso ($\text{Ca} \gg \text{Mg} \gg \text{K} = \text{Na}$) e nas águas do córrego ($\text{Ca} \gg \text{Mg}$) e da lagoa ($\text{Ca} \gg \text{Mg} > \text{Na} > \text{K}$), enquanto os aquíferos intermediário ($\text{Ca} > \text{Mg} \gg \text{K} \geq \text{Na}$) e profundo ($\text{Ca} > \text{Mg} > \text{K} = \text{Na}$) são também enriquecidos em Mg, à exceção do PM-01 (JUL/10), provavelmente resultante de

uma anomalia nas condições de amostragem, como comentado acima. A Figura 7.1.2.1.2 mostra bem a diferenciação hidrogeoquímica entre os diferentes níveis do aquífero através dos diagramas de Stiff.

7.1.2.3. Concentrações de Bário na Água

As maiores concentrações de bário são observadas no PM-02 (aquífero intermediário), variando de 1,54 mg/L a 2,18 mg/L, seguido do PM-01 (zona profunda) com 0,88 mg/L, acima do padrão de potabilidade (0,7 mg/L - MS, 2011). Como descrito na caracterização da fase sólida, esse poço foi instalado com seção filtrante no horizonte de cimentação carbonática mais intensa, que acredita-se ter comportamento de aquitarde, com fluxo reduzido de água subterrânea. E portanto, a junção entre maior aporte de bário nesse horizonte, como mostram os resultados de extração sequencial e MEV, e o menor fluxo de água subterrânea, resulta na concentração de Ba^{2+} na água subterrânea. A correlação negativa entre o Ba^{2+} e o SO_4^{2-} nesse horizonte, deve também contribuir para a manutenção das maiores concentrações de bário na água. Uma vez que não há fonte formadora de SO_4^{2-} no material sólido e não há fluxo de águas que possam trazer esse íon, o bário não precipita como barita, permanecendo dissolvido na água.

No caso do aquífero livre (PM-03), onde o contato direto com a atmosfera e as águas meteóricas propicia pH's mais ácidos e a formação de íons bicarbonatos, e favorece a dissolução da calcita, as concentrações de bário na água são relativamente menores (0,28 e 0,34 mg/L). Segundo estudos, soluções com altas concentrações de cálcio suprimem troca catiônica (WESTRIC, 1999), o que pode estar mantendo o bário pouco disponível para a solução. Nos resultados da fração sólida é a amostra com menor proporção de Ba nas frações trocáveis e carbonatos, e maior porcentagem na fração óxidos, detectado em óxidos de manganês pelo MEV. Acredita-se que esse menor aporte na fase sólida, o maior fluxo de águas no aquífero raso e o mecanismo de troca iônica mantém as concentrações de bário mais baixas.

Enquanto no aquífero mais profundo, onde há maior porcentagem de bário na fração trocável, e maiores concentrações relativas de sulfato, bem como maior fluxo de águas do que no aquífero intermediário, acredita-se que o aporte da fase trocável, mais disponível em relação às outras fases, em associação com concentrações de cálcio relativamente menores na solução, sejam as principais causas da manutenção do Ba em solução.

Figura 7.1.2.1.2 – Seção geológica e diagramas de Stiff das amostras dos poços de monitoramento.

A Tabela 7.1.2.3 mostra as correlações observadas nos poços de monitoramento de Gália e traduzem grande parte das observações feitas acima, já que as correlações são resultantes da variação do conteúdo hidroquímico em profundidade. Por exemplo, a correlação negativa do Ca com pH se dá pela maior dissolução da calcita em ambientes mais ácidos como o observado no aquífero raso, bem como a correlação positiva com a condutividade elétrica que é maior no mesmo aquífero devido ao aumento de íons em solução resultantes do maior grau de intemperismo, ou seja, da maior dissolução de minerais. O mesmo raciocínio é válido para a correlação positiva entre a condutividade elétrica e o íon HCO_3^- . Já no caso da correlação positiva entre a condutividade elétrica e o íon NO_3^- é devido ao maior aporte desse íon antrópico no aquífero raso, que provavelmente também colabora para o aumento da condutividade elétrica.

Os íons Sr e CO_3^- aumentam em profundidade e portanto, apresentam correlação negativa com a condutividade elétrica. O íon CO_3^- aumenta devido ao aumento do pH, enquanto o Sr aumenta devido à trocas iônicas, relacionadas com o aumento do pH. Assim como a correlação positiva do K com o pH também se deve às trocas iônicas, onde o H^+ vai se adsorvendo, os íons vão indo para a solução.

O OD e Ba apresentam correlação positiva, mas ocorrem em maiores concentrações no aquífero intermediário por diferentes razões. Os maiores teores de OD nesse nível se devem provavelmente à diminuta ação de matéria orgânica. A correlação negativa do OD com o NO_3^- é contrária do esperado, já que o nitrato é uma forma que ocorre em ambientes oxidantes e está correlacionado pois o aquífero intermediário que contém maior OD, contém menor NO_3^- , por reduzir a carga antrópica desse íon introduzida em ambiente raso devido à sua baixa porosidade e resultante comportamento de aquiclude. Assim como a correlação positiva entre Ca e NO_3^- está relacionada às maiores concentrações dos dois íons no aquífero raso por motivos distintos já comentados acima. O mesmo se observa para as correlações negativas entre NO_3^- e CO_3^- , NO_2^- e Na, e entre Cl^- e OD. Da mesma forma ocorre com as correlações negativas entre Si e os íons Sr e CO_3^- . O Si ocorre em maiores concentrações no aquífero raso devido ao maior grau de intemperismo, enquanto o CO_3^- aumenta em profundidade devido ao aumento do pH e o Sr aumenta devido à trocas iônicas relacionadas com aumento do pH. O mesmo vale para a correlação positiva entre Si e HCO_3^- , ambos ocorrem em maior concentração no aquífero raso devido ao maior grau de intemperismo.

Tabela 7.1.2.3 – Correlação entre os parâmetros nas águas dos poços de monitoramento.

	Temp	pH	Eh	Cond	OD	Ca	Mg	K	Na	Al	Fe	Mn	Ba	Sr	HCO3	CO3	NO3	NO2	SO4	Cl	F	P	Si
Temp	1.00	0.22	-0.48	0.13	-1.00	0.05	0.06	0.38	0.49	-0.08	-0.56	-0.15	-0.29	-0.25	0.10	-0.11	0.17	-0.33	-0.28	0.24	0.16	-0.37	0.01
pH		1.00	-0.05	-0.85	0.67	-0.93	0.02	0.96	0.63	-0.01	0.05	0.03	0.65	0.52	-0.77	0.77	-0.87	-0.46	-0.49	-0.53	0.35	0.21	-0.57
Eh			1.00	-0.16	0.81	-0.18	0.12	-0.32	-0.80	0.66	0.98	-0.33	0.70	0.21	-0.06	0.25	-0.37	0.87	-0.63	-0.72	-0.31	-0.27	0.06
Cond				1.00	-0.67	0.98	0.40	-0.70	-0.44	-0.35	-0.24	0.31	-0.65	-0.88	0.98	-0.98	0.95	0.19	0.33	0.77	-0.62	-0.59	0.86
OD					1.00	-0.77	0.12	0.26	-0.43	0.98	0.87	0.29	0.97	0.54	-0.51	0.66	-0.89	0.50	-0.49	-0.99	-0.13	0.24	-0.25
Ca						1.00	0.20	-0.79	-0.44	-0.26	-0.27	0.19	-0.75	-0.77	0.92	-0.94	0.98	0.22	0.47	0.76	-0.48	-0.41	0.74
Mg							1.00	0.11	-0.22	-0.58	0.19	0.77	0.27	-0.75	0.57	-0.51	0.15	-0.07	-0.32	0.29	-0.91	-0.80	0.80
K								1.00	0.79	-0.25	-0.22	0.20	0.44	0.33	-0.63	0.59	-0.69	-0.68	-0.34	-0.26	0.31	0.16	-0.45
Na									1.00	-0.42	-0.74	0.15	-0.18	0.25	-0.49	0.34	-0.26	-0.91	0.22	0.19	0.57	0.43	-0.49
Al										1.00	0.56	-0.93	0.32	0.61	-0.39	0.52	-0.35	0.75	-0.46	-0.77	0.40	0.15	-0.49
Fe											1.00	-0.20	0.78	0.24	-0.12	0.30	-0.45	0.77	-0.61	-0.73	-0.34	-0.22	0.04
Mn												1.00	-0.03	-0.62	0.41	-0.49	0.21	-0.53	0.27	0.58	-0.64	-0.30	0.61
Ba													1.00	0.40	-0.49	0.63	-0.85	0.27	-0.76	-0.82	-0.14	-0.11	-0.22
Sr														1.00	-0.94	0.94	-0.76	0.06	-0.12	-0.76	0.81	0.77	-0.96
HCO3															1.00	-0.98	0.87	0.21	0.20	0.71	-0.77	-0.71	0.94
CO3																1.00	-0.93	-0.04	-0.38	-0.84	0.68	0.58	-0.90
NO3																	1.00	0.05	0.55	0.85	-0.37	-0.34	0.68
NO2																		1.00	-0.41	-0.47	-0.26	-0.30	0.17
SO4																			1.00	0.68	0.20	0.53	0.03
Cl																				1.00	-0.32	-0.21	0.60
F																					1.00	0.82	-0.93
P																						1.00	-0.81
Si																							1.00

Obs: 05 resultados (sem o PM-01 (JUL/10). Intervalo de significância de 95%. Hachura cinza – correlação positiva. Hachura vermelha – correlação negativa.

7.1.3. Aquífero Tubarão em Salto de Pirapora

Os resultados das análises químicas das campanhas de amostragem em Salto de Pirapora são apresentados nas Tabelas 7.1.3.1. Os procedimentos de garantia e controle de qualidade das análises químicas incluíram análises em amostras de brancos, spikes e duplicatas em laboratório, cujos resultados indicaram que as análises apresentam precisão e exatidão satisfatórias. O erro analítico global das análises de cátions e ânions foi avaliado através da checagem do balanço iônico (%EN), cujos resultados situam-se parcialmente dentro do limite de erro considerável bom ($\pm 10\%$) para águas com as condutividades elétricas observadas (Tabela 7.1.3.1).

As amostras apresentaram erros dentro dos limites aceitáveis, com exceção das amostras PM-01 (OUT/10 – 66,4%), PM-25 (16,2 e 16,7%), PM-27 (47,3 e 38,9%), Efluente 1 (12,4 e 28,3%) e Efluente 3 (MAI/11 – 30,8%). Estas amostras foram mantidas em função do número limitado de dados hidroquímicos da área de estudo, mas serão interpretadas com ressalvas. Os altos erros analíticos apresentados no PM-01, são resultado das baixas concentrações de íons das amostras. Para águas pouco mineralizadas, onde é difícil quantificar íons em baixas concentrações, são admissíveis erros na ordem de 30 % (Custódio & Llamas, 1976). Nos PMs 25 e 27, os altos erros estão relacionados à influência de contaminação orgânica. Quanto aos efluentes, já era esperado o não fechamento devido à própria variação composicional ao longo do tempo.

7.1.3.1. Variação da Composição Química da Água

As águas subterrâneas dos poços considerados inicialmente como *background* da área (PM-01 e PM-07) são moderadamente ácidas, com pH variando entre 4,85 e 5,6, entre as campanhas de setembro-outubro/2010 (OUT/10) e maio/2011(MAI/11), com mediana de 5,12. As amostras com suspeita de impacto antrópico também são moderadamente ácidas, com valores de pH variando de 4,5 a 5,65, e mediana de 5,5. Excetuando os PM-04 e PM-27, que se destacam com valores mais elevados, variando de 6,3 a 7,1. Os efluentes possuem composição também mais alcalina, influenciando as águas subterrâneas impactadas. O efluente 01 associado à fonte do PM-04, possui pH entre 6,1 e 6,6, enquanto o efluente 03, associado com a fonte do PM-27 possui pH entre 6,4 e 7,8. Os efluentes 02 também são mais alcalinos (6,8 - 8,6), no entanto, as águas do PM-19 não são (5,4 - 5,6). Tal fato pode ser atribuído à impacto antigo das lagoas, quando estas ainda não eram impermeabilizadas, enquanto a fonte dos PM's 27 e 04 ainda podem estar ativas.

Os poços *background* também apresentam baixa alcalinidade (2,0 - 15,0 mg/L CaCO_3), com mediana de 5mg/L CaCO_3 , e teores mais elevados nos poços com suspeita de impacto (7,5 - 375,3 mg/L CaCO_3), com mediana de 35,8. Novamente os poços PM-04 e PM-27 são os que apresentam as maiores alcalinidades (185 a 375 mg/L de CaCO_3), bem como os efluentes respectivamente relacionados EF-01 (13 - 63 mg/L de CaCO_3) e EF-03 (102 - 191 mg/L de CaCO_3).

A condutividade elétrica também é relativamente menor nas amostras *background* (11 - 277 $\mu\text{S/cm}$, mediana de 92,45 $\mu\text{S/cm}$) do que nas amostras com suspeita de contaminação (160 - 2.530 $\mu\text{S/cm}$, mediana de 408 $\mu\text{S/cm}$), as maiores são as dos poços PM-19 (1.206 - 2530 $\mu\text{S/cm}$), PM-27 (732 - 892 $\mu\text{S/cm}$) e PM-04 (319,4 - 755 $\mu\text{S/cm}$). Em relação ao Eh, não há muita distinção entre as amostras *background* e as com suspeita de impacto, sendo ambiente predominantemente oxidante. De forma geral as águas da segunda campanha (Maio/2011) apresentam valores inferiores de pH, condutividade e alcalinidade, e teores superiores de Eh, com exceção das águas do PM-25 e PM-27, que apresentam maior semelhança entre as duas campanhas.

Para avaliar a qualidade das águas subterrâneas, os resultados analíticos foram comparados com valores orientadores para águas subterrâneas em áreas contaminadas (Resolução CONAMA 420 do MMA, 2009). Adotou-se também como valor *background* os resultados analíticos do PM-01, pois segundo o fluxo de água subterrânea (Figura 5.3.2.2), é o poço de montante das atividades industriais da fábrica e as baixas concentrações dos parâmetros químicos analisados confirmam esse posicionamento, como discutido a seguir.

Quanto aos cátions maiores, as amostras com suspeita de impacto também possuem maiores concentrações que as *background*. As amostras do PM-03 possuem maiores

concentrações de Na, assim como o PM-27 é enriquecido em Na e K. O PM-04 é mais enriquecido em Ca e Mg, e o PM-19 também é o mais enriquecido em Ca, Mg e Na. O PM-24/45 também é relativamente enriquecido em Ca e Mg em comparação com as amostras *background*, mas não tão altas quanto às amostras citadas acima. A sílica também se encontra em maiores proporções nas amostras com suspeita de impacto, notadamente nos poços PM-04, PM-19 e PM-24/45, se comparadas com as amostras *background*.

Proporcionalmente, as maiores concentrações de ânions encontram-se nos poços com suspeita de impacto. O PM-07, que inicialmente também foi considerado um poço *background*, apresenta maiores teores de Cl e Na que o PM-01, indicando algum impacto, provavelmente relacionado com a lagoa de água pluvial situada a montante do poço.

O PM-24/45, que a princípio também foi considerado ponto sem suspeita de contaminação pelo seu posicionamento dentro de uma área de mata, os resultados hidroquímicos apontam para alteração de qualidade. Como citado acima, as concentrações de Ca e Mg são relativamente maiores que as *background*, enquanto os teores de cloreto, fluoreto e fosfato também. Por ser um poço de jusante, pode estar sendo impacto por pluma de contaminação que se deslocou da área industrial a montante, provavelmente as área das lagoas (antiga e atual), monitoradas pelo PM-25 e PM-19 respectivamente.

O PM-03, localizado a jusante de uma fossa séptica e das fábricas de mistra de insumos em pó (Fábricas 03 e 04), apresenta nitrato comparativamente maior que as amostras *background*, porém inferiores ao limite de investigação (45 mg/L). Apresenta também maiores teores relativos de cloreto e sulfato.

O PM-04 é o poço que apresenta maiores teores de fosfato e fluoreto. Assim como o PM-19 é o mais enriquecido em Ca, Mg e Na, apresenta as maiores concentrações de cloreto e sulfato, seguidas por fosfato e fluoreto. Entre os ânions, o PM-27 é enriquecido somente em cloreto.

Quanto aos metais, o Al apresenta baixas concentrações, sendo os valores *background* entre (0,01 – 0,03 mg/L) e dentre as amostras com suspeita de contaminação, possui mediana de 0,01 mg/L e máxima de 0,12 mg/L no PM-03. Os efluentes apresentam relativas concentrações de alumínio, sendo as máximas observadas no EF-01 e EF-03. O Mn ocorre com baixas concentrações nas amostras *background* (0,01 – 0,13 mg/L, mediana de 0,05 mg/L), mas com altas concentrações, inclusive acima do Valor de Investigação (0,4 mg/L), nas seguintes amostras com suspeita de contaminação: PM-03 < PM-19 < PM-25 < PM-27. Os efluentes são pobres em Mn, com exceção do EF-03 (0,8 e 4,1 mg/L), onde os maiores teores de Mn são observados na água subterrânea. O Fe também ocorre com maiores concentrações relativas nas amostras *background*, mas com altas concentrações, inclusive acima do Valor de Investigação (2,45 mg/L), nas seguintes amostras com suspeita de

contaminação: PM-25 < PM-27. Os efluentes não são tão ricos em Fe, com exceção dos EF-01 e EF-03, sendo o último no local onde os maiores teores de Fe são observados.

Portanto, as características físico-químicas e químicas demonstram que os poços PM-07, PM-24/45, PM-03 e PM-04 apresentam alteração de qualidade. E os poços PM-19, PM-27 e PM-25, apresentam forte evidência de impacto antrópico, confirmando alguns dos resultados detectados nas amostras de solo (vide Item 6).

7.1.3.2. Hidroquímica das Espécies Maiores

Na região, de acordo com outros estudos (DAEE, 1981b; Ezaki, 2011) as águas do Aquífero Tubarão são predominantemente bicarbonatadas sódicas e bicarbonatadas cálcicas ou magnesianas, com poucas amostras de águas cloretadas sódicas.

Os tipos hidroquímicos encontrados na área são de águas predominantemente cloretadas com algumas amostras de águas bicarbonatadas, variando de magnesianas a sódicas, conforme mostra os Diagramas de Piper (Figura 7.1.3.2.1).

Estes resultados indicam alteração da qualidade das águas na área de estudo, assim como os parâmetros físico-químicos analisados. Dentre os poços analisados, o PM-01 (poço de montante) e o PM-04 apresentam características químicas mais próximas às naturais.

Figura 7.1.3.2.1 – Tipos hidroquímicos das amostras dos poços de monitoramento.

7.1.3.1 - Resultados das análises químicas das amostras de Salto de Pirapora.

Amostr a		PM01 Out10	PM01 Mai11	PM07 Out10	PM07 Mai11	PM03 Out10	PM03 Mai11	PM04 Out10	PM04 Mai11	PM19 Out10	PM19 Mai11	PM24/ 45 Out10	PM24/ 45 Mai11	PM25 Out10	PM25 Mai11	PM27 Out10	PM27 Mai11	EF01 Out10	EF01 Mai11	EF02 EL Out10	EF02 EL Mai11	EF02 FL Out10	EF02 FL Mai11	EF03 Out10	EF03 Mai11
Unid		G. Tubarão																							
Temp	°C	22.5	23	23.4	24.7	22.7	22.6	21.2	21.5	25	22.7	21.5	20.6	23.7	23.2	23.3	24.1								
pH		5.58	4.85	5.32	5.0	5.21	4.51	7.07	6.24	5.65	5.45	5.36	5.19	5.52	5.51	6.52	6.31	6.13	6.64	6.81	7.39	8.57	7.91	6.42	7.77
Eh	mV	516	395	293.7	410.4	301.2	452.5	114.1	466.3	385.5	418	393.8	404.5	273.1	188.4	122.8	255.8	328.5	274.8	394.4	293.8	363.7	285.4	346	280.1
OD	mg/L	4.72	4.89	0.63	0.37	0.58	0.21	0.87	0.22	1.16	0.26	1.29	1.02	0.88	0.25	0.75	0.15								
Cond	µS/cm ²	277	11	148.4	96.9	351	263.9	755	319.4	2530	1206	408	403.1	164.4	160	892	732								
HCO3	mg/l	18.32	2.44	12.21	3.97	9.16	-	457.39	225.87	48.84	30.53	30.53	15.26	42.74	44.57	347.9	323.5	76.85	15.85	6.10	59.63	61.16	61.72	232.9	123.7
CO3	mg/l	-	-	-	-	-	-	0.26	0.02	-	-	-	-	-	-	0.06	0.03	0.01	-	-	0.07	1.12	0.25	0.03	0.36
NO3	mg/l	0.23	0.34	0.05	0.04	4.03	10.28	0.16	1.61	37.85	27.41	3.14	7.35	0.15	0.02	0.15	0.06	0.48	0.07	112.12	117.69	60.42	4.90	1.33	0.24
NO2	mg/l	-	0.01	0.07	0.02	0.16	0.07	0.01	0.03	0.09	0.08	0.16	0.13	0.05	0.04	0.03	0.04	0.56	0.06	2.43	1.28	1.65	2.03	1.83	0.08
SO4	mg/l	0.08	0.23	0.31	0.58	3.26	2.07	0.24	0.64	15.58	10.92	0.49	0.52	1.99	1.15	0.06	0.07	19.73	17.70	45.04	108.77	64.43	55.49	21.15	34.79
Cl	mg/l	0.23	0.31	24.62	24.90	81.53	70.37	4.51	4.39	783.49	364.29	92.35	110.53	20.36	22.36	57.79	49.65	26.94	20.31	1786.3	1824.6	2140.0	2018.6	1254.7	41.46
F	mg/l	0.03	0.01	0.06	0.01	0.08	0.01	0.13	0.17	0.13	0.02	0.14	0.05	0.08	0.02	0.53	0.10	4.73	3.52	0.25	0.15	0.25	0.17	0.16	6.75
PO4	mg/l	0.03	0.05	0.02	0.03	0.04	0.01	0.02	0.78	0.15	0.29	0.06	0.14	0.01	0.03	0.03	0.04	0.69	0.13	34.38	38.75	28.52	30.19	82.56	6.98
Ca	mg/l	0.56	1.08	1.20	1.85	4.94	4.91	67.37	31.71	81.11	45.26	12.10	13.79	1.05	1.30	7.23	8.97	45.11	29.94	25.18	47.85	14.01	39.16	19.73	108.3
Na	mg/l	0.50	0.90	17.00	15.00	26.00	29.00	10.10	15.00	128.0	85.0	3.50	3.90	15.00	14.00	23.00	27.00	10.00	10.70	1225	1223	1475	1260	950	24.70
K	mg/l	0.20	0.10	2.10	1.90	5.60	4.20	3.30	1.00	5.90	3.50	3.10	3.10	1.10	1.30	15.00	10.95	9.00	4.50	12.00	17.87	14.00	13.50	35.00	13.90
Mg	mg/l	0.05	0.04	1.06	0.78	6.40	5.96	56.38	27.53	160.83	82.56	28.19	36.53	0.97	0.95	5.20	6.00	6.07	4.47	4.88	4.68	4.25	5.20	5.70	13.53
EN	(%)	-66.38	26.31	2.45	5.13	-10.64	-1.32	5.67	8.00	-1.59	5.96	0.04	6.27	-16.22	-16.97	-47.34	-38.94	12.44	28.28	1.87	-0.13	1.44	-1.42	4.85	30.81
Al*	mg/l	0.02	0.006	0.025	0.0071	0.067	0.124	0.013	5E-05	0.014	0.009	0.028	0.011	0.019	5E-05	0.035	5E-05	1.07	0.15	0.005	0.005	0.41	0.005	0.39	5.65
Fe	mg/l	0.09	0.17*	2.01	0.41	0.11	0.06	1.84	0.2	0.05	0.03	0.08	0.03	10.15	17.82	15.23	69.18	3.93	2.18	0.06	0.12	1.00	0.44	10.86	30.67
Mn	mg/l	0.01	0.02	0.045	0.09	0.56	0.51	0.19	0.29	1.14	0.70	0.13	0.13	3.44	5.15	9.24	12.16	0.21	0.14	0.24	0.27	0.05	0.15	0.80	4.16
Ba	mg/l	0.07	0.11	0.22	0.27	0.74	0.84	1.48	0.49	1.90	1.33	0.61	0.97	0.90	0.68	8.11	7.20	0.31	0.80	0.17	0.14	0.12	0.07	0.16	0.35
Sr	mg/l	0.15	0.04	0.22	0.03	0.50	0.11	0.53	0.19	1.21	0.65	0.31	0.24	0.10	0.06	0.20	0.27	1.03	1.04	0.70	0.78	0.86	0.10	0.91	0.37
Si	mg/l	0.35	0.18	6.08	0.08	6.98	0.46	13.74	4.89	8.60	3.22	8.07	3.12	3.40	1.60	2.19	5.92	1.45	6.74	1.15	4.80	1.83	2.59	4.2	19.49
Co*	mg/l	-	-	-	-	0.0125	0.0096	-	-	0.04	0.02	0.0022	0.0031	0.014	0.009	0.13	0.32	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb*	mg/l	-	-	-	-	0.0021	7.9E-4	-	-	0.001	0.001	0.022	0.0057	0.018	-	5.8E-4	2.5E-4	-	-	-	-	-	-	-	0.053
Ni*	mg/l	0.0073	-	0.0055	0.0037	0.013	0.010	5.1E-4	0.04	0.55	0.48	0.63	0.69	0.0035	-	0.011	0.023	0.07	-	-	0.016	-	0.038	-	0.018

Amostra		PM01 Nov11 C	PM07 Nov11 C	PM27 Nov11 C	VI CONAMA 420
	Unid	G. Tubarão			
Temp	°C	25.1	24.23	29.2	24
pH		5.01	5.235	6.58	5
Eh	mV	172.6	491.35	93.1	210
OD	mg/L	2.84	0.469	0.47	0.5
Cond	µS/cm²	14	881	815	96
HCO3	mg/l	3.12	8.32	365.22	
CO3	mg/l	0.00	0.00	0.07	
NO3	mg/l	0.11	0.05	0.05	45
NO2	mg/l	0.00	0.04	0.07	
SO4	mg/l	0.07	0.30	0.14	
Cl	mg/l	0.21	18.94	60.41	
F	mg/l	0.02	0.04	0.22	
PO4	mg/l	0.02	0.02	0.07	
Ca	mg/l	0.57	0.77	7.44	
Na	mg/l	0.60	13.40	25.50	
K	mg/l	0.20	1.60	14.50	
Mg	mg/l	0.04	0.61	5.71	
EN	(%)	6.45	2.75	-48.49	
Al*	mg/l	0.026	0.026	0.003	3.5
Fe	mg/l	0.03	0.80	138.16	2.45
Mn	mg/l	0.13	0.05	6.96	0.4
Ba*	mg/l	0.02	0.07	5.83	0.7
Sr	mg/l	0.08	0.13	0.61	
Si	mg/l	0.32	0.41	2.41	
Co*	mg/l	-	-	0.21	0.07
Pb*	mg/l	-	-	-	0.01
Ni*	mg/l	-	-	0.019	0.02

Cont. Tabela 7.1.3.1 - Resultados das análises químicas das amostras de Salto de Pirapora - SP.

Amostra		PM-01 Nov11B	PM-07 Nov11B	PM-27 Nov11B	VI CONAMA 420
	Unid.	G. Tubarão			
Benzeno	mg/l	0.001	0.001	0.001	0.005
Etilbenzeno	mg/l	0.001	0.001	4.629	0.30
Tolueno	mg/l	0.001	0.001	0.064	0.70
Xilenos (Totais)	mg/l	0.002	0.002	2.781	0.50
1,2,4- Trimetilbenzeno	mg/l	0.001	0.001	0.267	
1,3,5- Trimetilbenzeno	mg/l	0.001	0.001	0.055	
Naftaleno	mg/l	0.001	0.001	1.726	0.14
m,p-Xilenos	mg/l	0.001	0.001	2.588	
o-Xileno	mg/l	0.001	0.001	0.193	
C Orgânico Dissolvido	mg/l	0.500	1.100	33.500	
Metano	mg/l	0.012	0.072	0.003	

Espaço vazio – não medido;

- < LQ (limite de quantificação); * Resultado Analítico BIOAGRI Ambiental.

EF – amostra de efluente (EL – entrada da lagoa pós-tratamento; FL – fundo da lagoa).

A Figura 7.1.3.2.2 apresenta os diagramas de Stiff das amostras coletadas na campanha MAI/11, quando os resultados em geral mostram águas menos mineralizadas, ou seja, com menores concentrações que na campanha de inverno (OUT/11). Pode-se observar que os pontos com evidência antrópica de contaminação (PM-04, PM-19, PM-27 e PM-24/45) são os mais enriquecidos em íons, pois as águas do aquífero raso em estudo são de rápida renovação, ou seja, de pequeno tempo de residência, e portanto, apresentam baixas concentrações de íons.

7.1.3.2. Concentrações de Ba, Co, Pb e Ni na Água

Os teores de bário nas águas subterrâneas *background* variam entre 0,02 a 0,11 mg/L (PM-01) e um pouco mais enriquecido no PM-07 (0,07 – 0,27 mg/L). Nas amostras com alteração de qualidade, encontra-se acima do limite de investigação (0,7 mg/l) em todas as amostras, com variação de concentração entre as campanhas (OUT/10 e MAI/11). As amostras mais concentradas são PM-27 (5,8 – 8,1 mg/L) >>> PM-19 (1,3 – 1,9 mg/L) $\cong$ PM-04 (0,5 – 1,5 mg/L) > PM-25 (0,7 – 0,9 mg/L) $\cong$ PM-24/45 (0,6 – 0,97 mg/L) $\cong$ PM-03 (0,74 – 0,84 mg/L). O bário foi detectado com baixas concentrações nos efluentes amostrados (0,07 – 0,8, com mediana de 0,17 mg/L). As máximas concentrações de Ba foram detectadas no efluente 01 (0,3 – 0,8 mg/L) do Depósito de Resíduos, onde se localiza o PM-04. Nota-se que a composição dos efluentes varia de campanha para campanha, e provavelmente ao longo dos anos, pois a produção de agroquímicos varia para atender as demandas específicas do mercado que se baseia nas épocas propícias de cultivo. Além da variação das concentrações ao longo do tempo nos efluentes, também ocorre nas águas subterrâneas, em geral maiores nas estações de seca e menores nas estações de chuva. Por exemplo no PM-04, a concentração de Ba em época de inverno (OUT/10) é maior inclusive que o limite de investigação (1,5 mg/L), enquanto na campanha de verão (MAI/11) é menor (0,49 mg/L). Essa variação é acompanhada pelo oposto da variação do fosfato, que encontra-se em maiores concentrações na campanha de verão, quando o Ba é mais baixo. Tal observação é curiosa, já que a princípio, a hipótese era de que resíduos sólidos enterrados compostos por fertilizantes fosfatados ricos em Ba e Sr, como concluído nas análises de solo (FRX e MEV), estariam lixiviando e atingindo a água subterrânea. Mas nesse caso, esperava-se que o Ba e P possuísem correlação positiva, o que não é encontrado.

No PM-24/45, o Ba também varia de concentração temporalmente, e nesse caso com maiores concentrações (0,97 mg/L) positivamente correlacionadas com o P (0,14 mg/L) na campanha de verão (MAI/11). Nas análises de MEV ele está correlacionado positivamente com o Mn, Fe, Ce e P, no entanto, não há correlação entre eles na água. Tal fato talvez possa ser explicado pela dissolução de algum mineral natural fosfatado, como será discutido no Item 8.3.

Áreas com Potencial de Contaminação

- 1 - Fábrica de mistura de insumos líquidos, rede subterrânea com infiltração de efluentes (F-01/02)
- 2 - Fábrica de mistura de insumos em pó, antigas fossas
- 3 - Depósito de resíduos sólidos e lodo da ETE (DR)
- 4 - Lagoa de águas pluviais
- 5 - Antiga lagoa de Efluentes Industriais (ALE)
- 6 - Lagoa de Efluentes Industriais Atual (LAE)

LEGENDA:

- Delimitação da área investigada
- PM-04 Poço de monitoramento
- ST PM-04 Sondagem para amostragem de solo
- PZ-01 Poço piezométrico
- ST-03 Sondagem para amostragem de solo
- PM-01 Poço de monitoramento considerado no potenciométrico
- Sentido do fluxo subterrâneo
- 80 Linhas equipotenciais (m)

Diagramas de Stiff

Na	Cl
Ca	HCO ₃
Mg	SO ₄
K	NO ₃
20 16 12 8 4 4 8 12 16 20 (meq/l)

Figura 7.1.3.2.2 - Diagramas de Stiff das amostras dos poços de monitoramento.

Quanto ao cobalto, não foi detectado nas amostras *background*. Nas amostras impactadas, encontra-se com concentrações acima do limite de investigação (0,07 mg/L) somente no PM-27 (0,1 – 0,3 mg/L), que contém as maiores concentrações de ferro e manganês dissolvidos. Os efluentes (EF-03) coletados nesse ponto também são ricos em ferro e manganês, mas não apresentaram cobalto (<0,005 mg/L). Portanto, as anomalias podem estar associadas à presença de efluentes antigos enriquecidos em cobalto e/ou à degradação de compostos orgânicos existentes na água subterrânea nesse ponto (etilbenzeno, xilenos e naftaleno), com concentrações acima do valor de investigação (Tabela 7.1.3.1), que pode estar mobilizando metais do solo para a água subterrânea. Tais hipóteses serão discutidas mais detalhadamente em seguida no tópico Modelo Conceitual Hidrogeoquímico (Item 8.3).

Quanto ao chumbo, também não foi detectado nas amostras *background* (<0,005 mg/L). Nas amostras impactadas, encontra-se com baixas concentrações, porém acima do limite de investigação (0,01 mg/L) nos poços PM-24/45 e PM-25. O único efluente que apresentou Pb foi o EF-03 (Tabela 7.1.3.1), que não está associado a nenhum desses pontos onde o Pb foi detectado na água. Detectado junto ao Ba nas análises semiquantitativas de MEV na amostra PM-24/45 entre 6,0 e 8,0m, e com comportamento bem semelhante à amostra *background* na análise de extração sequencial, considera-se sua origem natural no solo desse ponto. Já na água, pode estar correlacionado com as anomalias de Ba e Ni. No caso do PM-25, apesar das baixas concentrações observadas, há a possibilidade de origem antrópica relacionada com a antiga lagoa de infiltração de efluentes.

O Ni foi detectado nas amostras *background* com concentrações variando entre 0,004 e 0,007 mg/L. E nas amostras impactadas com concentrações acima do valor de investigação (0,02 mg/L) nos poços PM-24 > PM-19 > PM-27, no entanto, os efluentes não contém altas concentrações de Ni (Tabela 7.1.3.1). A variação temporal das concentrações de Ni não é tão grande quanto as variações de Ba e não se observa correlação com variação de outros parâmetros, com exceção da amostra do poço PM-04 (MAI/11), onde o Ni ocorre com concentração acima do valor de investigação (0,04 mg/L), acompanhando o maior teor de fosfato. Dadas as altas concentrações de Ni na água subterrânea, bem como nas amostras de solo do PM-19, é evidente sua origem antrópica, relacionada com infiltração de efluentes da lagoa. Já no PM-24/45, a anomalia do metal nas amostras de solo acima do nível de água pode ser de origem natural, no entanto, talvez não sejam suficientes para gerar as concentrações observadas na água subterrânea. Tais hipóteses serão discutidas mais detalhadamente em seguida no tópico Modelo Conceitual Hidrogeoquímico (Item 8.3).

Na matriz de correlação de Pearson com as amostras consideradas *background* da área (PM-01 e PM-07), destaca-se a correlação positiva entre Ba, Ca e SO₄ (Tabela 7.1.3.3.1). A correlação com cálcio pode estar associada à dissolução de carbonatos, cujo Ba pode estar associado. No PM-01 a calcita foi vista como traço nas lâminas de pesados, bem como a

Tabela 7.1.3.3.1 – Correlação entre os parâmetros analisados nas águas dos poços *background* – PM-01 e PM-07.

Obs: 06 resultados. Intervalo de significância de 95%. Hachura cinza – correlação positiva. Hachura vermelha – correlação negativa.

Tabela 7.1.3.3.2 – Correlação entre os parâmetros analisados nas águas dos poços com suspeita de impacto antrópico). Obs: 13 resultados. Intervalo de significância de 95%. Hachura cinza – correlação positiva. Hachura vermelha – correlação negativa.

	Temp	pH	OD	Eh	Cond	Alk	HCO3	CO3	NO3	NO2	SO4	Cl	F	P	Ca	Mg	Na	K	Si	Al	Fe	Mn	Ba	Sr	Co	Pb	Ni	As
Temp	1.00	0.27	-0.17	-0.47	0.34	0.28	0.28	-0.06	0.07	-0.14	0.15	0.20	0.23	-0.22	-0.10	-0.01	0.31	0.65	-0.25	-0.22	0.85	0.53	0.53	0.37	0.58	-0.26	-0.28	0.95
pH		1.00	-0.01	-0.69	0.20	0.98	0.98	0.80	-0.33	-0.61	-0.26	-0.19	0.58	0.13	0.31	0.01	-0.12	0.46	0.43	-0.60	0.45	0.45	0.57	0.17	0.78	-0.03	-0.40	-0.52
OD			1.00	-0.01	0.30	-0.24	-0.24	0.07	0.18	0.44	0.16	0.32	0.19	-0.28	0.30	0.40	0.06	-0.09	0.48	-0.46	-0.29	-0.34	-0.17	0.34	-0.39	0.57	0.56	-0.68
Eh				1.00	0.03	-0.67	-0.67	-0.60	0.49	0.44	0.38	0.34	-0.49	0.51	0.13	0.32	0.27	-0.57	-0.12	0.36	-0.56	-0.60	-0.59	0.03	-0.55	0.01	0.51	0.05
Cond					1.00	0.04	0.04	0.03	0.81	-0.01	0.82	0.91	0.18	0.04	0.77	0.88	0.90	0.30	0.32	-0.37	0.03	0.02	0.23	0.90	0.15	0.43	0.37	-0.10
Alk						1.00	0.78	-0.42	-0.68	-0.43	-0.36	0.56	-0.02	0.13	-0.20	-0.24	0.58	0.25	-0.26	0.51	0.50	0.66	-0.03	0.88	-0.29	-0.64	-0.50	
HCO3							1.00	0.78	-0.42	-0.68	-0.43	-0.36	0.56	-0.02	0.13	-0.20	-0.24	0.58	0.25	-0.26	0.51	0.50	0.66	-0.03	0.88	-0.29	-0.64	-0.49
CO3								1.00	-0.28	-0.51	-0.29	-0.27	0.22	-0.17	0.41	0.03	-0.22	0.14	0.63	-0.23	0.11	-0.01	0.16	0.10	0.75	-0.31	-0.41	-0.57
NO3									1.00	0.24	0.97	0.95	-0.25	0.15	0.67	0.89	0.94	-0.13	0.09	-0.09	-0.31	-0.37	-0.23	0.76	-0.29	-0.46	0.58	-0.94
NO2										1.00	0.19	0.23	-0.28	-0.16	-0.17	0.10	0.05	-0.14	0.05	0.13	-0.19	-0.43	-0.36	0.21	-0.47	0.26	0.61	0.97
SO4											1.00	0.95	-0.23	0.13	0.67	0.87	0.96	-0.14	0.14	-0.16	-0.28	-0.31	-0.22	0.79	-0.28	-0.41	0.46	-0.25
Cl												1.00	-0.11	0.07	0.69	0.92	0.95	0.00	0.19	-0.23	-0.19	-0.23	-0.09	0.85	-0.17	0.37	0.56	0.64
F													1.00	0.01	-0.06	-0.13	-0.09	0.70	-0.03	-0.18	0.22	0.47	0.70	0.00	0.36	-0.12	-0.28	-0.27
P														1.00	0.28	0.21	0.11	-0.30	-0.02	-0.44	-0.18	-0.30	-0.25	0.03	-0.17	0.33	0.07	0.93
Ca															1.00	0.90	0.66	-0.17	0.66	-0.39	-0.29	-0.39	-0.19	0.77	-0.13	-0.35	0.31	-0.61
Mg																1.00	0.84	-0.16	0.45	-0.37	-0.31	-0.40	-0.21	0.85	-0.21	-0.30	0.58	-0.61
Na																	1.00	0.09	0.10	-0.14	-0.10	-0.11	0.01	0.82	-0.04	-0.50	0.33	0.71
K																		1.00	-0.16	-0.10	0.69	0.74	0.93	0.19	0.78	-0.49	-0.31	0.55
Si																			1.00	-0.32	-0.22	-0.29	-0.16	0.48	0.02	0.29	0.09	-0.57
Al																				1.00	-0.29	-0.19	-0.21	-0.40	-0.32	-0.28	-0.37	-0.66
Fe																					1.00	0.65	0.64	0.08	0.78	0.10	-0.33	1.00
Mn																						1.00	0.89	-0.20	0.88	-0.13	-0.43	0.42
Ba																							1.00	0.03	0.87	1.00	-0.36	0.34
Sr																								1.00	0.05	-0.37	0.36	0.40
Co																									1.00	-0.39	-0.46	0.42
Pb																										1.00	0.18	0.00
Ni																											1.00	0.80
As																												1.00

8 MODELO CONCEITUAL HIDROGEOQUÍMICO

O modelo hidrogeoquímico conceitual tem a finalidade de compreender os processos geoquímicos que influenciam a composição de um aquífero, explicando as características químicas, considerando todas as fases potencialmente reativas (água-rocha-gás) dentro do sistema e as interações entre elas, com base nos dados disponíveis. Através da interpretação dos dados feita até então, algumas possibilidades de interações foram levantadas, tais como reações de dissociação, dissolução e precipitação de minerais, reações de adsorção e troca iônica, bem como influência antropogênica. No caso das interações água-rocha, a utilização de modelos matemáticos hidrogeoquímicos torna-se ferramenta importante, devido à complexidade de cálculos dentro de um sistema multicomponente e multifásico como um aquífero, onde as reações químicas envolvem várias fases (líquidas, sólidas e gasosas) que normalmente são co-dependentes. Portanto esse item descreve algumas técnicas utilizadas para interpretação dos sistemas, dentre elas a modelagem matemática hidrogeoquímica e uma síntese sobre os processos que estão ocorrendo nos aquíferos de cada área estudada.

8.1 Aquíferos do Estado de São Paulo

Os modelos conceituais sobre os poços do banco de dados da CETESB que contém bário estão interpretados e escritos no formato de artigo técnico submetido à revista *Journal of South American Earth Sciences* inserido no ANEXO VII.

8.2 Aquífero Marília/Adamantina em Gália

8.2.1. Cálculo do IS através de Modelo Matemático Hidrogeoquímico

O desenvolvimento de um modelo conceitual é enriquecido pelo cálculo do índice de saturação de minerais com o objetivo de identificar minerais reativos, ou seja, aqueles que estão em equilíbrio com a água ($IS = 0$) e provavelmente estão limitando as concentrações de apenas um de seus componentes. Cada fase mineral reativa limita a concentração de apenas um íon em solução. Quando o índice de saturação de um mineral é igual a 0 ($IS = 0$), significa que provavelmente está presente no aquífero e afetando a composição da solução. Quando o $IS < 0$, significa que a água está insaturada em relação àquele mineral e se ele estiver presente no aquífero, deveria dissolver até entrar em equilíbrio com a solução. Se um mineral considerado reativo, de rápida cinética química, estiver insaturado com relação à solução, provavelmente ele não está presente no aquífero. E se o $IS > 0$, significa que a água está supersaturada em relação ao mineral, sendo que a supersaturação não equivale a automática precipitação, depende da cinética de precipitação de cada mineral

(Deutsch, 1997). Devido às incertezas inerentes no cálculo do IS, como acuracidade de análises químicas, constante de equilíbrio mineral e métodos de cálculo de coeficiente de atividade dos íons, um intervalo de valores próximos à zero é considerado como zona de equilíbrio para cada mineral. Normalmente se usa $SI = 0 \pm 0,5$ e $0 \pm (5\% \text{ do } \log K_{\text{mineral}})$ (Paces, 1975 *apud* Deutsch, 1997). No presente trabalho utilizou-se a segunda premissa e os cálculos de IS foram feitos usando o software PHREEQC Interactive 3.0.6 – 7757 (USGS, 2013), com a própria base de dados termodinâmicos.

É válido ressaltar que os índices de saturação para minerais que possuem ferro em sua composição foram calculados somente para as amostras de água onde o ferro foi detectado, no caso, o PM-02. Os minerais de manganês só foram inseridos na segunda campanha (JAN/11), pois o manganês só foi quantificado nessa campanha. Para os minerais de Ba, os índices de saturação foram calculados para ambas as campanhas (JUL/10 e JAN/11). O alumínio só foi quantificado na segunda campanha (JAN/11) e portanto, decidiu-se interpretar a presença dos aluminossilicatos através de diagramas de estabilidade.

Os resultados resumidos na Tabela 8.2.1.1. mostram os índices de saturação de alguns minerais que poderiam estar colaborando com a composição química das águas do PM-03. A simulação foi feita utilizando dois bancos de dados termodinâmicos distintos, o do PHREEQC e o LLNL, buscando comparar os resultados para minerais semelhantes e expandir o número de minerais não existentes no banco de dados PHREEQC. Comparando-se os resultados obtidos entre os dois bancos de dados, pôde-se observar que foram semelhantes para alguns minerais, com algumas exceções. Tais exemplos mostram um pouco da limitação da modelagem hidrogeoquímica. Diante disso, escolheu-se trabalhar com os resultados do PHREEQC pela maior credibilidade de seu banco de dados. E para os minerais de interesse que não existem no PHREEQC, adotou-se os resultados do LLNL.

Sendo assim, os minerais que estão em equilíbrio e controlando a composição química da solução são a calcita e dolomita que através de dissolução/precipitação controlam as concentrações de Ca, Mg, HCO_3^- e CO_3^{2-} . O quartzo encontra-se supersaturado, enquanto a sílica amorfa está em dissolução, indicando que a solução possui baixa concentração de sílica para precipitá-la. O gipso que poderia estar controlando as concentrações de sulfato na solução encontra-se em dissolução e muito provavelmente não ocorre nesse horizonte. E os minerais de manganês encontram-se subsaturados devido ao ambiente oxidante e consequentes baixas concentrações de manganês na água.

Quanto aos minerais de bário, a baritocalcita, bem como a witherita, encontram-se subsaturadas em ambas as campanhas e muito provavelmente ausentes no substrato. Já o sulfato de bário (barita), encontra-se em equilíbrio somente na campanha de JUL/10, provavelmente devido às maiores concentrações de sulfato, concomitante com relativa

diminuição das concentrações de bário. Portanto, a barita pode controlar as concentrações de bário na solução, dependendo da concentração de sulfato na água. Nenhum desses minerais foram detectados por DRX e/ou MEV. As menores concentrações relativas de Ba nesse horizonte muito provavelmente se devem ao menor estoque na fase sólida e a mecanismos de adsorção que mantém o Ba menos disponível para a solução.

Tabela 8.2.1.1 – Cálculo de índice de saturação para a amostra do PM-03 (JUL/10 e JAN/11).

Mineral	Fórmula	PM-03 JUL/10					PM-03 JAN/11				
		S calcd	log k	5%LogK		Equilíbrio	S calcd	log k	5%LogK		Equilíbrio
Barite PHREEQC	BaSO ₄	-0.44	-9.99	-0.500	+/- 0.5	em equil	-0.85	-9.93	-0.4965	+/- 0.5	inexistente no aq
Barytocalcite LLNL	BaCa(CO ₃) ₂	-2.45	2.74	0.137	+/- 0.14	em dissol / inexist	-1.95	2.74	0.137	+/- 0.14	em dissol / inexist
Calcite PHREEQC	CaCO ₃	-0.28	-8.47	-0.42	+/- 0.42	em equil	-0.02	-8.5	-0.425	+/- 0.42	em equil
Dolomite PHREEQC	CaMg(CO ₃) ₂	-0.82	-17.1	-0.85	+/- 0.85	em equil	-0.26	-17.2	-0.86	+/- 0.86	em equil
Gypsum PHREEQC	CaSO ₄ ·2H ₂ O	-2.95	-4.58	-0.23	+/- 0.23	inexist	-3.4	-4.58	-0.23	+/- 0.23	inexistente no aq
Hausmannite PHREEQC	Mn ₃ O ₄	-	-	-	-	-	-11.2	60.3	3.02	+/- 3.02	em dissol / inexist
Manganite PHREEQC	MnOOH	-	-	-	-	-	-4.48	25.34	1.27	+/- 1.27	em dissol / inexist
Pyrochroite	Mn(OH) ₂	-	-	-	-	-	-7.8	15.20	0.76	+/- 0.76	em dissol / inexist
Pyrolusite	MnO ₂ ·H ₂ O	-	-	-	-	-	-6.59	40.9	2.05	+/- 2.05	em dissol / inexist
Quartz PHREEQC	SiO ₂	0.71	-4	-0.20	+/- 0.16	supersat	0.3	-3.94	-0.20	+/- 0.2	supersat
Rhodochrosite PHREEQC	MnCO ₃	-	-	-	-	-	-1.48	-11.1	-0.56	+/- 0.56	em dissol / inexist
SiO ₂ (a) PHREEQC	SiO ₂	-0.57	-2.72	-0.14	+/- 0.14	em dissol / inexist	-0.95	-2.69	-0.13	+/- 0.13	em dissol / inexist
Witherite PHREEQC	BaCO ₃	-3.08	-8.56	-0.43	+/- 0.43	em dissol / inexist	-2.76	-8.56	-0.43	+/- 0.43	em dissol / inexist

Obs: minerais em azul – estão em equilíbrio com a solução.

Os índices de saturação calculados para as águas do PM-02 (Tabela 8.2.1.2) mostram que os minerais que estão em equilíbrio com a solução e portanto, controlando os íons, apresentam poucas diferenças em relação aos calculados para o PM-03. Os minerais carbonáticos (calcita e dolomita) apresentam-se supersaturados na campanha de JUL/10, no entanto, em equilíbrio em JAN/11. O hidróxido de ferro (ferrihidrita) encontra-se supersaturado, portanto, com potencial de precipitação. Novamente, nenhum mineral de manganês encontra-se em equilíbrio.

Tabela 8.2.1.2 – Cálculo de índice de saturação para a amostra do PM-02 (JUL/10 e JAN/11).

Mineral	Fórmula	PM-02 JUL/10					PM-02 JAN/11				
		S calcd	log k	5%LogK		Equilíbrio	S calcd	log k	5%LogK		Equilíbrio
Barite PHREEQC	BaSO ₄	-0.21	-9.94	-0.497	+/- 0.5	em equil	-0.45	-9.99	-0.4995	+/- 0.5	em equil
Barytocalcite LLNL	BaCa(CO ₃) ₂	1.12	2.74	0.137	+/- 0.14	supersat / precipit	-0.3	2.74	0.137	+/- 0.14	em dissol / inexist
Calcite PHREEQC	CaCO ₃	0.93	-8.49	-0.4245	+/- 0.42	supersat / precipit	0.18	-8.47	-0.4235	+/- 0.42	em equil
Dolomite PHREEQC	CaMg(CO ₃) ₂	2.19	-17.1	-0.86	+/- 0.86	supersat / precipit	0.44	-17.1	-0.85	+/- 0.85	em equil
Fe(OH) ₃ (a) PHREEQC	Fe(OH) ₃	0.95	4.89	0.24	+/- 0.24	supersat / precipit	1.63	4.89	0.24	+/- 0.24	supersat / precipit
Gypsum PHREEQC	CaSO ₄ ·2H ₂ O	-3.92	-4.58	-0.23	+/- 0.23	em dissol / inexist	-4.21	-4.58	-0.23	+/- 0.23	em dissol / inexist
Hausmannite PHREEQC	Mn ₃ O ₄	-	-	-	-	-	7.58	61.4	3.07	+/- 3.07	supersat / precipit
Manganite PHREEQC	MnOOH	-	-	-	-	-	4.71	25.3	1.27	+/- 1.27	supersat / precipit
Pyrochroite	Mn(OH) ₂	-	-	-	-	-	-6.36	15.2	0.76	+/- 0.76	em dissol / inexist
Pyrolusite	MnO ₂ ·H ₂ O	-	-	-	-	-	9.67	41.6	2.08	+/- 2.08	supersat / precipit
Quartz PHREEQC	SiO ₂	0.52	-3.95	-0.20	+/- 0.20	supersat / precipit	0.28	-4	-0.20	+/- 0.2	supersat
Rhodochrosite PHREEQC	MnCO ₃	-	-	-	-	-	-0.92	-11.1	-0.56	+/- 0.56	em dissol / inexist
SiO ₂ (a) PHREEQC	SiO ₂	-0.74	-2.7	-0.14	+/- 0.14	em dissol / inexist	-1	-2.72	-0.14	+/- 0.14	em dissol / inexist
Witherite PHREEQC	BaCO ₃	-0.65	-8.56	-0.43	+/- 0.43	em dissol / inexist	-1.38	-8.56	-0.43	+/- 0.43	em dissol / inexist

Obs: minerais em azul – estão em equilíbrio com a solução.

Quanto aos minerais de bário, a baritocalcita encontra-se supersaturada na campanha de JUL/10, mas subsaturada em JAN/11, como não foi identificada pelas técnicas

mineralógicas, considera-se esse mineral inexistente nesse horizonte. A witherita encontra-se subsaturada em ambas as campanhas e muito provavelmente ausente no substrato. As análises de extração sequencial mostram que há concentrações consideráveis de Ba nas frações carbonatos e trocável das amostras desse horizonte. Enquanto o MEV identificou altas proporções de Ba nas frações menos reativas, como os óxidos de manganês e a própria barita. No entanto, as baixas proporções de Ba na fração sólida dos carbonatos e filossilicatos podem ser suficientes para as concentrações observadas na água. Essas considerações serão discutidas no próximo tópico.

A barita encontra-se em equilíbrio e portanto controlando as concentrações de bário na solução em ambas as campanhas. É válido ressaltar aqui que pela sua baixa solubilidade, ela apenas retira o bário da solução se houver quantidade de sulfato suficiente para precipitá-la. Em uma das amostras desse horizonte (aBRCBN (55-60m)), a barita foi identificada pelo DRX e pelo MEV, indicando que em algum momento no tempo geológico, soluções intersticiais do sedimento continham sulfato e bário suficientes para precipitar a barita. Atualmente, as baixas concentrações de sulfato observadas nesse intervalo, associadas ao maior estoque de Ba na fase sólida e ao menor fluxo de água nesse horizonte, concentram o Ba na solução. Um cálculo para demonstrar o efeito da barita em equilíbrio foi feito para indicar a concentração de sulfato mínima necessária na solução para que o Ba esteja na máxima concentração permitida (0,7 mg/L), e é aproximadamente igual a 1,97 mg/L (esse valor é uma aproximação por não considerar os efeitos de complexação e as correções de atividade e portanto para um $\log K_{\text{barita}} = -9,98$). Qualquer solução em equilíbrio com a barita que contenha concentrações de sulfato menores que essa, conterá Ba em concentrações acima do valor máximo permitido (0,7 mg/L).

Apesar das águas do PM-01 serem geoquimicamente diferentes das águas mais rasas, pois esse poço tem a seção filtrante já na transição para o aquífero Adamantina, os índices de saturação calculados (Tabela 8.2.1.3) mostram semelhanças com relação aos minerais em equilíbrio nos outros aquíferos. Os minerais carbonáticos (calcita e dolomita) também encontram-se em equilíbrio, e portanto controlando os íons Ca, Mg, HCO_3^- e CO_3^{2-} . Cabe aqui ressaltar que nas outras amostras de rocha, apenas a dolomita foi identificada por DRX na amostra desse intervalo (aIACBN(85-90m)).

Quanto aos minerais carbonáticos de Ba, baritocalcita e witherita, encontram-se subsaturados e muito provavelmente ausentes no substrato. Já a barita encontra-se novamente em equilíbrio e portanto controlando as concentrações de Ba também nesse horizonte.

Com os pH's existentes nas águas subterrâneas de Gália, é pouco provável a existência de alumínio em solução. Portanto, optou-se por demonstrar os diagramas de estabilidade dos aluminossilicatos (Figura 8.2.1.1).

Tabela 8.2.1.3 – Cálculo de índice de saturação para a amostra do PM-01 (JAN/11).

Mineral	Fórmula	PM-01 JAN/11				
		IS calc	log_k	5%LogK	Equilíbrio	
Barite PHREEQC	BaSO ₄	-0.03	-9.96	-0.498	+/- 0.498	em equil
Barytocalcite LLNL	BaCa(CO ₃) ₂	-0.52	2.74	0.137	+/- 0.14	em dissol / inexist
Calcite PHREEQC	CaCO ₃	0.22	-8.48	-0.424	+/- 0.42	em equil
Dolomite PHREEQC	CaMg(CO ₃) ₂	0.46	-17.1	-0.86	+/- 0.86	em equil
Gypsum PHREEQC	CaSO ₄ ·2H ₂ O	-3.5	-4.58	-0.23	+/- 0.23	inexistente no aq
Hausmannite PHREEQC	Mn ₃ O ₄	-7.75	60.88	3.04	+/- 3.04	em dissol / inexist
Manganite PHREEQC	MnOOH	-3.1	25.34	1.27	+/- 1.27	em dissol / inexist
Pyrochroite	Mn(OH) ₂	-6.54	15.2	0.76	+/- 0.76	em dissol / inexist
Pyrolusite	MnO ₂ ·H ₂ O	-5.47	41.28	2.06	+/- 2.06	em dissol / inexist
Quartz PHREEQC	SiO ₂	0.23	-3.97	-0.20	+/- 0.2	supersat
SiO ₂ (a) PHREEQC	SiO ₂	-1.04	-2.71	-0.14	+/- 0.14	em dissol / inexist
Witherite PHREEQC	BaCO ₃	-1.61	-8.56	-0.43	+/- 0.43	em dissol / inexist

Obs: minerais em azul – estão em equilíbrio com a solução.

No PM-03, os minerais do grupo da esmectita e paligorskita/sepiolita foram identificados pelo DRX, no entanto, pelos diagramas de estabilidade é fácil notar que com relação aos aluminossilicatos de sódio e potássio, os pontos de estabilidade estão no campo da caulinita. Já em relação ao cálcio, a ca-montmorilonita está em equilíbrio. Com relação ao magnésio, pode-se notar que as amostras do PM-03 estão mais próximas do campo a esmectita, mas ainda no campo da paligorskita, também em equilíbrio. Portanto, esses argilominerais podem estar controlando o Ca, Mg, Na, K e Al na solução. A caulinita pode não ter sido detectada no DRX possivelmente devido à cristalinidade. Está sendo gerada a partir da alteração/dissolução do feldspato potássico e possivelmente da montmorilonita, originada a partir dos feldspatos sódicos e cálcicos, menos resistentes que o feldspato potássico.

Dentre os argilominerais detectados por DRX no PM-02 estão a clorita, a caulinita, os minerais do grupo da esmectita e paligorskita/sepiolita. Pode-se observar nos diagramas (Figura 8.2.1.1) que os aluminossilicatos estão predominantemente em equilíbrio nos campos das montmorilonitas (do grupo da esmectita) e da paligorskita. O feldspato potássico ainda se encontra em equilíbrio, mas a amostra da segunda campanha (JAN/11) encontra-se bem na linha entre o campo de equilíbrio do feldspato potássico com a caulinita, indicando alteração ainda incipiente do feldspato no argilomineral. Portanto, esses argilominerais podem estar controlando o Ca, Mg, Na, K e Al na solução.

Dentre os argilominerais identificados nos sedimentos do horizonte do PM-01, estão a clorita, os minerais do grupo da esmectita e paligorskita/sepiolita, a mica e a caulinita. Os diagramas mostram que as soluções do PM-01 estão em equilíbrio com as montmorilonitas, mas também com a caulinita sendo formada a partir das primeiras, controlando portanto os íons Ca, Na e Al. No caso do diagrama do potássio, o feldspato e a mica ainda estão em equilíbrio, controlando ainda concentrações de K e Al na solução. O argilomineral do grupo da paligorskita/sepiolita também se encontra em equilíbrio.

Figura 8.2.1.1 – Diagramas de estabilidade de aluminossilicatos em Gália.

8.2.2. Relações entre massa de Ba na fase sólida e concentrações na fase líquida

Considerando que a barita é um mineral que controla as concentrações de bário em solução, mas no entanto, dificilmente é a fornecedora de bário, decidiu-se fazer um exercício de quantificação das fontes de Ba mais disponíveis identificadas na fração sólida, ou seja,

aqueles que não estão dentro de estruturas cristalinas e podem ser disponibilizadas através de troca iônica e/ou alterações de pH da solução.

No caso da fração trocável, utilizou-se os resultados da extração sequencial para calcular a concentração de Ba caso a massa adsorvida fosse totalmente para a solução utilizando-se a equação 1. A porosidade total foi estimada e o peso específico dos minerais igual a 2,65 g/cm³ (Tabela 8.2.2).

$$[Ba]_{(mg/L)} = ([Ba]_{(mg/kg)} \times d_{ap} / n) \quad \text{(Equação 1)}$$

Onde,

d_{ap} = peso específico dos minerais;

n = porosidade total.

Enquanto que para a fase carbonatos utilizou-se os resultados das concentrações de Ba relacionadas com a cimentação carbonática das rochas pelos resultados de extração sequencial, e os resultados de MEV somente para comparação, transformando-as em volume, considerando também o peso específico dos minerais e a porosidade estimada dos horizontes, para se ter uma idéia de quanto Ba poderia ser disponibilizado com a dissolução da cimentação. Os resultados (Table 8.2.2) mostram que há um grande potencial de massa de bário a ser solubilizado caso haja mudanças no equilíbrio do sistema que alterem os fenômenos de adsorção/troca iônica ou gerem dissolução da cimentação carbonática.

Tabela 8.2.2 – Cálculo de massa de Ba que pode ser disponibilizada para solução a partir das fases trocável e carbonática.

	Fração Trocável				Carbonatos		Cim carbonática MEV		
	Ba	n	d	Ba	Ba	Ba	Ba	Ba	Ba
Amostras	mg/kg		g/cm³	mg/L	mg/kg	mg/L	%	ppm	mg/L
acECI (20-25m)	11.98	0.20	2.65	158.67	14.95	198.09	0.025	250	3312.5
acECI (55-60m)	23.35	0.15	2.65	412.52	15.80	279.13	0.04	400	7066.7
aBRCBN (55-60m)	33.75	0.25	2.65	357.75	30.13	319.33	0.03	300	3180.0
alACBN (85-90m)	62.50	0.30	2.65	552.08	20.15	177.99	0.03	300	2650.0

Observa-se também que a ordem de grandeza entre a fração trocável e carbonatos é semelhante pelos resultados da extração sequencial, mas uma ordem de grandeza menores que as concentrações semiquantitativas detectadas pelo MEV diretamente na cimentação carbonática, que é a fase mineral que contém as menores concentrações relativas de Ba. O Ba detectado junto aos feldspatos é no mínimo uma ordem de grandeza maior, enquanto que com os óxidos é no mínimo duas ordens de grandeza maior (Tabela 6.10.1.6), portanto, alterações das condições de óxido-redução podem causar um aumento muito grande das concentrações de Ba em solução, bem maior do que alterações de pH.

8.2.3. Síntese do Modelo Hidrogeoquímico Conceitual

1-Ações Antropogênicas

A principal ação antropogênica verificada é a ocorrência de elevadas concentrações de nitrato na água, provavelmente originada pela descarga de efluentes domésticos em fossas sépticas. É comum pequenas cidades do interior de São Paulo ainda não possuírem redes de esgoto ou mesmo se existem são novas e o passivo antropogênico permanece no substrato.

2- Equilíbrio de gases e dissociação

No aquífero raso, que está em contato direto com a atmosfera, o maior grau de intemperismo é nítido tanto pelas descrições das amostras de rocha, como pelos resultados analíticos de água. O gás carbônico reage com moléculas de água formando o ácido carbônico que se dissocia em duas etapas, formando íons H^+ diminuindo o pH da solução e agindo nos processos de dissolução dos minerais (Equações 2, 3 e 4).

3- Dissolução / Precipitação de Minerais

Como demonstrado pelos cálculos dos índices de saturação, reações de dissolução e precipitação de minerais estão ocorrendo e controlando as concentrações dos íons na solução nos três aquíferos. Um dos minerais considerados mais reativos é a calcita.

As reações que envolvem carbonatos em solução aquosa atuam na dissolução da cimentação carbonática dos calcretes promovendo aumento significativo de Ca^{2+} e HCO_3^- na solução (Equações 5 e 6).

A dolomita ocorre em equilíbrio nos três aquíferos, no entanto foi identificada por DRX no aquífero profundo e portanto, deve ocorrer em maiores concentrações nesse aquífero, controlando também os íons Ca^{2+} , Mg^{2+} e HCO_3^- , segundo a equação 7.

A alteração/dissolução de feldspatos é uma reação que também controla os íons em solução (Na, Ca e K) e gera minerais secundários, os argilominerais mais reativos que também limitam concentrações de íons em solução e são muito importantes por constituírem substrato para reações de adsorção.

Apesar de não terem sido indentificados feldspatos como albita e/ou anortita, por serem menos resistentes que o k-feldspato, provavelmente já se transformaram nos argilominerais do grupo da esmectita e caulinita, segundo as reações das equações 8 e 9.

Nos aquíferos raso e intermediário, os grãos de K-feldspato encontram-se total ou parcialmente alterados, inclusive sendo substituídos por calcita. Os diagramas de estabilidade mostram que no aquífero raso (PM-03), o feldspato potássico encontra-se em dissolução, estando a caulinita em equilíbrio. Devido ao pH mais alcalino, o k-feldspato encontra-se atualmente em equilíbrio e no limite do campo de estabilidade da caulinita no aquífero intermediário (PM-02), indicando que os grãos bastante alterados e substituídos por calcita podem ter se configurado numa fase diagenética anterior. O mecanismo de dissolução do K-feldspato pode ocorrer formando a caulinita, segundo a equação 10.

Como o pH da solução interfere diretamente na dissolução dos silicatos, o k-feldspato encontra-se em equilíbrio no aquífero profundo onde o pH é mais alcalino, indicando que sua dissolução é mais lenta nesse aquífero.

O argilomineral do grupo da paligorskita/sepiolita identificado pelo DRX também se encontra em equilíbrio na solução e pode estar sendo gerado a partir da dissolução de esmectitas existentes, segundo a equação 11 (X^+ é um cátion trocável). Alguns autores sugerem que esse argilomineral também pode ser precipitado a partir de soluções ricas em magnésio, com pHs alcalinos (Barison, 2003). Ambos os processos podem estar acontecendo nos aquíferos estudados.

Ainda falando sobre os minerais silicáticos, as concentrações de sílica em solução são baixas e portanto, a sílica amorfa encontra-se ainda em dissolução (equação 12).

E finalmente a reação mais importante porque controla em grande parte a concentração de Ba em solução é a da precipitação/dissolução da barita (equação 13), que nos aquíferos estudados funciona com equilíbrio para esquerda, quando há sulfato suficiente para precipitá-la.

4- Adsorção / Troca iônica

Os fenômenos de adsorção e troca iônica aparentemente desempenham um papel importante no controle da composição química das águas dos aquíferos. As análises de CTC e extração sequencial indicaram que a quantidade de cátions adsorvidos, incluindo o Ba, compõe um estoque importante de elementos que interagem com a água. Em todos os horizontes há material adsorvente dentre os argilominerais do grupo da esmectita, paligorskita/sepiolita, caulinita, clorita, illita e montmorilonita, bem como a presença de óxihidróxidos de Fe. Os argilominerais formados da alteração de silicatos, cobrindo os grãos do arcabouço como cutícula junto com os óxihidróxidos de Fe, são bastante reativos na adsorção dos íons em solução.

8.3 Aquífero Tubarão em Salto de Pirapora

8.3.1. Cálculo do IS através de Modelo Matemático Hidrogeoquímico

Calculou-se o IS para uma amostra de montante (PM-01_NOV/11) visando comparação com as amostras com suspeita de impacto que apresentam as maiores anomalias – PM-04 (OUT/10), PM-19 (OUT/10), PM-24 (OUT/10 e MAI/11) e PM-27 (MAI/11). Procurou-se utilizar análises com erro de balanço iônico inferior a 10% e no caso da amostra PM-27 (MAI/11), selecionada por conter menor erro, fez-se a modelagem solicitando-se balanceamento com o íon Cl. É válido ressaltar que os índices de saturação para minerais que possuam alumínio e ferro em sua composição não foram calculados para as amostras de água onde esses íons não foram detectados. O banco de dados termodinâmicos utilizado para os cálculos foi o do PHREEQC, sendo o banco do LLNL utilizado apenas para minerais inexistentes no PHREEQC. Os resultados resumidos nas

tabelas a seguir mostram os índices de saturação de alguns minerais que poderiam estar controlando a composição química das águas dos poços citados.

Nenhum mineral dos que poderiam existir no subsolo do poço de montante PM-01 encontra-se em equilíbrio (Tabela 8.3.1.1). A possível dolomita existente indicada pelo DRX, bem como a calcita descrita na lâmina de pesados, encontram-se em dissolução. No caso da calcita, o mais provável é que esteja ausente no substrato.

Tabela 8.3.1.1 – Cálculo de índice de saturação para a amostra do PM-01 (NOV/11).

Mineral	Fórmula	PM-01 NOV/11				
		IS calc	log_k	5%LogK	Equilíbrio	
Barite PHREEQC	BaSO ₄	-3.05	-9.97	-0.4985	+/- 0.5	em dissol / inexist
Calcite PHREEQC	CaCO ₃	-5.93	-8.48	-0.424	+/- 0.42	inexistente no aq
Dolomite PHREEQC	CaMg(CO ₃) ₂	-12.66	-17.09	-0.85	+/- 0.85	em dissol / inexist
Fe(OH) ₃ (a) PHREEQC	Fe(OH) ₃	-6.25	4.89	0.24	+/- 0.24	inexistente no aq
Ferrite-Ca LLNL	CaFe ₂ O ₄	-4.91	21.89	1.09	+/- 1.09	em dissol / inexist
Ferrite-Mg LLNL	MgFe ₂ O ₄	-5.34	21.44	1.07	+/- 1.07	em dissol / inexist
Fluorapatite LLNL	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	-12.04	-25.02	-1.25	+/- 1.25	em dissol / inexist
Hausmannite PHREEQC	Mn ₃ O ₄	-32.04	61.01	3.05	+/- 3.05	em dissol / inexist
Hydroxyapatite PHREEQC	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	-26.05	-3.43	-0.17	+/- 0.17	em dissol / inexist
Manganite PHREEQC	MnOOH	-13.04	25.34	1.27	+/- 1.27	em dissol / inexist
MnHPO ₄ LLNL	MnHPO ₄	-1.56	-12.95	-0.65	+/- 0.65	em dissol / inexist
PbHPO ₄	PbHPO ₄	-	-	-	-	-
Pyrochroite	Mn(OH) ₂	-10.83	15.2	0.76	+/- 0.76	em dissol / inexist
Pyrolusite	MnO ₂ .H ₂ O	-21.14	41.36	2.07	+/- 2.07	em dissol / inexist
Pyromorphite LLNL	Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl	-	-	-	-	-
Quartz PHREEQC	SiO ₂	-0.96	-3.98	-0.20	+/- 0.2	em dissol
Rhodochrosite PHREEQC	MnCO ₃	-4.06	-11.13	-0.56	+/- 0.56	em dissol / inexist
SiO ₂ (a) PHREEQC	SiO ₂	-2.23	-2.71	-0.14	+/- 0.14	inexistente no aq
- sem resultado devido ausência na análise química.						

A alta alcalinidade e os maiores teores de Ca na amostra PM-04 (OUT/10) não são produtos da dissolução de minerais carbonáticos (calcita e dolomita), pois estes não foram detectados pelo DRX. Tais concentrações se devem à contaminação antrópica. No entanto, estes podem controlar as concentrações de Ca, Mg, HCO₃⁻ e CO₃⁻ na solução, pois encontram-se em equilíbrio (Tabela 8.3.1.2). Na campanha de MAI/11 as concentrações dos íons citados são menores e os minerais carbonáticos encontram-se em dissolução.

O Mn pode ser controlado pelo fosfato ou pela rodocrosita. Enquanto o fosfato, muito provavelmente é controlado pelo MnHPO₄, pois é facilmente fixado por óxidos de Fe e Mn hidratados (Hem, 1985). A fluorapatita, em dissolução ou ausente na amostra de montante (PM-01), se encontra supersaturada nas duas amostras (OUT/10 e MAI/11). A hidroxiapatita encontra-se em dissolução, ou mais provavelmente ausente. Cabe aqui ressaltar que o único fosfato identificado pelo DRX, bem como pelo EDS, foi a gorceixita (ver Item 6.5), porém não existem dados termodinâmicos nos bancos de dados utilizados para calcular seu IS. A correlação negativa entre Ba e P na água pode ser atribuída à precipitação da

gorceixita, tal hipótese também é suportada pelos resultados da extração sequencial, que mostram que a maior porcentagem de Ba está na fração residual (91,6%), com pequena porcentagem na fração óxidos (7,1%) e trocável (1,0%). Sendo a gorceixita um possível mineral controlador das concentrações de Ba na solução, já que a barita encontra-se em dissolução ou mais provavelmente ausente.

Tabela 8.3.1.2 – Cálculo de índice de saturação para a amostra do PM-04 (OUT/10).

Mineral	Fórmula	PM-04 OUT/10					PM-04 MAI/11				
		IS calc	log_k	5%LogK	Equilíbrio		IS calc	log_k	5%LogK	Equilíbrio	
Barite PHREEQC	BaSO ₄	-1.05	-10	-0.5015	+/- 0.5	em dissol / inexist	-0.97	-10	-0.5015	+/- 0.5	em dissol / inexist
Calcite PHREEQC	CaCO ₃	0	-8.46	-0.423	+/- 0.42	em equil	-1.39	-8.46	-0.423	+/- 0.42	inexistente
Dolomite PHREEQC	CaMg(CO ₃) ₂	0.22	-17	-0.85	+/- 0.85	em equil	-2.53	-17	-0.85	+/- 0.85	em dissol / inexist
Fe(OH) ₃ (a) PHREEQC	Fe(OH) ₃	0.31	4.89	0.24	+/- 0.24	supersat / precipit	1.61	4.89	0.24	+/- 0.24	supersat / precipit
Ferrite-Ca LLNL	CaFe ₂ O ₄	-1.2	22.1	1.11	+/- 1.11	em dissol / inexist	-1.2	22.1	1.11	+/- 1.11	em dissol / inexist
Ferrite-Mg LLNL	MgFe ₂ O ₄	-0.61	21.66	1.08	+/- 1.08	em equil	-0.61	21.66	1.08	+/- 1.08	em equil
Fluorapatite LLNL	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	5.62	-24.9	-1.25	+/- 1.25	supersat / precipit	5.62	-24.9	-1.25	+/- 1.25	supersat / precipit
Hausmannite PHREEQC	Mn ₃ O ₄	-19.1	61.98	3.10	+/- 3.10	em dissol / inexist	-12.6	61.91	3.10	+/- 3.10	em dissol / inexist
Hydroxyapatite PHREEQC	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	-3.89	-3.08	-0.15	+/- 0.15	em dissol / inexist	-5.33	-3.11	-0.16	+/- 0.16	em dissol / inexist
Manganite PHREEQC	MnOOH	-8.02	25.34	1.27	+/- 1.27	em dissol / inexist	-4.16	25.34	1.27	+/- 1.27	em dissol / inexist
MnHPO ₄ LLNL	MnHPO ₄	0.46	-13	-0.65	+/- 0.65	em equil	0.46	-13	-0.65	+/- 0.65	em equil
Pyrochroite PHREEQC	Mn(OH) ₂	-6.91	15.2	0.76	+/- 0.76	em dissol / inexist	-8.24	15.2	0.76	+/- 0.76	em dissol / inexist
Pyrolusite PHREEQC	MnO ₂ ·H ₂ O	-15.7	42	2.10	+/- 2.10	em dissol / inexist	-6.55	41.95	2.10	+/- 2.10	em dissol / inexist
Quartz PHREEQC	SiO ₂	0.73	-4.04	-0.20	+/- 0.2	supersat	0.27	-4.03	-0.20	+/- 0.20	supersat
Rhodochrosite PHREEQC	MnCO ₃	-0.21	-11.1	-0.56	+/- 0.56	em equil	-1	-11.1	-0.56	+/- 0.56	em dissol / inexist
SiO ₂ (a) PHREEQC	SiO ₂	-0.57	-2.74	-0.14	+/- 0.14	inexistente no aq	-1.02	-2.74	-0.14	+/- 0.14	em dissol / inexist

Obs: minerais em azul – estão em equilíbrio com a solução.

Os minerais carbonáticos calcita e dolomita não foram identificados pelo DRX na amostra coletada na zona saturada do PM-19 (7,5-8,2m) e encontram-se com IS < 0, bem como a rodocrosita. Portanto, o mais provável é que não existam no aquífero. As concentrações de sílica em solução são baixas e portanto, a sílica amorfa encontra-se ainda em dissolução. Os minerais de Fe encontram-se todos em dissolução, bem como os de Mn, com exceção do fosfato de manganês que está supersaturado, com potencial de precipitação.

O fosfato é muito provavelmente controlado pela fluorapatita que se encontra em equilíbrio, enquanto o Pb é controlado pelo PbHPO₄. Nota-se que a fluorapatita não foi identificada pelo DRX, nem a gorceixita. Uma possibilidade para esse fato é a baixa cristalinidade que podem se encontrar no solo desse ponto. A apatita supostamente identificada pelo EDS é duvidosa, pois os teores de Ca são bem pequenos se comparados com a proporção da fase mineral pura. Os pontos no solo com maiores teores de Ba identificados pelo EDS foram supostamente classificados como gorceixita por apresentarem proporção semiquantitativa parecida com as observadas na amostra do PM-04. No entanto, há a possibilidade de simples acúmulo de Ba e P junto aos aluminossilicatos do solo. A hipótese de que as altas concentrações de Ba e P no efluente possam precipitar a gorceixita não pode ser testada devido à inexistência de dados termodinâmicos. Sendo assim, a

fluorapatita é calculada em equilíbrio, podendo controlar as concentrações de Ba, pois a barita encontra-se supersaturada na amostra de OUT/10.

Tabela 8.3.1.3 – Cálculo de índice de saturação para a amostra do PM-19 (OUT/10).

Mineral	Fórmula	PM-19 OUT/10				
		IS calc	log_k	5%LogK	Equilíbrio	
Barite PHREEQC	BaSO ₄	0.55	-9.97	-0.4985	+/- 0.5	supersat / precipit
Calcite PHREEQC	CaCO ₃	-2.37	-8.48	-0.424	+/- 0.42	inexist
Dolomite PHREEQC	CaMg(CO ₃) ₂	-4.08	-17.09	-0.85	+/- 0.85	em dissol / inexist
Fe(OH) ₃ (a) PHREEQC	Fe(OH) ₃	-0.83	4.89	0.24	+/- 0.24	em dissol / inexist
Ferrite-Ca LLNL	CaFe ₂ O ₄	-5.15	21.5	1.08	+/- 1.08	em dissol / inexist
Ferrite-Mg LLNL	MgFe ₂ O ₄	-4.14	21.02	1.05	+/- 1.05	em dissol / inexist
Fluorapatite LLNL	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	0.86	-25.16	-1.26	+/- 1.26	em equil
Hausmannite PHREEQC	Mn ₃ O ₄	-17.78	61.03	3.05	+/- 3.05	em dissol / inexist
Hydroxyapatite PHREEQC	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	-9.97	-3.42	-0.17	+/- 0.17	em dissol / inexist
Manganite PHREEQC	MnOOH	-6.87	25.34	1.27	+/- 1.27	em dissol / inexist
MnHPO ₄ LLNL	MnHPO ₄	0.97	-12.95	-0.65	+/- 0.65	supersat / precipit
Pyrochroite	Mn(OH) ₂	-8.9	15.2	0.76	+/- 0.76	em dissol / inexist
Pyrolusite	MnO ₂ ·H ₂ O	-10.74	41.38	2.07	+/- 2.07	em dissol / inexist
PbHPO ₄ LLNL	PbHPO ₄	-0.03	-15.73	-0.79	+/- 0.79	em equil
Quartz PHREEQC	SiO ₂	0.47	-3.98	-0.20	+/- 0.20	supersat
Rhodochrosite PHREEQC	MnCO ₃	-2.3	-0.22	-0.01	+/- 0.01	em dissol / inexist
SiO ₂ (a) PHREEQC	SiO ₂	-0.8	-2.71	-0.14	+/- 0.14	inexistente no aq

Obs: minerais em azul – estão em equilíbrio com a solução.

No caso do PM-24/45 (Tabela 8.3.1.4), os minerais carbonáticos, calcita e dolomita não foram identificados pelo DRX e encontram-se em dissolução em relação à solução, bem como a rodocrosita. Portanto, o mais provável é que não existam no aquífero.

Os minerais de Fe encontram-se todos em dissolução. A sílica amorfa encontra-se subsaturada, mas o quartzo encontra-se em equilíbrio controlando as concentrações de sílica na amostra PM-24/45 (MAI/11), o que é pouco comum, principalmente em águas de pH's mais ácidos. O Mn pode ser controlado pelo fosfato (MnHPO₄), pois os óxidos encontram-se todos subsaturados.

Quanto ao Ba, que pela análise semiquantitativa de EDS na amostra de solo encontra-se relacionado com o Mn, não se correlaciona com este na água. Os minerais de Ba, bem como os de Ni, encontram-se em dissolução e portanto, também não estão controlando suas concentrações na água. Tais fatos corroboram a hipótese de que as concentrações anômalas de Ba e Ni na água subterrânea desse ponto são originadas em pluma de metais formada a montante, na área da antiga lagoa de efluentes, monitorada pelo poço PM-25.

Quanto ao PM-27 (Tabela 8.3.1.5), onde o Ba ocorre em maiores concentrações (5,8 – 7,2 mg/L) na água e menores no solo (5,2 mg/kg), os minerais carbonáticos calcita e dolomita não foram identificados pelo DRX e encontram-se com IS < 0. Portanto, o mais provável é que não existam no aquífero, como nos outros pontos. No entanto, a rodocrosita

encontra-se supersaturada. Tal fato está associado às altas concentrações de manganês e alcalinidade decorrentes do impacto antrópico. A ferrita cálcica em equilíbrio deve controlar o Fe. As concentrações de sílica são baixas e a sílica amorfa encontra-se subsaturada.

Tabela 8.3.1.4 – Cálculo de índice de saturação para as amostras do PM-24/45.

Mineral	Fórmula	PM-24 OUT/10					PM-24 MAI/11				
		IScalc	log_k	5%LogK	Equilíbrio		IScalc	log_k	5%LogK	Equilíbrio	
Barite PHREEQC	BaSO ₄	-0,94	-10,03	-0,5015	+/- 0.5	em dissol / inexist	-0,73	-10	-0,50	+/- 0.5	em dissol / inexist
Calcite PHREEQC	CaCO ₃	-3,52	-8,46	-0,423	+/- 0.42	inexistente no aq	-3,95	-8,46	-0,423	+/- 0.42	inexistente no aq
Dolomite PHREEQC	CaMg(CO ₃) ₂	-6,37	-17,01	-0,85	+/- 0.85	em dissol / inexist	-7,19	-17	-0,85	+/- 0.85	em dissol / inexist
Fe(OH) ₃ (a) PHREEQC	Fe(OH) ₃	-1,15	4,89	0,24	+/- 0.24	inexistente no aq	-1,93	4,89	0,24	+/- 0.24	em dissol / inexist
Ferrite-Ca LLNL	CaFe ₂ O ₄	-7,55	22,05	1,10	+/- 1.10	em dissol / inexist	-7,55	22,05	1,10	+/- 1.10	em dissol / inexist
Ferrite-Mg LLNL	MgFe ₂ O ₄	-6,52	21,6	1,08	+/- 1.08	em dissol / inexist	-6,52	21,6	1,08	+/- 1.08	em dissol / inexist
Fluorapatite LLNL	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	-5,51	-24,96	-1,25	+/- 1.25	em dissol / inexist	-5,51	-25	-1,25	+/- 1.25	em dissol / inexist
Hausmannite PHREEQC	Mn ₃ O ₄	-22,8	61,91	3,10	+/- 3.10	em dissol / inexist	-24	62,13	3,11	+/- 3.11	em dissol / inexist
Hydroxyapatite PHREEQC	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	-16,7	-3,11	-0,16	+/- 0.16	em dissol / inexist	-16,6	-3,02	-0,15	+/- 0.15	em dissol / inexist
Manganite PHREEQC	MnOOH	-8,28	25,34	1,27	+/- 1.27	em dissol / inexist	-8,59	25,34	1,27	+/- 1.27	em dissol / inexist
MnHPO ₄ LLNL	MnHPO ₄	-0,47	-12,95	-0,65	+/- 0.65	em equil	-0,47	-13	-0,65	+/- 0.65	em equil
PbHPO ₄ LLNL	PbHPO ₄	0,92	-15,73	-0,79	+/- 0.79	supersat / precipit	0,92	-15,73	-0,79	+/- 0.79	supersat / precipit
Pyrochroite PHREEQC	Mn(OH) ₂	-10,2	15,2	0,76	+/- 0.76	em dissol / inexist	-10,6	15,20	0,76	+/- 0.76	em dissol / inexist
Pyrolusite PHREEQC	MnO ₂ :H ₂ O	-12,8	41,95	2,10	+/- 2.10	em dissol / inexist	-13,2	42,09	2,10	+/- 2.10	em dissol / inexist
Pyromorphite LLNL	Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl	2,67	-47,9	-2,40	+/- 2.40	supersat / precipit	2,67	-47,9	-2,40	+/- 2.40	supersat / precipit
Quartz PHREEQC	SiO ₂	0,49	-4,03	-0,20	+/- 0.20	supersat	0,09	-4,05	-0,20	+/- 0.20	em equil
SiO ₂ (a) PHREEQC	SiO ₂	-1,13	-2,74	-0,14	+/- 0.14	inexistente no aq	-1,21	-2,75	-0,14	+/- 0.14	em dissol / inexist

Obs: minerais em azul – estão em equilíbrio com a solução.

Nenhum mineral está controlando o Ba, Co, Mn e Ni na solução. Tal fato associado às baixas concentrações relativas de metais detectadas nas amostras de solo, e às altas concentrações de composto orgânicos na água, corroboram a hipótese de que o Ba nesse ponto é antrópico e está associado com a infiltração de efluentes ricos em Fe, Mn, Ba e Co.

Tabela 8.3.1.5 – Cálculo de índice de saturação para a amostra do PM-27 (MAI/11).

Mineral	Fórmula	PM-27 MAI/11				
		IS calc	log_k	5%LogK	Equilíbrio	
Barite PHREEQC	BaSO ₄	-0,82	-9,98	-0,499	+/- 0.5	em dissol / inexist
Calcite PHREEQC	CaCO ₃	-1,72	-8,47	-0,42	+/- 0.42	inexistente no aq
Fe(OH) ₃ (a) PHREEQC	Fe(OH) ₃	2,14	4,89	0,24	+/- 0.24	supersat / precipit
Ferrite-Ca LLNL	CaFe ₂ O ₄	0,68	21,64	1,08	+/- 1.08	em equil
Ferrite-Mg LLNL	MgFe ₂ O ₄	1,19	21,17	1,06	+/- 1.06	supersat / precipit
Fluorapatite LLNL	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	-1,42	-25,11	-1,26	+/- 1.26	em dissol / inexist
Hausmannite PHREEQC	Mn ₃ O ₄	-13,89	61,25	3,06	+/- 3.06	em dissol / inexist
Hydroxyapatite PHREEQC	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	-11,87	-3,34	-0,17	+/- 0.17	em dissol / inexist
Manganite PHREEQC	MnOOH	-6	25,34	1,27	+/- 1.27	em dissol / inexist
MnHPO ₄ LLNL	MnHPO ₄	2,11	-12,95	-0,65	+/- 0.65	supersat / precipit
PbHPO ₄ LLNL	PbHPO ₄	-	-	-	-	-
Pyrochroite PHREEQC	Mn(OH) ₂	-6,51	15,2	0,76	+/- 0.76	em dissol / inexist
Pyrolusite PHREEQC	MnO ₂ :H ₂ O	-11,54	41,52	2,08	+/- 2.08	em dissol / inexist
Pyromorphite LLNL	Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl	-	-	-	-	-
Quartz PHREEQC	SiO ₂	0,32	-3,99	-0,20	+/- 0.20	supersat
Rhodochrosite PHREEQC	MnCO ₃	0,82	-11,13	-0,56	+/- 0.56	supersat / precipit
SiO ₂ (a) PHREEQC	SiO ₂	-0,96	-2,72	-0,14	+/- 0.14	inexistente no aq

Obs: minerais em azul – estão em equilíbrio com a solução.

Como as concentrações de alumínio são baixas nas águas subterrâneas de Salto de Pirapora, preferiu-se interpretar as ocorrências de aluminossilicatos através dos diagramas de estabilidade (Figura 8.3.1.1).

Nota-se a predominância da caulinita como argilomineral predominante em equilíbrio. Com exceção do PM-01, o poço de montante, onde a anortita e o microclínio encontram-se em equilíbrio, provavelmente ainda se alterando para aluminossilicatos, e controlando o Ca, Mg, K e Al na solução. A montmorilonita sódica, resultante da alteração da albita, encontra-se em equilíbrio e portanto, podendo controlar as concentrações de Na, Ca e Al na solução.

Figura 8.3.1.1 – Diagramas de estabilidade de aluminossilicatos em Salto de Pirapora.

8.3.2. Relações entre massa de Ba na fase sólida e concentrações na fase líquida

Da mesma forma que foi feito um exercício de quantificação das fontes de Ba ambientalmente disponíveis nas rochas de Gália, ou seja, aquelas que não estão dentro de estruturas cristalinas e podem ser disponibilizadas através de troca iônica também conhecida como fração trocável, utilizou-se os resultados da extração sequencial para calcular a concentração de Ba, Co, Pb e Ni caso a massa adsorvida fosse totalmente para a solução utilizando-se a equação 1. A porosidade total foi estimada e o peso específico dos minerais igual a 2,65 g/cm³ (Tabela 8.3.2).

Assim como em Gália, os resultados (Table 8.3.2) mostram que há um grande potencial de massa dos metais traço serem solubilizados caso haja mudanças no equilíbrio do sistema que alterem os fenômenos de adsorção/troca iônica.

Tabela 8.3.2 – Cálculo de massa de Ba, Co, Pb e Ni que pode ser disponibilizada para solução a partir da fração trocável.

	Fração Trocável				n	d	Fração Trocável			
	Ba	Co	Pb	Ni			Ba	Co	Pb	Ni
Amostras	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg		g/cm ³	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
PM-01 (13,0-14,0m)	2.6	0.3	0.0003	0.003	0.25	2.65	28.0	3.6	0.003	0.027
PM-07 (7,2-8,0m)	11.8	0.6	0.0025	0.5	0.20	2.65	125.1	5.9	0.027	5.3
PM-04 (4,0-5,0m)	19.1	3.5	0.0025	2.5	0.25	2.65	202.5	37.5	0.027	26.2
PM-19 (3,5-4,7m)	85.8	8.6	0.0025	35.0	0.30	2.65	909.8	91.6	0.027	371.0
PM-24/45 (6,0-8,0m)	28.8	0.9	0.0003	7.3	0.15	2.65	304.8	9.7	0.003	77.0
PM-27 (7,0-8,0m)	3.3	0.8	0.0003	0.3	0.2	2.65	35.2	8.5	0.003	3.1

Guardando-se as proporções entre as amostras já comentadas no capítulo de extração sequencial, observa-se que os teores das amostras consideradas *background* (PM-01 e PM-07) são menores que das amostras com suspeita de impacto, com exceção da amostra PM-27 (7,0-8,0m), que contém baixas concentrações de todos os metais. Tais fatos corroboram a hipótese de que a origem das altas concentrações de Ba, Fe, Mn e Co na água do PM-27 nesse ponto é antrópica e está associado com a infiltração de efluentes enriquecidos nesses metais.

No caso do PM-04, onde a hipótese é da existência de resíduos sólidos compostos por fertilizantes fosfatados enterrados que lixiviam Ba, Sr e P para a água, apesar de a maior proporção de Ba estar na fração residual nesse ponto, somente o teor da fração trocável é mais que suficiente para as concentrações observadas na água.

8.3.3. Síntese do Modelo Hidrogeoquímico Conceitual

Diferentemente da hidrogeoquímica natural que ocorre no município de Gália, a maior parte dos metais nessa área é de origem antrópica e não é a barita que controla as concentrações do Ba na água. Os modelos hidrogeoquímicos são muito mais associados às fontes antrópicas do que às reações que disponibilizam os metais para a água e/ou controlando-os na solução. Portanto, primeiramente se descreve as ações antropogênicas responsáveis pelas anomalias observadas nos poços, seguida das principais equações químicas envolvidas.

1- Ações Antropogênicas

As ocorrências de Ba foram estudadas num primeiro momento de forma mais geral na área, no entanto, os pontos com maiores anomalias foram priorizados e selecionados ao longo do trabalho para execução das análises na fração sólida. Dessa forma, os pontos menos anômalos (PM-03 e PM-25) ficaram em segundo plano, mas serão contextualizados nesse item.

PM-03

Esse ponto monitora as Fábricas 03, 04, 05 e 06 (Figuras 5.3.2.2 e 6.1.2.1) onde é feita mistura e empacotamento de produtos em pó desde 1977 nas fábricas 03, 05 e 06, e desde 1983 na fábrica 04. No local também há a presença de uma fossa antiga desativada com profundidade de 4,0 m que recebia efluentes domésticos sem nenhum tratamento. Ligada a ela, havia uma caixa de inspeção de concreto de 1,2 m de profundidade, onde houve constatação de fissuras e observou-se rebaixamento de nível devido à infiltração de efluentes da produção do prédio 03. Tal caixa, assim como outras, são ligadas com a rede de efluentes direcionada para a ETE.

É a quarta maior concentração de Ba no solo pelos resultados de FRX (191 – 232,1 ppm), mas pelo método USEPA (3,4 – 31 mg/kg) estão próximas ao terceiro quartil das amostras *background* (21 mg/kg) e inferiores ao terceiro quartil da CETESB (75 mg/kg) para o estado (CETESB, 2001). Portanto, as concentrações de Ba no solo nesse ponto são consideradas naturais.

Já as concentrações na água, variam entre 0,74 e 0,84 mg/L e estão acima do limite de intervenção (CETESB, 2005) e são acompanhadas por relativas concentrações de nitrato (4,0 – 10,3 mg/L), cloreto (71,4 – 81,5 mg/L) e sulfato (2,1 – 3,3 mg/L) (Tabela 7.1.3.1), indicado origem antrópica, com fonte provável as infiltrações das fossas/caixa de inspeção. Apesar de não ter sido abrangida no tópico 8.1.3, os índices de saturação (IS) foram calculados e a barita se encontra em equilíbrio nas duas campanhas (IS OUT/10 = 0,05 e IS

MAI/11 = 0,09) e portanto, controla as concentrações do Ba na solução, resultante da infiltração pretérita de efluentes.

PM-25

O ponto PM-25 (Figuras 5.3.2.2 e 6.1.2.1) monitora a antiga lagoa não impermeabilizada que recebia efluentes apenas neutralizados durante as décadas de 70 e 90, até a construção da ETE em 1995, onde os efluentes são tratados com NaOH, HCl, FeCl₃ e processo biológico aeróbico. Até 1999 esse efluente era aspergido no solo, após passar por tanque com indicadores biológicos (carpas).

As concentrações de Ba no solo desse ponto variam entre 62,1 – 204,9 mg/kg (FRX) e entre 4,7 – 13 mg/kg (USEPA) nas amostras acima da zona saturada, abaixo do terceiro quartil das amostras *background* (21 mg/kg). Já a amostra da zona saturada possui maior concentração (100 mg/kg), acima do terceiro quartil da CETESB (75 mg/kg) para o estado (CETESB, 2001), indicando algum nível de impacto causado pela lagoa.

As concentrações na água variam entre 0,68 e 0,90 mg/L (>0,7 mg/L – limite de intervenção CETESB, 2005) e são acompanhadas por altas concentrações de ferro (10,15 – 17,8 mg/L) e manganês (3,44 – 5,15 mg/L), relacionadas com a antiga lagoa de efluentes. Os índices de saturação (IS) foram calculados e a barita se encontra em equilíbrio nas duas campanhas (IS OUT/10 = 0,06 e IS MAI/11 = 0,43) e portanto, controla as concentrações do Ba na solução.

PM-04

Como já comentado acima, esse ponto monitora o Depósito de Resíduos sólidos (Figura 5.3.2.2) onde no passado, entre as décadas de 80 e 90, foram queimadas e enterradas sacarias de resíduos em uma cavidade de 4,0m de profundidade (Figura 6.1.2.1). Em 1997 foi construído um galpão que até o ano de 2003 não possuía cobertura e um pavimento delgado e com fissuras, que recebe resíduos sólidos provenientes da produção (varredura do piso, sacarias, frascos/plásticos e filtros contaminados) e lodo da ETE. No início de 2003, o depósito foi reformado e atualmente possui piso impermeabilizado de 30cm de espessura, cobertura, dique de contenção, rede segregada de efluentes formada por duas caixas de contenção de idades diferentes (1997 e 2003) e plano de contenção de derramamentos.

Possui as maiores concentrações de Ba no solo, entre 2.176 e 3.368,5 mg/kg (FRX) e entre 1.160 e 1.290 mg/kg (USEPA), certamente relacionadas com a disposição pretérita de resíduos. Ocorre em maiores proporções nas frações finas (5.679,3 – 1.0924,4 ppm), seguidas pela fração pesados (6.754,6 – 12.087,9 ppm), mais enriquecida na amostra da zona saturada (PM-04 (8-9m)). A gorceixita que é um mineral secundário da apatita utilizada

na produção de fertilizantes fosfatados foi identificada por DRX e através da análises semiquantitativas de EDS no MEV, com altas concentrações de Ba associadas. Pela extração sequencial, 91,6% do Ba está na fração residual, no entanto, a pequena porcentagem identificada na fração trocável (19,1 mg/kg), é mais que suficiente para gerar as concentrações detectadas na água (0,49 e 1,48 mg/L). A correlação negativa com as concentrações de fosfato (0,779 mg/L e 0,025 mg/L) leva à possibilidade de precipitação da goeixita controlar das concentrações de Ba imputadas no substrato através da lixiviação e infiltração do Ba existente no resíduo do solo, no entanto, não há dados termodinâmicos desse mineral nos bancos de dados utilizados para o cálculo de índices de saturação.

PM-19

Esse poço monitora as lagoas atuais de efluentes, também denominadas de lagoas de aspersão (Figura 5.3.2.2). O efluente que sai da ETE pós tratamento físico-químico e biológico, passa por essas duas lagoas de aspersão antes de ser descartado.

A segunda maior concentração de Ba (FRX) encontra-se nas amostras desse ponto (1.727,3 ppm; 3,5-4,2m) e (948,2 ppm; 7,5-8,2m), acompanhadas da segunda maior concentração de Sr (163 e 117,5 ppm respectivamente). Os metais traço também apresentaram maiores concentrações relativas Co (212 e 59,9 ppm), Ni (792,2 e 124,4 ppm) e Pb (35,4 e 8,8 ppm). O Ba ocorre em maiores proporções nas frações finas (1.657,6 - 2.371,1 ppm), seguidas pela fração pesados (2.456,3 – 3.140,3 ppm). Pelo método USEPA, contém a terceira e quinta maiores concentrações de Ba, maior na profundidade do fundo da lagoa (3-4m = 764 ppm) e menor na zona saturada (7-8m = 113 ppm), superiores ao terceiro quartil para os solos do estado (75 ppm; CETESB, 2001) e das amostras com impacto (106,5 ppm), bem como do valor de intervenção para áreas industriais (750 ppm) no primeiro caso, indicando impacto antrópico resultante da lixiviação de efluentes pelas lagoas.

Os pontos no solo com maiores teores de Ba identificados pelo EDS foram supostamente classificados como goeixita por apresentarem proporção semiquantitativa parecida com as observadas na amostra do PM-04, no entanto, há a possibilidade de simples acúmulo de Ba e P resultantes da lixiviação, junto aos aluminossilicatos (caulinita) do solo.

É a segunda maior concentração de Ba detectada nas águas subterrâneas (1,3 – 1,9 mg/L), e ocorre acompanhada de altas concentrações de nitrato (27,4 – 37,8 mg/L), cloreto (364,3 – 783,5 mg/L), sulfato (10,9 – 15,6 mg/L) e fosfato (0,15 – 0,29 mg/L), indicando origem antrópica resultante da lixiviação de efluentes pelas lagoas.

A hipótese de que as altas concentrações de Ba e P no efluente possam precipitar a goeixita não pode ser testada devido à ausência de dados termodinâmicos. Sendo assim,

a fluorapatita calculada em equilíbrio, apesar de não identificada pelo DRX, pode controlar as concentrações de Ba, sendo que a barita encontra-se supersaturada na amostra de OUT/10. Apesar de a barita encontrar-se em equilíbrio na amostra de MAI/11, conclui-se que pode controlar muito pouco as concentrações de Ba na solução, pois com as concentrações de sulfato existentes na água (10,9 – 15,6 mg/L), a presença do Ba em solução só pode ser explicada pelo aporte antrópico, considerando o raciocínio de que se apenas a barita controlasse o Ba em solução, concentrações de sulfato acima de 1,97 mg/L não permitiriam a existência de Ba com concentrações acima de 0,7 mg/L.

PM-24/45

Esse poço, localizado em área de mata onde nenhuma fonte de contaminação foi identificada nos arredores, nem indícios de impacto antrópico foram descritos ao longo da sondagem (Figuras 5.3.2.2 e 6.1.2.1), foi instalado a aproximadamente 70 m da área fabril, visando o monitoramento a jusante da antiga lagoa de efluentes, monitorada pelo PM-25.

A terceira maior concentração de Ba (FRX) encontra-se nas amostras do PM-24/45 (336,2 – 446,9 ppm), também acompanhadas por Ni (56 – 144,1 ppm), Co (6,9 – 14,2 ppm) e Sr (35 – 52,5 ppm). E ocorre em maiores proporções nas frações finas (730,9 – 771,2 ppm), seguidas pela fração areia muito fina (503,0 ppm).

O Ba foi detectado pelo método USEPA com maior concentração na amostra superficial PM-24/45 (0-1m – 131 ppm) e menor nas amostras mais profundas (77 ppm), ambas acima do terceiro quartil das amostras *background* da área (21 mg/kg) e para o estado (75 ppm - CETESB, 2001). Como não há fonte antrópica identificada, e a amostra mais profunda não foi coletada na zona saturada, considerou-se a anomalia natural.

Pelos resultados semiquantitativos do EDS, o Ba ocorre associado com Mn, Fe e em alguns casos com Ce, Pb e P. Parece ter havido uma remobilização seguida de co-precipitação desses metais sobre os aluminossilicatos que compõe o solo (Figuras 6.10.2.5 e 6.10.2.6), levando à conclusão de que o Ba, bem como o Pb, sejam naturais no solo desse local.

A água subterrânea do PM-24/45, que a princípio foi considerada sem suspeita de contaminação, apresenta resultados hidroquímicos que apontam alteração de qualidade, como enriquecimento de Ca, Mg, Cl, F e P, relativamente maiores que o *background*. Apresenta também uma das maiores concentrações de Ba que varia temporalmente, e nesse caso, com maiores concentrações (0,97mg/L) positivamente correlacionadas com o P (0,136mg/L) na campanha de verão (MAI/11), bem como concentrações anômalas de Ni (0,63 – 0,69 mg/L).

Pelo cálculo dos índices de saturação, os minerais de Ba encontram-se em dissolução e portanto, também não estão controlando suas concentrações na água, corroborando a

hipótese de que as concentrações anômalas de Ba e Ni nesse ponto são originadas em pluma de metais formada a montante, na área da antiga lagoa de efluentes monitorada pelo PM-25.

Essa hipótese também é corroborada por resultados de análises químicas de água de outros poços a montante, não contemplados nesse trabalho, que contêm altas concentrações de Ba. Tais dados pertencem à relatório da empresa não publicado.

PM-27

As Fábricas 01 e 02 têm como principal atividade a formulação e envase (embalagem) de produtos líquidos e herbicidas desde 1977. Segundo relatos, efluentes de lavagens de piso eram descartados na antiga fossa séptica existente no gramado em frente aos dois galpões das fábricas. E havia um tanque subterrâneo (profundidade de 3 a 4 m) localizado entre as Fábricas 1 e 2 (Figuras 5.3.2.2 e 6.1.2.1) que armazenava xilol desde antes de 1985 até 1995, no entanto, sem evidência de perfuração ou de vazamento quando da sua remoção. Há também suspeita de infiltração no tanque de banho-maria da Fábrica 1, que se trata de uma caixa de concreto encaixada no piso.

As concentrações de Ba no solo, inclusive da amostra coletada na franja capilar, são relativamente pequenas (FRX = 37,9 – 98,7 mg/kg; USEPA = 3,2 – 6,2 mg/kg), menores inclusive que o terceiro quartil das amostras *background* (21mg/kg) e portanto, sem impacto antrópico.

Quanto ao Ba, as maiores concentrações detectadas na água encontram-se nesse ponto (5,8 – 8,1 mg/L), acompanhadas por altas concentrações de Na (23,0 – 27,0 mg/L), K (10,95 – 15,0 mg/L), Mn (6,96 – 12,2 mg/L), Fe (15,2 – 138,2 mg/L) e Co (0,1 – 0,3 mg/L), acima inclusive do limite de investigação para o Ba, Mn, Fe e Co. Tais anomalias podem estar associadas aos efluentes, mas também à degradação de compostos orgânicos existentes na água subterrânea nesse ponto – etilbenzeno (4,63 mg/L), xilenos (2,78 mg/L) e naftaleno (1,73 mg/L) (Tabela 7.1.4.1), que pode estar mobilizando os metais do solo para a água subterrânea.

2- Equilíbrio de gases e dissociação

Como em todo aquífero raso, que está em contato direto com a atmosfera, o maior grau de intemperismo é esperado. O gás carbônico reage com moléculas de água formando o ácido carbônico que se dissocia em duas etapas, formando íons H⁺ diminuindo o pH da solução e agindo nos processos de dissolução dos minerais (Equações 2, 3 e 4).

3- Dissolução / Precipitação de Minerais

Apenas o PM-04 apresenta os minerais carbonáticos em equilíbrio, possivelmente controlando as concentrações dos íons HCO_3^- na solução. Um dos minerais considerados mais reativos é a calcita que se dissolve segundo a equação 5.

A alteração/dissolução de feldspatos é uma reação que também controla os íons em solução (Na, Ca e K) e gera minerais secundários, os argilominerais, mais reativos que também limitam concentrações principalmente o Al em solução e são muito importantes por constituírem substrato para reações de adsorção.

Os feldspatos como albita, anortita e/ou feldspato potássico já se transformaram nos argilominerais do grupo da esmectita e caulinita, segundo as reações das equações 8 e 9. Enquanto o mecanismo de dissolução do K-feldspato pode ocorrer formando a caulinita, segundo a equação 10.

Ainda sobre os minerais silicáticos, as concentrações de sílica em solução poderiam ser controladas pela sílica amorfa, no entanto, ela encontra-se subsaturada, devido às baixas concentrações de sílica na solução (equação 12).

E finalmente, a equação 13 mostra a reação (precipitação/dissolução da barita) que controla parcialmente a concentração de Ba em solução, que funciona com equilíbrio para esquerda, quando há sulfato suficiente para precipitá-la.

4- Oxidação / Redução

A degradação dos compostos orgânicos voláteis (etilbenzeno, xilenos e naftaleno) presentes no PM-27 diminui o potencial redox do aquífero e leva à dissolução de óxidos de Fe/Mn, aumentando sua concentração na solução, bem como a de metais associados como o Ba e o Co.

5- Adsorção / Troca Iônica

Os fenômenos de adsorção e troca iônica aparentemente desempenham um papel importante no controle da composição química das águas dos aquíferos. As análises de CTC e extração sequencial indicaram que a quantidade de cátions adsorvidos, incluindo o Ba, compõe um estoque importante de elementos que interagem com a água. Em

praticamente todos os pontos analisados há material adsorvente dentre os argilominerais do grupo da esmectita, caulinita e mica, bem como a presença de óxihidróxidos de Fe/Al/Mn.

9 CONCLUSÕES

9.1 Aquíferos do Estado de São Paulo

O que se concluiu é que concentrações de bário acima dos valores de referência de qualidade (VRQ) foram identificadas especialmente nos poços das unidades aquíferas do Sistema Aquífero Bauru e dos Aquíferos Taubaté e Guarani.

No caso do Sistema Aquífero Bauru, concentrações anômalas de bário, acima do valor máximo permitido (VMP), foram detectadas em poços de abastecimento mistos dos aquíferos Marília e Adamantina, com um máximo de 1,2 mg/L, associadas com águas bicarbonatadas cálcicas de pH relativamente mais alcalino, e com concentrações baixas de N-nitrato.

Outras ocorrências anômalas de bário detectadas em poços que atravessam os aquíferos Adamantina e Santo Anastácio são correlacionadas positivamente com N-nitrato e cloreto, sugerindo que a anomalia de bário está relacionada direta ou indiretamente à contribuição antrópica, através da infiltração de carga orgânica (esgotos) nos aquíferos. Estas correlações não foram observadas nos poços mistos que atravessam os aquíferos Marília e Adamantina. Tendências de elevação ou diminuição das concentrações de bário na água dos aquíferos do SAB não foram identificadas em nenhum dos poços da base de dados.

Uma avaliação mais aprofundada sobre a ocorrência anômala de bário foi realizada no poço de abastecimento de Gália, submetido a um programa de bombeamento contínuo sob vazão constante por 24 horas, quando foram coletadas periodicamente amostras de água para análises. Este poço não apresenta sinais de contaminação de origem antrópica, dado que o N-nitrato encontra-se em concentrações compatíveis com os valores de referência de qualidade. Identificou-se que as concentrações anômalas de bário (máximo de 1,6 mg/L) estão associadas com a água do Aquífero Marília.

Os resultados obtidos de índices de saturação dos minerais mais reativos que podem conter bário (barita, whiterita e calcita) indicam que a dissolução da calcita da cimentação carbonática pode ser uma possível fonte de bário para a água subterrânea do Aquífero Marília. A calcita encontra-se em equilíbrio por quase todo tempo de bombeamento, com exceção do intervalo entre 3 e 6h, quando seu índice de saturação encontra-se positivo, voltando a entrar em equilíbrio com a entrada da água do Adamantina à partir de 6h (360 min) de bombeamento. A partir desse tempo, com a entrada das águas do Adamantina, há um decréscimo nas concentrações de bário, correlacionado negativamente com o aumento

das concentrações de sulfato, causando um aumento do índice de saturação da barita, e portanto, o que controla a existência de bário na água é a precipitação da barita, causada pelo maior aporte de sulfato.

Com base nos resultados, compreende-se que algumas ações melhorariam o sistema de gestão das águas subterrâneas no Estado. Dentre elas, a adoção de valores distintos de Valor de Referência de Qualidade (VRQ) para o Ba entre as diferentes formações do SAB. A manutenção de um padrão de amostragem nos poços monitorados pela CETESB após um tempo determinado de bombeamento (sugestão de 15min), com poço previamente descansado por no mínimo 12h. Avaliação das concentrações de Ba ao longo de 24h de bombeamento até estabilização em concentrações abaixo do VMP para direcionamento do sistema de funcionamento da captação em poços com concentrações anômalas de Ba. Evitar a instalação de filtros rasos devido à presença do nitrato, e próximos às porções com cimentação carbonática intensa em poços futuros na região do Espigão de Marília.

9.2 Aquífero Marília/Adamantina em Gália

As análises químicas de água subterrânea dos três níveis de poços de monitoramento instalados (com captações a 24 (nível raso), 58 (nível intermediário) e 92 m (nível profundo)), indicam haver um pico (2,2 mg/L) nas concentrações de bário na água do nível intermediário, concomitante com baixa concentração de nitrato. Tais resultados confirmam a origem natural do Ba na água subterrânea, relacionada com essas rochas da Formação Marília e mais especificamente relacionado ao nível que possui alta cimentação carbonática.

Os resultados obtidos com os poços de monitoramento definem águas diferentes nos três níveis avaliados. No nível raso (PM-03), onde ocorrem os litotipos acECI (20-25) e aCSC (20-25), ambos sem cimentação carbonática no arenito. O primeiro possui pseudo-matriz de óxidos/hidróxidos e matriz carbonática nos nódulos, enquanto o segundo é um arenito lixiviado, com cimento filossilicático fino, com raros óxidos/hidróxidos. Pelas análises de extração sequencial, os maiores teores de Ba encontram-se nas frações óxidos e residual, no entanto, ocorre também nas frações mais disponíveis (trocável e carbonática), com as menores proporções dentre as outras amostras analisadas. As análises de MEV confirmam o observado na extração sequencial, sendo os maiores teores de Ba associados aos óxidos de Mn, e secundariamente ocorrendo também com óxihidróxidos de Fe, Ti e Al, com os feldspatos, e na cimentação carbonática. Apesar das menores proporções em massa, ordens de grandeza entre 10 e 100 mg/L de Ba estão disponíveis caso haja mudança no equilíbrio do sistema que desadsorva o Ba da fração trocável, ou mudanças de pH que dissolvam a cimentação carbonática contendo Ba. As concentrações de bário em solução nesse nível são menores que nos outros níveis, acompanhadas de altas concentrações de nitrato por interferência antrópica e altos teores de Ca e maior

alcalinidade pela dissolução da calcita. Modelação geoquímica indica que a calcita encontra-se em equilíbrio nas duas campanhas, enquanto a barita em equilíbrio apenas na primeira (JUL/10), podendo controlar as concentrações de Ba na solução.

No segundo nível, nível intermediário (PM-02), ocorre uma camada de arenito com cimentação intensa (acECI), que possui cimentação carbonática microespática, impregnada com óxidos/hidróxidos e cimentação caulínica sem óxidos/hidróxidos como matriz do arenito e dos nódulos. Como minerais principais estão o quartzo, microclínio, paligorskita, caulinita e calcita. Pelas análises de extração sequencial, os maiores teores de Ba encontram-se nas frações óxidos e residual, no entanto, ocorre também nas frações mais disponíveis (trocável e carbonática), com as maiores proporções dentre as outras amostras analisadas. Confirmando pelas análises MEV, os maiores teores de Ba também correlacionam-se positivamente com óxidos de manganês em nódulo Fe/Mn, mas também ocorre em menores proporções com óxihidróxidos de Fe, Ti e Al, bem como feldspatos e cimentação carbonática. Um segundo litotipo que também ocorre nesse nível é um arenito com nódulos carbonáticos (aBRCBN), que possui cimentação filossilicática como matriz no arenito e nódulos com matriz carbonática esparítica. E como minerais principais estão o quartzo, microclínio, paligorskita, calcita, barita, maghemita, hematita e alguns pesados como traço. Nesse litotipo, pelas análises MEV, o Ba correlaciona-se positivamente com S, formando a barita detectada também no DRX, indicando que nesse horizonte as concentrações de bário e sulfato foram grandes o suficiente para precipitar a barita. Até as proporções de Ba que ocorrem com feldspatos são maiores do que as observadas nas outras lâminas. Novamente as fontes de Ba na fase sólida foram calculadas para as frações trocável e carbonatos, e são suficientes para as maiores concentrações de Ba observadas na água (2,2 mg/L) que devem-se às menores concentrações de sulfato, já que a barita encontra-se em equilíbrio e influencia a presença de Ba na solução.

No nível mais profundo, ocorrem o litotipo alACBN, arenito lamítico com nódulos carbonáticos, e matriz do arenito composta por cimento carbonático tingido por óxidos Fe/Mn. Os nódulos com matriz composta por cimento microcristalino, carbonático, com vênulas e fissuras preenchidas por carbonato de Ca. Os principais minerais são quartzo, microclínio, mica, palygosrkita, dolomita, maghemita, hematita e outros pesados. O litotipo aBSC, uma transição para a Formação Adamantina, também é típico desse nível, sendo um arenito com cimento composto predominantemente por óxidos/hidróxidos, com raras ocorrências de carbonatos bem cristalizados. Os principais minerais são quartzo, microclínio, palygosrkita, calcita como traço, maghemita, hematita e outros pesados. Nesse nível, as fontes de Ba na fase sólida são as mesmas das anteriores, no entanto, maior concentração de Ba ocorre na fração trocável e a montmorilonita e illita encontram-se em equilíbrio com a solução. A barita também encontra-se em equilíbrio, e portanto a atuação

do sulfato na diminuição das concentrações do Ba na água desse nível também é nítida, mas não suficiente. Pelos cálculos, ela controla 58% das concentrações de Ba na água, e o restante do Ba em solução é resultante de trocas iônicas.

Com o objetivo de ampliar o entendimento da hidrogeoquímica na área, necessita-se no futuro adensar os eventos de coleta de água. Enquanto na fração sólida faz-se importante realizar análises de MEV na amostra alACBN (85-90m) para checagem da relação dos teores de Ba nos diferentes minerais, bem como microsonda em todas as amostras para comparação dos resultados analíticos de Ba. A ampliação dos ensaios de extração sequencial para todas as amostras também seria interessante para comparação e melhor definição de qual fração pode conter o Ba da barita. Testes de bombeamento nos poços de monitoramento também são necessários para checagem de conexão entre os níveis raso e profundo. E após a coleta dos novos dados, modelos hidrogeoquímicos mais complexos, envolvendo reações de troca iônica, devem ser feitos para melhor compreensão desses processos.

9.3 Aquífero Tubarão em Salto de Pirapora

Na área industrial investigada, diferentes pontos com anomalias de bário tanto no solo, como na água foram investigados, buscando identificar sua origem, se antrópica ou natural, relacionando sua presença com a de outros metais. A comparação entre os resultados obtidos com as técnicas analíticas utilizadas permitiu essa definição.

Conclui-se que há pontos cujas anomalias no solo são naturais, como no PM-24/45, no entanto, as anomalias na água são antrópicas, causadas pelo deslocamento de uma pluma originada na antiga lagoa de efluentes. Com o objetivo de ampliar o entendimento de como a pluma se movimenta, faz-se necessário mapeamento e delimitação da pluma a jusante com posterior execução de modelagem matemática de transporte reativo.

Para o PM-03, as anomalias observadas no solo são naturais, enquanto na água são de origem antrópica, relacionadas com a infiltração de efluentes em fossas sépticas e caixa de inspeção. Como as fossas sépticas já foram desativadas, entende-se que a troca da rede de efluente subterrânea para aérea é necessária para minimização de riscos de contaminação.

No ponto PM-25 instalado no local da antiga lagoa de efluentes, ambas as anomalias no solo e na água também são consideradas antrópicas, resultantes da infiltração de efluentes da antiga lagoa.

No caso do PM-04, ambas as anomalias no solo e na água são resultantes de fonte antrópica, mais especificamente a disposição e queima de resíduos sólidos pretéritas em uma valeta de 4,0m de profundidade.

No ponto PM-19, o impacto antrópico também é nítido tanto no solo, quanto na água subterrânea, resultante da infiltração das lagoas de aspersão.

E no caso do PM-27, onde há as maiores concentrações de Ba na água subterrânea, não foi identificado impacto no solo. A anomalia é nitidamente antrópica, causada pela infiltração de efluentes e pela dissolução de óxidos de Fe e Mn resultante da degradação da matéria orgânica que causa diminuição do potencial redox do aquífero. Entende-se que a eliminação da fonte de secundária de compostos orgânicos voláteis do subsolo, acompanhada de posterior monitoramento e modelagem matemática de transporte reativo da pluma de orgânicos e metais são necessárias para o gerenciamento do problema.

10 Referências Bibliográficas

- ATSDR – AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (2007). Toxicological Profile for Barium and Barium Compounds, U.S. Department of Health and Human Services. 184 p.
- AHNSTROM, Z. S. & PARKER, D. R. (1999). Development and assessment of a sequential extraction procedure for the fractionation of soil cadmium. Soil Science Society of American Journal, v. 63, 1650–1658.
- ALMEIDA, F. F. M.de (1964). Fundamentos geológicos do relevo paulista. In: Boletim Instituto Geográfico Geológico. São Paulo, (41): 169-263.
- APPELO, C. A. J.; POSTMA, D. (1994). Geochemistry, Groundwater and Pollution. A.A. Balkema, Rotterdam.
- ARAÚJO, D. de (2008). Análise estratigráfica do Subgrupo Itararé (Paleozóico Superior) e estudo da variação relativa do nível do mar, entre Pilar do Sul e Salto de Pirapora, Bacia do Paraná, Brasil. Trabalho de Formatura. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. 74 p.
- BARCELOS J.H. (1984). Reconstrução paleogeográfica da sedimentação do Grupo Bauru baseada na sua redefinição estratigráfica parcial em território paulista e no estudo preliminar fora do Estado de São Paulo., Inst. de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, Tese de Livre-Docência, 190p.
- BARCELOS J.H. & SUGUIO K. (1987). Correlação e extensão das unidades litoestratigráficas do Grupo Bauru definida em território paulista, nos estados de Minas Gerais, Goiás. Mato Grosso do Sul e. Paraná. In: SBG/Núcleo SP, Simpósio Regional de Geologia, 6, Rio Claro, Atas, v. 1, pp. 313-321.
- BARISON, M. R. (2003). Estudo Hidrogeoquímico da Porção Meridional do Sistema Aquífero Bauru no Estado de São Paulo. Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, Tese de Doutorado. 153p.

- BATEZELLI, A., GOMES, N. S., PERINOTTO, J. A, J. (2005). Petrografia e Evolução Diagenética dos Arenitos da Porção Norte e Nordeste da Bacia Bauru (Cretáceo Superior). *Revista Brasileira de Geociências*, v. 35, n. 3, pp. 311-322.
- BODEK, I.; LYMAN, W. J.; REEHL, W. F. (eds). (1988). *Environmental inorganic chemistry: Properties, processes, and estimation methods*. New York, NY: Pergamon Press, 7.3.1-7.3-4, B2-B7, B11-B13, B17-B18.
- CAMPOS, H.C.N.S. (1987). *Contribuição do Estudo Hidrogeoquímico do Grupo Bauru no Estado de São Paulo*. Dissertação de Mestrado – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo. 105 p.
- CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (2001). *Relatório de estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo*. 231 p.
- CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (2004). *Relatório de qualidade das águas subterrâneas no Estado de São Paulo*. São Paulo: 2001 - 2003. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/agua_sub/rede_resultados.asp.
- CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (2005). *Decisão de Diretoria Nº 195-2005- E, de 23 de novembro de 2005. Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005, em substituição aos Valores Orientadores de 2001, e dá outras providências*.
- CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (2010). *Relatório de qualidade das águas subterrâneas no Estado de São Paulo*. São Paulo: 2007 - 2009. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/agua_sub/rede_resultados.asp.
- CLEVENGER, T. E. (1990). Use of Sequential Extraction to Evaluation of the Heavy Metals in Mining Waste. *Water, Air, Soil Pollution*, V. 50, pp. 241 - 254.
- COELHO, R. O. (1996). *Estudo hidroquímico e isotópico do Aquífero Bauru, sudoeste do estado de São Paulo*. São Paulo, 103p. Dissertação de Mestrado – Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (IGc-USP).
- COIMBRA, A.M. (1976). *Arenitos da Formação Bauru. Estudo de áreas-fontes*. Dissertação de mestrado em Geologia. São Paulo. Instituto de Geociências, USP. 2 v.
- CPRM – SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL (2006). *Geologia e Recursos Minerais do Estado de São Paulo*. São Paulo: CPRM, 2006, Mapa Geológico Estadual. Escala 1:750.000.

- CUSTODIO, E. & LLAMAS, M. R. (1976). Hidrologia Subterranea. 2 ed. Barcelona: Omega. 2V.
- DAEE – DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA (1979). Estudo de águas subterrâneas, Regiões Administrativas 10 e 11: Presidente Prudente e Marília. São Paulo: v.1 e v.2.
- DAEE – DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA (1981). Estudo de águas subterrâneas, Região Administrativa 05: Campinas. São Paulo, DAEE: v.2, 112 p.
- DAEE – DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA (1981b). Estudo de águas subterrâneas, Região Administrativa 04: Sorocaba. São Paulo, DAEE: v.2.
- DAEE – DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA (1984). Caracterização dos recursos hídricos no Estado de São Paulo. São Paulo, SP. DAEE, 175p.
- DAEE – Departamento de Águas e Energia Elétrica / IG - Instituto Geológico / IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo/ CPRM – Serviço Geológico do Brasil (2005). Mapa de águas subterrâneas do Estado de São Paulo: escala 1:1.000.000.
- DEUTSCH, W. J. (1997). Groundwater Geochemistry – Fundamentals and Applications to contamination. Lewis Publishers, EUA, 221p.
- DILL, H. G. (2010). The "chessboard" Classification Scheme of Mineral Deposits: Mineralogy and Geology from Aluminium to Zirconium. Volumes 100-104 of Earth science reviews. Publisher Elsevier. 420 p.
- 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 NACIONAL DE GEOLOGIA, 3, Curitiba. Atas... Curitiba, SBG, v.1, pp. 359-368.
- DUTRA, C. V. & FORMOSO, M. L. L. (1995). Considerações sobre elementos terras raras em apatitas. Geochimica Brasileira, 9 (2), pp. 185-199.
- EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (1979). Manual de métodos de Análise de solo. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de solos. Rio de Janeiro, s. ed.
- EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (1999). Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Brasília: EMBRAPA, 1999. 412 p.
- EYLEM, C.; ERTEN, H. N.; GOKTURK, H. (1990). Sorption-desorption behavior of barium on clays. Journal of Environmental Radioactivity, v 11, 183.
- EZAKI, S. (2011). Hidrogeoquímica dos aquíferos Tubarão e Cristalino na Região de Salto (SP). Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

- FERNANDES, L. A. & COIMBRA, A. M. (1994). O Grupo Caiuá (Ks): Revisão estratigráfica e contexto deposicional. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 3, n. 24, pp. 164-176.
- FERNANDES, L. A. (1998). Estratigrafia e Evolução Geológica da Parte Oriental da Bacia Bauru (Ks, Brasil). Tese (Doutoramento) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo. 216 p.
- FERNANDES, L. A. & COIMBRA, A. M. (2000). Revisão Estratigráfica da Parte Oriental da Bacia Bauru (Neocretáceo). *Revista Brasileira de Geociências*, v. 30, pp. 723–734.
- FERNANDES, L.A. (2004). Mapa litoestratigráfico da parte oriental da Bacia Bauru (PR, SP, MG), escala 1:1.000.000. *Boletim Paranaense de Geociências*. Mapa anexo. n. 53, pp. 53-66.
- FERNANDES, L. A. (2010). Calcretes e registros de paleossolos em depósitos continentais neocretáceos (Bacia Bauru, Formação Marília). *Revista Brasileira de Geociências*, v. 1, n. 40, pp. 19-35.
- FIUME, B. (2010). Hidrogeoquímica do bário em poços de Abastecimento do estado de São Paulo Monitorados pela CETESB. Monografia de Trabalho de Formatura - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- FILGUEIRAS, A. V., LAVILLA, I., BENDICHO, C. (2002). Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *J. Environ. Monit.*, V. 4, pp. 823–857.
- FRANÇA, A. B. & POTTER, P. E. (1988). Estratigrafia, ambiente deposicional e análise de reservatório do Grupo Itararé (Permo-Carbonífero), Bacia do Paraná (parte 1). *Boletim de Geociências Petrobrás*, v. 2, pp. 147 – 191.
- GLEYESSES, C.; TELLIER, S.; ASTRUC, M. (2002). Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 21, no. 6+7. p. 451-467.
- HALL, G. E. M.; GAUTHIER, G.; PELCHAT, J. C.; PELCHAT, P.; VAIVE, J. E. (1996). *Journal Anal. At. Spectrom.*, v.11, 787 p.
- HEM, J. D. (1985). Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water. U. S. Geological Survey Water-Supply Paper, 2254, Third Edition.
- IPT – INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS (1981). Mapa Geológico do Estado de São Paulo. Escala: 1:500.000.
- IRITANI, M. A.; EZAKI, S. (2008) As águas subterrâneas do Estado de São Paulo. São Paulo : Secretaria de Estado do Meio Ambiente - SMA, 2008.
- KABATA-PENDIAS & PENDIAS (2001). Trace Elements in Soils and plants. CRC PRESS, 3rd ed.

- LAGAS P.; LOCH J. P. G.; BOM C.M.; (1984). The behavior of barium in a landfill and the underlying soil. *Water, Air, Soil Pollution*, v. 22, pp. 121-129.
- LINDSAY, W. L. (1979). *Chemical Equilibria in Solids*. 449 p.
- MAOSKI, E. (2012). Gênese dos calcretes da Formação Marília no Centro-Oeste Paulista e Triângulo Mineiro, Bacia Bauru (Ks). Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências da Terra. 94 p.
- MARANDI, M.; KARRO, E.; PUURA, E. (2004). Barium anomaly in the Cambrian-Vendian aquifer system in North Estonia. *Environmental Geology*, v. 47, pp. 132–139.
- MARSHALL, C. P. & FAIRBRIDGE, R. W. eds. (1999). *Encyclopedia of Geochemistry*. Kluwer Academic Publishers. 712 p.
- MASSOLI, M.; AZEVEDO, A. A. B.; ODA, G. H.; SANTORO, J.; TOMINAGA, L. K.; PETRI, S. (1986). Contribuição à geologia do município de Cerquilha, SP. *Revista do Instituto Geológico*. São Paulo, v. 7, pp: 31-34.
- MASSOLI, M. (1991) Relação entre o embasamento cristalino e os sedimentos basais do Subgrupo Itararé na região de Sorocaba-Salto de Pirapora-SP. Tese de Mestrado - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo. 94 p.
- McBRIDE, M. B. (1994). *Environmental Chemistry of Soils*. New York, Oxford University Press. 406 p.
- McKENZIE, R. M. (1977). Manganese oxides and hydroxides. *In: Minerals in Soil Environment*, Dixon, J. B. and Weed, S. B.(Eds), Soil Science Society of America, Madison, WI, 1977, 181 p.
- MILLOT, R., GUERROT, C., INNOCENT, C., NÉGREL, P., & SANJUAN, B. (2011). Chemical, multi-isotopic (Li–B–Sr–U–H–O) and thermal characterization of Triassic formation waters from the Paris Basin. *Chemical Geology*, 283(3-4), 226-241.
- MINEROPAR (2001). *Atlas geoquímico do Estado do Paraná*. Curitiba: Minerais do Paraná S.A. 80 p.
- MMA – MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (2008). Resolução CONAMA Nº 396.
- MMA – MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (2009). Resolução CONAMA Nº 420.
- MOKRIK, R.; KARRO, E.; SAVITSKAJA, L.; DREVALIENE, G. (2009). The origin of barium in the Cambrian-Vendian aquifer system, North Estonia. *Estonian Journal of Earth Sciences*, v.53, n. 3, p. 193-208.
- MOORE & STAUBITZ (1984). Distribution and source of Barium in groundwater at Cattaraugus Indian reservation, southwestern NY. New York: U.S Geological Survey, 1984. 21p. (Water-Resources Investigations Report 84-4129).
- MS – MINISTÉRIO DA SAÚDE (2011). Portaria Nº 2914.

- NOGUEIROL, R. C. (2008). Extração Sequencial e especiação de metais pesados e emissão de gases do efeito estufa em Neossolo Litólico contaminado com resíduo rico em Ba, Cu, Ni, Pb e Zn. Tese de Mestrado. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queirós (ESALQ), Universidade de São Paulo (USP), Piracicaba. 123 p.
- ODA, G. H. (1998). Contribuição à hidrogeologia da região entre Salto de Prapora e Itu (SP): análise da produtividade, ocorrência e circulação das águas subterrâneas dos sistemas aquíferos Tubarão e Cristalino. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências – USP.
- PACES, T. (1975). Kinetics of Natural Water Systems. International Atomic Energy Agency, Vienna.
- PAULA E SILVA, F. & CAVAGUTI, N. (1994). Nova caracterização estratigráfica e tectônica do Mesozóico na Cidade de Bauru - SP. Revista Geociências, v. 13, n.1, pp. 83-99.
- PAULA E SILVA, F. (2003). Geologia de subsuperfície e hidroestratigrafia do Grupo Bauru no Estado de São Paulo. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista. Rio Claro. 166 p.
- PAULA E SILVA, F.; CHANG, H.K.; CAETANO CHANG, M.R. (2003). Perfis de referência do Grupo Bauru (K) no Estado de São Paulo. Revista Geociências, v. 22 (número especial). pp. 21-32.
- PAULA E SILVA, F.; CHANG, H.K.; CAETANO CHANG, M.R. (2005). Estratigrafia de subsuperfície do Grupo Bauru (K) no Estado de São Paulo. Revista Brasileira de Geociências, v. 35, n.1, pp. 77-88.
- PAULA E SILVA, F.; CHANG, H.K.; CAETANO CHANG, M.R. (2005). Hidroestratigrafia do Grupo Bauru (K) no Estado de São Paulo. Águas Subterrâneas, v.19, n.2, pp.19-36.
- PERRONI, J.C.A.; SILVA, R.B.G.; HIRATA, R.C.A.; DOZZI, L.F.S. (1985). Ocorrências de fluoreto nos aquíferos da Bacia do Paraná no Estado de São Paulo. In: 5° SIMP. REG. GEOL. SBG/SP, São Paulo, SP. Atas...SBG, São Paulo, v. 2, pp. 503-514.
- PETRI, S.; MENDONÇA, C. A.; BOLOGNA, M. S.; COUTINHO, J. M. V.; VIEIRA, P. C., BOTELHO, P. F. (1996). Correlação estratigráfica de poços para captação de água subterrânea na região Capivari/Rafard, SP: Descrições litológicas macroscópicas, microscópicas e perfis geofísicos. Revista Brasileira de Geociências, v. 26, n.1, pp. 25-34.
- PICKERING, W.F. (1986). Metal ion speciation – soils and sediments. Ore Geology Reviews. v.1, pp. 83-146.
- PRANDI, E. (2010). Gestão integrada das águas do Sistema Aquífero Bauru nas bacias hidrográficas dos rios Aguapeí e Peixe/SP. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista. 145 p.

- RAIJ, B. VAN & QUAGGIO, J. A. (1993). Métodos de análise de solo para fins de fertilidade. Campinas, Instituto Agrônômico, 1993. 31p. (Boletim Técnico, 81).
- RAIJ, B. VAN; QUAGGIO, J. A.; CANTARELLA, H.; FERREIRA, M. E.; LOPES, A. S.; BATAGLIA, O.C. (1983). Análise de solos para fins de fertilidade. Campinas, Fundação Cargill, 1987. 170p.
- REIMANN, C. & CARITAT, P. (1998). Chemical Elements in the Environment: Factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist. Springer Verlag. 398p.
- 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. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, USP. 151 p.
- ROCHA, G.A.; BERTACHINI; A.C.; CAMPOS, H.C.N.S.; CAIXETA, J.B. (1982). Tentativa de Zoneamento das Características Hidráulicas e Hidrogeoquímicas do Aquífero Bauru. In: SBG & ABAS. Encontro de Geologia e Hidrogeologia, São Paulo.
- SAVAZZI, E. A. (2008). Determinação da Presença de Bário, Chumbo e Cromo em amostras de água subterrânea coletadas no Aquífero Bauru. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo. 74 p.
- SELIM, H.M. & KINGERY, W.L. (eds) (2003). Geochemical and Hydrological Reactivity of Heavy Metals in Soils. Lewis Publishers, Boca Raton, FL. 360 pp.
- SENESE, N., POLEMIO, M., LORUSSO, L. (1983). Evaluation of barium, rubidium and strontium contents in commercial fertilizers. Fertilizer Research, V.4 (2), pp. 135-144.
- SILVEIRA, M.L.; ALLEONI, L.R.F.; O'CONNOR, G.A.; CHANG, A.C. (2006). Heavy metal sequential extraction methods - A modification for tropical soils. Chemosphere, v. 64, pp. 1929-1938.
- SILVEIRA, M.L.; ALLEONI, L.R.F.; CHANG, A.C. (2008). Condicionadores químicos de solo e retenção e distribuição de cádmio, zinco e cobre em Latossolos tratados com biossólidos. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, v. 32, p. 1087-1098.
- SILVA, F. de P.; CHANG, H. K.; CHANG, M. R. C. (2005). Estratigrafia de Subsuperfície do grupo Bauru (K) no Estado de São Paulo. Revista Brasileira de Geociências, v. 35, n. 1, pp. 77-88.
- SOARES, P. C. e LANDIM, P. M. B. (1973). Aspectos regionais da estratigrafia da Bacia do Paraná no seu flanco nordeste. SBG, An...XXVII. Cong. Bras. Geol. Aracaju, v.1, pp. 243-256.
- STEVAUX, J. C.; SOUZA E. E., F°; TEIXEIRA, J. A.; LANDIM, P. M. B. 1987. Sistemas deposicionais do Subgrupo Itararé (P-C) na bacia hidrográfica do baixo Rio Capivari

- (SP): um modelo para prospecção de água subterrânea. In: SIMP. REG. GEOL., 6. Rio Claro, 1987. Atas... Rio Claro, SBG/NSP. v.1, pp. 355-374.
- SOARES, P. C.; LANDIM, P. M. B.; FÚLFARO, V. J.; & SOBREIRO NETO, A. F. (1980). Ensaio de caracterização estratigráfica do Cretáceo no Estado de São Paulo: Grupo Bauru. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 3, n. 10, pp. 177-185.
- SWAINE, D. J. (1962). The trace element content of fertilizers. Techn Comm 52. Harpenden: Commonwealth Bureau of Soil Science.
- TESSIER, A., CAMPBELL, P. G. C., BISSON, M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, v. 51, pp. 844-851.
- TORRES, M.G. & GASPAR, J.C. (1995). Geoquímica do manto de intemperismo da mina de fosfato do Complexo Alcalino-Carbonatítico do Barreiro, Araxá-MG. Resumo Expandido. In: V Congresso Brasileiro de Geoquímica e III Congresso de Geoquímica dos países de Língua Portuguesa, Niterói/RJ, 1995.
- UNDERWOOD, E. C.; FERGUSON, G. A.; BETCHER, R. PHIPPS, G. (2009). Elevated Ba Concentration in a Sandstone Aquifer. *Journal of Hydrogeology*, v. 376, p. 126-131.
- USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1996). Method 3050B: Acid digestion of sediments, sludges, and soils. Available from: www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3050b.pdf. Revised on December, 1996.
- USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1996). Method 3052: microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. Washington, 1996. 1 CD-ROM.
- USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (2004). Drinking Water Standards and Health Advisories Table. United States Environmental Protection Agency – Region 9. San Francisco, CA.
- USGS – UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY (2013). PHREEQC Version 3—A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations - http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc.
- VARNIER, C.; IRITANI, M. A.; VIOTTI, M.; ODA, G. H.; FERREIRA, L. M. R. (2010). Nitrato nas águas subterrâneas do Sistema Aquífero Bauru, área urbana do município de Marília (SP). *Revista do Instituto Geológico, São Paulo*, v. 31 (1/2), pp. 1-21.
- WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION (1996). Guidelines for drinking-water quality. 2nd edn., Vol. 2: Health criteria and other supporting information. World Health Organization, Geneva.

- WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION (2001). Barium and barium compounds. Geneva, Switzerland: World Health Organization.
- WRIGHT, V.P. 2007. Calcretes. In: Nash, D.J. & Mc Laren, S.J. (eds.). Calcretes in geochemical sediments and landscapes. Blackwell Oxford, 488p.
- YOSHINAGA, S.; ODA, G. H.; HIRATA, R. C. A.; CASTRO, S. A. P.; HASSUDA, S.; IRITANI, M. A.; OTSUBO, O. M.; GUZZI, R. J.; ESTEVES, T. C. (1990). Contribuição ao conhecimento da hidrologia subterrânea do município de Sorocaba, SP. *In*: 6º CONGR. BRAS. AG. SUBT., Porto Alegre, RS. Anais... ABAS, Porto Alegre. pp. 154 – 163.

ANEXOS

ANEXO I
PERFIS DE POÇOS E SONDAGENS DE SALTO DE PIRAPORA

LOCAL				Montante ao lado do galpão			ID. POÇO:		PM-1					
TIPO DE SONDAGEM				HSA			INÍCIO		26-05-2003		TÉRMINO		26-05-2003	
PROFUNDIDADE	NÍVEL D'ÁGUA	REP. GRÁFICA		AMOSTRAS	LEITURA PID	LEITURA DE FUNDO PID	ODORES	CLASSIFICAÇÃO VISUAL						
0								Areia muito fina argilosa, vermelha.						
1														
2														
3														
4														
5								Silte-arenoso vermelho a amarelo.						
6														
7														
8														
9														
10								Areia muito fina a fina, bege rósea						
11														
12														
13														
14														
15	NA							Idem. Cor variegada, porém predominantemente amarela.						
16														
17														

LOCAL Fabricas 3					ID. POÇO: PM-3		
TIPO DE SONDAGEM HSA					INÍCIO 27-05-2003	TÉRMINO 27-05-2003	
PROFUNDIDADE	NÍVEL D'ÁGUA	REP. GRÁFICA	AMOSTRAS	LEITURA PID	LEITURA DE FUNDO PID	ODORES	CLASSIFICAÇÃO VISUAL
0							Aterro de areia fina siltosa, cinza e marrom.
1			0,3 a 1,3m				Areia muito fina silto argilosa, vermelha e amarela.
2							Idem, amarela.
3							
4							
5			4,3 a 5,3m				Areia fina a média siltosa, roxa e vermelha.
6							
7							
8							
9	NA		8,0 a 9,0m				Areia fina siltosa, bege rósea
10							Areia muito fina siltosa, amarela.
11							Areia fina siltosa, amarela.
12							

LOCAL Depósito de Resíduos						ID. POÇO: PM-4	
TIPO DE SONDAGEM HSA				INÍCIO 28-05-2003		TÉRMINO 28-05-2003	
PROFUNDIDADE	NÍVEL D'ÁGUA	REP. GRÁFICA	AMOSTRAS	LEITURA PID	LEITURA DE FUNDO PID	ODORES	CLASSIFICAÇÃO VISUAL
0							
1			0,4 a 1,4m				Aterro de areia fina argilosa, com raízes, vermelha e marrom.
2							Areia fina argilosa, com raízes, marrom.
3							
4			4,0 a 5,0m				Areia fina siltosa, marrom claro e cinza.
5							Areia fina a média pouco siltosa, marrom claro e cinza.
6							
7							Idem anterior, amarelo e cinza.
8			8,0 a 9,0m				Areia fina pouco siltosa, com presença de nódulos de óxidos, marrom amarelada, com porções esbranquiçadas (caulim) e porções escuras
9	NA						Areia fina siltosa, cinza.
10							
11							Areia fina siltosa, cinza e amarela.
12							Areia fina com lentes de silte, cinza.
13							
14							Silte argilo arenoso, amarelo escuro.
15							Silte areno argiloso, amarelo escuro e cinza.
16							
17							
18							
19							Silte arenoso, pouco micáceo, cinza esverdeado (solo residual).
20							
21							

LOCAL Jusante da Lagoa de Águas Pluviais					ID. POÇO: PM-7		
TIPO DE SONDAGEM HSA				INÍCIO 29-06-2005		TÉRMINO 30-06-2005	
PROFUNDIDADE	NÍVEL D'ÁGUA	REP. GRÁFICA	AMOSTRAS	LEITURA PID	LEITURA DE FUNDO PID	ODORES	CLASSIFICAÇÃO VISUAL
0							
1			0,5 a 1,0m				Areia fina pouco siltosa, marrom amarelada, levemente úmida, pouco compacta, friável
2							Areia fina argilosa, marrom escura, úmida, pouco compacta
3							
4			3,5 a 4,0m	20	0		Areia fina argilosa, marrom amarelada, pouco úmida e pouco compacta
5							
6	NA						
7				20	0		Areia fina siltosa, bege amarelada, levemente úmida e pouco compacta
8			7,2 a 8,0m				
9							
10				40	0		Silte arenoso argiloso
11							
12							
13							

LOCAL Em frente às lagoas de aspersão					ID. POÇO: PM-19		
TIPO DE SONDAGEM Trado Mecânico (Hollow)				INÍCIO 04-06-2007		TÉRMINO 04-06-2007	
PROFUNDIDADE	NÍVEL D'ÁGUA	REP. GRÁFICA	AMOSTRAS	LEITURA PID	LEITURA DE FUNDO PID	ODORES	CLASSIFICAÇÃO VISUAL
0						SOQ	
1			0,4 a 1,0m	35,4	0,1		Aterro - areia fina argilosa, marrom escura, muito compacta, seca, com raízes
2				478	0,2		Silte arenoso com pouca argilosa, amarelo esverdeado, pouco compacto a compacto, levemente úmido.
3				49,1	0,2		
4				51,9	0,3		
5			3,5 a 4,7m	357	0,2		
6				140	0,3	Silte argiloso, marrom amarelado, pouco úmido, pouco compacto	
7	NA			107	0,1		
8			7,5 a 8,2m	60,3	0,0		
9				48,4	0,0	OMO	Silte arenoso (areia fina), bege amarelado, com nódulos acinzentados de óxidos.
10				28,7	0,0		Solo siltoso, pouco argiloso de coloração verde claro com muitas porções pretas, pouco úmido, muito compacto, com muita matéria orgânica.
11							
12							
13							
14							

LOCAL Área de Mata (a jusante da lagoa)				ID. POÇO: PM-24/45				
TIPO DE SONDAGEM Trado Mecânico (Hollow)				INÍCIO 25-06-2007		TÉRMINO 25-06-2007		
PROFUNDIDADE	NÍVEL D'ÁGUA	REP. GRÁFICA	AMOSTRAS	LEITURA PID	LEITURA DE FUNDO PID	ODORES	CLASSIFICAÇÃO VISUAL	
0			0,0 a 2,0m	0,5	0,0	SOQ	Areia fina siltosa, marrom escuro, levemente úmido, friável	
1				0,0	0,0		Areia fina, amarelada, seca, friável	
2				0,0	0,0	OMO		
3				0,0	0,0			
4			4,0 a 6,0m	1,2	0,0	OMO	Areia fina a média, pouco siltosa, marrom amarelada, seca, friável, compacta, com presença de mica, minerais máficos/opacos e minerais esbranquiçados (caulim?), com fragmentos quartzosos.	
5				0,0	0,0			
6			6,0 a 8,0m	1,4	0,0			
7				1,2	0,0			
8				0,0	0,0	SOQ	Solo siltoso pouco argiloso e pouco arenoso, coloração marrom escuro, pouco a muito úmido, compacto, com matéria orgânica, pouco úmido e moderadamente compacto. Muito caulim, fragmentos de quartzo angulosos.	
9				1,4	0,0			
10				1,7	0,0			
11	NA			0,5	0,0			
12				6,5	0,0			
13				7,9	0,0			
14								
15								

LOCAL					Antiga lagoa de efluentes		ID. POÇO:		PM-25						
TIPO DE SONDAGEM					Trado Mecânico (Hollow)			INÍCIO		29-06-2007		TÉRMINO		29-06-2007	
PROFUNDIDADE	NÍVEL D'ÁGUA	REP. GRÁFICA		AMOSTRAS	LEITURA PID	LEITURA DE FUNDO PID	ODORES	CLASSIFICAÇÃO VISUAL							
0					4,5	0,0									
1				0,4 a 1,0m			SOQ	Aterro - areia fina argilosa, marrom amarelado, seca, friável							
2				1,0 a 2,0m				Argila arenosa, cinza preta, úmida, pouco compacta							
3					13,1	0,0	OQ	Areia fina siltosa, marrom avermelhado, levemente úmida, pouco compacta a compacta							
4				3,0 a 4,0m											
5					11,3	0,0		Areia fina a média siltosa, marrom amarelado e cinza, seca, friável							
6					6,3	0,0									
7	NA						SOQ								
8				7,0 a 8,0m	13,2	0,0		Areia fina siltosa, variegada (avermelhada, rósea, acinzentada), com porções mais siltosas acinzentadas, pouco úmida, pouco compacta							
9															
10															
11								Argila arenosa, marrom amarelada, molhada, compacta.							
12															

LOCAL A jusante das Fábricas 1 e 2						ID. POÇO: PM-27	
TIPO DE SONDAGEM Trado Hidráulico				INÍCIO 12-05-2009		TÉRMINO	
PROFUNDIDADE	NÍVEL D'ÁGUA	REP. GRÁFICA	AMOSTRAS	LEITURA PID	LEITURA DE FUNDO PID	ODORES	CLASSIFICAÇÃO VISUAL
0							ASFALTO
				2633	31,5	SOQ	ATERRO - Areia fina a média argilosa, marrom escuro, pouco úmido e compacto.
1			0,4 a 1,4m	-	-		Argila arenosa, preta, amarela, pouco compacta e pouco úmida.
2				1595	40,5		Argila arenosa marrom avermelhada, pouco compacta e pouco seca.
3				575	20,6		
4			4,0 a 5,0m	472	31,5		
5				592	29,7		
6				-	-		Argila arenosa marrom amarelada, pouco compacta e pouco seca.
7							
8			7,0 a 8,0m	1962	6,2		Areia fina siltosa, bege rósea, com porções pretas (óxidos)
9	NA			1902	5,7		Argila arenosa, variegada (marrom amarelada, cinza e rósea), pouco compacta a compacta, pouco úmida e com intercalações mais arenosas (micácea)
10				3631	4,8	LOQ	Argila arenosa, variegada (marrom amarelada, cinza e rósea), pouco compacta a compacta, pouco úmida e com intercalações mais arenosas (micácea)
11							Argila arenosa, marrom amarelado a esverdeado, molhada e pouco compacta.
12

ANEXO II
RESULTADOS FRX

Resultados de FRX das amostras de rocha de Gália.

[illegible]

Resultados de FRX das amostras de solo de Salto de Pirapora.

Cidade		Salto de Pirapora																	
	Amostras/ Unidade	ST01 (0,0- 1,0m)	ST01 (2,0- 3,0m)	ST02 (0,0- 1,0m)	ST02 (7,0- 8,0m)	ST02 (13,0- 14,0m)	ST03 (0,0- 1,0m)	ST03 (4,0- 5,0m)	ST03 (8,0- 9,0m)	ST04 (0,0- 1,0m)	ST05 (0,0- 1,0m)	ST05 (4,0- 5,0m)	ST05 (8,0- 9,0m)	PM-01 (0,0- 0,5m)	PM-01 (6,5- 7,0m)	PM-01 (13,0- 13,5m)	PM- 07 (0,0- 1,0m)	PM- 07 (3,0- 4,0m)	PM- 07 (7,0- 8,0m)
SiO2	%	84.67	83.02	84.43	84.37	85.39	83.6	84.21	85.85	88.35	86.98	85.52	86.6	83.07	76.92	80.57	84.9	81.81	83.58
Al2O3	%	7.57	8.17	8.09	7.88	8.48	9.53	8.53	7.55	4.35	6.49	7.63	7.52	9.25	12.54	10.45	7.85	9.17	8.08
Fe2O3	%	2.56	2.92	2.45	2.8	1.35	2.15	2.15	1.53	2.11	2.26	2.42	1.96	2.7	3.71	3.33	2.45	3.51	2.37
MgO	%	0.1	0.21	0.04	0.11	0.13	0.11	0.16	0.21	0.08	0.05	0.07	0.08	0.03	0.1	0.07	0.07	0.17	0.23
CaO	%	0.04	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.11	0.02	0.01	0.01	0.03	0.04	0.01	0.01	0.01	0.02
Na2O	%	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	< 0.02	<0.02	< 0.02	<0.02	< 0.02	<0.02	<0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	<0.02	<0.02	<0.02
K2O	%	0.36	1.1	0.11	0.25	0.46	0.22	0.74	1.21	0.07	0.1	0.22	0.27	0.15	0.26	0.23	0.16	0.35	1.24
P2O5	%	0.047	0.077	0.025	0.03	0.019	0.024	0.02	0.023	0.043	0.032	0.028	0.026	0.025	0.123	0.071	0.041	0.055	0.051
MnO	%	0.005	0.024	0.01	0.021	0.074	0.008	0.018	0.05	0.014	0.007	0.02	0.018	0.005	0.003	0.004	0.006	0.008	0.055
TiO2	%	0.594	0.652	0.652	0.707	0.209	0.53	0.43	0.42	0.58	0.554	0.441	0.405	0.635	0.76	0.713	0.458	0.741	0.645
Loi (PF)	%	3.89	3.31	3.77	3.56	3.28	4.12	3.33	2.78	3.59	3.12	3.26	3.04	3.97	5.24	4.32	3.76	4.08	3.06

Resultados de FRX das amostras de solo de Salto de Pirapora.

Cidade		Salto de Pirapora																	
	Amostras/ Unidade	ST01 (0,0- 1,0m)	ST01 (2,0- 3,0m)	ST02 (0,0- 1,0m)	ST02 (7,0- 8,0m)	ST02 (13,0- 14,0m)	ST03 (0,0- 1,0m)	ST03 (4,0- 5,0m)	ST03 (8,0- 9,0m)	ST04 (0,0- 1,0m)	ST05 (0,0- 1,0m)	ST05 (4,0- 5,0m)	ST05 (8,0- 9,0m)	PM-01 (0,0- 0,5m)	PM-01 (6,5- 7,0m)	PM-01 (13,0- 13,5m)	PM-07 (0,0- 1,0m)	PM-07 (3,0- 4,0m)	PM-07 (7,0- 8,0m)
Ba	ppm	191.5	353.5	43.3	60.2	105.3	42.3	167.4	316.7	74.4	92.1	67	79	75	369.9	159.8	91.8	109.4	362
Co	ppm	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	6.6
Ni	ppm	18.9	21.2	6.2	4.7	6.8	8.4	7.8	9.3	9.2	< 5	7.3	< 5	5	6.4	6.6	13.8	21.1	18.6
Ce	ppm	54.3	96.6	89.6	48.2	< 35	77.9	< 35	< 35	49.9	73.7	< 35	< 35	< 35	199.6	100.6	53.6	62.3	72.1
Co	ppm	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	6.6
Cr	ppm	67.5	48.7	203.4	33.1	14.2	23.3	19.3	17.3	118.2	32.5	19	22.5	61.7	71.9	53.7	48.1	83.4	36.7
Cu	ppm	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	6	< 5
Ga	ppm	9.6	9.6	< 9	10.5	< 9	8.6	< 9	< 9	< 9	< 9	< 9	< 9	11.1	14.1	11.6	< 9	10.9	9.5
La	ppm	31.2	58	25.1	67.1	38.4	29	33.8	< 28	< 28	39	35.2	< 28	< 28	137.1	85.8	< 28	47.5	50.7
Nb	ppm	15.9	16.5	17.5	18.3	< 9	14.7	12.6	12.3	17.7	15.7	12.9	12.5	16.5	18.9	17.3	12.5	18.3	16.6
Nd	ppm	< 14	25.2	< 14	29.5	13.9	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	62.5	24	< 14	21.7	20.9
Ni	ppm	18.9	21.2	6.2	4.7	6.8	8.4	7.8	9.3	9.2	< 5	7.3	< 5	5	6.4	6.6	13.8	21.1	18.6
Pb	ppm	8.9	11.3	5.8	20	14.9	< 4	4.2	3.6	6.5	4	11.5	5.7	8.4	37.6	15.2	< 4	< 4	8.7
Rb	ppm	15.1	39.3	7.4	13.5	21	12.5	26.8	37.6	6.7	6.8	10.7	11.5	14.8	16	12.4	7.9	17.6	45.7
Sc	ppm	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14
Sr	ppm	17.3	30.2	5.5	2.8	2.7	2.2	11.2	20.2	13.1	9.2	1.7	2.4	6.8	42.8	17	9	8	23.9
Th	ppm	9.7	14.3	11.8	11.2	< 7	10.9	< 7	7.7	9.7	7.8	6.8	< 7	9.2	25.1	13.4	7.2	12.5	12.1
U	ppm	8.1	9.8	9.8	9.4	6.2	7.6	5.6	6	7.1	6.6	6.9	5.9	6.2	7	8.6	7.8	9.3	8.3
V	ppm	53.7	54	45.7	51.8	36.1	33.3	29.7	33.8	49	31.3	51.8	35.2	51.9	83.6	62.5	52.4	65.8	46.4
Y	ppm	25.7	43.1	27.2	47	35.4	28	35	30	28	24.3	24.7	21.8	17.2	32.1	32.3	16.6	40.3	47.9
Zn	ppm	10.3	13.6	11.3	11.9	8.1	12.1	12.1	9.1	10.8	8.1	9.4	8.8	8.7	8.9	9.4	10	16.1	13.5
Zr	ppm	745	768.1	977.3	872.9	159.9	610.3	453.3	434.6	1258.8	752.1	440.5	407.6	538.9	765.6	786.8	528.9	846.9	781.5
Cl	ppm	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50
F	ppm	705.5	545.7	601.7	535.9	< 500	< 500	< 500	< 500	< 500	519.3	< 500	< 500	780.5	659	684.7	540.6	619.1	< 500
S	ppm	< 550	< 550	< 550	< 550	< 550	< 550	< 550	< 550	< 550	< 550	< 550	< 550	< 550	< 550	< 550	< 550	< 550	< 550

Resultados de FRX das amostras de solo de Salto de Pirapora.

Cidade		Salto de Pirapora																		
	Unidade/ Amostra	PM-03 (0,0- 1,0m)	PM-03 (4,0- 5,0m)	PM-03 (7,0- 8,0m)	PM- 04 (0,0- 1,0m)	PM- 04 (4,0- 5,0m)	PM- 04 (8,0- 9,0m)	PM- 19 (0,0- 1,0m)	PM-19 (3,0- 4,0m)	PM- 19 (7,0- 8,0m)	PMN- 25 (0,4- 0,7m)	PMN- 25 (1,2- 1,5m)	PMN- 25 (3,5- 3,8m)	PMN- 25 (7,5- 7,8m)	PM- 27 (0,0- 1,0m)	PM- 27 (4,0- 5,0m)	PM- 27 (8,0- 9,0m)	PM- 24/45 (0,0- 1,0m)	PM- 24/45 (4,0- 6,0m)	PM- 24/45 (6,0- 8,0m)
SiO2	%	78.49	82.45	83.93	77.96	81.94	86.68	85.32	45.24	72.6	86.99	87.73	88.02	84.9	86.06	80.55	81.83	75.56	85.85	85.52
Al2O3	%	12.41	9.52	7.37	7.95	8.18	7	5.49	22.44	12.19	6.08	5.08	6.63	7.62	7.03	11.25	9.76	10.21	6.77	7.03
Fe2O3	%	2.71	2.81	3.37	6.4	3.62	1.53	3.44	15.06	5.65	2.32	1.97	1.89	2.55	2.24	2.46	2.89	6.61	2.29	2.01
MgO	%	0.13	0.13	0.16	0.13	0.07	0.02	0.07	2.16	1.42	0.02	0.02	0.03	0.12	0.01	0.11	0.12	0.14	0.36	0.42
CaO	%	0.07	0.03	0.03	0.09	0.06	0.06	0.05	0.1	0.12	0.03	0.05	0.01	0.01	0.04	0.02	0.03	0.02	0.04	0.05
Na2O	%	<0.02	<0.02	<0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	<0.02	< 0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
K2O	%	0.2	0.3	0.57	0.02	0.02	0.01	0.04	0.4	1.47	0.04	0.05	0.17	0.61	0.04	0.25	0.26	0.15	1.17	1.44
P2O5	%	0.051	0.057	0.08	0.403	0.644	0.583	0.103	1.019	0.22	0.035	0.045	0.037	0.04	0.023	0.027	0.03	0.155	0.073	0.056
MnO	%	0.003	0.01	0.013	0.677	0.044	0.014	0.049	0.24	0.069	0.005	0.01	0.009	0.026	0.006	0.003	0.015	0.033	0.031	0.042
TiO2	%	0.63	0.631	0.771	0.822	0.533	0.314	0.609	1.789	0.906	0.589	0.552	0.225	0.565	0.654	0.577	0.656	0.829	0.366	0.366
Loi (PF)	%	5.08	3.88	2.98	4.74	3.84	3.2	4.38	11.32	5.16	3.58	4.12	2.92	3.08	3.72	4.62	4.06	6.04	2.62	2.7

Resultados de FRX das amostras de solo de Salto de Pirapora.

Cidade		Salto de Pirapora																		
	Unidade/ Amostra	PM-03 (0,0- 1,0m)	PM-03 (4,0- 5,0m)	PM-03 (7,0- 8,0m)	PM- 04 (0,0- 1,0m)	PM-04 (4,0- 5,0m)	PM-04 (8,0- 9,0m)	PM- 19 (0,0- 1,0m)	PM-19 (3,0- 4,0m)	PM- 19 (7,0- 8,0m)	PMN- 25 (0,4- 0,7m)	PMN- 25 (1,2- 1,5m)	PMN- 25 (3,5- 3,8m)	PMN- 25 (7,5- 7,8m)	PM- 27 (0,0- 1,0m)	PM- 27 (4,0- 5,0m)	PM- 27 (8,0- 9,0m)	PM- 24/45 (0,0- 1,0m)	PM- 24/45 (4,0- 6,0m)	PM- 24/45 (6,0- 8,0m)
Ba	ppm	191	232.1	225.3	2176	3368.5	3353.2	286.7	1727.3	948.2	89.5	91.9	62.1	204.9	37.9	40.5	98.7	336.2	407.7	446.9
Co	ppm	< 6	< 6	< 6	566	22.4	5.5	28.8	211.7	59.9	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	14.2	6.9	8
Ni	ppm	< 5	< 5	5.5	327.8	77.3	38.1	65.6	792.2	124.4	9.6	6.2	13	6.9	6.1	6.3	6	144.1	56	61.5
Ce	ppm	84	49.7	55.2	95.5	48.7	< 35	49.4	110.2	74.9	64.6	41.3	< 35	53.7	< 35	< 35	105.7	93.2	54.7	< 35
Co	ppm	< 6	< 6	< 6	566	22.4	5.5	28.8	211.7	59.9	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	14.2	6.9	8
Cr	ppm	35.5	28.8	31.6	533	309.8	53	268.1	1144	117.3	81.6	66.6	40	27.8	75.2	35.6	38.7	614.7	38.9	45
Cu	ppm	< 5	< 5	< 5	110.8	44.6	19.8	26.1	244	64.4	< 5	5.8	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	55.9	< 5	< 5
Ga	ppm	10.1	10	11.2	9.3	8.9	< 9	< 9	24.3	18	< 9	< 9	< 9	10	< 9	11	11.1	12.1	< 9	< 9
La	ppm	86.7	50.3	48.9	65.7	< 28	< 28	< 28	< 28	38.6	< 28	< 28	< 28	48.1	< 28	39.8	42.8	< 28	< 28	30.3
Nb	ppm	16.2	16.2	19.1	23.5	17.4	12	16	29.3	14.3	17.1	16.3	8.9	14.8	17.4	15.4	16.9	21.1	10.8	10.2
Nd	ppm	26.3	21.5	33.1	39.4	< 14	< 14	< 14	44.4	23.7	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	23.8	< 14	< 14
Ni	ppm	< 5	< 5	5.5	327.8	77.3	38.1	65.6	792.2	124.4	9.6	6.2	13	6.9	6.1	6.3	6	144.1	56	61.5
Pb	ppm	7	10.5	6.1	44.8	18.7	10.6	5.9	35.4	8.8	5.2	5.5	< 4	10.4	4.5	< 4	10.3	16.1	< 4	4.1
Rb	ppm	8.9	13.3	21.3	2.7	< 3	< 3	3.8	10.9	48.9	3.7	4.8	8.5	24.9	3.5	11	13	7.6	37.2	42
Sc	ppm	< 14	< 14	< 14	13.5	< 14	< 14	< 14	26.8	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14
Sr	ppm	16.9	14.7	21	249.8	439	464.6	34.1	162.7	117.5	12.7	12.4	5.3	18.7	6.1	1.5	5.9	52.5	35	39.6
Th	ppm	8.8	10.2	13.1	< 7	< 7	< 7	6.6	10.5	< 7	10.6	9.1	< 7	9.3	8.3	10.2	9	< 7	< 7	< 7
U	ppm	6.9	6.9	9.9	9.1	6.6	4.4	7	6.3	4.8	7.8	8.5	6.7	8	7	6.4	8.1	7.7	6.5	6.4
V	ppm	48.7	50.6	51.7	84	60	26.7	59.9	84.7	111.7	38.6	43	30.9	42.6	47.5	48.8	52	73.7	30.1	19.4
Y	ppm	27.3	26.5	113.7	47.9	79.7	68.1	20.6	88.6	29.4	23.7	22.9	14.3	25.8	17.5	19.6	21.6	28.6	35.3	35.9
Zn	ppm	7.9	8.5	13.3	32.3	19.7	10.5	14.9	93.4	52.6	6.8	9	8.9	9.8	8.2	8.4	9	22	19.9	20.4
Zr	ppm	659.7	641.5	853.1	893.1	429.4	227.4	620.8	291.5	226.2	986.6	941.4	188.2	599.6	681.8	490.7	585.9	630.3	356.7	314
Cl	ppm	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	-34.1	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50
F	ppm	< 500	616.6	525.7	510.3	916.1	522.3	610.3	565.4	498.9	727.1	659.6	665.8	< 500	< 500	< 500	555.1	904	< 500	524.6
S	ppm	< 550	< 550	< 550	< 550	< 550	< 550	< 550	< 550	< 550	< 550	< 550	< 550	< 550	< 550	< 550	< 550	< 550	< 550	< 550

ANEXO III
RESULTADOS ICP EXTRAÇÃO TOTAL

Análises Químicas por ICP-OES (Fração TOTAL) das amostras de rocha de Gália.

Área de Estudo		Gália				
Ponto		aCECI		aBRCBN	aIACBN	aBSC
	Amostra /Unidade	aCECI (20-25m)	aCECI (55-60m)	aBRCBN (55-60m)	aIACBN (85-90m)	aBSC (85-90m)
SiO ₂	%	53.56	89.28	95.82	77.64	89.3
Al ₂ O ₃	%	2.72	1.08	0.64	3.20	2.66
Fe ₂ O ₃	%	1.32	0.42	0.28	1.59	1.459
MgO	%	1.812	0.273	0.119	3.601	0.30
CaO	%	20.26	3.24	0.80	4.81	0.79
Na ₂ O	%	0.04	0.02	0.03	0.05	0.09
K ₂ O	%	0.95	0.54	0.27	1.15	1.32
P ₂ O ₅	%	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01
MnO	%	0.062	0.010	<0.006	0.030	0.035
TiO ₂	%	0.353	0.113	0.066	0.279	0.500
P.F.	%	18.13	3.24	1.17	8.36	1.41
Total	%	99.22	98.22	99.19	100.72	97.87
Ba	ppm	314	196	125	370	423
Be	ppm	<2	<2	<2	<2	8
Co	ppm	<15	<15	<15	<15	<15
Cr	ppm	24	29	<15	25	315
Cu	ppm	<15	<15	<15	<15	<15
La	ppm	19	<15	<15	<15	<15
Ni	ppm	37	<15	<15	<15	<15
Sc	ppm	<10	<10	<10	<10	<10
Sr	ppm	639	114	34	715	75
V	ppm	44	<15	<15	35	51
Y	ppm	<10	<10	<10	11	<10
Zn	ppm	14	<10	<10	20	19
Zr	ppm	131	<25	<25	<25	282

Análises Químicas por ICP-OES (Fração TOTAL) das amostras de solo de Salto de Pirapora.

Área de Estudo		Salto de Pirapora							
	Ponto	PM - 01	PM - 04		PM - 19		PM - 27		PM-24/45
	Amostra /Unidade	PM-01 (13.0-14.0)	PM-04 (4.0-5.0)	PM-04 (8.0-9.0)	PM-19 (3.5-4.2)	PM-19 (7.5-8.2)	PM-27 (0.0-1.0)	PM-27 (7.0-8.0)	PM-24/45 (6.0-8.0)
SiO ₂	%	95.89	92.81	87.34	47.79	70.71	84.1	80.0	93.3
Al ₂ O ₃	%	2.56	2.78	7.22	21.1	12.2	7.32	10.1	1.6
Fe ₂ O ₃	%	0.83	1.34	1.61	14.56	5.63	2.311	3.031	0.539
MgO	%	<0.006	<0.006	0.011	2.327	1.363	<0.01	0.13	<0.01
CaO	%	<0.01	<0.01	0.04	0.07	0.09	0.09	0.08	0.13
Na ₂ O	%	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.03	0.05	0.06	0.11
K ₂ O	%	<0.01	<0.01	<0.01	0.36	1.37	0.10	0.30	0.45
P ₂ O ₅	%	<0.01	0.22	0.56	0.95	0.21	0.02	0.04	0.02
MnO	%	<0.006	0.025	0.015	0.246	0.076	0.007	0.020	0.010
TiO ₂	%	0.101	0.183	0.305	1.697	0.894	0.702	0.656	0.072
P.F.	%	1.31	1.42	3.24	11.56	5.25	3.75	3.99	0.71
Total	%	100.64	98.73	100.29	100.70	97.80	98.47	98.38	96.96
Ba	ppm	47	1172	3130	1466	943	59	126	170
Be	ppm	<2	<2	2	21	<2	10	6	15
Co	ppm	<15	<15	<15	155	<15	<15	<15	<15
Cr	ppm	<15	96	22	1270	134	73	29	<15
Cu	ppm	<15	<15	<15	223	42	<15	21	<15
La	ppm	<15	<15	17	19	<15	<15	33	<15
Ni	ppm	<15	<15	<15	624	90	<15	<15	20
Sc	ppm	<10	<10	<10	26	<10	<10	<10	<10
Sr	ppm	<5	165	460	139	115	<5	<5	<5
V	ppm	<15	32	24	89	70	44	43	<15
Y	ppm	<10	19	53	83	27	13	13	<10
Zn	ppm	<10	11	11	85	49	13	21	26
Zr	ppm	<25	<25	206	158	177	780	582	42

Análises Químicas por ICP-OES (Fração Argila) das amostras de rocha de Gália.

Área de Estudo		Gália					
Ponto		acECI		aBRCBN	aIACBN	aBSC	
Amostra/ Unidade		acECI (20/25m)	acECI (55/60m)	aBRCBN (55/60m)	aIACBN (85/90m)	aBSC (85/90m)	
SiO ₂	%	43.50	45.56	42.11	46.44	53.79	
Al ₂ O ₃	%	10.56	9.00	9.26	13.13	17.73	
Fe ₂ O ₃	%	4.63	4.55	4.75	7.11	4.51	
MgO	%	7.43	7.85	7.62	6.74	5.33	
CaO	%	5.55	3.46	3.68	5.58	2.34	
Na ₂ O	%	5.13	6.47	8.02	1.97	2.84	
K ₂ O	%	0.71	0.58	0.71	2.16	0.50	
P ₂ O ₅	%	7.70	8.15	12.33	3.11	4.19	
MnO	%	0.071	0.033	0.039	0.077	0.055	
TiO ₂	%	0.79	0.77	0.74	1.10	0.78	
P.F.	%	12.96	12.11	10.72	11.27	7.22	
Total	%	99.03	98.55	99.97	98.69	99.29	
Ba	ppm	431	524	762	932	868	
Be	ppm	<2	2	<2	2.2	<2	
Co	ppm	<15	<15	<15	<15	<15	
Cr	ppm	53	40	47	56	132	
Cu	ppm	26	19	<15	26	21	
La	ppm	<15	<15	20	17	<15	
Ni	ppm	32	22	16	70	42	
Sc	ppm	<10	<10	<10	<10	11	
Sr	ppm	232	141	165	818	410	
V	ppm	140	130	144	158	192	
Y	ppm	<10	<10	<10	19	<10	
Zn	ppm	221	90	435	95	130	
Zr	ppm	80	104	83	85	50	

Análises Químicas por ICP-OES (Fração Argila) das amostras de solo de Salto de Pirapora.

Área de Estudo		Salto de Pirapora							
	Ponto	PM-01	PM-04		PM-19		PM-27		PM-24/45
	Amostra/ Unidade	PM-01 (13.0-13.5)	PM-04 (4.0-5.0)	PM-04 (8.0-9.0)	PM-19 (3.5-4.2)	PM-19 (7.5-8.2)	PM-27 (0.0-1.0)	PM-27 (7.0-8.0)	PM-24/45 (6.0-8.0)
SiO ₂	%	41.80	40.18	42.39	41.95	44.49	35.80	42.64	45.52
Al ₂ O ₃	%	33.54	33.20	33.67	23.90	24.18	33.55	33.07	24.94
Fe ₂ O ₃	%	7.70	8.44	6.09	16.06	10.73	9.10	7.45	10.25
MgO	%	0.39	0.41	0.44	2.76	3.22	0.24	0.50	2.64
CaO	%	0.13	0.25	0.27	0.34	0.47	0.30	0.15	0.49
Na ₂ O	%	0.91	0.46	0.43	0.44	1.36	0.56	1.32	1.69
K ₂ O	%	0.36	0.07	0.07	0.11	1.14	0.17	0.16	0.36
P ₂ O ₅	%	1.12	1.67	1.55	1.40	2.28	0.63	1.80	2.68
MnO	%	0.008	0.092	0.098	0.025	0.041	0.016	0.020	0.072
TiO ₂	%	0.26	0.55	0.26	1.08	1.43	1.16	0.20	0.17
P.F.	%	13.03	13.60	13.27	11.73	10.19	17.55	12.65	10.20
Total	%	99.25	98.92	98.55	99.79	99.52	99.06	99.97	99.01
Ba	ppm	253	5679	5915	1658	2156	183	141	771
Be	ppm	2	7	9	20	8	<2	2	6
Co	ppm	<15	19	45	30	17	<15	<15	<15
Cr	ppm	118	164	110	156	192	227	96	99
Cu	ppm	<15	134	102	254	145	<15	<15	23
La	ppm	150	61	52	34	53	47	131	62
Ni	ppm	<15	187	154	720	193	20	<15	316
Sc	ppm	<10	13	12	33	23	16	10	20
Sr	ppm	33	792	809	176	332	34	23	100
V	ppm	103	88	71	68	94	164	84	97
Y	ppm	32	152	113	105	71	16	29	124
Zn	ppm	40	51	46	142	139	47	29	134
Zr	ppm	<25	40	55	123	118	102	<25	82

Análises Químicas por ICP-OES (Fração Silte+Argila) das amostras de rocha de Gália.

Área de Estudo		Gália				
	Ponto	acECI		aBRCBN	aIACBN	aBSC
	Amostra/ Unidade	aCECI (20-25m)	aCECI (55-60m)	aBRCBN (55-60m)	aIACBN (85-90m)	aBSC (85-90m)
SiO ₂	%	38.86	42.30	51.32	45.47	62.46
Al ₂ O ₃	%	7.06	6.69	9.27	11.46	15.82
Fe ₂ O ₃	%	2.91	3.75	4.92	6.08	5.47
MgO	%	5.36	6.41	6.76	8.42	4.31
CaO	%	20.1	16.1	7.99	9.12	2.13
Na ₂ O	%	0.95	1.12	1.92	0.28	1.28
K ₂ O	%	0.86	0.77	1.11	2.23	1.32
P ₂ O ₅	%	1.11	1.59	2.84	0.41	1.69
MnO	%	0.093	0.049	0.647	0.080	0.076
TiO ₂	%	0.695	0.713	1.06	1.02	0.057
P.F.	%	22.05	20.85	13.50	16.38	5.95
Total	%	100.08	100.38	101.33	100.95	100.58
Ba	ppm	333	430	624	733	975
Be	ppm	<2	<2	2	2	2
Co	ppm	16	<15	<15	<15	<15
Cr	ppm	40	44	53	35	224
Cu	ppm	<15	17	<15	21	<15
La	ppm	28	33	15	26	19
Ni	ppm	34	23	18	53	30
Sc	ppm	<10	<10	<10	<10	<10
Sr	ppm	747	469	288	1361	393
V	ppm	79	110	129	139	214
Y	ppm	17	11	<10	25	<10
Zn	ppm	47	36	29	58	62
Zr	ppm	28	<25	120	113	63

Análises Químicas por ICP-OES (Fração Silte+Argila) das amostras de solo de Salto de Pirapora.

Área de Estudo		Salto de Pirapora							
	Ponto	PM-01	PM-04		PM-19		PM-27		PM-24/45
	Amostra/ Unidade	PM-01 (13.0-14.0)	PM-04 (4.0-5.0)	PM-04 (8.0-9.0)	PM-19 (3.5-4.2)	PM-19 (7.5-8.2)	PM-27 (0.0-1.0)	PM-27 (7.0-8.0)	PM-24/45 (6.0-8.0)
SiO ₂	%	42.15	43.83	46.09	41.75	53.67	42.85	54.17	53.55
Al ₂ O ₃	%	31.93	29.77	31.68	24.48	22.45	28.27	27.65	24.83
Fe ₂ O ₃	%	8.72	8.59	6.54	15.6	7.78	8.10	5.45	6.84
MgO	%	0.38	0.36	0.36	2.63	2.47	0.23	0.41	1.72
CaO	%	0.08	0.22	0.19	0.17	0.22	0.21	0.04	0.18
Na ₂ O	%	1.52	0.21	0.29	0.37	0.69	0.32	0.46	0.62
K ₂ O	%	0.26	<0.03	<0.03	0.06	1.32	0.09	0.39	1.26
P ₂ O ₅	%	2.18	2.34	2.18	1.50	1.18	0.45	0.52	0.95
MnO	%	0.005	0.094	0.105	0.029	0.033	0.015	0.013	0.067
TiO ₂	%	0.319	1.01	0.662	1.57	1.11	1.77	0.794	0.596
P.F.	%	12.84	12.24	12.36	12.14	9.02	17.66	10.39	9.48
Total	%	100.39	98.67	100.46	100.30	99.94	99.97	100.28	100.09
Ba	ppm	236	10924	10024	2371	1827	178	136	731
Be	ppm	3	20	17	23	6	2	3	5
Co	ppm	<15	43	63	31	25	<15	<15	<15
Cr	ppm	130	496	220	462	174	241	46	17
Cu	ppm	<15	144	94	243	80	18	<15	<15
La	ppm	158	63	78	56	49	49	78	43
Ni	ppm	<15	222	175	703	174	25	<15	238
Sc	ppm	<10	15	12	31	12	13	<10	<10
Sr	ppm	34	1563	1352	255	268	38	16	81
V	ppm	123	97	44	62	54	156	45	52
Y	ppm	45	215	159	106	48	28	22	73
Zn	ppm	20	46	36	74	77	30	17	47
Zr	ppm	<25	118	74	121	79	165	101	99

Análises Químicas por ICP-OES (Fração Leve - Areia Muito Fina – 0,063-0,125mm) das amostras de rocha de Gália e solos de Salto de Pirapora.

Área de Estudo		Gália				Salto de Pirapora							
Ponto		aCECI		aACBN	aBSC	PM-01	PM-04		PM-19		PM-27		PM-24/45
Amostra/Unidade		aCECI (20-25)	aCECI (55-60)	aACBN (85-90)	aBSC (85-90)	PM-01 (13-14)	PM-04 (4.0-5.0)	PM-04 (8.0-9.0)	PM-19 (3.5-4.2)	PM-19 (7.5-8.2)	PM-27 (0.4-1.4)	PM-27 (7.0-8.0)	PM-24/45 (6.0-8.0)
SiO ₂	%	74.6	63.0	56.3	87.2	98.2	95.8	96.4	68.4	90.1	96.7	97.6	91.2
Al ₂ O ₃	%	3.99	2.93	5.36	3.52	0.12	0.70	0.41	13.0	3.27	0.57	0.20	3.98
Fe ₂ O ₃	%	0.932	0.788	2.396	1.047	0.199	0.506	0.511	6.660	1.313	0.488	0.164	0.851
MgO	%	1.33	0.92	6.79	0.31	0.01	0.01	0.01	1.03	0.23	0.01	0.01	0.21
CaO	%	7.67	15.3	9.75	0.76	0.03	0.02	0.03	0.26	0.13	0.01	0.02	0.10
Na ₂ O	%	0.13	0.12	0.13	0.12	0.04	0.05	0.05	0.13	0.10	0.04	0.06	0.13
K ₂ O	%	1.88	1.51	1.94	1.97	0.05	0.09	0.05	1.18	1.28	0.06	0.09	1.80
P ₂ O ₅	%	0.02	0.02	0.06	0.03	0.02	0.08	0.04	0.55	0.04	0.01	<0.01	0.03
MnO	%	0.038	0.028	0.052	0.018	0.001	0.009	0.010	0.068	0.029	<0.006	<0.006	0.020
TiO ₂	%	0.268	0.247	0.469	0.335	0.071	0.143	0.223	0.606	0.283	0.086	0.042	0.200
P.F.	%	7.95	13.29	15.77	1.22	0.08	0.38	0.26	6.02	1.01	0.31	0.14	0.97
Total	%	98.79	98.18	98.96	96.50	98.87	97.81	97.96	97.98	97.79	98.28	98.36	99.46
Ba	ppm	607	483	533	689	14	413	373	953	466	15	20	503
Be	ppm	14	15	17	13	20	7	7	29	6	7	7	6
Co	ppm	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	21	<15	<15	<15	<15
Cr	ppm	<15	<15	15	<15	<15	<15	<15	431	<15	<15	<15	<15
Cu	ppm	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	123	<15	<15	<15	<15
La	ppm	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15
Ni	ppm	23	<15	<15	<15	<15	<15	<15	291	<15	<15	<15	<15
Sc	ppm	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Sr	ppm	383	471	1400	100	<5	58	54	93	50	<5	<5	46
V	ppm	19	15	43	21	<15	<15	<15	31	28	15	<15	17
Y	ppm	<10	<10	20	<10	<10	<10	<10	33	<10	<10	<10	<10
Zn	ppm	13	<10	39	15	<10	<10	<10	53	<10	<10	<10	<10
Zr	ppm	52	46	79	47	987	43	55	94	192	143	<25	80

Análises Químicas por ICP-OES (Fração Leve - Areia Fina – 0,125-0,250mm) das amostras de rocha de Gália e de solo Salto de Pirapora.

Área de Estudo		Gália			Salto de Pirapora					
Ponto		aCECI	aBRCBN	alACBN	PM-01	PM-04	PM-19		PM-27	PM-24/45
Amostra/Unidade		aCECI (55-60)	aBRCBN (55-60)	alACBN (85-90)	PM-01 (13.0-14.0)	PM-04 (8.0-9.0)	PM-19 (3.5-4.2)	PM-19 (7.5-8.2)	PM-27 (0.0-1.0)	PM-24/45 (6.0-8.0)
SiO ₂	%	83.3	87.5	79.4	98.3	98.3	73.4	91.1	96.9	92.4
Al ₂ O ₃	%	2.31	3.05	3.24	0.07	0.23	11.5	2.84	0.30	2.38
Fe ₂ O ₃	%	0.654	1.048	1.308	0.105	0.221	6.498	1.042	0.384	0.515
MgO	%	0.74	1.02	2.94	0.01	0.01	0.92	0.20	0.02	0.10
CaO	%	4.44	1.19	4.31	0.04	0.01	0.26	0.08	0.02	0.08
Na ₂ O	%	0.15	0.16	0.11	0.05	0.05	0.11	0.09	0.04	0.09
K ₂ O	%	1.19	1.34	1.42	0.04	0.04	1.20	1.06	0.07	1.18
P ₂ O ₅	%	0.02	0.02	0.03	0.01	0.01	0.49	0.03	<0.01	0.02
MnO	%	0.011	0.012	0.023	<0.006	<0.006	0.100	0.025	<0.006	0.014
TiO ₂	%	0.137	0.217	0.214	0.011	0.115	0.497	0.200	0.033	0.119
P.F.	%	4.72	2.54	6.76	0.06	0.17	5.27	0.92	0.18	0.57
Total	%	97.69	98.06	99.79	98.73	99.20	100.25	97.58	97.91	97.43
Ba	ppm	341	378	387	11	170	934	382	15	341
Be	ppm	25	25	17	22	7	8	6	7	6
Co	ppm	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15
Cr	ppm	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15
Cu	ppm	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15
La	ppm	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15
Ni	ppm	<15	17	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15
Sc	ppm	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Sr	ppm	133	49	602	<5	20	99	37	<5	34
V	ppm	18	<15	17	<15	<15	40	<15	17	28
Y	ppm	<10	<10	10	<10	<10	26	<10	<10	<10
Zn	ppm	15	12	15	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Zr	ppm	43	42	48	26	<25	72	51	<25	40

Análises Químicas por ICP-OES (Fração Leve - Areia Média – 0,250 -0,500mm) das amostras de rocha de Gália e de solo de Salto de Pirapora.

Área de Estudo		Gália	Salto de Pirapora
Ponto		alACBN	PM-19
Amostra/Unidade		alACBN (85-90/1)	PM-19 (7.5-8.2)
SiO ₂	%	74.1	87.6
Al ₂ O ₃	%	3.24	4.28
Fe ₂ O ₃	%	1.610	1.789
MgO	%	3.88	0.43
CaO	%	5.65	0.16
Na ₂ O	%	0.10	0.09
K ₂ O	%	1.28	0.87
P ₂ O ₅	%	0.04	0.05
MnO	%	0.029	0.064
TiO ₂	%	0.253	0.282
P.F.	%	9.12	1.77
Total	%	99.31	97.42
Ba	ppm	366	434
Be	ppm	19	7
Co	ppm	<15	<15
Cr	ppm	<15	<15
Cu	ppm	<15	<15
La	ppm	<15	<15
Ni	ppm	<15	<15
Sc	ppm	<10	<10
Sr	ppm	809	49
V	ppm	24	17
Y	ppm	13	<10

Análises Químicas por ICP-OES (Fração Pesados) das amostras de rocha de Gália e de solo de Salto de Pirapora.

Área de Estudo		Gália					Matão	Salto de Pirapora							
Ponto		aCECI		aBRCBN	aIACBN	aBSC	PPAJ-3	PM-01	PM-04		PM-19		PM-27		PM-24/45
Amostra/ Unidade		aCECI (20-25)	aCECI (55-60)	aBRCBN (55-60)	aIACBN (85-90)	aBSC (85-90)	PPAJ-3 (14.0)	PM-01 (13-14)	PM-04 (4.0-5.0)	PM-04 (8.0-9.0)	PM-19 (3.5-4.2)	PM-19 (7.5-8.2)	PM-27 (0.4-1.4)	PM-27 (7.0-8.0)	PM-24/45 (6.0-8.0)
SiO ₂	%	15.26	12.42	16.93	15.92	11.52	10.49	21.03	35.24	16.47	12.23	37.3	25.82	13.83	14.02
Al ₂ O ₃	%	6.85	5.87	8.06	6.44	3.13	7.24	2.93	4.89	6.66	6.65	5.30	4.85	2.06	0.38
Fe ₂ O ₃	%	33.94	34.77	31.61	36.38	42.35	53.94	41.33	37.01	41.60	55.02	41.7	29.28	57.33	40.38
MgO	%	1.52	2.21	2.51	3.15	1.47	3.33	0.43	0.26	0.32	0.76	0.94	0.89	0.33	0.44
CaO	%	4.78	2.18	1.85	3.24	1.52	0.28	0.23	0.23	0.32	0.19	0.36	0.20	0.13	0.16
Na ₂ O	%	0.09	0.14	0.22	0.17	0.06	0.22	0.13	0.04	0.04	0.06	0.08	0.26	0.09	0.12
K ₂ O	%	0.08	0.06	0.17	0.44	0.30	0.18	0.04	<0.03	<0.03	0.17	0.59	<0.03	0.03	0.04
P ₂ O ₅	%	0.26	0.09	0.10	0.26	0.27	0.07	0.44	1.82	2.87	1.04	0.46	0.14	0.23	0.44
MnO	%	1.53	1.77	2.81	1.50	1.85	1.28	0.08	0.44	0.63	1.14	1.11	0.11	0.15	0.08
TiO ₂	%	26.73	27.83	25.08	20.18	25.53	18.05	15.41	6.94	13.85	10.08	4.53	15.53	13.29	15.25
Cr ₂ O ₃	%	0.35	2.99	2.52	2.32	2.52	0.41	0.17	0.30	0.38	0.85	1.16	0.34	0.16	0.18
ZrO ₂	%	2.95	3.43	1.53	2.24	4.68	0.32	11.23	4.40	5.60	0.97	0.90	16.13	6.98	11.31
P.F.	%	2.25	1.35	1.90	4.10	0.77	0.58	2.07	5.10	6.72	5.61	3.61	1.11	1.02	2.63
Total	%	96.59	95.11	95.27	96.35	95.96	96.39	95.53	96.68	95.47	94.77	98.0	94.65	95.64	85.44
Ba	ppm	251	454	286	1020	312	1055	181	6755	12088	2456	3140	113	157	158
Be	ppm	8	9	9	10	10	11	12	20	43	39	16	11	11	11
Co	ppm	380	433	442	408	430	353	180	137	329	353	258	224	216	201
Cr	ppm	110	53	36	113	64	67	6	273	338	377	149	25	56	6
Cu	ppm	286	234	108	169	295	59	853	387	611	62	127	165	654	845
La	ppm	72	215	243	300	316	262	34	297	1063	502	244	36	1628	25
Ni	ppm	43	34	28	28	27	23	63	49	66	54	21	97	47	62
Sc	ppm	266	134	158	439	164	40	42	1013	1881	244	304	38	21	36
Sr	ppm	1038	1106	1075	1146	1421	1552	846	855	896	1379	1469	688	1004	826
V	ppm	210	224	117	177	220	29	921	361	517	113	95	945	543	963
Y	ppm	286	378	386	480	530	596	195	191	198	525	330	161	187	178

ANEXO IV
RESULTADOS ICP USEPA

Resultados de ICP-OES das amostras de rocha de Gália.

Cidade		Gália							
Amostra		alABCN (15/20m)	aBR CBN (15- 20m)	aCSC (20-25m)	acECI (20- 25m)	aBRC BN (55- 60m)	acECI (55- 60m)	alACBN (85-90m)	aBSC (85- 90m)
Limite Detecção									
Alumínio		18376	993	4986	685	1434	2483	4191	438
Arsênio		< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4	na	< 0.4	< 0.5	< 0.4
Bário		75	31	33	38	66	53	128	44
Chumbo		3.9	1.5	0.7	1.2	1.6	1.4	3.2	1.5
Cobalto		6.2	1.1	1.4	1.1	0.9	1.2	5.1	0.8
Ferro		23261	1347	2257	1476	2269	1769	12361	1637
Manganês		179	101	72	161	43	68	223	37
Níquel		<0.4	<0.4	<0.4	3.4	2.5	<0.4	<0.4	3
Cálcio		23565	4794	3749	26627	13260	24446	67097	2371
Estrôncio		161	35	30	288	102	221	1118	31
Magnésio		10050	1628	2925	3059	1303	2152	35859	395
Potássio		3231	225	427	157	164	176	706	112
Sódio		80	<19	48	54	34	39	115	82
Enxofre		192	64	58	615	214	496	500	38
Fósforo		236	56	28	45	19	20	169	36

Resultados de ICP-OES das amostras de solo de Salto de Pirapora.

Limite Detecção	Salto de Pirapora																						
	Ponto	PM-01			PM-03			PM-04			PM-07			PM-19			PMN-25				PM-27		
	Amostra	PM-01 (0,0- 0,5)	PM-01 (6,5- 7,0)	PM-01 (13,0- 13,5)	PM-03 (0,0- 1,0)	PM-03 (4,0- 5,0)	PM-03 (8,0- 9,0)	PM-04 (0,0- 1,0)	PM-04 (4,0- 5,0)	PM-04 (8,0- 9,0)	PM-07 (0,5- 1,0)	PM-07 (3,0- 4,0)	PM-07 (7,0- 8,0)	PM-19 (0,4- 1,0)	PM-19 (3,5- 4,7)	PM-19 (7,5- 8,2)	PM-25 (0,4- 0,7)	PM-25 (1,0- 2,0)	PM-25 (3,0- 4,0)	PM-25 (7,0- 8,0)	PM-27 (0,0- 1,0)	PM-27 (4,0- 5,0)	PM-27 (7,0- 8,0)
	Unid																						
Alumínio	mg/kg	3300	2488	959	2837	1106	2258	2020	2904	6198	2990	2728	2571	4537	19194	4022	4268	4933	875	1194	4961	1680	976
Arsênio	mg/kg	<0.5	1.1	1.6	<0.5	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.5	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.7	<0.4	<0.4	<0.4
Bário	mg/kg	0.8	2.4	1.1	19	3.4	31	4.2	1290	1160	13	8.2	36	20	764	113	6.4	13.0	4.7	100	3.2	6.2	5.2
Chumbo	mg/kg	2.9	4	2.1	7.4	5.3	1.5	2.9	12	28	2.7	4.7	1.8	2.8	19	4.1	3.2	5.4	3.2	11.0	3	1.6	2.9
Cobalto	mg/kg	<0.5	<0.4	<0.4	<0.5	<0.4	<0.4	<0.4	13	65	<0.4	<0.4	0.6	<0.4	67	5.2	<0.5	<0.5	<0.5	1.3	<0.4	<0.4	<0.4
Ferro	mg/kg	10947	9395	3233	6870	6420	8520	5394	10099	36990	5520	9830	5319	6125	24225	7736	6925	9826	5643	9801	7823	4936	4512
Manganês	mg/kg	15	3.7	1.9	4.5	15	169	24	233	815	16	29	111	33	720	137	12.0	35.0	27.0	306.0	15	1.4	23
Níquel	mg/kg	<0.5	<0.4	<0.4	<0.5	<0.4	1.4	<0.4	35	74	3.8	8.7	4.9	2.9	334	43	1.1	6.4	4.7	2.0	<0.4	1.3	1
Cálcio	mg/kg	235	91	44	369	86	119	420	222	183	77	54	83	188	435	563	134.0	249.0	49.0	77.0	191	52	45
Estrôncio	mg/kg	<0.5	<0.4	<0.4	3.1	<0.4	0.7	1.4	169	154	1.2	<0.4	1.5	2.4	71	16	0.8	2.9	<0.5	<0.7	0.5	<0.4	<0.4
Magnésio	mg/kg	<23	<22	<21	159	69	314	48	63	190	50	219	383	45	2989	1757	29.0	68.0	<23	66.0	34	59	<22
Potássio	mg/kg	<23	34	47	123	79	234	<20	<22	67	25	195	266	<20	67	265	33.0	93.0	40.0	96.0	62	30	28

Resultados de ICP-OES das amostras de solo de Salto de Pirapora.

Salto de Pirapora																
Limite Detecção	Ponto	PM-24/45			ST-01		ST-02			ST-03			ST-04	ST-05		
	Amostra	PM-24/45 (0,0-2,0)	PM24/- 45 (4,0- 6,0)	PM24/- 45 (6,0- 8,0)	ST01 (0,0-1,0)	ST01 (2,0-4,0)	ST02 (0,0-1,0)	ST02 (7,0-8,0)	ST02 (13,0- 14,0)	ST03 (0,0- 1,0)	ST03 (4,0-5,0)	ST03 (8,0-9,0)	ST04 (0,0-1,0)	ST05 (0,0- 1,0)	ST05 (4,0-5,0)	ST05 (8,0- 9,0)
	Unid															
Alumínio	mg/kg	10573	2189	2558	7159	3024	5028	1901	974	3635	2965	1981	3127	4900	2271	1177
Antimônio	mg/kg	-x-	-x-	-x-	-x-	-x-	-x-	-x-	-x-	-x-	-x-	-x-	-x-	-x-	-x-	-x-
Arsênio	mg/kg	<0.4	<0.4	<0.4	<0.5	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.5	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.5
Bário	mg/kg	131	77	77	11.0	43.0	4.8	1.9	18.0	2.4	4.1	38.0	13.0	14.0	48.0	22.0
Chumbo	mg/kg	12	2.6	2.7	3.0	11.0	3.3	4.3	13.0	2.8	3.4	4.1	11.0	2.5	45	6.4
Cobalto	mg/kg	4	2.8	4.5	<0.5	1.2	<0.4	<0.4	0.8	<0.4	<0.5	0.9	<0.4	<0.4	<0.4	0.6
Ferro	mg/kg	16772	5268	6555	9050	16488	7188	10324	5657	8362	9396	6566	9171	5156	14269	5842
Manganês	mg/kg	80	187	147	8.1	153.0	19.0	51.0	162.0	22.0	17.0	224.0	40.0	9.6	314.0	72.0
Níquel	mg/kg	66	23	27	2.2	19	0.5	0.7	1.0	2.1	1.8	2.0	2.6	<0.4	4.4	<0.5
Cálcio	mg/kg	89	142	187	193.0	45.0	757.0	30.0	38.0	46.0	49.0	44.0	326.0	58.0	62.0	40.0
Estrôncio	mg/kg	20	5.6	4.6	2.2	0.5	2.5	<0.4	0.7	<0.4	<0.5	0.5	1.3	2.0	0.5	<0.5
Magnésio	mg/kg	203	566	753	98.0	124.0	114.0	40.0	39.0	55.0	113.0	89.0	59.0	52.0	70.0	32.0
Potássio	mg/kg	29	204	126	103.0	161.0	68.0	103.0	95.0	30.0	169.0	128.0	37.0	32.0	66.0	96.0

ANEXO V
RESULTADOS CTC, PH, MO – ANÁLISES DE FERTILIDADE

Tabela 6.8.1 – Resultados de pH, M.O., Cátions Adsorvidos e CTC das amostras de rocha de Gália e e solo total de Matão e Salto de Pirapora.

Cidade	Gália								Matão								
Amostra	alABC N (15- 20m)	aBRCB N (15- 20m)	acECI (20-25m)	aCSC (20-25m)	acECI (55- 60m)	aBRCBN (55-60m)	alACBN (85-90m)	aBSC (85- 90m)	PMAB (0,5m)	PMAB (7,0m)	PMAB (14,5m)	PPAJ3 (0,5m)	PPAJ3 (7,0m)	PPAJ3 (14,0m)	PJ4 (0,5m)	PJ4 (2,0m)	PJ4 (4,0m)
pH CaCl	6.5	6.2	6.7	6.3	6.6	6.7	7	6.7	0.7	3.8	3.5	6.9	4.1	3.7	3.7	3.8	3.9
pH H2O	7.6	7.4	8.1	7.7	7.9	8.2	8.3	8	4.6	4.5	4.4	9.8	5.5	7.3	6.4	5.3	5.7
pH KCl	6.4	6.6	7.5	7.1	7.5	7.5	7.4	7.3	3.7	3.7	3.5	7.4	4.5	3.6	3.8	3.8	3.8
M. O. (g/kg)	1.16	1.05	1.09	0.99	1.1	0.93	1.2	0	5.6	1.09	1.01	6	1.1	0	1.08	1.21	0.99
P (mg/kg)	4.64	5.25	15.26	4.95	13.2	8.37	28.8	14.85	3.36	4.36	3.03	6	4.4	2.91	5.4	3.63	1.98
Na mmolc/kg	0.9	0.6	0.7	0.7	0.7	0.8	1.2	0.6	0.2	0.2	0.2	66.4	3.5	1	1.5	1.1	0.9
Na mg/kg	20.69	13.79	16.09	16.09	16.09	18.39	27.58	13.79	4.59	4.59	4.59	1526.52	80.46	22.98	34.48	25.29	20.69
K mmolc/kg	1.62	1.47	1.31	1.29	1.98	1.77	2.76	1.35	2.02	0.98	1.82	2.28	2.2	4.37	2.16	1.82	2.48
K mg/kg	63.49	57.47	51.14	50.32	77.41	69.09	107.91	52.78	78.82	38.36	71.08	89.14	86.02	170.66	84.45	70.96	96.77
Ca mmolc/kg	365.4	294	3335.4	37.62	3344	1432.2	1452	222.7	6.72	10.9	10.1	69.6	27.5	22.31	6.48	20.57	2.97
Ca mg/kg	7322.2	5891.5	66838.1	753.87	67010.4	28699.9	29096.6	4463.7	134.7	218.4	202.39	1394.71	551.07	447.07	129.85	412.20	59.51
Mg mmolc/kg	127.6	31.5	479.6	29.7	44	27.9	1440	54	3.36	4.36	8.08	36	16.5	3.88	5.4	12.1	1.98
Mg mg/kg	1550.6	382.80	5828.34	360.93	534.71	339.05	17499.6	656.23	40.83	52.98	98.19	437.49	200.52	47.15	65.62	147.04	24.06
Al mmolc/kg	1.16	1.05	1.09	0.99	1.1	0.93	1.2	1.35	17.92	28.34	30.3	1.2	1.1	27.16	25.92	24.2	8.91
Al mg/kg	10.43	9.44	9.80	8.90	9.89	8.36	10.79	12.14	161.16	254.89	272.51	10.79	9.89	244.27	233.12	217.65	80.13
H mmolc/kg	6.96	5.25	5.45	4.95	5.5	4.65	6	6.75	39.2	52.32	95.95	6	23.1	68.87	56.16	35.09	16.83
H mg/kg	7.02	5.292	5.49	4.98	5.54	4.69	6.05	6.80	39.51	52.73	96.71	6.04	23.28	69.41	56.60	35.36	16.96
CTC meq/100g	50.22	33.36	382.26	7.48	339.68	146.75	650.16	28.59	6.92	9.67	14.62	11.54	7.08	12.67	9.63	9.37	3.29

Cont. Tabela 6.8.1 – Resultados de pH, M.O., Cátions Adsorvidos e CTC das amostras de rocha de Gália e e solo total de Matão e Salto de Pirapora.

Cidade	Salto de Pirapora																				
Amostra	ST01 (0,0-1,0)	ST01 (2,0-4,0)	ST02 (0,0-1,0)	ST02 (7,0-8,0)	ST02 (13,0-14,0)	ST03 (0,0-1,0)	ST03 (4,0-5,0)	ST03 (8,0-9,0)	ST04 (0,0-1,0)	ST05 (0,0-1,0)	ST05 (4,0-5,0)	ST05 (8,0-9,0)	PM-01 (0,0-0,5)	PM-01 (6,5-7,0)	PM-01 (13,0-13,5)	PM-03 (0,0-1,0)	PM-03 (4,0-5,0)	PM-03 (8,0-9,0)	PM-04 (0,0-1,0)	PM-04 (4,0-5,0)	PM-04 (8,0-9,0)
pH CaCl	3.8	3.5	3.8	3.6	3.5	3.5	3.4	3.5	5.1	3.7	3.6	3.5	4.0	3.8	3.6	5.5	3.6	5.0	4.9	3.8	3.7
pH H2O	4.6	5.0	5.7	5.6	4.9	4.7	4.6	5.5	5.3	5.1	5.2	5.0	5.0	5.4	4.9	6.3	4.4	7.0	5.9	4.9	4.9
pH KCl	3.8	3.6	3.9	3.8	3.8	3.7	3.6	3.6	4.9	3.9	3.8	3.8	4.1	3.8	3.8	5.5	3.6	4.9	5.7	3.8	3.9
M. O. g/kg	4.7	1.2	3.9	3.5	1.1	2.4	1.1	1.2	17.1	3.4	1.2	1.1	3.3	1.0	5.9	1.1	6.8	1.1	6.2	1.0	1.1
P mg/kg	3.5	3.6	3.9	2.3	3.4	3.6	3.2	2.4	3.7	3.4	3.6	3.4	10.0	3.1	2.0	2.2	3.4	3.4	7.4	7.0	6.5
Na mmolc/kg	0.2	0.3	3.0	0.6	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4	0.3	0.4	0.3	1.0	3.0	0.3	0.3	0.3
Na mg/kg	4.6	6.9	69.0	13.8	4.6	4.6	4.6	6.9	4.6	4.6	4.6	4.6	9.2	6.9	9.2	6.9	23.0	69.0	6.9	6.9	6.9
K mmolc/kg	1.2	1.5	0.3	0.7	0.8	0.5	1.1	1.1	1.0	0.5	0.5	0.5	1.7	0.4	0.5	1.2	2.7	3.7	1.0	0.9	1.0
K mg/kg	46.1	60.5	10.2	27.2	31.2	18.9	42.2	42.9	38.2	17.7	18.6	17.7	65.1	16.3	19.2	47.3	106.0	144.5	38.5	35.2	38.0
Ca mmolc/kg	9.4	2.4	1.3	1.2	1.1	1.2	1.1	2.4	31.7	3.4	1.2	1.1	21.1	6.2	13.7	19.8	4.5	4.5	20.9	1.0	1.1
Ca mg/kg	189.2	47.7	26.3	23.2	22.8	24.2	21.6	48.9	635.6	67.9	23.8	22.6	422.6	125.0	274.9	396.8	90.6	89.8	419.0	20.0	21.6
Mg mmolc/kg	4.7	2.4	1.3	1.2	1.1	1.2	1.1	1.2	11.0	1.1	1.2	1.1	5.6	1.0	1.0	11.0	3.4	3.4	14.8	1.0	1.1
Mg mg/kg	57.4	28.9	15.9	14.1	13.9	14.7	13.1	14.8	133.4	13.7	14.5	13.7	67.4	12.6	11.9	133.7	41.2	40.8	179.4	12.2	13.1
Al mmolc/kg	28.3	38.1	14.4	26.7	28.5	35.1	33.5	39.0	1.2	18.1	30.9	24.9	5.6	19.8	14.7	1.1	28.3	1.1	1.2	16.0	16.2
Al mg/kg	254.7	342.5	129.6	240.0	256.3	315.6	301.1	351.1	11.0	162.6	278.3	223.6	49.9	177.7	132.2	9.9	254.1	10.1	11.1	143.9	145.7
H mmolc/kg	48.4	318.9	28.8	36.0	73.0	111.3	237.6	323.3	22.0	22.6	35.7	36.2	18.9	32.2	29.4	9.9	48.6	11.2	20.9	28.0	27.0
H mg/kg	48.8	321.5	29.0	36.2	73.5	112.2	239.5	325.9	22.1	22.8	36.0	36.4	19.0	32.5	29.6	10.0	49.0	11.3	21.1	28.2	27.2
CTC meq/100g	9.20	36.28	4.68	6.61	10.48	14.94	27.38	36.65	6.69	4.53	6.96	6.42	5.29	5.97	5.97	4.26	8.72	2.39	5.85	4.69	4.63

Cont. Tabela 6.8.1 – Resultados de pH, M.O., Cátions Adsorvidos e CTC das amostras de rocha de Gália e e solo total de Matão e Salto de Pirapora.

Cidade	Salto de Pirapora															
Amostra	PM-07 (0,5-1,0)	PM-07 (3,0-4,0)	PM-07 (7,0-8,0)	PM-19 (0,4-1,0)	PM-19 (3,5-4,7)	PM-19 (7,5-8,2)	PM-25 (0,4-0,7)	PM-25 (1,0-2,0)	PM-25 (3,0-4,0)	PM-25 (7,0-8,0)	PM-27 (0,0-1,0)	PM-27 (4,0-5,0)	PM-27 (7,0-8,0)	PM-24/45 (0,0-2,0)	PM24/-45 (4,0-6,0)	PM24/-45 (6,0-8,0)
pH CaCl	3.6	3.6	3.5	4.1	3.8	4.0	3.9	4.0	3.6	3.6	4.4	3.5	3.6	3.6	4	3.9
pH H2O	4.8	4.2	5.2	4.8	4.6	5.2	4.4	4.7	5.1	5.2	5.2	5.6	5.0	4.2	5.1	5.4
pH KCl	3.8	3.7	3.6	4.1	3.4	3.5	3.8	3.9	3.7	3.7	4.5	3.7	3.8	3.7	3.6	3.6
M. O. g/kg	3.6	1.1	1.0	19.4	1.0	1.0	8.3	21.4	1.1	1.2	7.3	1.1	0.9	10.7	1.36	0
P mg/kg	3.6	2.3	4.8	4.6	135.0	23.2	2.4	7.1	3.4	3.7	3.6	3.2	1.8	3.2	27.2	27.3
Na mmolc/kg	0.2	0.2	1.3	1.2	0.6	0.6	0.5	0.6	2.1	0.9	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Na mg/kg	4.6	4.6	29.9	27.6	13.8	13.8	11.5	13.8	48.3	20.7	6.9	6.9	6.9	6.9	6.89	6.89
K mmolc/kg	0.2	0.6	1.3	0.6	0.9	1.9	0.8	1.4	0.5	0.7	1.3	0.3	0.4	0.4	1.50	2.73
K mg/kg	9.5	22.1	52.5	22.3	35.2	75.0	32.6	55.8	17.8	28.6	52.0	12.6	14.4	16.7	58.49	106.74
Ca mmolc/kg	1.2	1.1	1.9	12.5	5.0	7.1	4.8	15.5	1.1	2.4	9.7	1.1	0.9	2.1	4.08	6.5
Ca mg/kg	24.2	22.6	38.5	251.3	100.2	141.7	95.4	310.0	22.8	48.9	194.0	21.4	18.4	42.9	81.76	130.25
Mg mmolc/kg	1.2	1.1	1.0	2.3	30.0	30.3	2.4	2.4	1.1	1.2	3.6	1.1	0.9	1.1	27.2	39
Mg mg/kg	14.7	13.7	11.7	27.7	364.6	368.2	28.9	28.9	13.9	14.8	44.1	13.0	11.2	13.0	330.55	473.95
Al mmolc/kg	27.8	33.9	29.8	4.6	23.0	19.2	11.9	7.1	18.2	31.7	2.4	28.9	23.9	21.4	24.48	19.5
Al mg/kg	250.3	304.9	267.7	41.0	206.9	172.6	107.0	64.2	164.0	285.3	21.8	259.8	215.1	192.5	220.17	175.38
H mmolc/kg	39.9	172.9	216.0	46.7	191.0	35.4	29.8	50.0	13.7	59.8	24.2	68.5	45.1	71.7	35.36	19.5
H mg/kg	40.2	174.3	217.7	47.1	192.5	35.6	30.0	50.4	13.8	60.3	24.4	69.0	45.4	72.3	35.64	19.65
CTC meq/100g	7.05	20.92	24.98	6.71	24.98	9.42	5.00	7.63	3.50	9.54	4.15	9.99	7.08	9.70	9.26	8.78

ANEXO VI
RESULTADOS EXTRAÇÃO SEQUENCIAL

Amostra	Localização	Formação	[Al] Troc	Al Troc %	[Al] Carb	Al Carb %	[Al] MO	Al MO %	[Al] Oxi	Al Oxi %
			mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%
acECI (20-25m)	Gália	Marília	10.9	0.1	35.7	0.3	20.5	0.1	806.1	5.6
acECI (55-60m)	Gália	Marília	10.5	0.1	25.0	0.2	19.2	0.1	1062.5	6.7
aBRCBN (55-60m)	Gália	Marília	8.8	0.0	110.0	0.5	21.6	0.1	1802.5	8.7
alACBN (85-90m)	Gália	Adamantina?	8.5	0.0	70.0	0.3	17.0	0.1	1265.0	6.3
PMAB (14,5m)	Matão	Adamantina	72.5	0.5	525.0	3.5	24.3	0.2	3025.0	20.4
PPAJ3 (14,0m)	Matão	Adamantina	30.0	0.3	305.0	3.1	25.1	0.3	1937.5	19.5
PJ4 (4,0m)	Matão	Adamantina	9.2	0.1	360.0	3.4	37.2	0.4	2607.5	24.7
PM-01 (13,0-14,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	162.5	0.8	310.0	1.5	29.7	0.1	2575.0	12.1
PM-07 (7,0-8,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	333.8	3.0	147.5	1.3	14.1	0.1	1417.5	12.9
PM-45 (6,0-8,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	9.4	0.0	252.5	1.3	22.1	0.1	3040.0	15.7
PM-19 (3,5-4,2m)	Salto de Pirapora	Tubarão	150.0	0.5	131.7	0.4	13.8	0.0	7283.3	22.1
PM-04 (4,0-5,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	107.5	0.8	125.0	1.0	14.1	0.1	3695.0	28.2
PM-27 (8,0-9,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	131.3	0.9	145.0	1.0	16.9	0.1	1360.0	9.7

Amostra	Localização	Formação	[Al] Res	Al Res %	Soma	[Al] Total	[Al] FRX	[Al] ICP	Rec	Rec FRX
			mg/kg	%	Frações	mg/kg	mg/kg	mg/kg		
acECI (20-25m)	Gália	Marília	13398.7	93.9	14272.0	11780.0	12494.1	14400.0	121.2	114.2
acECI (55-60m)	Gália	Marília	14655.2	92.9	15772.3	19250.0	13552.9	5717.6	81.9	116.4
aBRCBN (55-60m)	Gália	Marília	18823.1	90.6	20765.9	23000.0	14611.8	3388.2	90.3	142.1
alACBN (85-90m)	Gália	Adamantina?	18666.7	93.2	20027.1	24000.0	29541.2	16941.2	83.4	67.8
PMAB (14,5m)	Matão	Adamantina	11179.8	75.4	14826.5	19560.0	41294.1	1357.0	75.8	35.9
PPAJ3 (14,0m)	Matão	Adamantina	7679.6	77.0	9977.2	13170.0	39123.5	2805.9	75.8	25.5
PJ4 (4,0m)	Matão	Adamantina	7673.4	71.8	10687.2	18670.0	35629.4	2195.0	57.4	30.0
PM-01 (13,0-14,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	18131.9	85.5	21209.1	24200.0	55323.5	13552.9	87.6	38.3
PM-07 (7,0-8,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	9095.7	82.6	11008.6	10770.0	42776.5	2571.0	102.1	25.7
PM-45 (6,0-8,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	16122.8	82.9	19446.7	24400.0	37217.6	2189.0	79.7	52.3
PM-19 (3,5-4,2m)	Salto de Pirapora	Tubarão	25665.6	76.9	33244.4	39733.3	118800.0	111864.7	83.7	28.0
PM-04 (4,0-5,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	9157.3	69.9	13098.9	16060.0	43305.9	14717.6	81.6	30.2
PM-27 (8,0-9,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	12536.0	88.2	14189.2	13100.0	51670.6		108.3	27.5

Troc - Fração Trocável; Carb - Fração Carbonatos; MO - Fração Matéria Orgânica; Oxi - Fração Óxidos; Res - Fração Residual
 [Al] Total = Digestão Total na Extração; [Al] ICP = 14400.0 - medida na Fração Total (ICP Frações) / 1357.0 resultado ICP (Método USEPA)

Amostra	Localização	Formação	[Ba] Troc	Ba Troc %	[Ba] Carb	Ba Carb %	[Ba] MO	Ba MO %	[Ba] Oxi	Ba Oxi %	[Ba] Res	Ba Res %	Soma Frações
			mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	
acECI (20-25m)	Gália	Marília	15.1	5.1	18.1	6.1	3.5	1.3	100.7	37.5	131.9	49.3	269.3
acECI (55-60m)	Gália	Marília	25.5	8.9	17.2	6.0	3.4	1.2	120.1	41.9	120.1	41.9	286.3
aBRCBN (55-60m)	Gália	Marília	35.5	10.7	31.7	9.6	4.3	1.3	110.6	33.4	155.3	46.7	337.5
alACBN (85-90m)	Gália	Adamantina	65.9	17.2	21.3	5.5	5.1	1.4	60.6	17.1	232.1	60.6	384.9
PMAB (14,5m)	Matão	Adamantina	13.2	7.4	2.8	1.6	1.9	1.1	110.0	62.0	49.6	28.0	177.4
PPAJ3 (14,0m)	Matão	Adamantina	13.4	6.5	3.6	1.8	2.5	1.2	112.5	54.8	73.8	35.8	205.8
PJ4 (4,0m)	Matão	Adamantina	11.5	5.2	6.8	3.1	3.1	1.4	110.0	49.6	90.7	40.8	222.0
PM-01 (13,0-14,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	2.7	1.5	1.3	0.7	1.3	0.7	101.2	57.1	70.9	40.0	177.3
PM-07 (7,0-8,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	12.0	4.6	2.0	0.7	1.9	0.7	157.2	60.1	88.8	33.9	261.7
PM-45 (6,0-8,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	28.8	8.0	9.3	2.6	3.6	1.0	122.5	34.2	194.4	54.2	358.5
PM-19 (3,5-4,2m)	Salto de Pirapora	Tubarão	85.8	15.9	10.0	1.8	4.8	0.9	143.3	26.5	297.4	54.9	541.3
PM-04 (4,0-5,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	19.1	1.0	2.2	0.1	3.2	0.2	135.0	7.1	1750.0	91.7	1909.4
PM-27 (8,0-9,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	3.3	2.4	1.5	1.1	1.0	0.7	100.0	72.9	31.5	22.9	137.2

Amostra	Localização	Formação	[Ba] Total	[Ba] FRX	[Ba] ICP	Rec	Rec FRX	Rec ICP
			mg/kg	mg/kg	mg/kg			
acECI (20-25m)	Gália	Marília	187.4	261.8	314.1	161.2	102.9	85.7
acECI (55-60m)	Gália	Marília	280.0	227.5	196.0	102.2	125.8	146.1
aBRCBN (55-60m)	Gália	Marília	330.0	336.1	124.7	102.3	100.4	270.6
alACBN (85-90m)	Gália	Adamantina	350.0	444.0	370.0	110.0	86.7	104.0
PMAB (14,5m)	Matão	Adamantina	92.5	212.0	50.0	191.7	83.7	354.8
PPAJ3 (14,0m)	Matão	Adamantina	180.7	423.3	48.1	113.9	48.6	427.6
PJ4 (4,0m)	Matão	Adamantina	240.0	429.6	81.0	92.5	51.6	274.0
PM-01 (13,0-14,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	35.0	160.0	47.0	548.1	110.8	377.3
PM-07 (7,0-8,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	132.7	362.0	36.0	197.2	72.3	727.1
PM-45 (6,0-8,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	310.0	446.9	77.0	115.7	80.2	465.6
PM-19 (3,5-4,2m)	Salto de Pirapora	Tubarão	500.0	1727.0	1466.0	108.3	31.3	36.9
PM-04 (4,0-5,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	1800.0	3368.5	1159.6	106.1	56.7	164.7
PM-27 (8,0-9,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	47.8	99.0	5.2	286.8	138.5	2636.0

Troc - Fração Trocável; Carb - Fração Carbonatos; MO - Fração Matéria Orgânica; Oxi - Fração Óxidos; Res - Fração Residual
[Ba] Total = Digestão Total na Extração; [Ba] ICP = 314.1 - medida na Fração Total (ICP Frações) / 50.0 resultado ICP (Método USEPA)

StationID_1	StationID_2	Formação	[Pb] Troc	Pb Troc %	[Pb] Carb	Pb Carb %	[Pb] MO	Pb MO %	[Pb] Oxi	Pb Oxi %
			mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%
PM-01 (13,0-14,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.2	99.9
PM-07 (7,0-8,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	0.0	0.1	0.0	0.0	0.9	19.1	3.8	80.8
PM-45 (6,0-8,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.7	99.9
PM-19 (3,5-4,2m)	Salto de Pirapora	Tubarão	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	5.7	5.6	28.5
PM-04 (4,0-5,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.9	45.2
PM-27 (8,0-9,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	0.0	0.0	1.2	12.0	0.0	0.0	8.5	88.0

StationID_1	StationID_2	Formação	[Pb] Res	Pb Res %		[Pb] Total	[Pb] FRX	[Pb] ICP	Rec	Rec ICP
			mg/kg	%	Soma Frações	mg/kg	mg/kg	mg/kg		
PM-01 (13,0-14,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	0.0	0.0	2.2	0.0		2.1	10759.0	102.5
PM-07 (7,0-8,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	0.0	0.0	4.7	0.0		1.8	23517.7	261.3
PM-45 (6,0-8,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	0.0	0.0	2.7	0.0		2.6	106341.1	103.9
PM-19 (3,5-4,2m)	Salto de Pirapora	Tubarão	13.6	69.3	20.3	23.6		19.0	85.8	106.6
PM-04 (4,0-5,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	6.0	54.7	10.9	13.1		12.0	83.1	90.7
PM-27 (8,0-9,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	0.0	0.0	9.6	7.6		2.9	126.3	331.1

Troc - Fração Trocável; Carb - Fração Carbonatos; MO - Fração Matéria Orgânica; Oxi - Fração Óxidos; Res - Fração Residual
 [Co] Total = Digestão Total na Extração; 2.1 resultado ICP (Método USEPA) não analisado

Amostra	Local	Formação	SampleID	[Co] Troc	Co Troc %	[Co] Carb	Co Carb %	[Co] MO	Co MO %	[Co] Oxi	Co Oxi %
				mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%
PM-01 (13,0-14,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	PM-01 (13,0-14,0m)	0.3	97.0	0.0	0.7	0.0	0.7	0.0	0.7
PM-07 (7,0-8,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	PM-07 (7,2-8,0m)	0.6	27.6	0.0	0.1	0.0	0.1	1.5	72.0
PM-45 (6,0-8,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	PM-45 (6,0-8,0m)	0.9	26.5	0.0	0.1	0.0	0.1	2.5	73.3
PM-19 (3,5-4,2m)	Salto de Pirapora	Tubarão	PM-19 (3,5-4,7m)	8.6	11.7	0.6	0.8	0.0	0.0	45.1	61.0
PM-04 (4,0-5,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	PM-04 (4,0-5,0m)	3.5	18.7	0.0	0.0	0.0	0.0	15.1	73.4
PM-27 (8,0-9,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	PM-27 (7,0-8,0m)	0.8	50.8	0.0	0.2	0.0	0.2	0.5	31.9

Amostra	Local	Formação	SampleID	[Co] Res	Co Res %	Soma Frações	[Co] Total	[Co] FRX	[Co] ICP	Rec	Rec FRX	Rec ICP
				mg/kg	%		mg/kg	mg/kg	mg/kg			
PM-01 (13,0-14,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	PM-01 (13,0-14,0m)	0.0	0.8	0.3	0.0	< 6	< 0.4	3479.1	11.6	87.0
PM-07 (7,0-8,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	PM-07 (7,2-8,0m)	0.0	0.1	2.0	2.2	6.6	0.6	91.6	30.5	336.0
PM-45 (6,0-8,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	PM-45 (6,0-8,0m)	0.0	0.1	3.4	4.3	8.0	2.8	80.1	43.1	123.0
PM-19 (3,5-4,2m)	Salto de Pirapora	Tubarão	PM-19 (3,5-4,7m)	19.6	26.5	73.9	86.1	211.7	155.5	85.9	34.9	47.6
PM-04 (4,0-5,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	PM-04 (4,0-5,0m)	1.9	10.1	20.5	24.9	22.4	13.0	82.3	91.6	157.9
PM-27 (8,0-9,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	PM-27 (7,0-8,0m)	0.3	15.1	1.6	1.8	< 6	< 0.4	87.1	52.3	392.0

Troc - Fração Trocável; Carb - Fração Carbonatos; MO - Fração Matéria Orgânica; Oxi - Fração Óxidos; Res - Fração Residual
[Co] Total = Digestão Total na Extração; [Co] ICP = 155.5 - medida na Fração Total (ICP Frações) / 0.6 resultado ICP (Método USEPA)

StationID_1	StationID_2	Formação	[Sr] Troc	Sr Troc %	[Sr] Carb	Sr Carb %	[Sr] MO	Sr MO %	[Sr] Oxi	Sr Oxi %	[Sr] Res	Sr Res %
			mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%
acECI (20-25m)	Gália	Marília	163.7	25.6	389.4	61.0	44.6	7.0	2.1	0.3	38.4	6.0
acECI (55-60m)	Gália	Marília	155.0	30.6	310.0	61.3	10.0	2.0	2.4	0.5	28.8	5.7
aBRCBN (55-60m)	Gália	Marília	162.5	39.5	205.0	49.9	3.6	0.9	2.5	0.6	37.5	9.1
alACBN (85-90m)	Gália	Adamantina	186.3	11.2	430.0	25.9	95.0	5.7	7.3	0.4	939.5	56.7
PMAB (14,5m)	Matão	Adamantina	148.8	91.7	5.8	3.6	1.6	1.0	2.2	1.3	3.8	2.4
PPAJ3 (14,0m)	Matão	Adamantina	148.3	90.3	4.7	2.9	1.8	1.1	2.4	1.4	7.0	4.3
PJ4 (4,0m)	Matão	Adamantina	142.5	88.6	5.6	3.5	1.8	1.1	2.3	1.4	8.7	5.4
PM-01 (13,0-14,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	141.3	92.4	5.8	3.8	1.5	1.0	1.7	1.1	2.7	1.8
PM-07 (7,0-8,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	112.5	89.9	4.9	4.0	1.6	1.3	1.8	1.5	4.0	3.3
PM-45 (6,0-8,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	143.8	85.8	8.2	4.9	1.7	1.0	1.8	1.1	12.1	7.2
PM-19 (3,5-4,2m)	Salto de Pirapora	Tubarão	131.7	82.2	13.6	8.5	2.0	1.2	3.2	2.0	9.9	6.2
PM-04 (4,0-5,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	127.5	33.0	5.2	1.3	1.6	0.4	4.4	1.1	247.2	64.1
PM-27 (8,0-9,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	125.8	92.7	4.7	3.5	1.6	1.2	1.7	1.2	1.9	1.4

StationID_1	StationID_2	Formação	Soma Frações	[Sr] Total mg/kg	[Sr] FRX mg/kg	[Sr] ICP mg/kg	Rec	Rec FRX	Rec ICP
acECI (20-25m)	Gália	Marília	638.1	420.0	515.0	638.7	159.5	123.9	99.9
acECI (55-60m)	Gália	Marília	506.1	420.0	472.0	114.1	120.5	107.2	146.1
aBRCBN (55-60m)	Gália	Marília	411.1	320.0	196.2	34.0	128.5	209.5	1209.2
alACBN (85-90m)	Gália	Adamantina	1658.1	1540.0	1443.0	715.0	107.7	114.9	231.9
PMAB (14,5m)	Matão	Adamantina	162.1	6.8	22.1	0.7	2383.8	736.8	23157.2
PPAJ3 (14,0m)	Matão	Adamantina	164.3	9.7	35.5	<5	1688.0	462.8	3285.9
PJ4 (4,0m)	Matão	Adamantina	160.9	25.3	42.5	4.2	635.0	378.5	3830.0
PM-01 (13,0-14,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	152.8	2.0	17.0	<5	7641.9	899.0	3056.7
PM-07 (7,0-8,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	124.7	4.5	23.9	1.5	2792.6	521.9	8315.7
PM-45 (6,0-8,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	167.5	18.8	39.6	5.6	891.1	423.1	2991.6
PM-19 (3,5-4,2m)	Salto de Pirapora	Tubarão	160.2	33.8	162.7	139.3	473.9	98.5	115.0
PM-04 (4,0-5,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	385.8	158.8	439.0	163.9	243.0	87.9	235.4
PM-27 (8,0-9,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	135.7	2.1	5.9	<0.4	6361.3	2300.1	33926.9

Troc - Fração Trocável; Carb - Fração Carbonatos; MO - Fração Matéria Orgânica; Oxi - Fração Óxidos; Res - Fração Residual
[Sr] Total = Digestão Total na Extração; [Sr] ICP = 638.7 - medida na Fração Total (ICP Frações) / 0.7 resultado ICP (Método USEPA)

Amostra	Local	Formação	[Fe] Troc	Fe Troc %		[Fe] Carb	Fe Carb %		[Fe] MO	Fe MO %		[Fe] Oxi	Fe Oxi %	
			mg/kg	%		mg/kg	%		mg/kg	%		mg/kg	%	
acECI (20-25m)	Gália	Marília	1.0	0.0	0.0	0.6	0.0	0.0	1.2	0.0	0.0	1470.0	31.3	
acECI (55-60m)	Gália	Marília	0.7	0.0	0.0	0.5	0.0	0.0	1.8	0.0	0.0	1527.9	24.7	
aBRCBN (55-60m)	Gália	Marília	0.9	0.0	0.0	12.7	0.2	0.0	0.5	0.0	0.0	1305.7	20.4	
alACBN (85-90m)	Gália	Adamantina	0.3	0.0	0.0	2.8	0.0	0.0	0.5	0.0	0.0	5793.5	50.3	
PMAB (14,5m)	Matão	Adamantina	0.5	0.0	0.0	0.7	0.0	0.0	1.5	0.0	0.0	4885.0	51.2	
PPAJ3 (14,0m)	Matão	Adamantina	1.6	0.0	0.0	2.1	0.0	0.0	1.4	0.0	0.0	3577.5	58.2	
PJ4 (4,0m)	Matão	Adamantina	0.6	0.0	0.0	12.3	0.3	0.0	0.8	0.0	0.0	2341.7	50.6	
PM-01 (13,0-14,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	18.4	0.1	0.0	4.7	0.0	0.0	0.5	0.0	0.0	6800.0	53.1	
PM-07 (7,0-8,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	2.6	0.0	0.0	1.9	0.0	0.0	1.5	0.0	0.0	5416.7	60.1	
PM-45 (6,0-8,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	0.3	0.0	0.0	17.6	0.2	0.0	0.5	0.0	0.0	3370.0	46.0	
PM-19 (3,5-4,2m)	Salto de Pirapora	Tubarão	1.1	0.0	0.0	3.1	0.0	0.0	1.1	0.0	0.0	21833.3	50.8	
PM-04 (4,0-5,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	0.8	0.0	0.0	2.0	0.0	0.0	0.9	0.0	0.0	13175.0	69.7	
PM-27 (8,0-9,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	1.5	0.0	0.0	1.1	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	6383.3	65.7	

Amostra	Local	Formação	[Fe] Res	Fe Res %		Soma Frações	[Fe] Total	[Fe] FRX	[Fe] ICP	Rec	Rec FRX
			mg/kg	%			mg/kg	mg/kg	mg/kg		
acECI (20-25m)	Gália	Marília	3260.1	68.6	68.6	4732.8	4733.3	7831.6	9240.1	100.0	60.4
acECI (55-60m)	Gália	Marília	4662.8	75.3	75.3	6193.7	6230.0	8950.4	2944.9	99.4	69.2
aBRCBN (55-60m)	Gália	Marília	5090.2	79.4	79.4	6410.1	7480.0	9160.2	1989.3	85.7	70.0
alACBN (85-90m)	Gália	Adamantina	5734.0	49.7	49.7	11531.1	13420.0	21117.3	11111.4	85.9	54.6
PMAB (14,5m)	Matão	Adamantina	4666.4	48.8	48.8	9554.1	15820.0	25172.9	14120.0	60.5	38.0
PPAJ3 (14,0m)	Matão	Adamantina	2590.5	41.9	41.9	6173.0	15590.0	31745.9	3231.6	40.2	19.5
PJ4 (4,0m)	Matão	Adamantina	2283.7	49.2	49.2	4639.1	9280.0	17830.8	8988.0	50.2	26.0
PM-01 (13,0-14,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	5989.0	46.7	46.7	12812.6	16300.0	23285.0	5793.4	78.6	55.0
PM-07 (7,0-8,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	3594.9	39.9	39.9	9017.6	10860.0	16572.2	5319.0	83.1	54.4
PM-45 (6,0-8,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	3940.6	53.8	53.8	7329.1	11990.0	14054.9	5268.0	61.5	52.1
PM-19 (3,5-4,2m)	Salto de Pirapora	Tubarão	21253.9	49.2	49.2	43092.5	46733.3	105306.8	101780.0	92.2	40.9
PM-04 (4,0-5,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	5719.3	30.3	30.3	18898.0	21700.0	25312.8	9149.5	87.2	74.7
PM-27 (8,0-9,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	3324.2	34.2	34.2	9711.1	12820.0	20208.3	4512.0	75.8	48.1

Troc - Fração Trocável; Carb - Fração Carbonatos; MO - Fração Matéria Orgânica; Oxi - Fração Óxidos; Res - Fração Residual
[Fe] Total = Digestão Total na Extração; [Fe] ICP = 9240.1 - medida na Fração Total (ICP Frações) / 14120.0 resultado ICP (Método USEPA)

Amostra	Local	Formação	SampleID	[Mn] Troc	Mn Troc %	[Mn] Carb	Mn Carb %	[Mn] MO	Mn MO %	[Mn] Oxi	Mn Oxi %	[Mn] Res
				mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg
acECI (20-25m)	Gália	Marília	acECI (20-25m)	0.9	0.3	92.5	27.8	2.2	0.7	110.0	33.1	127.1
acECI (55-60m)	Gália	Marília	acECI (55-60m)	0.4	0.2	48.5	21.9	0.5	0.2	47.2	21.3	125.1
aBRCBN (55-60m)	Gália	Marília	aBRCBN (55-60m)	0.6	0.2	24.8	9.6	0.5	0.2	48.9	18.9	183.9
alACBN (85-90m)	Gália	Adamantina	alACBN (85-90m)	0.3	0.1	76.7	19.5	0.6	0.2	83.3	21.2	232.2
PMAB (14,5m)	Matão	Adamantina	PMAB (14,5m)	15.4	5.2	2.8	1.0	0.5	0.2	170.0	58.0	104.4
PPAJ3 (14,0m)	Matão	Adamantina	PPAJ3 (14,0m)	12.9	4.2	2.1	0.7	0.5	0.2	205.0	66.2	89.5
PJ4 (4,0m)	Matão	Adamantina	PJ4 (4,0m)	5.5	2.5	5.2	2.4	0.5	0.2	163.3	74.8	43.9
PM-01 (13,0-14,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	PM-01 (13,0-14,0m)	3.0	16.7	0.0	0.0	0.0	0.0	6.4	35.9	8.4
PM-07 (7,0-8,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	PM-07 (7,2-8,0m)	24.4	9.7	1.4	0.5	0.9	0.3	210.0	83.4	15.3
PM-45 (6,0-8,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	PM-45 (6,0-8,0m)	23.5	10.6	6.9	3.1	0.5	0.2	165.0	74.5	25.7
PM-19 (3,5-4,2m)	Salto de Pirapora	Tubarão	PM-19 (3,5-4,7m)	8.9	1.1	1.0	0.1	0.5	0.1	491.7	59.3	327.7
PM-04 (4,0-5,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	PM-04 (4,0-5,0m)	35.0	9.6	3.1	0.9	0.5	0.1	270.0	74.2	55.5
PM-27 (8,0-9,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	PM-27 (7,0-8,0m)	4.9	5.7	2.0	2.4	0.5	0.6	70.0	81.7	8.2

Amostra	Local	Formação	SampleID	Mn Res %	Soma Frações	[Mn] Total	[Mn] FRX	[Mn] ICP	Rec	Rec FRX	Rec ICP
				%		mg/kg	mg/kg	mg/kg			
acECI (20-25m)	Gália	Marília	acECI (20-25m)	38.2	332.7	360.0	387.2	481.7	92.8	85.9	69.1
acECI (55-60m)	Gália	Marília	acECI (55-60m)	56.4	221.7	213.3	240.0	79.4	104.6	92.3	279.2
aBRCBN (55-60m)	Gália	Marília	aBRCBN (55-60m)	71.1	258.7	280.0	216.8	<46.46	92.6	119.3	556.8
alACBN (85-90m)	Gália	Adamantina	alACBN (85-90m)	59.1	393.0	406.7	441.4	230.5	96.7	89.1	170.5
PMAB (14,5m)	Matão	Adamantina	PMAB (14,5m)	35.6	293.1	400.0	511.1	325.0	73.3	57.3	90.2
PPAJ3 (14,0m)	Matão	Adamantina	PPAJ3 (14,0m)	28.9	309.9	400.0	727.9	723.0	77.5	42.6	42.9
PJ4 (4,0m)	Matão	Adamantina	PJ4 (4,0m)	20.1	218.4	480.0	503.3	168.0	45.8	43.4	130.0
PM-01 (13,0-14,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	PM-01 (13,0-14,0m)	47.4	17.7	17.9	31.0	<46.46	99.2	57.2	38.1
PM-07 (7,0-8,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	PM-07 (7,2-8,0m)	6.1	251.9	270.0	425.9	111.0	93.4	59.1	226.9
PM-45 (6,0-8,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	PM-45 (6,0-8,0m)	11.6	221.5	280.0	325.2		79.1	68.1	118.5
PM-19 (3,5-4,2m)	Salto de Pirapora	Tubarão	PM-19 (3,5-4,7m)	39.4	829.7	966.7	1858.4	1904.4	85.9	44.6	43.6
PM-04 (4,0-5,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	PM-04 (4,0-5,0m)	15.2	364.1	410.0	340.7	190.4	88.8	106.9	191.3
PM-27 (8,0-9,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	PM-27 (7,0-8,0m)	9.6	85.6	102.7	116.1		83.6	73.7	372.3

Troc - Fração Trocável; Carb - Fração Carbonatos; MO - Fração Matéria Orgânica; Oxi - Fração Óxidos; Res - Fração Residual
[Mn] Total = Digestão Total na Extração; [Mn] ICP = 481.7 - medida na Fração Total (ICP Frações) / 325.0 resultado ICP (Método USEPA)

Amostra	Local	Formação	[Ni] Troc	Ni Troc %	[Ni] Carb	Ni Carb %	[Ni] MO	Ni MO %	[Ni] Oxi	Ni Oxi %	[Ni] Res
			mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg
PM-01 (13,0-14,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	0.0	0.1	0.0	0.2	0.0	0.0	2.8	99.5	0.0
PM-07 (7,0-8,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	0.5	6.4	0.0	0.0	0.0	0.0	7.3	93.6	0.0
PM-45 (6,0-8,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	7.3	28.7	2.4	9.0	2.7	10.3	9.7	37.0	6.2
PM-19 (3,5-4,2m)	Salto de Pirapora	Tubarão	35.0	8.4	3.5	0.9	1.9	0.4	55.0	13.3	320.0
PM-04 (4,0-5,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	2.5	3.6	0.0	0.0	0.0	0.0	31.7	45.6	35.6
PM-27 (8,0-9,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	0.3	12.0	0.0	0.2	0.0	0.2	2.1	87.3	0.0

Amostra	Local	Formação	Ni Res %	Soma Frações	[Ni] Total	[Ni] FRX	[Ni] ICP	Rec	Rec FRX	Rec ICP
			%		mg/kg	mg/kg	mg/kg			
PM-01 (13,0-14,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	0.2	2.8	0.0	6.6	< 0.4	14151.9	42.9	707.6
PM-07 (7,0-8,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	0.0	7.8	9.4	18.6	4.9	83.0	41.9	159.2
PM-45 (6,0-8,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	23.8	28.2	38.6	61.5	23.0	73.1	45.9	122.7
PM-19 (3,5-4,2m)	Salto de Pirapora	Tubarão	77.0	415.4	473.3	792.2	623.6	87.8	52.4	66.6
PM-04 (4,0-5,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	51.0	69.8	81.9	77.3	35.0	85.2	90.3	199.4
PM-27 (8,0-9,0m)	Salto de Pirapora	Tubarão	0.2	2.4	0.0	6.0	1.0	12118.3	40.4	242.4

Troc - Fração Trocável; Carb - Fração Carbonatos; MO - Fração Matéria Orgânica; Oxi - Fração Óxidos; Res - Fração Residual
[Ni] Total = Digestão Total na Extração; [Ni] ICP = 623.6 - medida na Fração Total (ICP Frações) / 4.9 resultado ICP (Método USEPA)

ANEXO VII
ARTIGO SUBMETIDO

Manuscript Number:

Title: Occurrence of Barium in the Groundwater of Deep Supply Wells in the State of São Paulo, Brazil

Article Type: Full Length Article

Keywords: barium; hydrogeochemistry; groundwater; aquifer.

Corresponding Author: Dr. Reginaldo Antonio Bertolo, Ph.D.

Corresponding Author's Institution: University of Sao Paulo

First Author: Tavares Tatiana

Order of Authors: Tavares Tatiana; Reginaldo Antonio Bertolo, Ph.D.; Bruna Fiume; Alessandra Crespi; Veridiana Martins, PhD; Ricardo Hirata, PhD

Abstract: The presence of barium in groundwater has frequently been detected in concentrations above the baseline values and, in some situations, above the potability limit (0.7 mg.L⁻¹) in supply wells in the state of São Paulo. In this study, the conditions of existence and distribution of barium in the water of 163 supply wells monitored by the environmental agency CETESB have been evaluated, and suggestions that may explain the reasons for its occurrence are also presented. The scale of the investigations varies from regional to local, encompassing the processing of the CETESB chemical analysis database and the sampling and chemical analyses of groundwater samples from specific wells and including a detailed study of a supply well in the municipality of Gália (SP). The results showed that the highest barium concentrations (1.2 mg.L⁻¹) are found in the wells that exploit both the Marília and Adamantina aquifers (Bauru Aquifer System - SAB), as their origins are most likely natural and possibly related to the dissolution of carbonate cement in the sandstones of the Marília Formation. Other anomalies of barium in SAB groundwater were identified in the wells that cross both the Adamantina and Santo Anastácio aquifers. In these cases, the barium concentrations show a positive correlation with N-nitrate and chloride, suggesting that the barium anomaly is directly or indirectly related to an anthropic contribution through infiltration of sewage water from septic systems in the aquifers as recharge. These correlations were not observed in the wells that cross both the Marília and Adamantina aquifers.

Suggested Reviewers: Victor Heilweil

Research Hydrologist, USGS - Utah

heilweil@usgs.gov

Dr. Heilweil is a hydrochemist and his research activities are focused in water-rock interaction.

Emmanuelle Petelet-Giraud

Researcher, BRGM - France

e.petelet@brgm.fr

Dr. Emmanuelle is a researcher with specialization in water-rock interaction and natural versus anthropogenic sources of water contamination.

Enn Karro

Dept. of Geology, Estonian Institute of Ecology
enn.karro@ut.ee

Dr. Karro is a hydrogeochemist who described the occurrence of barium in groundwater of an aquifer in Estonia.

Patrice de Caritat
Geoscience Australia
patrice.decaritat@ga.gov.au

Dr. Caritat is a groundwater geochemist with interest in water-rock interaction.

Opposed Reviewers:

**OCORRÊNCIA DE BÁRIO NA ÁGUA SUBTERRÂNEA DE POÇOS DE
ABASTECIMENTO DO ESTADO DE SÃO PAULO**

**OCCURRENCE OF BARIUM IN GROUNDWATER SUPPLY WELLS
IN THE SAO PAULO STATE**

Tatiana Tavares¹, Reginaldo A. Bertolo², Bruna Fiúme¹, Rosângela Pacini Modesto³,
Alessandra Miranda Crespi¹, Veridiana Teixeira de Souza Martins²; Ricardo Cesar Aoki Hirata²

(1) LAMO Laboratório de Modelos Físicos, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. Rua do Lago 562, Cidade Universitária, CEP 05508-080 São Paulo, SP, Brasil.

(2) CEPAS Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. Rua do Lago 562, Cidade Universitária, CEP 05508-080 São Paulo, SP, Brazil. bertolo@usp.br. Fax (5511) 30914207, Fone (11) 30914146.

(3) CETESB Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. tqaa@cetesbnet.sp.gov.br.

Número de palavras: 8276

Total de Figuras: 10

Total de Tabelas: 4

Título curto: “Bário em água subterrânea”

OCORRÊNCIA DE BÁRIO NA ÁGUA SUBTERRÂNEA DE POÇOS DE

ABASTECIMENTO DO ESTADO DE SÃO PAULO

Tatiana Tavares, Reginaldo A. Bertolo, Bruna Fiúme, Rosângela Pacini Modesto, Alessandra

Miranda Crespi, Veridiana Teixeira de Souza Martins; Ricardo Cesar Aoki Hirata

RESUMO

Ocorrências de bário na água subterrânea vêm sendo frequentemente detectadas em concentrações acima dos valores de referência de qualidade e, em algumas situações, acima dos valores de potabilidade (0,7 mg/L) em poços de abastecimento do Estado de São Paulo. Nesse trabalho, foram avaliadas as condições de ocorrência e distribuição do bário na água de 163 poços de abastecimento monitorados pela CETESB, assim como também apresentadas indicações que possam explicar as razões para a sua ocorrência. A escala das investigações variou de regional para local, compreendendo o tratamento da base de dados de análises químicas da CETESB e a realização de coleta e análises químicas de amostras de água subterrânea de alguns poços específicos, incluindo um estudo detalhado em um poço de abastecimento em Gália (SP). Os resultados mostraram que as maiores concentrações de bário (1,2 mg/L) encontram-se especialmente nos poços mistos que exploram os aquíferos Marília/Adamantina (Sistema Aquífero Bauru – SAB), sendo sua origem provavelmente natural, relacionada com a dissolução da cimentação carbonática dos arenitos da Formação Marília. Outras ocorrências anômalas de bário no SAB foram identificadas em poços mistos que atravessam os aquíferos Adamantina e Santo Anastácio. Nestes casos, as concentrações de bário apresentam correlação positiva com as concentrações N-nitrato e cloreto, sugerindo que a anomalia de bário esteja ligada direta ou indiretamente à contribuição antrópica, através da infiltração de esgoto nos aquíferos como recarga. Estas correlações não foram observadas nos poços mistos que atravessam os aquíferos Marília e Adamantina.

Palavras-chaves: Bário, Hidrogeoquímica, Água Subterrânea, Sistema Aquífero Bauru, Poços de Abastecimento Público.

OCCURRENCE OF BARIUM IN GROUNDWATER SUPPLY WELLS IN THE STATE OF SAO PAULO

Tatiana Tavares, Reginaldo A. Bertolo, Bruna Fiúme, Rosângela Pacini Modesto, Alessandra Miranda Crespi, Veridiana Teixeira de Souza Martins; Ricardo Cesar Aoki Hirata

ABSTRACT

Barium has frequently been detected in groundwater from public supply wells in the state of Sao Paulo with concentrations above baseline values and also the Brazilian potability limit (0.7 mg.L^{-1}). In this work, the barium occurrence and distribution in water samples from 163 deep supply wells were evaluated, as well as the geochemical indications that may explain its origin. The scale of investigation ranged from regional to local, developed by the interpretation of the CETESB's databank of chemical analyses, the sampling activities of groundwater samples from some specific supply wells, and a detailed study in the municipality of Gália (SP). The results showed that the highest concentrations of barium (1.2 mg.L^{-1}) are found in the groundwater pumped from both Marília and Adamantina aquifers (Bauru Aquifer System – SAB), with a probable natural origin, related to the dissolution of sandstones' carbonatic cementation from Marília Formation. Other anomalous occurrences of barium in SAB were also identified in the supply wells that extract groundwater from both Adamantina and Santo Anastácio aquifers. In those cases, barium concentrations presented positive correlation with N-nitrate and chloride, suggesting that the barium anomaly may be direct or indirectly related to anthropic contribution, through the recharge of the aquifers with sewage spills. These correlations were not identified within the groundwater samples from both Marília and Adamantina aquifers.

Keywords: Barium, Hydrogeochemistry, Groundwater, Bauru Aquifer System, Public Supply Wells

INTRODUÇÃO

A água subterrânea é de importância relevante para o suprimento de água no Brasil, tanto para fins de abastecimento público, como para os usos industrial e agrícola. Como exemplo, tem-se que o recurso hídrico subterrâneo responde pelo abastecimento total ou parcial de cerca de 80% dos núcleos urbanos e por cerca de 34% da população do Estado de São Paulo (CETESB, 2010). Embora a qualidade química da água subterrânea seja em geral boa para consumo humano, sem que haja a necessidade de se executar tratamentos complexos, problemas locais de anomalias químicas podem fazer restringir a sua utilização para os diferentes fins, gerando problemas de ordem econômica e, em algumas situações, também de saúde pública. Estas anomalias de qualidade podem ter origem tanto natural (geogênica) quanto antrópica (antropogênica), sendo a distinção dessas origens normalmente complexa.

Em 1992, o órgão ambiental estadual do Estado de São Paulo (CETESB) iniciou um programa regular de coleta e análises de amostras de água subterrânea em uma rede fixa de monitoramento, composta por 170 poços tubulares de abastecimento público e nascentes, monitorados com frequência semestral para diversos parâmetros físicos, químicos e biológicos. Dentre os parâmetros químicos analisados, o bário, nitrato, cromo e fluoreto apresentam, com certa frequência, concentrações superiores aos padrões de potabilidade. O Sistema Aquífero Bauru (SAB), que abastece integralmente 32,5% dos municípios do Estado (SILVA et al. 2005), é o que apresenta essas concentrações anômalas com maior frequência, sendo ainda desconhecida a origem das desconformidades em várias situações, em especial para os casos de bário (CETESB, 2010).

Alguns estudos foram realizados para identificar e avaliar anomalias hidrogeoquímicas na água subterrânea no Estado. Savazzi (2008) avaliou a qualidade da água subterrânea na região ocidental do Estado, recomendando a realização de estudos específicos para avaliar a origem das ocorrências anômalas de bário e cromo no Sistema Aquífero Bauru (SAB), visando a sua classificação de acordo com a Resolução CONAMA 396 (CONAMA, 2008). Prandi (2010) também

cita anomalias de bário em águas superficiais e subterrâneas no SAB das bacias hidrográficas dos rios Aguapeí e Peixe como condicionante na gestão dos recursos hídricos da porção oeste do Estado. Concentrações anômalas de nitrato em poços de abastecimento no Estado de São Paulo vêm sendo investigadas por Hirata e por Varnier (VARNIER & HIRATA, 2002; VARNIER & HIRATA, 2005; VARNIER et al., 2009; VARNIER et al., 2010 (a, b e c); VARNIER et al., 2011), enquanto que a geoquímica do cromo vêm sendo avaliada por BERTOLO et al. (2011 a, b). Entretanto, estudos geoquímicos sobre o bário não foram realizados até o momento.

Nesse contexto, este trabalho objetiva apresentar as condições de ocorrência e distribuição dos casos de anomalias de concentrações de bário na água de poços de abastecimento do Estado de São Paulo monitorados pela CETESB, assim como também apresentar indicações que possam explicar as razões para a sua ocorrência. Para tanto, foi realizada uma investigação cuja escala variou de regional para local, compreendendo desde o trabalho de tratamento de uma extensa base de dados de análises químicas da CETESB, até a realização de coleta e análises químicas de amostras de água subterrânea de alguns poços específicos, incluindo coletas periódicas durante o bombeamento contínuo de um poço de abastecimento em Gália (SP).

As detecções de bário nas concentrações identificadas na água de alguns poços de abastecimento público representam, mais que problemas de ordem toxicológica e à saúde humana, problemas de não conformidade legal que resultam em prejuízos econômicos e demanda técnica para substituição do recurso. Além disso, o poder público vem identificando anomalias de bário no solo e na água subterrânea rasa em áreas industriais, muitas vezes classificando-as como áreas contaminadas, apesar de haver a possibilidade dessas ocorrências serem naturais. Dentro desse cenário, este trabalho insere-se numa pesquisa mais ampla que visa investigar casos de anomalias hidrogeoquímicas de bário no Estado, cujos resultados tem importância tanto para gestão de qualidade dos recursos hídricos, como também para a gestão de áreas contaminadas.

GEOQUÍMICA DO BÁRIO

Em condições naturais e sem que haja influência antrópica, a presença de bário em água subterrânea é resultado da dissolução de minerais que contém o elemento nas rochas que armazenam a água subterrânea. As concentrações de bário em águas naturais são normalmente baixas (menores que 1,0 mg/L), especialmente por conta do elemento ser muito reativo em reações de troca iônica e também por conta da baixa solubilidade dos principais minerais de bário, como a barita (BaSO_4) e a witherita (BaCO_3) (BODEK et al. 1988 *apud* ATSDR, 2007; SMITH, 1999).

As fontes geogênicas, como alterações de minerais portadores de bário, são normalmente mais importantes que as antropogênicas para a água (REIMANN e CARITAT, 1998). Os principais minerais portadores de bário são os feldspatos potássicos e micas, onde o bário substitui o potássio. Outros minerais não silicáticos que podem contê-lo são a apatita e a calcita. No ciclo geoquímico, apresenta comportamento similar ao estrôncio e cálcio. Rochas graníticas com elevadas concentrações de cálcio são comumente enriquecidas em bário, bem como rochas alcalinas. Em rochas sedimentares, o bário ocorre na barita, na witherita, na estrutura de outros minerais carbonáticos, contido na estrutura de feldspatos e adsorvido em argilas. Em solos apresenta-se principalmente adsorvido em óxidos de metais, em especial os óxidos de manganês (SMITH, 1999; REIMANN e CARITAT, 1998).

Devido à sua alta reatividade, o bário é estável no estado bivalente em condições naturais, formando principalmente complexos inorgânicos. Condições de pH, Eh, capacidade de troca catiônica, presença de sulfato, diferentes espécies de carbono inorgânico e óxidos de metais (Al, Mn, Si e Ti), influenciam a sua partição entre a água e a rocha (ATSDR, 2007). O bário não é muito móvel quando o mineral original é lixiviado por intemperismo, pois precipita-se rapidamente como sulfato ou carbonato, ou é fortemente adsorvido por argilominerais, ou é fixado em concreções de manganês e fósforo, ou é adsorvido em óxidos e hidróxidos. O bário desloca facilmente outros metais alcalino-terrosos de alguns óxidos (MnO_2 , TiO_2) e é deslocado de óxidos de alumínio por outros metais, como berílio e estrôncio (KABATA-PENDIAS, 2001). O bário tende a ser mais

móvel em solos com pH ácido, dada a instabilidade de alguns minerais com bário nestas condições geoquímicas e à possibilidade de se formar complexos com ácidos graxos presentes em lixiviado de resíduos sólidos (LAGAS et al. 1984).

As maiores concentrações naturais de bário em água subterrânea foram encontradas em aquíferos por Moore & Staubitz (1984) no Reservatório de Cattaraugus Indian em Nova York, EUA (23,0 mg/L), atribuídas à dissolução da barita presente em siltitos e argilitos, devido ao consumo de sulfato por atividade bacteriana sulfato-redutora. O mesmo fenômeno foi observado por Gilkerson et al. (1978) em Illinois, EUA (18,0 mg/L), que observou a dissolução de barita em arenitos e folhelhos, devido ao consumo do íon sulfato. Marandi et al. (2004) e Mokrik et al. (2009) investigaram o aquífero Cambrian-Vendian no norte da Estônia e identificaram concentrações de bário na água de até 6,4 mg/L, com provável fonte no embasamento cristalino e seu manto de alteração, associadas com baixas concentrações de sulfato na água (<3,0 mg/L). Underwood et al. (2009) investigaram a Formação Winnipeg, sudeste da Manitoba no Canadá, e obtiveram concentrações de bário de 6,0 mg/L, com provável fonte em feldspatos e carbonatos do arenito, também controladas pelas baixas concentrações de sulfato.

A principal aplicação industrial do bário é na indústria de petróleo e gás natural, através da barita utilizada na lama de perfuração de alta densidade. Sua emissão na atmosfera pode ocorrer através da queima de carvão, combustíveis fósseis e resíduos sólidos, podendo também estar presente em efluentes líquidos e sólidos de processos metalúrgicos e industriais. Possui ainda, aplicações relevantes nas indústrias siderúrgica, química, de papel, de borracha, de plásticos, defensivos agrícolas e alimentícia (REIMANN & CARITAT, 1998). No Estado de São Paulo, a maior proporção de ocorrências anômalas de bário em aquíferos está relacionada com disposição de resíduos sólidos (Tabela 1).

Tabela 1 – Atividades antrópicas associadas com a presença de bário em aquíferos do Estado de São Paulo. Total de 38 atividades cadastradas. Fonte: base de dados de áreas contaminadas da CETESB.

ATIVIDADE	%
Aterros Sanitários	19
Disposição de Resíduos	16
Fabricação de Defensivos Agrícolas	8
Fabricação de Produtos Químicos	8
Fabricação de Papel e Celulose	8
Galvanoplastia	6
Fabricação de Resinas	6
Fabricação de Produtos Petroquímicos	5
OUTROS*	24

*: Loteamento Comercial, Fabricação de Motores a Óleo Diesel / Baterias / Sílica-Gel / Aço / Refrigerantes, Fundição de Metais Ferrosos e Fiação/Tecelagem/Tinturaria.

Em baixa dosagem o bário atua como estimulante muscular, mas em altas dosagens afeta o sistema nervoso, causando irregularidades cardíacas, tremores, fraquezas e ansiedade. Quando em excesso no organismo, por ser vasoconstritor, pode causar hipertensão arterial, fadiga e doenças cardiovasculares (OMS, 1996). Estudos toxicológicos indicam que nenhum risco significativo é causado à saúde humana pela ingestão de águas com concentrações de bário de até 7,3 mg/L, valor este definido como de nível de efeito adverso não observado (NOAEL) (BRENNIMAN et al., 1979; BRENNIMAN & LEVY, 1985). Sendo assim, considerando um fator de 10 para a variação intraespécie, a Organização Mundial da Saúde publicou o limite de potabilidade para o bário igual a 0,7 mg/L (OMS, 1996), também adotado pela Portaria 2.914 (MS, 2011) para água potável (VMP – Valor Máximo Permitido). Este mesmo valor foi adotado pela CETESB (2005) e Resolução CONAMA 420 (MMA, 2009) como valor orientador em áreas contaminadas (VI – Valor de Intervenção).

Para o Estado de São Paulo, a CETESB definiu valores de referência de qualidade (VRQ) como valores-base (background) de substâncias inorgânicas por aquífero, com caráter orientativo para ações de prevenção e controle de contaminação das águas subterrâneas. Para tanto, utilizou o 3º quartil (75%) do conjunto de resultados analíticos obtidos entre 1998 e 2006, desconsiderando os

resultados considerados anômalos em relação à série histórica ou que ultrapassaram o padrão de potabilidade, com valores superiores à soma da mediana e três vezes o desvio padrão (CETESB, 2007). A Tabela 2 apresenta os VRQ's do bário, nitrogênio nitrato e cloreto para os diferentes aquíferos do Estado de São Paulo.

Tabela 2 – Valores de Referência de Qualidade (VRQ's) para algumas substâncias inorgânicas (CETESB, 2010).

Parâmetro	Valor de Referência de Qualidade por Aquífero (mg/L)							VMP*
	Guarani	Bauru	Tubarão	Taubaté	São Paulo	Serra Geral	Pré-Cambriano	mg/L
Bário	0,08	0,25	0,08	0,1	0,15	0,08	0,08	0,7
Cloreto	1,5	5,0	10,0	1,5	1,5	1,5	5,0	250
N-Nitrato	0,3	1,5	0,2	0,02	0,2	0,5	0,4	10

* Valor Máximo Permitido (Portaria 2.914 - MS, 2011)

ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo inicialmente abrange todos os aquíferos do Estado de São Paulo (Figura 1), cujo arcabouço geológico na porção sudeste/leste do estado é formado predominantemente por rochas cristalinas (Aquífero Pré-Cambriano e Pré-Cambriano Cárstico), além das pequenas bacias sedimentares cenozóicas (Aquíferos Taubaté e São Paulo) e sedimentos costeiros quaternários (Aquífero Litorâneo). As rochas da Bacia Sedimentar do Paraná que ocupa dois terços do território paulistano em sua porção centro-oeste, começam a aflorar com os sedimentos paleozóicos preponderantemente marinhos (Aquíferos Furnas e Tubarão e o Aquiclude Passa Dois), seguidos dos sedimentos triássicos a eocretáceos continentais predominantemente eólicos (Sistema Aquífero Guarani) e dos derrames basálticos do início do Cretáceo (Aquífero Serra Geral), recobertos em clima semi-árido pelos sedimentos neocretáceos do Sistema Aquífero Bauru (Figura 1).

Com o avanço do estudo, definiu-se que as maiores ocorrências de bário encontravam-se no aquífero formado pelo último pacote sedimentar depositado na Bacia do Paraná, designado como Sistema Aquífero Bauru (SAB), definido pelo DAEE (1976, 1979) como uma unidade

hidrogeológica de extensão regional, contínua, livre a semiconfinada, com espessura média de 100m, podendo alcançar até 300m (DAEE/IG/IPT/CPRM, 2005) (Figura 1).

Figura 1 – Aquíferos do estado com distribuição de bário (modificado de DAEE/IG/IPT/CPRM,2005).

O Sistema Aquífero Bauru (SAB) constitui-se pelas rochas sedimentares depositadas na Bacia Bauru (FERNANDES, 1992), que cobre 42% do Estado em uma área de 104.000 km² (Figura 2). Seu substrato é composto pelas rochas vulcânicas da Formação Serra Geral e, localmente, os sedimentos das formações Botucatu e Pirambóia, como na região de Bauru e Agudos (PAULA E SILVA & CAVAGUTI, 1994). Suas rochas são constituídas predominantemente por sedimentos siliciclásticos continentais, caracterizados por arenitos, arenitos argilosos, carbonáticos ou não, siltitos, lamitos e argilitos, apresentando localmente conglomerados e camadas calcárias (DAEE, 1976).

A subdivisão estratigráfica clássica das rochas sedimentares que compõem o SAB no Estado de São Paulo foi proposta por Soares et al. (1980), que dividiram o Grupo Bauru em formações

Caiuá, Santo Anastácio, Adamantina e Marília, utilizando critérios litológicos e sedimentológicos de diferentes trabalhos de mapeamento regional. Fernandes & Coimbra (1994), baseando-se em estudos sedimentológicos e paleogeográficos, propuseram a criação do Grupo Caiuá formado pelas formações Goio Erê (com ocorrência somente no Estado do Paraná), Rio Paraná (correspondente à antiga Formação Caiuá) e Santo Anastácio. Propuseram também uma nova divisão para o Grupo Bauru (FERNANDES, 1998; FERNANDES E COIMBRA, 2000), redefinindo a Formação Adamantina, correspondente em maior proporção à nova Formação Vale do Rio do Peixe, somada às formações Araçatuba, São José do Rio Preto e nova Presidente Prudente (Figura 2).

Figura 2 – Localização e estratigrafia da Bacia Bauru no Estado de São Paulo (modificado de CPRM, 2006).

As Unidades Hidroestratigráficas do SAB foram definidas por Paula e Silva (2003) e Paula e Silva et al. (2003, 2005a,b) através de perfis geofísicos de poços tubulares profundos, bem como descrição de amostras de calha e testemunhos de sondagem: aquíferos Caiuá, Santo Anastácio, Birigui, Adamantina e Marília, e os aquitardes Pirapozinho e Araçatuba. Mantiveram a subdivisão

proposta por Soares et al. (1980), com inclusão da Formação Araçatuba e de duas outras formações mapeáveis somente em subsuperfície (formações Pirapozinho e Birigui). Tal classificação foi utilizada no presente trabalho por ser operacionalmente mais aplicável em um estudo de hidrogeologia e hidrogeoquímica, especialmente por conta de que a base de dados contém a divisão clássica proposta por Soares et al. (1980).

MÉTODO

Num primeiro momento, foram realizadas avaliações estatísticas e caracterização da distribuição de bário no tempo e no espaço em escala regional, utilizando-se do banco de dados disponibilizado pelo órgão ambiental do Estado (CETESB), com 71 parâmetros químicos e físico-químicos analisados semestralmente entre 1992 e 2009, em amostras de água de 223 poços de abastecimento distribuídos em cerca de 170 municípios do Estado de São Paulo. Do total inicial de 4.153 amostras analisadas, após consolidação dos dados de interesse para o estudo, que representam as análises com limites de quantificação e resultados de balanço iônico satisfatórios, o banco de dados utilizado para o tratamento estatístico e interpretação compôs-se por 1.569 amostras representativas, provenientes de 163 poços distribuídos em 146 municípios e 31 parâmetros químicos e físico-químicos. A esses dados foram também somados os dados construtivos e hidrogeológicos dos poços amostrados.

Os resultados obtidos nesta etapa, orientaram a execução de uma campanha de coleta de amostras de água subterrânea em alguns poços de abastecimento do Sistema Aquífero Bauru monitorados pela CETESB em setembro/2009. Os poços selecionados foram aqueles que apresentavam perfil litológico-construtivo e estavam localizados em áreas próximas, com maior variação de concentrações de bário, visando a investigação de suas possíveis fontes. Os poços selecionados localizam-se nos municípios de Gália, Pompéia, Oriente, Parapuã, Quatá, Rancharia e Tupã (Figura 2). Os frascos de coleta foram preenchidos com as amostras de água nos pontos mais próximos da boca do poço após um tempo padrão de 15 minutos de funcionamento contínuo do

poço. Todos os poços encontravam-se equipados com bombas elétricas submersíveis.

As amostras coletadas foram analisadas para cátions e ânions maiores, metais e sílica. Os parâmetros físico-químicos, tais como temperatura, pH e condutividade elétrica foram medidos em campo durante a coleta, bem como as alcalinidades parcial e total, através de titulação com ácido sulfúrico (H_2SO_4) padronizado e indicadores de viragem de pH (misto e fenolftaleína). As amostras para análises de cátions foram filtradas com filtros de acetato celulose de 0,45 μm , seguida de preservação química com HNO_3 ($\text{pH} < 2$). Todas as amostras foram refrigeradas em temperaturas de 4°C até a entrada nos laboratórios. Os cátions Al, Ba, Ca, Fe, Mg, Mn e Sr foram analisados por absorção atômica; os cátions Na e K foram analisados por espectrometria de chama e os ânions (Cl^- , SO_4^{2-} , F^- , PO_4^{3-} , NO_2^- e NO_3^-), por cromatografia iônica no CEPAS/IGc-USP. A sílica foi analisada por ICP/OES no IQ-USP. Os resultados analíticos foram acrescentados ao banco de dados.

De forma a possibilitar uma avaliação da variação das concentrações de bário e de outros parâmetros químicos num mesmo poço sob bombeamento contínuo, um programa de coleta de amostras em intervalos de tempo de 0,25, 0,5, 1, 3, 6, 9, 12, 18 e 24 horas foi estabelecido para o poço de abastecimento de Gália, que apresentou água com concentrações de bário constantemente acima dos padrões de potabilidade e filtros instalados nos Aquíferos Marília e Adamantina. O poço permaneceu desligado por um período de 24 horas antes do início do programa de bombeamento e as informações de profundidade de níveis d'água foram monitorados antes e durante o bombeamento do poço, sendo estes dados hidráulicos posteriormente correlacionados com os dados hidroquímicos. Os procedimentos de coleta e análises químicas das amostras de água foram os mesmos descritos anteriormente. Índices de saturação dos minerais foram calculados por modelagem geoquímica utilizando-se do programa PHREEQC (Parkhurst e Appelo, 1999), assim como do seu próprio banco de dados termodinâmicos.

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Distribuição do Bário nos Aquíferos do Estado de São Paulo

A Figura 1 apresenta a localização dos poços de abastecimento monitorados pela CETESB e a indicação das maiores concentrações de bário detectadas historicamente nesses poços. Nota-se que o Sistema Aquífero Bauru apresenta uma maior frequência de concentrações relativamente mais elevadas de bário. Entretanto, as concentrações do elemento em valores mais elevados que o limite de potabilidade (0,7 mg/L) foram identificadas em três poços localizados nos aquíferos Guarani (Ribeirão Bonito), Taubaté (Roseira) e Bauru (Gália).

Uma avaliação estatística mais aprofundada sobre a distribuição dos valores de concentrações de bário nos aquíferos do Estado de São Paulo é apresentada na Figura 3. Nesta figura, os poços situados no Sistema Aquífero Bauru foram subdivididos entre os aquíferos Adamantina, Santo Anastácio e Marília. De acordo com a descrição dos perfis litológicos, vários destes poços interceptam aquíferos diferentes, sendo classificados como poços mistos.

Os resultados indicam que os valores de percentil de 75% são constantemente menores que os valores de referência de qualidade, ou background (VRQs – Tabela 2), para os aquíferos Pré-Cambriano, Tubarão, Guarani, Serra Geral e São Paulo. O Aquífero Taubaté e o Sistema Aquífero Bauru apresentam frequências mais elevadas de detecção de bário em valores acima do background.

Figura 3 – Distribuição estatística das concentrações de bário no Estado por aquífero.

No caso do Sistema Aquífero Bauru (SAB), as concentrações de bário na água subterrânea proveniente das diferentes unidades aquíferas apresentam variações significativas. Os poços mistos que exploram simultaneamente os aquíferos Marília e Adamantina exibem concentrações mínimas mais elevadas que o valor de referência do Sistema Aquífero Bauru (0,25 mg/L) e mediana de concentrações (0,6 mg/L) próximas do limite de potabilidade (0,7 mg/L). Os poços do SAB que exploram as demais unidades aquíferas (Adamantina, Santo Anastácio e misto entre estes aquíferos) apresentam valores de mediana de concentrações de bário menores que o valor de referência do SAB, porém com algumas ocorrências de valores que podem alcançar ou superar o limite de potabilidade. O padrão exibido indica haver a possibilidade de ocorrência de anomalias geoquímicas de bário associada com a água subterrânea que ocorre no Aquífero Marília.

A Figura 4 apresenta a evolução temporal das concentrações de bário nos poços da rede de monitoramento da CETESB que exibiram as maiores concentrações médias do elemento durante o

período de monitoramento. As curvas em geral indicam não haver uma tendência de aumento ou de diminuição das concentrações de bário no tempo, com exceção do poço de Muritinga do Sul, que exibe uma tendência de diminuição. As variações das concentrações de bário são pequenas ($<0,2$ mg/L) ao longo do tempo para a maior parte dos poços, mas há situações, como os poços de Roseira e Gália, em que as variações podem chegar a mais que 0,5 mg/L. Avalia-se que o padrão de variação exibido pelas concentrações de bário nestes poços esteja ligado com a mistura de águas de diferentes estratos aquíferos num mesmo poço e também aos procedimentos de coleta das amostras analisadas, visto que a coleta da amostra pode ter se dado após tempos variados de bombeamento do poço.

Figura 4: Variação do bário ao longo do tempo nos poços de abastecimento monitorados.

No Aquífero Guarani, apenas um único poço, de Ribeirão Bonito, apresentou concentrações anômalas de bário no tempo (Figura 4). Este poço apresenta pequena profundidade (70 m), capta

água do aquífero raso, apresenta concentrações de nitrogênio nitrato na ordem de 5 mg/L e contagem de bactérias heterotróficas acima da potabilidade, indicando a ocorrência de fonte de contaminação de origem antrópica e que pode explicar a origem anômala do bário. As anomalias verificadas no Aquífero Taubaté (poços de Roseira) necessitam de investigações mais aprofundadas e podem ter origem natural, dada às concentrações em geral não detectadas de nitrato, que é um indicador de interferência antrópica na qualidade da água.

Ocorrência de Bário no Sistema Aquífero Bauru (SAB)

Como mencionado, as concentrações de bário são comumente mais elevadas que o valor de referência nos aquíferos do Sistema Aquífero Bauru (SAB) que nos outros aquíferos do Estado e que, dentre as unidades aquíferas do SAB, os poços que exploram simultaneamente os aquíferos Marília e Adamantina apresentam nitidamente maiores concentrações do elemento (Figura 3).

A população de amostras provenientes do SAB é predominantemente classificada como bicarbonatada cálcica (Figura 5). Entretanto, as amostras com as maiores concentrações de bário ($Ba \geq 0,7$ mg/L) dividem-se em dois grupos, o primeiro relativo aos poços que exploram simultaneamente os aquíferos Marília e Adamantina e o segundo que explora os aquíferos Adamantina e Santo Anastácio, ambos de composição bicarbonatada cálcica, porém com nítido enriquecimento em cloreto no segundo grupo, que pode indicar influência antrópica na qualidade dessas águas, já que estas amostras também apresentam concentrações mais elevadas de nitrato.

Figura 6: Correlações entre o Ba, Cl e N-NO₃ nos poços mistos que atravessam os aquíferos Santo Anastácio e Adamantina (131 amostras / 11 poços / $r = 0,81$ (Ba x N-NO₃) / $r = 0,73$ (Ba x Cl)).

A variação da composição química e das concentrações de bário na água dos poços do SAB deve-se não somente à estratigrafia, mas também às características construtivas e hidráulica dos poços, como posicionamento das seções filtrantes e variação nas profundidades de nível de água estático e dinâmico (ND).

Essas variações são melhor percebidas nos três conjuntos de diagramas de Stiff na seção hidrogeológica de ESE para WNW (Figura 7). O primeiro conjunto, formado pelos poços de Gália, Marília, Oriente e Pompéia, apresenta águas com concentrações mais elevadas de cálcio e bicarbonato, além de pH relativamente maior (7,2 - 8,3), provavelmente devido à presença de boa parte das seções filtrantes dos poços no Aquífero Marília, rico em cimentação carbonática. As concentrações de cloreto e N-nitrato são relativamente menores que as observadas nos outros aquíferos, especialmente as de N-nitrato (0,4 - 3,8 mg/L), indicando influência antrópica ausente ou mínima nesses poços.

O segundo conjunto é formado pelos poços de Tupã e Parapuã, que possuem seções filtrantes nos aquíferos Adamantina e Araçatuba, sem interceptar o Aquífero Marília. Nestes poços, o cálcio, bicarbonato, pH (5,8 - 6,0) e bário (0,4 - 0,5 mg/L) apresentam valores relativamente menores,

enquanto N-nitrato ocorre em concentrações acima do Valor de Prevenção (5 mg/L), indicando alteração da qualidade da água de origem antrópica.

O terceiro conjunto é representado pelos poços de Inúbia, Muritinga do Sul e Andradina, onde os poços atravessam os aquíferos Adamantina e Santo Anastácio predominantemente. A água destes poços possuem valores relativamente elevados de cloreto (28 a 32 mg/L), N-nitrato (14,4 a 21 mg/L), além de pH entre 7,0 e 7,5mg/L. O poço de Irapuru é uma exceção nesse trecho por ter a maior parte de sua seção filtrante em níveis mais profundos no Aquífero Santo Anastácio.

A Tabela 3 apresenta os resultados de análises químicas de amostras de água coletadas em setembro/2009 de poços dos aquíferos Marília, Adamantina e Santo Anastácio nos municípios de Gália, Oriente, Pompéia, Tupã, Parapuã, Quatá e Rancharia. Os resultados obtidos sinalizam que os poços de Quatá e Rancharia que exploram os aquíferos Adamantina e Santo Anastácio e que apresentam conteúdo de nitrato abaixo do valor de referência de qualidade (VRQ) também apresentam concentrações de bário próximos do VRQ. Já os poços do aquífero Adamantina contendo elevado conteúdo de N-nitrato, também exibem concentrações de bário mais elevadas que o VRQ (Pompéia, Tupã e Parapuã). Os poços do Aquífero Marília/Adamantina (Gália e Oriente), entretanto, exibem concentrações de N-nitrato próximas do VRQ, mas concentrações de bário relativamente elevadas. VARNIER et al. (2010) mapearam ocorrências de N-nitrato e encontraram correlação positiva entre Ba, HCO_3 , Na, Ca e Mg em águas bicarbonatadas cálcicas de poços relativamente mais profundos (>150m), corroborando para origem natural do bário nos poços que atravessam os aquíferos Marília e Adamantina na região de Marília. Estes resultados são coerentes com aqueles de monitoramento regional, corroborando com o modelo proposto, de que a origem dos valores mais elevados de bário nos aquíferos Adamantina e Santo Anastácio pode estar relacionada com a recarga do aquífero com esgoto sanitário contendo nitrogênio, e que o bário no Aquífero Marília/Adamantina pode ter origem natural.

Tabela 3 – Resultados de análises químicas de água subterrânea de poços do Aquífero Bauru.

Nº Poço		Gália 41	Oriente 85	Pompéia 203	Tupã 146	Parapuã 90	Quatá 107	Rancharia 108
Prof.	m	250	264	240	122	180	146	108
Prof. Topo Fil.	m	35	51	52	37	55	35	28
Prof. Base Fil.	m	190	244	233	114	128	108	93
Aquífero		Ma+Ad	Ma+Ad	Ad	Ad	Ad	Ad+SA	SA
Cond.	µS/cm	228	284	499	162	156,6	187	53,7
pH	UpH	7,7	7,2	6,8	5,9	5,6	6,7	6,1
Ba	mg/L	0,63	0,48	0,67	0,61	0,53	0,33	0,16
Na	mg/L	18,2	8,5	3,3	2,5	3,9	2,9	0,5
K	mg/L	2,5	2,6	3	4,7	8	3,9	2,9
Ca	mg/L	11	35,4	59,9	15,8	10,2	23	6
Mg	mg/L	4,76	9,49	10,93	4,25	5,52	5,05	1,15
HCO ₃	mg/L	112,4	243,8	68,7	24,4	10,16	117,0	39,0
Cl	mg/L	0,24	1,61	4,29	4,84	7,65	0,68	0,2
SO ₄	mg/L	1,71	0,1	1,85	0,44	0,03	0,15	0,01
N-NO ₃	mg/L	0,10	1,64	4,23	7,80	10,25	0,54	0,36

Aquíferos: Ma = Marília, Ad = Adamantina, SA = Santo Anastácio

Figura 7 – Seção geológica, com perfis construtivos e informações hidroquímicas dos poços de abastecimento monitorados no SAB.

Bário no Aquífero Marília

A ocorrência de bário no Aquífero Marília foi estudada com maior detalhe no poço 41, da cidade de Gália. O perfil geológico-construtivo indica que o poço atravessa rochas dos aquíferos Marília (até 86 m) e Adamantina (até 168 m), além do aquítarde Araçatuba (até 228), e uma pequena espessura de 4 m da Formação Birigui até alcançar o topo do basalto Serra Geral a 232 m (Figura 8). As seções filtrantes do poço ocorrem principalmente nos aquíferos Marília e Adamantina.

Um programa de bombeamento contínuo sob vazão constante ($21,8 \text{ m}^3/\text{h}$) foi executado num período de 24 horas, quando foram obtidas informações sobre profundidade do nível d'água e realizadas coletas periódicas de amostras de água para análises. O nível dinâmico do poço durante o bombeamento apresentou quatro etapas de intensidade de rebaixamento (Figura 8). A primeira etapa refere-se aos primeiros 15 min, em que o esgotamento da água estagnada do poço provocou rápido rebaixamento dos níveis d'água até a profundidade de 105 m, que é mais profunda que o último nível de filtros do Aquífero Marília. A segunda etapa estende-se de 15 a 240 min, com uma diminuição do ritmo do rebaixamento do nível dinâmico, seguida de uma elevação deste ritmo a partir da terceira etapa, finalizada em 600 min. Interpreta-se que a elevação do ritmo de rebaixamento da segunda para a terceira etapa esteja relacionada com uma diminuição da drenança do Aquífero Marília e com o predomínio da entrada de águas do Aquífero Adamantina no poço. A partir de então, na quarta etapa, o nível dinâmico se estabiliza em 136 m até o fim do ensaio.

Os resultados de análises químicas das amostras coletadas ao longo do tempo de bombeamento (Tabela 4) guardam correlação com o comportamento hidráulico do poço. O bário apresentou concentrações praticamente constantes em $1,6 \text{ mg/L}$ nas quatro primeiras amostras, coletadas em 15, 30, 60, 120 e 180 min, representativas da segunda etapa de bombeamento (Figura 8). As amostras coletadas em 360 e 540 min, relacionadas à terceira etapa de bombeamento, apresentaram súbito declínio nas concentrações de bário (para $0,86 \text{ mg/L}$), que pode estar ligada à diminuição da drenança do Aquífero Marília. Ao longo da quarta etapa de bombeamento, as

concentrações de bário permaneceram em declínio, porém num ritmo menor que a etapa anterior.

As concentrações de sulfato apresentaram comportamento oposto ao do bário (Figura 9). As concentrações permaneceram baixas e constantes até os 180 min de bombeamento, seguida de rápida elevação na terceira etapa de bombeamento, seguida de concentrações mais elevadas e constantes na quarta etapa. Este comportamento sugere que a água do Aquífero Marília apresenta baixas concentrações de sulfato e que o ânion é mais enriquecido no Aquífero Adamantina.

Um padrão semelhante ao do sulfato é observado para o sódio, enquanto que o padrão semelhante ao do bário é observado para os parâmetros alcalinidade, cálcio, magnésio, cloreto e nitrato. As maiores concentrações de bicarbonato (alcalinidade), cálcio e magnésio no Aquífero Marília estão associadas com a matriz da rocha, formada por cimentação carbonática. A diminuição do cloreto e do nitrato ao longo do tempo de bombeamento está associada com o predomínio da entrada de águas do Aquífero Adamantina no poço, que no local encontra-se confinado pelas rochas menos permeáveis do Aquífero Marília e bem melhor protegido da infiltração de águas de menor qualidade mais superficiais.

Figura 8 – Correlação entre perfil geológico-constructivo e hidroquímica da água nos aquíferos Marília e Adamantina do SAB.

Figura 9 – Variação dos parâmetros químicos com o tempo de bombeamento no poço de Gália.

Tabela 4 – Resultados analíticos das amostras coletadas durante teste de bombeamento no poço de abastecimento de Gália.

Amostr a	Unidad es	Gália 1	Gália 2	Gália 3	Gália 4	Gália 5	Gália 6	Gália 7	Gália 8	Gália 9
Tempo	min	15	30	60	180	360	540	720	1080	1440
Bb	h	0.25	0.5	1.0	3.0	6.0	9.0	12.0	18.0	24.0
T	(oC)	22.3	22.3	22.2	24.9	26.5	27.4	25.1	24.2	23.3
pH		7.66	7.69	7.69	7.76	7.87	7.86	7.98	7.89	7.98
Cond	µS/cm	353	316	310	316	407	329	333	330	412
Eh	mV	445	450	432	441	442	417	408	411	412
Ba	mg/l	1.60	1.50	1.60	1.50	1.20	0.86	0.78	0.72	0.69
Sr	mg/l	0.61	0.62	0.64	0.69	0.74	0.58	0.57	0.56	0.56
K	mg/l	1.5	1.5	1.6	1.6	1.8	1.7	1.7	1.7	1.7
Na	mg/l	0.84	0.98	1.30	2.70	5.70	9.90	23.00	22.00	23.00
Ca	mg/l	32.0	32.0	32.0	31.0	31.0	20.0	19.0	18.0	18.0
Mg	mg/l	12.0	12.0	11.0	11.0	10.0	8.3	7.7	7.3	7.3
Al	mg/l	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Fe	mg/l	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Mn	mg/l	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
HCO3	mg/l	196.39	196.32	202.46	202.29	189.71	165.26	146.56	146.82	146.56
CO3	mg/l	0.44	0.47	0.49	0.57	0.69	0.59	0.69	0.56	0.69
N-NO3	mg/l	2.20	2.10	2.10	2.20	1.60	0.38	0.52	0.45	0.44
N-NO2	mg/l	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
SO4	mg/l	0.16	0.15	0.15	0.18	0.33	0.60	1.20	1.30	1.30
Cl	mg/l	0.57	0.53	0.53	0.56	0.44	0.13	0.18	0.17	0.17
F	mg/l	0.008	0.009	0.009	0.009	0.045	0.029	0.071	0.084	0.088
PO4	mg/l	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
IS Barita		-1.01	-1.06	-1.03	-1.03	-0.88	-0.75	-0.45	-0.43	-0.43
IS Calcita		0.00	0.03	0.05	0.14	0.24	0.01	0.03	-0.09	-0.02
IS Witherita		-1.72	-1.72	-1.68	-1.62	-1.63	-1.82	-1.81	-1.94	-1.87

Bb: bombeamento; IS: Índice de Saturação.

As atividades de modelação geoquímica resultaram no cálculo de índices de saturação de possíveis minerais reativos e de rápida cinética química que podem estar presentes na Formação Marília, e que podem sugerir hipóteses sobre a fonte e o destino do bário nestes aquíferos.

A barita (BaSO_4) apresentou índices de saturação negativos em todo o período de bombeamento (Tabela 4), indicando condições de dissolução na hipótese de sua existência na rocha. Entretanto, esta situação é possível caso ocorra um destino para o sulfato, como a sua redução para sulfeto na reação de oxidação de matéria orgânica em ambiente redutor, tal como descrito em vários dos casos de bário em água descritos na literatura (Moore e Staubitz, 1984; Gilkerson et al., 1978;

Marandi et al., 2004; Mokrik et al., 2009; e Underwood et al., 2009). Este cenário não deve ocorrer no Aquífero Marília, pois os dados de Eh e a inexistência de outras espécies químicas reduzidas indicam condições oxidantes para o aquífero. Outros destinos para o sulfato, como precipitação de outros minerais sulfatados, são improváveis, pois a barita é reconhecidamente o mineral de menor solubilidade dentre os sais de sulfato. Espera-se, desta forma, que se a barita exercesse o controle das concentrações de bário na água, o seu índice de saturação deveria situar-se próximo de zero, indicando condições de equilíbrio químico. Estas afirmações devem, porém, ser confirmadas através de análises mineralógicas, já que BATEZELLI et al. (2005) identificaram cimentação por barita, posterior à formação de franjas de calcita, envolvendo grãos de quartzo em lâminas petrográficas da Formação Marília em outras regiões (MG, MS e GO).

A whiterita (BaCO_3) também apresentou índices de saturação negativos em todo o período de bombeamento (Tabela 4), indicando que, se estivesse presente na rocha do local, sua dissolução poderia explicar a mobilização de bário para a água subterrânea. Porém, se a witherita estivesse controlando a ocorrência de bário na água, estas concentrações deveriam ser uma ordem de magnitude mais elevadas que as observadas em situação de equilíbrio químico.

Condições de equilíbrio químico são observadas, entretanto, para a calcita, que apresentou valores de índices de saturação próximos de zero em todas as amostras. Considerando as informações da composição química da água e considerando o ponto de vista termodinâmico de equilíbrio químico, é possível que a calcita da cimentação da rocha seja a responsável pelo controle da ocorrência de bário na água, pois o bário pode ocorrer como substituto do cálcio na estrutura cristalina da calcita (REIMANN e CARITAT, 1998).

A ausência de sinais de contaminantes de origem antrópica é o principal indicativo da origem geogênica do bário na água do Aquífero Marília no poço de Gália. A abordagem termodinâmica indica que a dissolução da calcita da cimentação carbonática possa ser uma possível fonte, mas não a dissolução de barita e witherita. Estudos geoquímicos adicionais, envolvendo determinações químicas, mineralógicas e isotópicas da rocha, devem ser realizadas para auxiliar no processo de

identificação de outras possibilidades de fontes e para caracterizar os processos geoquímicos envolvidos na mobilização do bário para a água.

CONCLUSÕES

A ocorrência observada de concentrações de bário acima dos valores de potabilidade em poços de abastecimento representa uma situação de não conformidade legal que pode resultar em prejuízos econômicos para as instituições responsáveis pelo abastecimento público e para os proprietários de poços profundos privados. Estudos geoquímicos envolvendo a definição da origem das anomalias podem proporcionar condições para a execução de ações de gerenciamento do problema.

Neste trabalho, foram avaliadas as condições de ocorrência e distribuição dos casos de anomalias de concentrações de bário na água subterrânea de um grupo de 163 poços monitorados pela CETESB e distribuídos em 146 municípios, mas acredita-se serem representativos da situação que ocorre nos demais poços públicos e privados do Estado de São Paulo.

Concentrações mais elevadas que os valores de referência de qualidade (VRQ) foram identificadas especialmente nos poços das unidades aquíferas do Sistema Aquífero Bauru e do Aquífero Taubaté.

No caso do Sistema Aquífero Bauru, concentrações anômalas de bário foram detectadas em poços de abastecimento mistos dos aquíferos Marília e Adamantina, com um máximo de 1,2 mg/L, associadas com águas bicarbonatadas cálcicas de pH relativamente mais alcalino, e com concentrações baixas de N-nitrato. Verificou-se a ocorrência de correlação positiva entre as concentrações de bário e a espessura saturada do Aquífero Marília.

Outras ocorrências anômalas de bário detectadas em poços que atravessam os aquíferos Adamantina e Santo Anastácio são correlacionadas positivamente com N-nitrato e cloreto, sugerindo que a anomalia de bário esteja ligada direta ou indiretamente à contribuição antrópica,

através da infiltração de águas servidas. Estas correlações não foram observadas nos poços mistos que atravessam os aquíferos Marília e Adamantina. Tendências de elevação ou diminuição das concentrações de bário na água dos aquíferos do SAB não foram identificadas em nenhum dos poços da base de dados.

Uma avaliação mais aprofundada sobre a ocorrência anômala de bário foi realizada no poço de abastecimento de Gália, que foi submetido a um programa de bombeamento contínuo sob vazão constante por 24 horas, quando foram coletadas periodicamente amostras de água para análises. Este poço não apresenta sinais de contaminação de origem antrópica, dado que o N-nitrato encontra-se em concentrações compatíveis com os valores de referência de qualidade. Identificou-se que as concentrações anômalas de bário (máximo de 1,6 mg/L) estão associadas com a água do Aquífero Marília e que a diminuição de suas concentrações observadas ao longo do tempo de bombeamento está relacionada com o predomínio de entrada de águas do Aquífero Adamantina no poço, isentas de bário.

Os resultados obtidos de índices de saturação dos minerais mais reativos que podem conter bário (barita, whiterita e calcita) indicam que a dissolução da calcita da cimentação carbonática pode ser uma possível fonte de bário para a água subterrânea do Aquífero Marília. As características hidroquímicas e termodinâmicas indicam que a barita e a whiterita não são os minerais que controlam a ocorrência de bário na água. Entretanto, estudos geoquímicos aprofundados, envolvendo a realização de análises mineralógicas, devem ser realizadas para auxiliar no processo de identificação de outras possibilidades de fontes e para caracterizar os processos geoquímicos da relação rocha-água que promovem a mobilização do bário para a água.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio do CNPq, que financiou o projeto de auxílio à pesquisa (processo 577561/2008-1) e concedeu a bolsa de doutorado à primeira autora (140255/2009-5); à

FAPESP, pela concessão de bolsa de iniciação científica à terceira autora (processo 2009/07268-3); e à CETESB, que forneceu a sua base de dados de análises químicas para avaliação e interpretação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2007). Toxicological profile for barium and barium compounds. U.S. Department of Health and Human Services - Public Health Service. August, 2007.

BALL, J.W. & NORDSTROM, D.K. (1991). WATEQ4F—User's manual with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters. Open-File Report, U.S. Geological Survey.

BARCELOS, J.H. (1984). Reconstrução paleogeográfica da sedimentação do Grupo Bauru baseada na sua redefinição estratigráfica parcial em território paulista e no estudo preliminar fora do Estado de São Paulo., Inst. de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, Tese de Livre-Docência, 190p.

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

BATEZELLI, A., GOMES, N. S., PERINOTTO, J. A, J. (2005) Petrografia e Evolução Diagenética dos Arenitos da Porção Norte e Nordeste da Bacia Bauru (Cretáceo Superior). Revista Brasileira de Geociências, 35(3):311-322.

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

BERTOLO, R ; BOUROTTE, C ; MARCOLAN, L. ; OLIVEIRA, S. M. B. ; HIRATA, R. (2011

b). Anomalous Content Of Chromium In A Cretaceous Sandstone Aquifer Of The Bauru Basin, State Of São Paulo, Brazil. Journal of South American Earth Sciences **JCR**, v. 31, p. 69-80.

BODEK, I.; LYMAN, W.J.; REEHL, W.F , EDS. (1988). Environmental inorganic chemistry: properties, processes, and estimation methods. New York, NY: Pergamon Press, 7.3.1-7.3-4, B2-B7, B11-B13, B17-B18.

BRENNIMAN, G. R.; KOJOLA, W. H.; LEVY, P. S.; CARNOW, B. W.; NAMEKATA, T.; BRECK, E. C. (1979). Health Effects of Human Exposure to Barium in Drinking Water. EPA-600/1-79-003. U. S. Environmental Protection Agency Cincinnati, Ohio 45268.

BRENNIMAN, G. R. & LEVY, P. S. (1985). Epidemiological study in Illinois drinking water supplies. In: Calabrese, E. J., Tuthill, R. W., Condie, L (eds) Inorganics in drinking water and cardiovascular disease. Princeton Publishing Co., Princeton, NJ, pp 231–240.

CAMPOS, H.C.N.S. (1987). Contribuição do Estudo Hidrogeoquímico do Grupo Bauru no Estado de São Paulo. Dissertação de Mestrado – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo. 105 p.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (2004). Relatório de qualidade das águas subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo: 2001 - 2003. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/agua_sub/rede_resultados.asp.

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

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (2007). Relatório de qualidade das águas subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo: 2005 - 2007. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/agua_sub/rede_resultados.asp.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (2010).

Relatório de qualidade das águas subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo: 2007 - 2009. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/agua_sub/rede_resultados.asp.

DAEE - DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA (1976). Estudo de águas subterrâneas, regiões administrativas 7, 8 e 9: Bauru, São José do Rio Preto e Aaraçatuba. São Paulo: v.1 e v.2.

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

DAEE/IG/IPT/CPRM (2005). Mapa de Águas Subterrâneas do Estado de São Paulo : escala 1:1.000.000 : nota explicativa. Coordenação geral: Gerôncio Rocha – DAEE - Departamento de Águas e Energia Elétrica; IG-Instituto Geológico; IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo; CPRM - Serviço Geológico do Brasil. São Paulo, 2005. 119 p.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. (2005c). Technical factsheet on: Barium. Ground water and drinking water. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency.

FERNANDES, L.A. (1992). A cobertura cretácea suprabasáltica no Paraná e Pontal do Paranapanema (SP): os grupos Bauru e Caiuá. Dissertação de Mestrado - IGc/USP, São Paulo. 129p.

FERNANDES, L. A. (1998). Estratigrafia e Evolução Geológica da Parte Oriental da Bacia Bauru (Ks, Brasil). Tese (Doutoramento) - IGc/USP, São Paulo. 216 p.

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

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

- KABATA-PENDIAS, A. (2001). Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press LLC, 3 Ed. 413 p.
- LAGAS, P., LOCH, J. P. G., BOM, C. M., GERRINGA, L. J. A. (1984). The behavior of barium in a landfill and the underlying soil. *Water, Air, and Soil Pollution*, 22: 121-129.
- MARANDI, M.; KARRO, E.; PUURA, E. (2004). Barium anomaly in the Cambrian-Vendian aquifer system in North Estonia. *Environmental Geology*, 47:132–139.
- MMA – MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (2008). Resolução CONAMA No 396.
- MMA – MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (2009). Resolução CONAMA No 420.
- MS – MINISTÉRIO DA SAÚDE (2011). Portaria N° 2.914 - Padrão de Potabilidade.
- MOKRIK, R.; KARRO, E.; SAVITSKAJA, L.; DREVALIENE, G. (2009). The origin of barium in the Cambrian-Vendian aquifer system, North Estonia. *Estonian Journal of Earth Sciences*, v.53, n. 3, p. 193-208.
- MOORE & STAUBITZ (1984). Distribution and source of Barium in groundwater at Cattaraugus Indian reservation, southwestern NY. New York: U.S Geological Survey, 1984. 21p. (Water-Resources Investigations Report 84-4129).
- OMS – ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE (1996). Guidelines for drinking-water quality. 2nd edn., Vol. 2: Health criteria and other supporting information. World Health Organization, Geneva.
- PAULA E SILVA, F.; CAVAGUTI, N. (1994). Nova Caracterização Estratigráfica e Tectônica do Mesozóico na cidade de Bauru – SP. *Revista Geociências*, 13(1): 83-99.
- PAULA E SILVA, F. (2003). Geologia de subsuperfície e hidroestratigrafia do Grupo Bauru no Estado de São Paulo. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista. Rio Claro. 166 p.
- PAULA E SILVA, F.; CHANG, H.K.; CAETANOCHANG, M.R. (2003). Perfis de referência do Grupo Bauru (K) no Estado de São Paulo. *Revista Geociências*, v. 22 (número especial). Rio Claro.

p. 21-32.

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

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

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

REIMANN, C. & CARITAT, P. (1998). *Chemical Elements in the Environment: Factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist*. Springer Verlag. 398p.

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

SILVA, F.P.; KIANG, C.H.; CAETANO-CHANG, M.R. (2005). Hidroestratigrafia do Grupo Bauru (K) no Estado de São Paulo. *Águas Subterrâneas*, v.19, n.2, p.19-36.

SMITH, K. S. (1999). *Encyclopedia of Geochemistry*. Edited by Clare P. Marshall & Rhodes W. Fairbridge. KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, 1999.

SOARES, P.C.; LANDIM, P.M.B.; FÚLFARO, V.J.; SOBREIRO NETO, A.F. Ensaio de Caracterização Estratigráfica do Cretáceo no Estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Geociências*, V.10, p.177, 1980.

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

VARNIER, C. & HIRATA, R. (2002). Contaminação da Água Subterrânea por Nitrato no Parque

Ecológico do Tietê-São Paulo. Águas Subterrâneas (São Paulo), v. 16, p. 77-82.

VARNIER, C. & HIRATA, R. (2005). Nitrogen Impacts from Septic Systems in an Unconfined Aquifer in São Paulo, Brasil. In: Eduardo Usunoff (Org.). Groundwater and Human Development - Balkema Special Publication. Amsterdam: Balkema, v. 1, p. 87-100.

VARNIER, C.; Guerra, S.P. ; HIRATA, R. (2009). Metodologia de Avaliação dos Padrões de Ocupação Urbana e Contaminação por Nitrato nas Águas Subterrâneas do Sistema Aquífero Bauru, Centro-Oeste do Estado de São Paulo. In: I International Congress on Subsurface Environment, 2009, São Paulo. Anais do I International Congress on Subsurface Environment. São Paulo: Associação Brasileira de Águas Subterrâneas.

VARNIER, C.; Guerra, S.P. ; HIRATA, R. ; VEIGA, C. ; VIOTTI, M. (2010 a). Contaminação das Águas Subterrâneas por Nitrato e a Expansão Urbana em Presidente Prudente. In: XVI Congresso Brasileiro de Geologia/XVII Encontro Nacional de Perfuradores de Poços, 2010, São Luís. Anais do XVI Congresso Brasileiro de Geologia/XVII Encontro Nacional de Perfuradores de Poços. São Paulo: Associação Brasileira de Águas Subterrâneas.

VARNIER, C. L.; IRITANI, M. A.; VIOTTI, M.; ODA, G. H.; FERREIRA, L. M. R. (2010 b). Nitrato nas Águas Subterrâneas do Sistema Aquífero Bauru, Área Urbana do Município de Marília (SP). Revista do Instituto Geológico, V.31 (1/2), 1-21.

VARNIER, C.L.; GUERRA, S.P.; HIRATA, R.C.A.; VEIGA, C.; VIOTTI, M. (2010 c). Contaminação das águas subterrâneas por nitrato e a expansão urbana em Presidente Prudente (SP). In: ABAS, CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 16, São Luís, Anais, 13 p.