



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS



**CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA DAS ÁGUAS
SUBTERRÂNEAS DE AQUÍFEROS DE BARÃO GERALDO,
CAMPINAS (SP)**

Trabalho de Conclusão de Curso de
Graduação em Geologia pelo Instituto
de Geociências, UNICAMP.

Discente: Isabella Longhi Bulia (IG/UNICAMP)

Orientadora: Profa. Dra. Jacinta Enzweiler

Campinas
Agosto de 2014



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS



**CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA DAS ÁGUAS
SUBTERRÂNEAS DE AQUÍFEROS DE BARÃO GERALDO,
CAMPINAS (SP)**

Isabella Longhi Bulia (IG/UNICAMP)

Trabalho de Conclusão de Curso para
obtenção do título de Bacharel em Geologia
pelo Instituto de Geociências, UNICAMP.

Examinadores:

Profa. Dra. Sueli Yoshinaga-Pereira
Ma. Renata Castagnato

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à minha mãe Nelma, quem me apoiou e incentivou durante toda minha graduação, principalmente dando-me o suporte necessário nos momentos mais difíceis. À minha orientadora Prof. Dra. Jacinta Enzweiler pela dedicação, atenção e críticas construtivas durante o desenvolvimento deste trabalho de conclusão de curso e também pela oportunidade dada de fazer uma iniciação científica.

À todos os meus colegas de turma, em especial à Izabel, à Marcela, à Nádia, à Yara, à Paula e ao Bruno, e veteranos, em especial ao Adriano, ao Francisco, ao Bruno, à Daniela e à Julia, pelos bons momentos compartilhados e amizade e ajuda oferecidas.

Aos Profs. Drs. Sueli Yoshinaga-Pereira, Ticiano dos Santos, Ricardo Perobelli Borba e Wanilson Luiz Silva e à Ma. Renata Castagnato, que se dedicaram a me auxiliar neste trabalho. E também aos demais professores que participaram desta minha jornada: Profs. Drs. Emilson Pereira Leite, Maria José Maluf De Mesquita, Giorgio Basilici, Frésia Soledad Ricardi Torres Branco, Elson Paiva De Oliveira, Álvaro Penteado Crósta, Roberto Perez Xavier, Lena Virginia Soares Monteiro, Alfonso Schrank, Alessandro Batezelli, Alexandre Vidal, Carlos Roberto de Souza Filho, Alfredo Borges de Campos, Jefferson De Lima Picanço, Silvia Figueirôa, Celso Dal Ré Carneiro e Francisco Sergio Bernardes Ladeira.

À equipe de suporte dos laboratórios, Lúcia Helena dos Santos Carvalho, Maria Aparecida Vendemiatto e Margareth Sugano Navarro, pela dedicação e paciência que tiveram comigo no desenvolvimento das atividades laboratoriais.

Ao Instituto de Geociências da Unicamp por sua estrutura física e tecnológica que proporcionaram a conclusão deste trabalho; ao CNPq, agência financiadora do meu projeto de iniciação científica e à FAPESP, agência que financiou este trabalho (processo nº 2012/05024-2). As opiniões, hipóteses e conclusões ou recomendações expressas neste material são de responsabilidade do autor e não necessariamente refletem a visão da FAPESP.

À Prefeitura da Unicamp, à FACAMP, ao Colégio Rio Branco, ao Centro Médico e ao Loteamento Serra das Cabras que permitiram o acesso às amostras que contribuíram como material desta pesquisa e à todos os seus respectivos funcionários que dedicaram parte de seu tempo no auxílio à coleta das mesmas.

A todos aqueles que estiveram ao meu lado durante esta conquista,

Muito Obrigada!

RESUMO

Caracterização hidrogeoquímica das águas subterrâneas de aquíferos de Barão Geraldo, Campinas (SP)

As águas subterrâneas são de grande importância para o abastecimento hídrico e seu uso apresenta algumas vantagens em relação à produção de água potável a partir de águas superficiais. A composição química das águas subterrâneas resulta, em grande parte, da sua interação com os aquíferos que as armazenam. Campinas, e o distrito de Barão Geraldo em particular, apresentam geologia complexa, que se reflete nos seus aquíferos. Rochas ígneas e metamórficas, sedimentares e vulcânicas constituem os aquíferos Cristalino, Tubarão e Diabásio, respectivamente. O principal objetivo deste trabalho foi estudar a hidroquímica de águas subterrâneas do campus da Unicamp e arredores, amostradas de nove poços tubulares, para avaliar a influência dos diferentes aquíferos na composição das águas. Foram determinados parâmetros físico-químicos e principais íons e elementos-traço dissolvidos. Nas amostras coletadas do campus também foram determinados os elementos terras raras. Os dados composicionais indicam águas subterrâneas predominantemente bicarbonatadas cálcicas. Sugere-se que a água subterrânea de dois poços (F1 e IMECC) é influenciada pelo aquífero Diabásio, quatro (GM, FEF, RB e F2) pelo Tubarão, dois pelo Cristalino (JE – granito e CM – diabásio e granito) e uma (IB) seria mista, isto é, influenciada por diferentes aquíferos (diabásio, granito e arenito). Estudos anteriores na Unicamp mostraram que um dos poços apresentava concentrações de urânio mais elevadas que os valores recomendados vigentes. No presente estudo se verificou que as concentrações mais elevadas de U, atribuídas à influência do aquífero sedimentar, são locais. Os resultados da modelagem hidrogeoquímica com o código PHREEQC indicaram que as principais espécies de U dissolvidas são $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ e $\text{UO}_2(\text{HPO}_4)_2^{2-}$. A concentração de Ca^{2+} nas amostras permite inferir que se formem espécies de carbonatos de uranila e cálcio, consideradas atóxicas e não-biodisponíveis. Os resultados dos ETR indicaram uma anomalia de Gd, especialmente no poço IMECC, o que reforça outros indícios, como a concentração de nitrato, de haver influência antrópica neste poço.

Palavras-Chave: Hidrogeoquímica; Águas Subterrâneas; Modelagem; Aquífero; Interação Água-Rocha; Urânio; Gadolínio.

ABSTRACT

Hidroggeochemical characterization of groundwater of aquifers of Barão Geraldo, Campinas (SP)

Groundwater has major importance for the water supply and its use presents some advantages compared to the production of drinking water from surface waters. The chemical composition of groundwater is influenced by the interaction with the respective aquifers. Campinas, and the District of Barao Geraldo in particular, have complex geology, which is reflected in their aquifers. Igneous and metamorphic, sedimentary and volcanic rocks constitute the Cristalino, Tubarao and Diabase aquifers, respectively. The main objective of this work was to study the hydrochemistry of groundwater from Unicamp campus and surroundings, sampled from nine wells, to evaluate the influence of different aquifers in the water composition. The physico-chemical parameters and dissolved major ions and trace elements were determined. The rare earth elements were also determined in samples collected from the campus. The compositional data indicate that the waters are mainly calcic-bicarbonate type. It is suggested that two wells (F1 and IMECC) are influenced by the Diabase aquifer, four (GM, FEF, RB and F2) by Tubarao aquifer, two by Crystalline aquifer (JE – granite and CM – diabase and granite) and one (IB) is mixed, being influenced by three aquifers (diabase, granite and sandstone). Previous studies at Unicamp showed that one of the wells exhibited higher uranium concentration than current recommended values. The present study found that the higher concentrations of U, attributed to the influence of the sedimentary aquifers, are local. The results of the hydrogeochemical modeling with PHREEQC code indicated as main U dissolved species $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ e $\text{UO}_2(\text{HPO}_4)_2^{2-}$. From the Ca^{2+} concentration in the samples it is possible to infer that calcium-uranyl-carbonate species, which are considered non-toxic and non-bioavailable, could be produced. The REE results indicated an anomaly of Gd, especially in IMECC well, which reinforces other evidences, such as the concentration of nitrate, that this well is influenced by anthropogenic inputs.

Keywords: Hydrogeochemistry; Groundwater; Modelling; Aquifer; Water-Rock Interaction; Uranium; Gadolinium.

SUMÁRIO

1.Introdução.....	1
2.Revisão bibliográfica.....	9
2.1.Geologia regional.....	9
2.1.1.Complexo Itapira.....	10
2.1.2.Suíte granítica Jaguariúna.....	11
2.1.3.Suíte granítica Morungaba.....	11
2.1.4.Rochas miloníticas.....	12
2.1.5.Subgrupo Itararé.....	12
2.1.6.Diabásio.....	13
2.1.7.Rochas sedimentares terciárias-quaternárias.....	13
2.2. Geologia local.....	15
2.3.Geologia estrutural.....	15
2.4.Aquíferos.....	15
3.Materiais e métodos.....	19
3.1.Etapa de pesquisa.....	19
3.2.Etapa de campo.....	19
3.3. Etapa de laboratório.....	23
4.Resultados e discussão.....	27
4.1.Parâmetros físico-químicos.....	27
4.2.Geoquímica das águas.....	29
4.2.1.Principais íons dissolvidos.....	29
4.2.2. Elementos-traço.....	35
4.2.3.Elementos terras raras.....	39
4.3.Modelagem hidrogeoquímica.....	43
4.4.Comparação dos dados dos poços da Unicamp.....	53
4.5.Razão Rb/Cs.....	57
4.6.Influência da rocha hospedeira.....	57
4.7.Caso do urânio.....	62
5.Conclusão.....	68
6.Referências Bibliográficas.....	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Estado de São Paulo. Fonte: Iritani e Ezaki (2006), retirado de DAEE/IG/IPT/CPRM (2005).

Figura 2. Mapa geológico do município de Campinas (Senna, J.; Kazzuo, C. Mapa Geológico Simplificado do Município de Campinas).

Figura 3.1. Localização das amostras coletadas.

Figura 3.2. Localização das amostras coletadas, excluindo-se a de Joaquim Egídio.

Figura 3.3. Fluxograma ilustrando as etapas de preparação da amostra com a pré-concentração dos ETR (Campos, 2014).

Figura 4.1. Diagrama de Piper com as amostras de águas subterrâneas plotadas (Birke et al., 2010).

Figura 4.2. Logaritmo das concentrações dos lantanídeos normalizados em relação aos seus valores no PAAS (McLennan, 1989).

Figura 4.3. Principais espécies químicas selecionadas para o poço F1.

Figura 4.4. Principais espécies químicas selecionadas para o poço F2.

Figura 4.5. Principais espécies químicas selecionadas para o poço JE.

Figura 4.6. Principais espécies químicas selecionadas para o poço RB.

Figura 4.7. Principais espécies químicas selecionadas para o poço CM.

Figura 4.8. Principais espécies químicas selecionadas para o poço IMECC.

Figura 4.9. Principais espécies químicas selecionadas para o poço IB.

Figura 4.10. Principais espécies químicas selecionadas para o poço FEF.

Figura 4.11. Principais espécies químicas selecionadas para o poço GM.

Figura 4.12. Série de dados de sulfato nos poços da Unicamp, obtidos para as amostragens realizadas entre 2011 e 2014.

Figuras 4.13. Série de dados de fluoreto nos poços da Unicamp, obtidos para as amostragens realizadas entre 2011 e 2014.

Figura 4.14. Série de dados de nitrato nos poços da Unicamp, obtidos para as amostragens realizadas entre 2011 e 2014.

Figura 4.15. Logaritmo das concentrações dos lantanídeos normalizados em relação aos seus valores no PAAS (McLennan, 1989) para as rochas estudadas por Bulia e Enzweiler (2013). PC – Parte clara e PE – Parte escura.

Figura 4.16. Série de dados de U nos poços da Unicamp, obtidos para as amostragens realizadas entre 2011 e 2014. A reta MS representa o valor máximo permitido pelo Ministério da Saúde para U.

Figura 4.17. Distribuição de complexos uranila em função do pH em águas subterrâneas (Langmuir, 1978).

LISTA DE TABELAS

Tabela 2. Compilado de dados obtidos do Sistema de Informações para o Gerenciamento de recursos Hídricos (SIGRH 2010). Informações de Batello et al. (2010), Instituto Geológico (1993) e valores de vazão de Iritani e Ezaki (2009). Modificado de Canavez (2012).

Tabela 3. Locais e datas das amostragens.

Tabela 4.1. Parâmetros físico-químicos medidos em amostras de água de cada um dos poços. T- temperatura; CE- condutividade elétrica; TDS- total de sólidos dissolvidos, OD- oxigênio dissolvido e UNT- unidades nefelométricas de turbidez.

Tabela 4.2. Valores (mg.L^{-1}) dos principais íons dissolvidos medidos por CI e de HCO_3^- obtidos por titulação. D- Duplicata e LD- Limite de Detecção.

Tabela 4.3. Valores ($\mu\text{g.L}^{-1}$) dos elementos-traço medidos por ICP-MS. D- Duplicata, LD- Limite de detecção, Cert- Certificado e Incert.-Incerteza.

Tabela 4.4. Valores (ng.L^{-1}) dos elementos terras raras obtidos nas amostras de águas dos poços da Unicamp, dos brancos de campo e de laboratório e dos materiais de referência de água de rio SLRS-4 (pré-concentrada) e SLRS-5 (sem pré-concentração), comparados com os respectivos valores publicados e incertezas (2 desvios-padrão) e respectivos limites de detecção. As amostras IMECC e GM foram processadas em duplicata (D). Bco-Branco, Bco Lab- Branco Laboratório e FR- Fator de recuperação.

LISTA DE SIGLAS

CI – Cromatografia de íons

CE – Condutividade elétrica

CETESB – Companhia de tecnologia de saneamento ambiental

CM – Centro médico

COD – Carbono orgânico dissolvido

COT – Carbono orgânico total

CPqD – Centro de pesquisa e desenvolvimento em telecomunicações

D – Duplicata

DAEE – Departamento de Águas e Energia Elétrica

DI – Deionizada

Eh – Potencial de oxirredução

ETR – Elementos terras raras

ETRL – Elementos terras raras leves

ETRP – Elementos terras raras pesados

F1 – FACAMP 1

F2 – FACAMP 2

FACAMP – Faculdades de Campinas

FEF – Faculdade de Educação Física

GM – Ginásio Multidisciplinar

HC – Hospital das Clínicas da Unicamp

IB – Instituto de Biologia

ICP-MS – Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado)

IMECC – Instituto de Matemática, Estatística e Computação Científica

IUPAC – União internacional de química pura e aplicada

JE – Joaquim Egídio

LD – Limite de detecção

LDPE – Low density polyethylene (Frasco de polietileno de baixa densidade)

LNLS – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

MR – Material de referência

NRCC – National Research Council Canada

Obs. – Observação

OD – Oxigênio dissolvido

P.A. – Para análise

PFA – Perfluoralcóxido

pH – Potencial hidrogeniônico

PHREEQC – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations

PUCCAMP – Pontifícia Universidade Católica de Campinas

RB – Colégio Rio Branco

SABESP – Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

SANASA – Sociedade de Abastecimento de Água e Saneamento

SIAGAS – Sistema de Informação de Águas Subterrâneas

SIGRH – Sistema de Informações para o Gerenciamento de Recursos Hídricos

SOBRARPAR – Sociedade Brasileira de Pesquisa e Assistência para Reabilitação Crânio-facial

T – Temperatura

TDS – Total de sólidos dissolvidos

UGRHI – Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos

Unicamp – Universidade Estadual de Campinas

ZCC – Zona de Cisalhamento Campinas

ZCV – Zona de Cisalhamento Valinhos

LISTA DE UNIDADES

°C – Graus celsius

m – Metros

meq/L – Miliequivalentes por litro

mg/L – Miligramas por litro

mL – Mililitros

mS/cm – Microsiemens por centímetro

mV – Milivolts

ng/L – Nanograma por litro

µg/L – Microgramas por litro

UNT – Unidades nefelométricas de turbidez

1. INTRODUÇÃO

A água é essencial à vida e, em particular, às atividades domésticas, industriais, comerciais, agropecuárias, energéticas, sanitárias e recreativas, ou seja, a sociedade como um todo depende dela. No Estado de São Paulo, a base territorial para o planejamento e a gestão dos recursos hídricos é a bacia hidrográfica. Sendo assim, o território estadual está dividido em 22 Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos – UGRHIs (Figura 1).

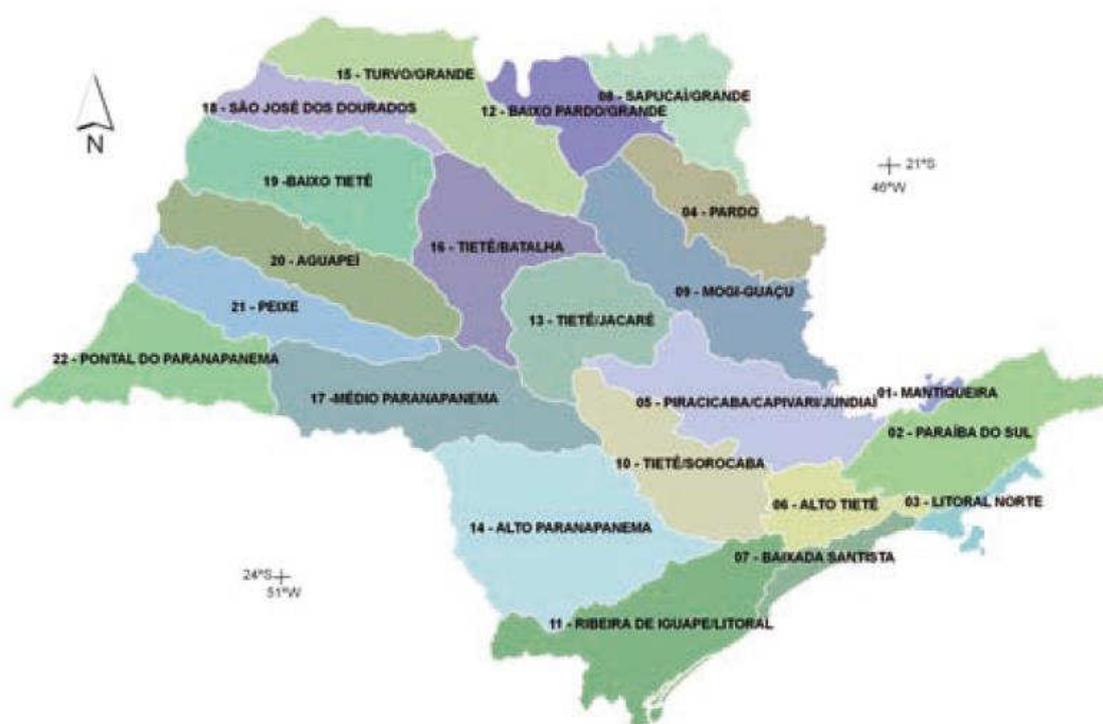


Figura 1. Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Estado de São Paulo. Fonte: Iritani e Ezaki (2012), retirado de DAEE/IG/IPT/CPRM (2005).

Água subterrânea é toda aquela que ocorre abaixo da superfície da terra, preenchendo poros e vazios intergranulares em rochas sedimentares, ou fraturas, falhas e fissuras em rochas ígneas ou metamórficas, e que circula na zona saturada, ou seja, que circula na zona situada abaixo da superfície freática (Feitosa, 2000). Pouco mais de 97% da água doce disponível na Terra encontra-se no subsolo (Feitosa, 2000).

Aquífero, o qual representa a forma de armazenamento dessas águas subterrâneas, é uma formação geológica que contém água e permite que quantidades significativas dessa se movimentem em seu interior em condições naturais (Feitosa, 2000). Segundo o autor, os

aquíferos podem ser classificados de acordo com a pressão e função da capacidade de transmissão das águas por suas superfícies limítrofes:

- Aquífero confinado: aquele no qual a pressão da água do topo é maior do que a pressão atmosférica. Pode ser subdividido em confinado não-drenante (também chamado de artesiano surgente ou jorrante), como aquele de camadas limítrofes impermeáveis, e em confinado drenante, sendo esse aquele com pelo menos uma das camadas limítrofes semipermeável;
- Aquífero livre: aquele cujo limite superior é o lençol freático, além de que todos seus pontos da superfície encontram-se à pressão atmosférica; e,
- Aquífero suspenso: um tipo especial do anterior, mas formado sobre uma camada impermeável ou semipermeável, de extensão limitada e situado entre a superfície freática regional e o nível do terreno.

Outros autores, como Campos (1993), dividem os aquíferos de acordo com a estrutura dos mesmos para a circulação da água. Seguindo essa metodologia, os aquíferos são classificados em granulares, fraturados e cársticos. O primeiro é formado por sedimentos (materiais soltos, friáveis ou inconsolidados) ou rocha sedimentar, sendo que a água circula predominantemente pelos espaços vazios entre os grãos (DAEE/IG/IPT/CPRM, 2005). O segundo é constituído de rochas cristalinas e, pelo fato de serem compactas e não apresentarem espaços vazios entre os minerais que as constituem, suas águas circulam pelos espaços vazios gerados por fraturas, formadas após a rocha já ter sido resfriada e consolidada (DAEE/IG/IPT/CPRM, 2005). Especificamente nos basaltos, formados por extravasamento de lava em superfície, pode aparecer um tipo de particular de porosidade resultante do desenvolvimento de amígdalas no topo dos derrames, pelo aprisionamento de gás durante a solidificação. Tal estrutura confere uma zona de maior permeabilidade para a água (DAEE/IG/IPT/CPRM, 2005). E o terceiro tipo é aquele que ocorre exclusivamente com rochas carbonáticas, cuja porosidade é formada pela dissolução lenta, provocada pela acidez da água da chuva, dos minerais carbonáticos presentes, culminando na formação de dutos e cavernas por onde as águas circulam (DAEE/IG/IPT/CPRM, 2005).

As águas subterrâneas circulam lentamente no interior dos aquíferos onde são armazenadas e assim, por meio do escoamento básico, também mantêm o nível de rios e lagos (águas superficiais) em períodos de estiagem. A captação das águas subterrâneas é feita geralmente em locais sem acesso ao abastecimento público de água (água encanada) ou quando o volume fornecido pela rede precisa de complemento (Iritani e Ezaki, 2012). A obra

de captação dessas águas dependerá do tipo e do potencial do aquífero e da finalidade e demanda de uso. Os poços e as nascentes são duas formas de se obter essas águas, sendo os primeiros mais comumente utilizados.

São dois os principais tipos de poços construídos para a captação das águas subterrâneas. Eles variam de acordo com a profundidade, capacidade de produção e tipo de aquífero. O poço cacimba (ou escavado) é aquele utilizado para extrair água de aquíferos livres e rasos. Em geral tem pequena profundidade (menor que 30 m), baixa produtividade e é costumeiramente construído para abastecer pequenas propriedades, portanto, na maioria, não atendendo a rede pública (Iritani e Ezaki, 2012). Já o poço tubular apresenta maiores profundidades e capacidade de produção, podendo ser construído tanto para aquíferos livres (atingindo profundidades, em geral, de 100 e 200 m) quanto para aquíferos profundos e confinados (atingindo profundidades de mais de 500 m) (Iritani e Ezaki, 2012). O primeiro tipo pode ser perfurado manualmente, enquanto o segundo requer equipamento especializado e acompanhamento de um profissional habilitado (Iritani e Ezaki, 2012).

Para a utilização da água subterrânea no Estado de São Paulo, é necessária a autorização do órgão responsável pela outorga de uso de recursos hídricos e, quando para consumo, o poço também deve estar cadastrado nos órgãos municipais de Vigilância Sanitária e atender normas de qualidade das águas estabelecida pela Portaria Nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde (Iritani e Ezaki, 2012). O órgão responsável pela fiscalização da legalidade dos poços é o DAEE (Departamento de Água e Energia Elétrica), embora a SANASA (Sociedade de Abastecimento de Água e Saneamento) em Campinas esteja atuando em parceria com a SABESP (Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo) no combate a poços ilegais (Yoshinaga-Pereira e Chiarelli, 2005). A CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental) é órgão do estado responsável pelo monitoramento da qualidade da água (Yoshinaga-Pereira e Chiarelli, 2005).

As águas subterrâneas para abastecimento são de bem comum para uso do povo sob o domínio do Estado federado, sem que isso signifique que o ente público seja proprietário da água subterrânea mas sim dotado de responsabilidades, direitos e deveres de manejo sustentável e de articulação das condições para o acesso irrestrito (Maciel e Sarmiento, 2008). Diferente da água superficial, cujo responsável é a União, para as águas subterrâneas a responsabilidade é de cada estado, sendo que no estado de São Paulo a primeira lei criada para sua regulamentação foi elaborada em 1988 (Yoshinaga-Pereira e Chiarelli, 2005).

A perfuração de poços, em especial os profundos, para captação de águas subterrâneas se realizada de forma indiscriminada pelos usuários e sem a participação e conhecimento do Estado pode trazer sérias consequências como a superexploração, a contaminação e poluição das águas subterrâneas (Maciel e Sarmiento, 2008). A superexploração consiste na extração das águas subterrâneas em quantidade maior do que sua capacidade renovadora, o que leva ao rebaixamento do nível potenciométrico ou mesmo inutilização do aquífero. As principais consequências podem ser: (i) a indução de água contaminada, isto é, a sucção da água pelo poço promove o deslocamento da pluma contaminante para pontos de captação do recurso; (ii) avanço da água do mar, em regiões costeiras, onde a exploração do poço permite a intrusão de água salgada do subsolo na água doce; e (iii) subsidência de solo, pois cada vez que a água é retirada de um poço forma-se um cone de extração e se um poço é excessivamente utilizado, somado a atividade simultânea de mais poços contíguos, forma-se um grande cone e conseqüentemente um vazão no local antes ocupado pela água, o que pode levar a um colapso. Quanto à contaminação das águas, um potencial problema está na falta de estudos prévios sobre o local onde se vai perfurar, o que pode induzir a poluição por fossas sépticas, uso indevido de fertilizantes, proximidade de cemitérios, entre outros.

Uma forma de controle em relação à superexploração seria a taxaço pelo consumo das águas. A cobrança pelo uso de água de poços configura-se como último instrumento de gestão dos recursos hídricos, mas já estava prevista desde de o Código de Águas de 1934 e da Lei sobre a Política Nacional do Meio Ambiente de 1981. Em 1991, o DAEE promoveu o primeiro estudo de simulação de cobrança pelo uso da água para a Bacia do Rio Piracicaba. Dentre outros tópicos, o estudo abordou os objetivos, as finalidades, os contribuintes e os preços dessa cobrança. Com isso, o DAEE contratou por volta de 1996 o Consórcio CNEC/FIPE para elaboração de estudos de implantação da cobrança pelo uso da água no Estado de São Paulo e, mais recentemente, em 2004, contratou o Consórcio JMR/Engecorps para elaborar a Regulamentação da Cobrança pelo Uso dos Recursos Hídricos, dentro dos estudos do Plano Estadual de Recursos Hídricos do quadriênio 2004/2007. Este último estudo serviu de subsídio para regulamentar, pelo Decreto nº 50.667 de 30 de março de 2006, a Lei Nº 12.183 de 29 de dezembro de 2005 que estabeleceu as diretrizes para a implementação da cobrança no Estado de São Paulo. A lei estabelece que serão taxados os usuários de recursos hídricos, inclusive os de iniciativa privada, e órgãos e entidades participantes de atividades afetas ao Sistema Integrado de Gerenciamento Hídrico. O artigo 5 dita que todos aqueles que utilizam-se dos recursos hídricos estão sujeitos à cobrança, no entanto, usos destinados a

atividades domésticas, pequenos produtores agrícolas e pequenos núcleos populacionais do meio rural estão isentos, conforme dispuser a regulamentação. Até o momento, paga-se apenas pela energia elétrica despendida pela bomba do poço e pelos estudos químicos e bacteriológicos exigidos no processo de outorga e licenciamento.

Em muitos países a exploração de águas subterrâneas é a principal fonte de abastecimento em comparação às águas superficiais. Exemplos são a Arábia Saudita e a Dinamarca que as usam exclusivamente para consumo humano, enquanto Itália, França e Rússia suprem mais de 70% de sua demanda com águas subterrâneas (Feitosa, 2000). No Brasil, cada vez mais, sobretudo por influência do crescimento populacional, as águas subterrâneas também têm sido de grande importância para o abastecimento hídrico de muitas cidades, dada a facilidade e rapidez de extração ou ao menor custo econômico. Setenta e cinco por cento dos municípios do Estado de São Paulo utilizam-se das águas subterrâneas, sendo alguns deles parcialmente dependentes, como é o caso de São José dos Campos, onde 30% de seu abastecimento é feito com águas subterrâneas, ou totalmente dependentes, como Ribeirão Preto e Jales, que têm 100% do seu abastecimento feito com essas águas. Mesmo o município de Campinas, que é suprido em 95% das suas necessidades pelo rio Atibaia, tem alguns de seus bairros mais afastados abastecidos por poços tubulares. O próprio campus da Unicamp possui cerca de 50% de seu consumo de água potável atualmente extraído de três poços tubulares.

Weiner (1972) enumera algumas características das águas subterrâneas que destacam suas vantagens:

- Localização: ocorrem por áreas extensas, portanto, se a ocorrência do aquífero está dentro da área de demanda, não se necessita da construção de sistemas de distribuição, uma vez que novos poços podem ser abertos onde se pretende bombear a água, além da possibilidade de um desenvolvimento gradual, isto é, novos poços são perfurados a medida que se aumenta a demanda (sistemas de captação não permitem sua construção em etapas);
- Disponibilidade: variações climáticas provocam pequenas flutuações de nível nas águas subterrâneas em relação à espessura dos aquíferos e assim as reservas acumuladas podem ser utilizadas no período da seca; e,
- Qualidade da água: águas subterrâneas são menos vulneráveis a contaminações em comparação às águas superficiais, porém quando afetadas por contaminantes, como esgoto e petróleo, sua remoção é mais difícil do que em

águas superficiais e, em alguns casos, irreversíveis. Isso ocorre devido ao lento movimento da água neste ambiente, principalmente em camadas de material fino, intercaladas em formações permeáveis, e a processos de adsorção e troca iônica (que são especialmente importantes quando há material argiloso presente). Todavia esses processos também podem agir na remoção de contaminantes dissolvidos na água, fazendo com que o aquífero desempenhe um papel de filtro purificador.

A qualidade da água é definida por sua composição e pelo conhecimento dos efeitos que podem causar seus constituintes (Feitosa, 2000). Assim, dada a relevância das águas subterrâneas para o abastecimento, a composição das águas extraídas, em geral, é monitorada regularmente. Alguns parâmetros devem atender normas vigentes, e por isso são medidos com frequência, enquanto a composição geral raramente é medida.

A água é uma substância quimicamente muito ativa, tendo facilidade em dissolver e reagir com outras substâncias orgânicas ou inorgânicas (Feitosa, 2000). Tais substâncias dissolvidas podem ser encontradas na forma molecular ou iônica, predominando a última para as águas subterrâneas (Feitosa, 2000). O conteúdo químico das águas subterrâneas depende da disponibilidade dos agentes mineralizantes, como CO₂, concentração, condições redox e tipos de complexos adsorventes (Voigt, 1972; Siegel, 2002; Merkel e Planer-Friedrich, 2005; Anke et al., 2009 apud Birke et al., 2010), da mineralogia/litologia do aquífero e tempo de residência dessas águas (Grošelj et al., 2010), clima, distância do oceano, profundidade de circulação das águas dentro do aquífero e, eventualmente, contaminação antrópica (Bertolo et al., 2007). Mas a interação da água percolante com os minerais das rochas hospedeiras é o fator mais importante para a ocorrência dos diferentes tipos de espécies químicas nas águas subterrâneas (Bertolo et al., 2007). As águas subterrâneas em contato com as rochas hospedeiras lixiviam os minerais presentes e estas reações são favorecidas pelas baixas velocidades de circulação dessas águas e maiores pressão e temperatura a que estão submetidas (Feitosa, 2000). É por isso que, em um município com uma diversidade geológica como o de Campinas, é possível verificar-se dois poços fisicamente próximos e com águas de composições químicas totalmente distintas.

Com aprimoramento das técnicas analíticas é cada vez maior o número de investigações em águas subterrâneas de um grupo importante de elementos conhecidos como elementos terras raras (ETR). Os metais terras raras, de acordo com a definição da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), compreendem o Sc, Y e os lantanídeos

(série do La ao Lu). Nas geociências, o termo mais empregado para designar o grupo é elementos terras raras (ETR), que pode incluir o Y, mas raramente o Sc é considerado, devido ao seu pequeno raio iônico (Chakmouradian e Wall, 2012). Esses elementos possuem propriedades químicas muito similares, como a valência +3 e semelhança do raio iônico, mas decrescente com o aumento do número atômico. Os ETR são comumente subdivididos nos subgrupos elementos terras raras leves (ETRL), do La ($Z = 57$) ao Eu ($Z = 63$), e elementos terras raras pesados (ETRP), do Gd ($Z = 64$) ao Lu ($Z = 71$) (Castor e Hedrick, 2006). Esse grupo ganhou destaque nos estudos de águas subterrâneas pois os mesmos foram considerados úteis rastreadores de interações rocha-água, onde o padrão ETR das rochas hospedeiras é muito similar a normalização das águas por elas armazenadas (Zhou et al., 2005; Hannigan, 2005; Johannesson et al., 2005, Tang e Johannesson, 2005).

Barão Geraldo é o maior dos quatro distritos de Campinas, sendo localizado ao norte do município. Criado em dezembro de 1953, é um destaque por sediar os campi de três Universidades (Unicamp, FACAMP e PUCCAMP), além de constituir um polo tecnológico (abriga centros de pesquisa como CPqD e Síncroton – LNLS) e hospitalar (abriga centros médicos como HC, SOBRARPAR e Centro Boldrini). Também ganhou em março de 2002 um importante vizinho, o shopping center Dom Pedro. Com essas características, a região mostra-se em evidente expansão e por isso a demanda por água também está em constante crescimento, a qual vem sendo suprida em considerável parcela por poços tubulares. O município de Campinas, em geral, até o ano de 2005, tinha o uso de suas águas subterrâneas atribuído a, principalmente, saneamento (39,3%), indústrias (31,5%) e comércio (15,0%) (Yoshinaga-Pereira e Chiarelli, 2005).

O presente trabalho tem como objetivos caracterizar e modelar a geoquímica de águas subterrâneas do distrito de Barão Geraldo, com foco na área do campus da Unicamp e na sua vizinhança, para avaliar a influência das diferentes litologias dos aquíferos na composição dessas águas. Há três aquíferos descritos para a área: o Tubarão, o Cristalino e o Diabásio. Para tal estudo foram feitas as amostragens de nove poços tubulares, quatro deles localizados no campus da UNICAMP, um em Joaquim Egídio, no loteamento Serra das Cabras (o qual, apesar não estar localizado dentro da área de estudo, foi amostrado devido a seu fácil acesso e por estar sob a zona de influência de um litotipo correspondente àquele de um dos aquíferos de Barão Geraldo) e os demais nos arredores do campus. Em projetos anteriores, estudou-se a composição das águas de quatro poços tubulares do campus da Unicamp mais a composição de litotipos equivalentes àqueles encontrados nos aquíferos locais, procurando relacionar a

influência destes sobre aquelas. Estes projetos também verificaram valores mais elevados de U para um dos poços e valores de nitrato na água de outro que confirmasse sua vulnerabilidade. Tais resultados motivaram o trabalho aqui apresentado, com o propósito de expandir a área de estudo e, assim, melhor compreender a hidrogeoquímica dessas águas, além de confirmar resultados anteriores.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. GEOLOGIA REGIONAL

A área estudada está compreendida dentro do município de Campinas, cujo terreno é constituído, a leste, por rochas pré-cambrianas de alto e médio grau metamórfico intrudidas por granitos e, a oeste, por rochas sedimentares do subgrupo Itararé e diabásios da Formação Serra Geral (Instituto Geológico, 1993). O mapa geológico da Figura 2 ilustra essa geologia.

As rochas pré-cambrianas estão inseridas no setor central da Província Mantiqueira, segundo Hasui e Oliveira (1984), e na porção extrema sudoeste do Maciço de Guaxupé de Almeida et al. (1976). Ainda segundo estes autores, o maciço é contornado por rochas dos Grupos Andrelândia e Itapira e é formado por granulitos, migmatitos e gnaisses eoproterozóicos do Complexo Amparo.

O Complexo Amparo é delimitado pelo Complexo Varginha, a norte, pelo Complexo Paraíba do Sul, a sudeste, e pelo Grupo São Roque, através do sistema de falhas de Jacutinga, Camanducaia e Jundivira-Itu, a sul (Instituto Geológico, 1993). O Complexo Amparo é composto por um pacote de sedimentos psamo-pelíticos e químicos, com intercalações de corpos máficos e ultramáficos, metamorfizados em fácies anfíbolito, além de terem sofrido migmatização e intrusões de granitóides supostos como do evento Brasileiro, em especial os Maciços Morungaba e Jaguariúna (Instituto Geológico, 1993). As áreas onde a migmatização e a granitogênese foram muito intensas têm sido separadas sob o nome de Grupo Pinhal.

Para Cavalcante et al. (1979) a região do Maciço Guaxupé é compartimentada em Complexos Itapira, Amparo, Varginha e Socorro, pertencente à Associação Barbacena. O Complexo Amparo, segundo estes autores, corresponde a migmatitos bandados, Anf-Bt gnaisses, Bt gnaisses e granitóides. Campos Neto et al. (1984), por sua vez, caracterizaram a porção norte do estado como uma megaestrutura representada pela justaposição entre terrenos de alto grau da Nappe Socorro-Guaxupé sobre terrenos metavulcanossedimentares e gnáissico-migmatíticos da Faixa Alto Rio Grande.

O subgrupo Itararé, que pertence ao Grupo Tuburão, tem idade permo-carbonífera e, no estado de São Paulo, encontra-se, na maior parte de sua extensão, em contato direto com as rochas do embasamento pré-cambriano. De modo geral, o subgrupo é composto por arenitos, diamictitos, siltitos, argilitos, lamitos, ritmitos e camadas de carvão, todos litotipos de origem glacial (Instituto Geológico, 1993). As variações de espessura dos sedimentos são

concordantes com a morfologia do embasamento cristalino, mas de modo abrangente a espessura dos sedimentos aumenta para oeste, em direção ao centro da Bacia Sedimentar do Paraná (Yoshinaga-Pereira e Silva, 1997).

Há certa dificuldade em se estabelecer correlações entre as várias colunas estratigráficas montadas para o subgrupo devido à complexidade de seu ambiente deposicional, porém podem-se delinear avanços e recuos das geleiras. Na base da maioria das colunas descreve-se uma sedimentação continental de leques aluviais ou rios entrelaçados contemporâneos ou anteriores à ação das geleiras em ambiente continental. Esta sedimentação corresponderia a arenitos finos a conglomeráticos e diamictitos, em parte interpretados como tilitos (Instituto Geológico, 1993). A fase seguinte resumia-se em ambiente marinho, provavelmente interglacial, de plataforma ou transicional (praia e planície de maré), composto de sedimentos finos como siltitos, ritmitos, folhelhos e arenitos finos. Estes sedimentos são recobertos por um sistema deltaico progradante representado por arenitos (Instituto Geológico, 1993). Alguns autores, como Caetano-Chang (1984), interpretam estes deltas como o avanço da glaciação. E por fim, acima deste sistema deltaico encontram-se diamictitos relacionados à ação de geleiras, segundo França e Potter (1988).

O subgrupo Itararé é intrudido por sills e diques diabásio de idade juro-cretácea pertencentes à Formação Serra Geral. Para Almeida et al. (1981), a formação corresponde ao quarto estágio da evolução da Bacia do Paraná, sendo que eventos tectônicos extensionais (Reativação Wealdeana de Almeida, 1966) permitiram o extravazamento de uma quantidade de lavas que equivalem a 75% da Bacia do Paraná. A distribuição desses sills e diques pela bacia não é uniforme, concentrando-se nas regiões central e norte, o que corresponde aos estados de São Paulo e Paraná, e estão colocados principalmente no Subgrupo Itararé e Formação Irati.

O Instituto Geológico (1993) mapeou as seguintes unidades no município de Campinas: Complexo Itapira, Suítes graníticas Jaguariúna e Morungaba, rochas miloníticas, subgrupo Itararé e diabásios da Formação Serra Geral. Essas unidades serão mais bem descritas abaixo.

2.1.1. Complexo Itapira

Em Campinas o Complexo Itapira ocupa três domínios estruturais: o ocidental, o intermediário e o oriental. O Domínio Ocidental, que também contém rochas da Suíte

granítica Jaguariúna, está em contato com a Bacia do Paraná a oeste e com a Zona de Cisalhamento Campinas (ZCC) a leste, além ser recoberto em alguns locais por porções do subgrupo Itararé. O Domínio Intermediário situa-se entre a ZCC e a Zona de Cisalhamento Valinhos (ZCV), compreendendo, em alguns trechos, rochas extremamente deformadas. E o Domínio Oriental está localizado a leste da ZCV, onde predominam os granitos do Maciço Morungaba, dentre os quais se encontra a “lente gnáissica de Joaquim Egídio” (gnaiesses intensamente deformados e com foliação blastomilonítica).

O Complexo Itapira faz parte da Faixa Alto Rio Grande de Hasui e Oliveira (1984) e é formado por rochas metamórficas de alto e médio grau de idade do Proterozóico Médio (1800 a 1400 Ma, Tassinari et al., 1988; Artur, 1980; Vasconcellos, 1988). Segundo Campos Neto (1991), o limite entre a Faixa Alto Rio Grande e a Nappe Socorro-Guaxupé passa no norte da cidade de Campinas, incluindo ortognaisses e migmatitos do Complexo Amparo a norte, e rochas da nappe e do maciço Morungaba a sul. Para Vasconcellos (1988) este limite passaria um pouco mais a sul com o Maciço Morungaba sobrepondo-se ao limite dos dois terrenos. Vasconcellos (1988) também situa as rochas de Joaquim Egídio na base da Nappe (devido a sua forte foliação blastomilonítica), atribuindo-as à Faixa Blastomilonítica Mostardas-Varginha.

Basei et al. (1986) fazem ainda a distinção entre Domínio e Grupo Itapira. As rochas do domínio constituem-se de migmatitos estromatolíticos, enquanto as do grupo correspondem a cinco unidades: quartzitos; Bt-Msc gnaisses quartzosos; Bt-Hbl gnaisses bandados alternando anfibolitos, dioritos, Qtz dioritos, tonalitos e granodioritos; Grt-Bt gnaisses; e Grt-Bt-Plag gnaisses com intercalações de anfibolitos e rochas cálciossilicáticas.

2.1.2. Suíte granítica Jaguariúna

As rochas dessa unidade localizam-se na porção centro-norte de Campinas. O maciço, a oeste, é cortado e recoberto pelos diabásios do Serra Geral, em parte recoberto pelo Subgrupo Itararé e, a leste, limitado pela ZCC. Basei et al. (1986) dizem que a suíte tem idade neoproterozóica, com sua evolução relacionada ao Ciclo Brasileiro. No município, a unidade compreende predominantemente Hbl-Bt granito-gnáissico porfirítico ou facoidal e Bt granito-gnáissico inequigranular.

2.1.3. Suíte granítica Morungaba

Essa unidade ocupa a porção leste do município de Campinas, tendo a ZCV como limite ocidental. O maciço é constituído por granitos equigranulares e inequigranulares. Dados geocronológicos (Vlach, 1985 e outros) situam suas rochas no Proterozóico Superior.

2.1.4. Rochas miloníticas

Conforme já citado, estas rochas estão inseridas nas ZCC e ZCV. As mesmas não foram atribuídas a nenhuma das demais unidades devido ou à alta taxa de deformação ou à ausência de tipos litotipos característicos. Supõe-se que sua evolução iniciou-se anteriormente à intrusão da Suíte Granítica Morungaba, durante estágios de deformação dúctil, mas que continuou até estágios posteriores quando a deformação já apresentava características rúpteis/dúcteis. As rochas pertencentes a esta unidade são milonitos quartzo-feldspáticos, protomilonitos e blastomilonitos.

2.1.5. Subgrupo Itararé

A unidade está situada predominantemente na parte ocidental da cidade e recobre, através de inconformidade, as rochas do embasamento cristalino. No setor central a setentrional dessa porção introduzem-se os diabásios da Formação Serra Geral. Quatro subunidades foram mapeadas no município: arenitos; diamictitos/lamitos e ritmitos; ritmitos; e sedimentos indiferenciados.

A interface embasamento/subgrupo Itararé contempla diamictitos de matriz argilosa e maciços (tilitos de alojamento), lamitos estratificados e conglomerados, arenitos grossos ou arenitos médios. Esse contato é bastante irregular e marcado por estrias associadas a falhas de alto e baixo ângulo que cortam tanto o embasamento quanto os sedimentos. Os arenitos, por sua vez, estão estratigraficamente situados acima dos diamictitos e ritmitos e em contatos aparentemente erosivos com estes, além da presença de conglomerados basais e em amplas estruturas de corte e preenchimento. De acordo com Stevaux et al. (1987), os diamictitos e lamitos juntos aos ritmitos corresponderiam a uma sequência de depósitos de corrente de turbidez com ocasionais depósitos de corridas de lama em ambiente de plataforma ou de planície deltaica. E, sobrepostos a eles, estariam os arenitos dentro de um sistema deltaico,

sendo os de estratificação sigmoidal representando a frente deltaica e os demais representando os canais distributários.

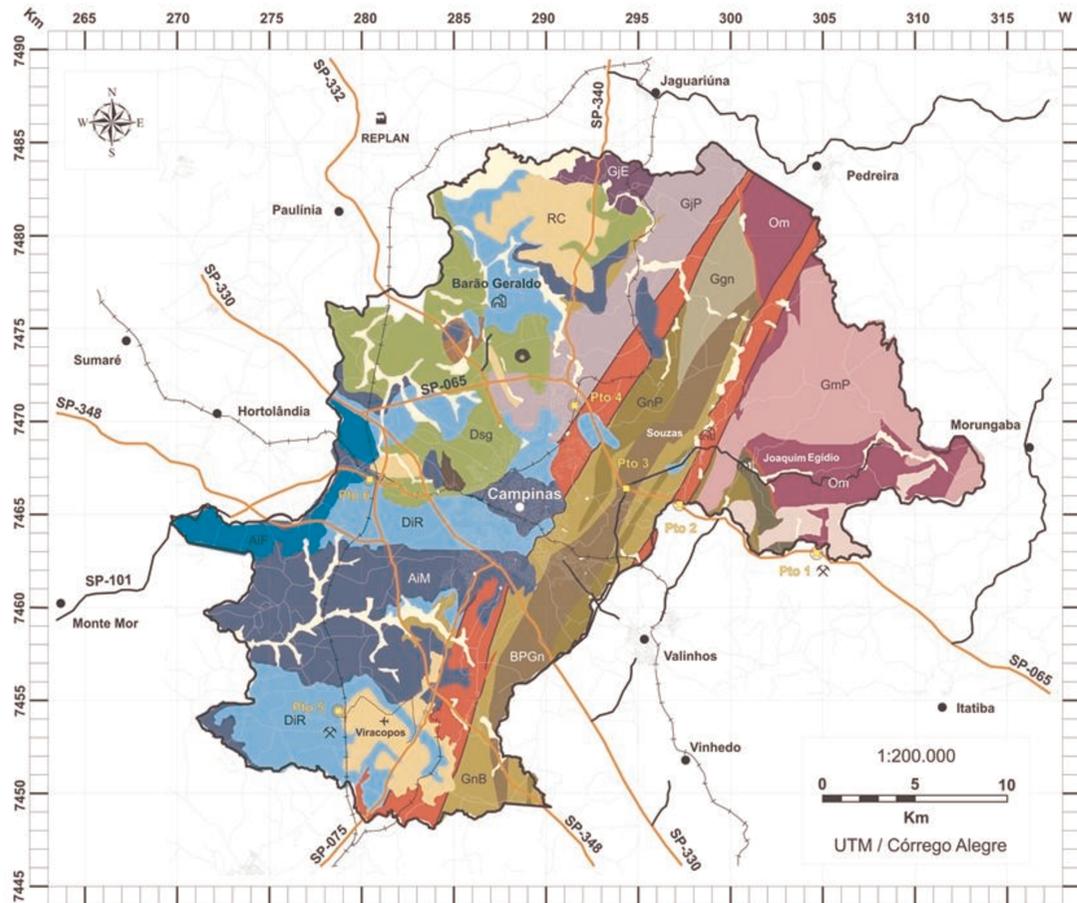
2.1.6. Diabásios

Os diabásios são rochas da Formação Serra Geral que ocorrem na forma de sills e estão situados, principalmente, na porção noroeste do município de Campinas. Em alguns afloramentos os contatos com o subgrupo Itararé e os granitos gnáissicos do embasamento são de mergulhos elevados e discordantes, que no caso das rochas sedimentares produziu uma “faixa cozida”.

2.1.7. Rochas sedimentares terciárias-quadernárias

Constituem-se principalmente de arenitos grossos a médios, mal selecionados, com grãos de quartzo angulosos, grânulos e, por vezes, seixos de quartzo angulosos. Apresentam estratificação cruzada. Intercalam-se com camadas de argilitos esbranquiçados maciços, passando a argilitos laminados de cor de alteração vermelha ou de lamito muito coeso, maciço, com grãos de quartzo esparsos, cor de alteração variegada arroxeadada, lilás e acinzentada.

Segundo o Instituto Geológico (1995), principalmente a leste e a norte da região metropolitana de Campinas, ocorrem depósitos cenozoicos de grande extensão (e ao sul em depósitos menores). Essas rochas sedimentares foram subdivididas em unidades litológicas como coberturas arenosas, lamitos e arenitos pelíticos, siltitos/arenitos e areais com matriz argilosa – todas correspondentes à Formação Rio Claro. Esses sedimentos são pouco litificados e apresentam espessuras de até 35 a 40 m. Ocorrem geralmente em topos de relevo suaves, capeando sedimentos do Subgrupo Itararé e, subordinadamente, diabásios e rochas do embasamento cristalino.



LEGENDA			
Planície Aluvial		Cenozóico	Neógeno
PA	Sedimento Aluvionar (Qa)		
Formação Rio Claro		Mesozóico	Jurássico
RC	Sedimento Inconsolidado (areia, argila)		
Formação Serra Geral		Paleozóico	Carbonífero-Permiano
Dsg	Diabásio (Dsg) (JKD)		
SubGrupo Itararé		Cambrio-Ordoviciano	Proterozóico Superior
DIR	Diamictito, Rítmito e Arenito (CPID)		
AiM	Arenito Médio a Grosso (CPii)		
Zona Cizalhada		Proterozóico Médio	
Mi	Milonito (PS-EOM)		
Suíte Granítica Morungaba			
GmE	Granitóide Equigranular (PS _y mL)		
GmP	Granitóide Porfirítico (PS _y mH)		
Om	Ortognaisse (PS _y mG ou PS _y mP)		
Suíte Granítica Jaguariuna			
GjP	Granitóide Porfirítico (PS _y JP)		
GjE	Granitóide Equigranular (PS _y Jl)		
Complexo Itapira			
GnF	Hornblenda-Biotita Granitóide Facoidal (PMiF)		
Ggn	Granito Gnáissico Equigranular (PMi _r G)		
GnB	Gnaíse Bandado (PMiGb)		
GnP	Gnaíse Peraluminoso (PMiGx)		
BPGn	Granada-Biotita-Plagioclásio Gnaíse (PMiGg)		
Gn3	Biotita Gnaíse Granitóide (PMii)		
Gn4	Granito Médio		

Figura 2. Mapa geológico do município de Campinas (Senna, J.; Kazzuo, C. Mapa Geológico Simplificado do Município de Campinas).

2.2. GEOLOGIA LOCAL

O distrito de Barão Geraldo é dividido geologicamente da seguinte forma: a porção leste é de domínio dos gnaisses do Complexo Itapira, intercalados com os granitos do Complexo Jaguariúna, enquanto a porção oeste é constituída pela cobertura sedimentar do subgrupo Itararé intercalada e/ou cortada por diques e soleiras de diabásio do Serra Geral em algumas porções. Desse modo, o distrito apresenta uma área considerada relativamente pequena, mas com uma complexidade geológica de destaque, isto é, com uma variabilidade litológica significativa.

No distrito de Joaquim Egídio, o loteamento Serra das Cabras é constituído por granitos do Maciço Morungaba, apresentando variações tanto mais alaranjadas quanto mais brancas do litotipo.

2.3. GEOLOGIA ESTRUTURAL

Baseado nos trabalhos do Instituto Geológico (1993) as feições estruturais mais importantes para o município de Campinas são as ZCC e ZCV, de direção NNE. Estas afetam a principal foliação do Complexo Itapira. A Suíte Granítica Jaguariúna apresenta-se sempre foliada, ora mais deformada e com foliação blastomilonítica ou protomilonítica, ora menos, sendo que muitas vezes sua textura ígnea é preservada. Já o Maciço Morungaba é maciço e não foliado, apenas apresentando-se brechado próximo à ZCV. As rochas do subgrupo Itararé aparecem intensamente deformadas em alguns afloramentos, por vezes formando brechas e sendo cortadas por falhas com aparentes padrões tectônicos.

Daleffe (2002) definiu lineamentos estruturais para o distrito de Barão Geraldo favoráveis à circulação da água subterrânea e detalhou a hidráulica dos poços da área. Com imagens de fotos aéreas foi verificado que os lineamentos mais expressivos são aqueles que controlam o sistema de drenagem, como o Rio Atibaia, o Ribeirão Anhumas e seus afluentes. Um diagrama de frequências mostrou que a orientação NW concentra as atitudes mais representativas, porém é na orientação N60-70E em que se encontram os poços de maior produtividade local.

2.4. AQUÍFEROS

Na escala do estado de São Paulo, os aquíferos foram divididos de acordo com a geologia regional e as propriedades hidráulicas e hidrogeoquímicas do meio aquífero (Campos, 1993). O estado comporta 13 províncias hidrogeológicas principais: Vales Interiores, Litorâneo, Taubaté, São Paulo, Bauru, Caiuá, Botucatu, Passa Dois, Tubarão, Furnas, Diabásio, Serra Geral e Cristalino. Estes são classificados em duas categorias: sistemas aquíferos sedimentares, permeáveis por porosidade granular (os dez primeiros acima citados), e sistemas aquíferos fraturados, permeáveis por fraturamento das rochas (os três últimos citados).

No município de Campinas são encontrados três sistemas aquíferos (Instituto Geológico, 1993). O Diabásio compreende cerca de 19% da área da cidade, com ocorrência significativa na parte noroeste da cidade, é formado pelas intrusivas básicas correlacionáveis aos basaltos da Formação Serra Geral. O Tubarão, com cerca de 31% da área do município, ocorre na porção oeste do município e é constituído pelas rochas sedimentares do subgrupo Itararé. E o Cristalino é suportado pelas rochas do Embasamento Cristalino, aflorando na porção leste de Campinas e compondo 50% da área desta. Os dois últimos distinguem-se como sistemas aquíferos regionais, enquanto o primeiro constitui um aquífero local (Yoshinaga-Pereira e Silva, 1997).

As principais características desses sistemas aquíferos encontram-se na Tabela 2. A seguir cada um deles será tratado individualmente de forma mais detalhada.

Tabela 2. Compilado de dados obtidos do Sistema de Informações para o Gerenciamento de Recursos Hídricos (SIGRH, 2010). Informações de Batello et al. (2010), Instituto Geológico (1993) e valores de vazão de Iritani e Ezaki (2009). Modificado de Canavez (2012).

Aquífero	Litotipos	Tipo	Isotropia e Homogeneidade	Vazão Média
Cristalino	Granitos, gnaisses, migmatitos, filitos, xistos, quartzitos, metassedimentos, calcários e diabásios.	Descontínuo, livre a semi-confinado.	Anisotrópico e heterogêneo.	5 m ³ /h
Tubarão	Depósitos glaciais continentais, glácio-marinhos, fluviais deltaicos, lacustres e marinhos compreendendo principalmente arenitos de granulação variada, imaturos, passando a arcósios, conglomerados, diamictitos, tilitos, siltitos, folhelhos, ritmitos, raras camadas de carvão.	Localmente descontínuo, livre a semi-confinado.	Anisotrópico e heterogêneo. No caso do campus se apresenta homogêneo, pois a litologia predominante são arenitos consolidados.	10 m ³ /h
Diabásio (Serra Geral)	Rochas vulcânicas toleíticas em derrames basálticos de cor cinza a negra; textura afanítica, na forma de diques e soleiras, com intercalações de arenitos intertrapeanos, finos a médios.	Descontínuo, livre a semi-confinado.	Anisotrópico e heterogêneo.	1-12 m ³ /h

O aquífero Tubarão é de extensão regional e descontínuo. Apresenta corpos mais arenosos intercalados com camadas de lamitos, ritmitos e siltitos (Campos, 1993) e está em contato erosivo e discordante com o embasamento cristalino (Yoshinaga-Pereira e Silva, 1997). Possui uma espessura total de 1000 m, mas só é explotado por poços em profundidades de 200 a 300 m (Campos, 1993). Apesar de sua dimensão regional, esse aquífero não apresenta características geológicas e hidrológicas homogêneas por toda sua extensão, sendo desse modo considerado de uma produtividade variável, já que seu espesso pacote sedimentar é muito heterogêneo (as camadas mais arenosas intercaladas às mais argilosas) e muitas vezes sem continuidade lateral (Iritani e Ezaki, 2012). Esta descrição é típica para o município de Campinas, onde o aquífero é eventualmente truncado por sills ou diques de diabásio, o que dificulta o fluxo da água subterrânea, ou apresenta a ocorrência de fraturas que influenciam positivamente no potencial de produção do aquífero.

O aquífero Diabásio possui extensão limitada, é fissurado e descontínuo (Campos, 1993). Seu sistema de fraturamento (zonas aquíferas) está relacionado a esforços tectônicos decorrentes da movimentação da crosta terrestre (Iritani e Ezaki, 2012). Os poços são explorados em profundidades de até 150 m (Campos, 1993).

O aquífero Cristalino possui extensão regional e suas zonas aquíferas estão associadas a fraturas e lineamentos, tendo profundidades de exploração variáveis entre 80 e 100 m

(Campos, 1993). Em geral, o sistema aquífero Cristalino apresenta-se bastante fraturado e praticamente todas as drenagens estão condicionadas às estruturas do terreno (Yoshinaga-Pereira e Silva, 1997). As ZCC e ZCV constituem-se as estruturas mais notáveis da área (Yoshinaga-Pereira e Silva, 1997). As fendas mais favoráveis ao armazenamento e fluxo da água subterrânea são posteriores à formação das rochas que constituem o aquífero e resultam dos esforços tectônicos que atuaram na crosta terrestre, como a separação dos continentes e a formação da Serra do Mar (Iritani e Ezaki, 2012). De acordo com o tipo de porosidade fissural, o sistema aquífero do Cristalino pode ser dividido em: aquífero pré-cambriano, o qual apresenta porosidade fissural representada apenas por fraturas na rocha, constituindo uma baixa e variável produtividade, e aquífero pré-cambriano cárstico, que é aquele representado por porosidade de origem cárstica, provocada pela dissolução de carbonatos das rochas calcáreas presentes na unidade (Iritani e Ezaki, 2012). Na parte central e à oeste o sistema aquífero é encoberto pelos sedimentos do subgrupo Itararé (Yoshinaga-Pereira e Silva, 1997).

Também podem ser encontrados depósitos cenozoicos comportando-se como aquíferos freáticos, devido sua posição estratigráfica (áreas elevadas, correspondendo às áreas de recargas locais) e espessuras pouco expressivas. Eles são considerados fontes de recarga dos aquíferos mais importantes bem como captações para aquíferos de menor porte (Yoshinaga-Pereira e Silva, 1997).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos de trabalho foram divididos em três etapas: etapa de pesquisa, etapa de campo e etapa de laboratório.

3.1. ETAPA DE PESQUISA

Anterior a qualquer atividade prática, os dados dos poços estudados (localização e alguns perfis geológicos) foram compilados por meio de pesquisas aos sistemas SIAGAS (Sistema de informações de águas subterrâneas), da CPRM (Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais) e DAEE, além do auxílio da empresa Artesiana.

3.2. ETAPA DE CAMPO

A amostragem das águas foi realizada de acordo com protocolos usados anteriormente (Canavez, 2012). Todos os procedimentos foram realizados utilizando-se luvas nitrílica descartáveis sem amido (Volk).

Foram coletadas 16 amostras, sendo oito retiradas de quatro poços tubulares do campus, quatro coletadas pelo distrito de Barão Geraldo, nos arredores do campus, uma no distrito de Joaquim Egídio (loteamento Serra das Cabras) e três brancos, além de cinco duplicatas. As amostragens foram feitas em cinco etapas, uma em dezembro de 2013, três em janeiro de 2014 e a última em abril de 2014. Como a etapa de amostragem é aquela mais propensa a erros e contaminações, para fins de controle de qualidade foram realizadas amostragens em duplicatas e de brancos, a partir da água DI (deionizada), em algumas das etapas (USGS, 2006). As Figuras 3.1 e 3.2 e a Tabela 3 dão as localizações e datas das amostragens (na Figura 3.2 foi retirada a amostragem feita em Joaquim Egídio, a fim de proporcionar uma visão mais detalhada da área de estudo).

Os poços do campus, especificamente, foram amostrados em duas etapas, porque quando foi realizada a primeira amostragem havia sido efetuada a limpeza dos poços na semana anterior. A primeira etapa consistiu na coleta de 1L de amostra para cada poço para determinação dos principais íons dissolvidos, elementos-traço e alcalinidade, enquanto para a segunda foram coletadas duas amostras para cada poço, sendo uma de 1L para a determinação

dos principais íons dissolvidos, elementos-traço e pré-concentração dos ETR e a outra de 500 mL para alcalinidade.

Antes da realização da coleta todos os frascos de 1L de polietileno de baixa densidade (LDPE) utilizados foram previamente descontaminados. A limpeza dos mesmos seguiu procedimentos adaptados de Bau e Dulski (1996). Para a descontaminação dos frascos utilizou-se uma solução de HNO_3 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e HF $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ (P.A.) e o procedimento adotado consistia em: encher os recipientes alvo em aproximadamente $\frac{3}{4}$ de volume e deixar na estufa a $55 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 dias em posição normal; reapertar a tampa, virar o recipiente de cabeça para baixo e manter na estufa por mais 1 dia; retirar a mistura ácida e enxaguar o recipiente três vezes com água DI; preencher $\frac{3}{4}$ recipiente com água DI e deixar por 1 dia na posição normal; reapertar a tampa, virar o recipiente de cabeça para baixo e deixar por mais 1 dia; por fim, descartar a água, enxaguar três vezes o recipiente com água DI e guardá-lo em sacos plásticos individuais até o uso. No dia anterior a coleta os frascos foram novamente completados com água DI, que só foi descartada no momento da coleta. No dia da amostragem os frascos foram mantidos em bolsa térmica refrigerada, a fim de conservar as características das águas durante o transporte até o laboratório no final da amostragem.

O procedimento de amostragem em si iniciou-se com o bombeamento do poço por alguns minutos para eliminar a água estagnada no encanamento. Em seguida a água foi coletada num balde plástico e os parâmetros físico-químicos (temperatura, pH, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido, potencial de oxi-redução e turbidez) foram medidos com o equipamento Horiba U-52. Para cada poço foi coletado, pelo menos, 1 L de água, sempre tomando a precaução de ambientalizar os frascos com a água dos poços amostrados (o balde onde foram medidos os parâmetros físico-químicos também foi ambientalizado antes da coleta). Os poços F1, JE, RB, IMECC (24/4) e GM (24/4) foram aqueles amostrados em duplicatas.

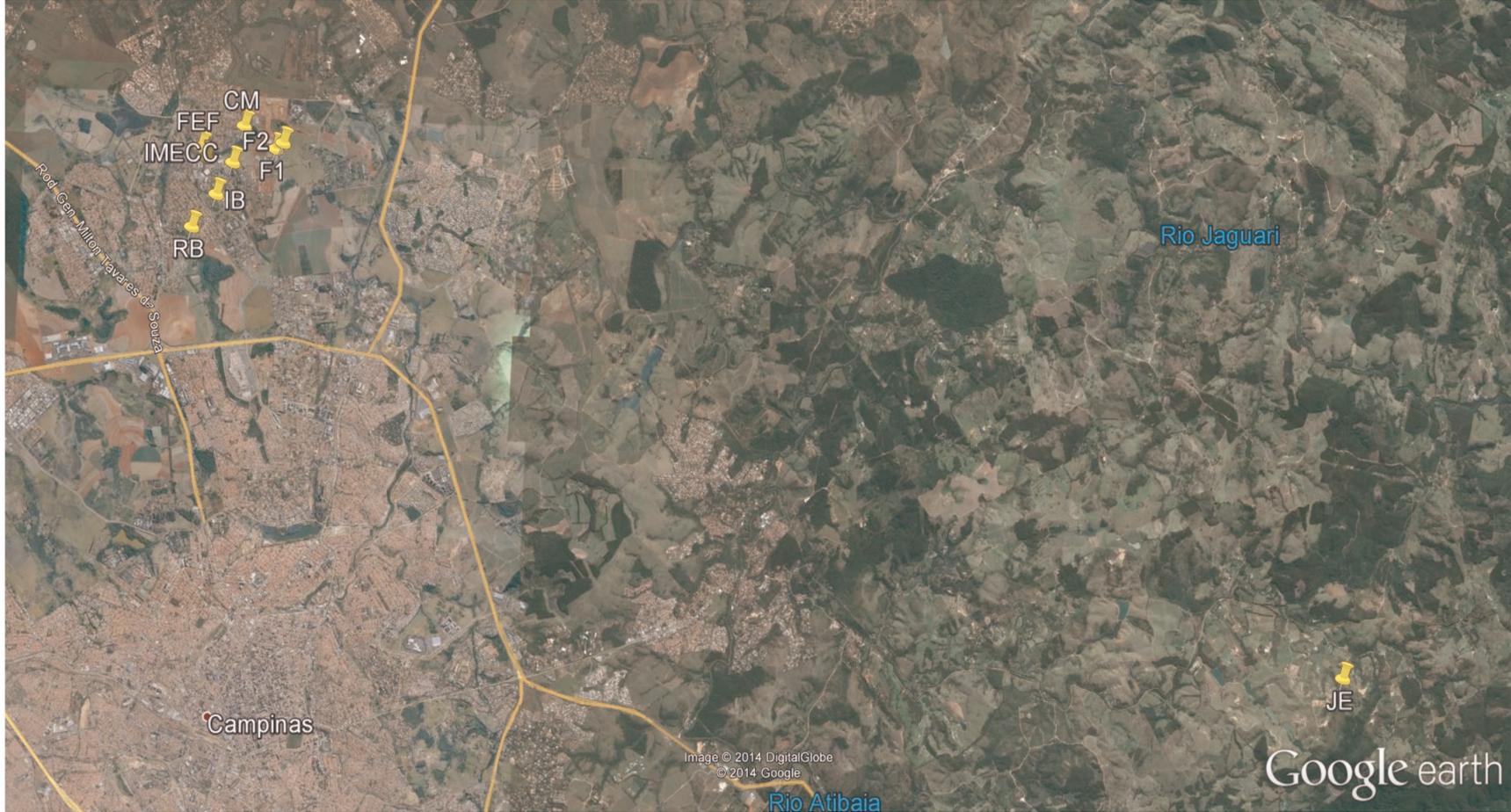


Figura 3.1. Localização das amostras coletadas.



Figura 3.2. Localização das amostras coletadas, excluindo-se a de Joaquim Egídio.

Tabela 3. Locais e datas das amostragens.

Amostra	Local	Coordenadas E (m)	Coordenadas S (m)	Data da Amostragem
F1	FACAMP	288695	7475707	12/12/13
F2	FACAMP	288837	7475827	12/12/13
JE	Serra das Cabras	310150	7467187	09/1/14
RB	Colégio Rio Branco	287119	7474177	14/1/14
CM	Centro Médico	288043	7476103	14/1/14
IMECC	Unicamp (Instituto de Matemática, Estatística e Computação Científica)	287855	7475415	21/1/14 e 24/4/14
	Unicamp (Instituto de Biologia)	287566	7474809	21/1/14 e 24/4/14
IB	Unicamp (Faculdade de Educação de Física)	287216	7475664	21/1/14 e 24/4/14
FEF	Unicamp (Ginásio Multidisciplinar)	287328	7475477	21/1/14 e 24/4/14
GM				

3.3. ETAPA DE LABORATÓRIO

O primeiro passo após a coleta das amostras em campo foi a sua filtração no laboratório. A técnica adotada utilizou seringas de 50 mL e filtros de poliestileno de 0,22 µm de diâmetro de poro, sempre ambientalizando tais materiais com as águas amostradas antes de começar a filtração propriamente dita. Na última amostragem dos poços da Unicamp a filtração foi realizada com um sistema de filtração (Millipore®) de 250 mL com membranas de ésteres de celulose mistos com 0,22 µm de diâmetro de poro.

Duas alíquotas filtradas foram separadas de cada amostra para a determinação dos constituintes das águas (ânions, cátions e elementos-traço). Uma delas, de 35 mL, usada para determinar elementos-traço, foi acidificada com HNO₃ 1% a pH < 2. Esta determinação foi realizada num ICP-MS (Thermo® XSeries II). A outra porção, de 50 mL, foi utilizada nas análises de cromatografia líquida (Dionex ICS 2500), na qual foram determinados os principais íons dissolvidos (Cl⁻, F⁻, Br⁻, NO₃⁻-N, NO₂⁻-N, PO₄³⁻-P, SO₄²⁻-S, Na⁺, Li⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ e NH₄⁺-N). Essa alíquota também foi utilizada para determinação do carbono orgânico dissolvido no analisador de carbono Multi N/C 2100 (Analytik Jena) para as amostras do campus. Para controle de qualidade das análises no ICP-MS foram analisados os materiais de referência certificados de água de rio SLRS-4 e SLRS-5 (NRCC, Canadá).

Duas alíquotas de 50 mL também foram utilizadas para determinar a alcalinidade de cada amostra. O procedimento foi realizado no mesmo dia da coleta, evitando-se agitar as amostras e a exposição prolongada ao ar atmosférico para que as características das amostras fossem preservadas. A titulação com solução padronizada de HCl 0,01 mol.L⁻¹ foi realizada com Titulador Automático G20 (Mettler Toledo). Nessa titulação, o equipamento realiza a adição incremental de solução padronizada de HCl à amostra, concomitantemente com a homogeneização e a medição do pH resultante desta adição, por meio de sensor de pH previamente calibrado. Os dados do volume de ácido adicionado plotados versus o pH resultante gera uma curva de $\delta(\text{volume})/\delta(\text{pH})$. No ponto final da titulação a brusca mudança do pH é registrada por meio de uma inflexão no gráfico de titulação, e este valor corresponde à alcalinidade da amostra.

As quatro amostras dos poços do campus também foram pré-concentradas para determinar os ETR segundo procedimento adaptado de Bau e Dulski (1996). Para isso, uma alíquota de quase 1 L de cada amostra água foi transferida para um frasco descontaminado. A massa do frasco antes e após a transferência da amostra foi registrada. Cada amostra foi acidificada com HCl ultra-puro para pH final próximo de 1,8 (ou entre 1,7 e 2,0). Em seguida foi adicionado o spike de Tm (50 µL de uma solução de 1000 µg/L), de forma que resultasse em uma concentração de 50 ng/L de Tm para monitorar sua recuperação após a pré-concentração.

O procedimento de pré-concentração era composto por quatro etapas: preparação dos cartuchos, pré-concentração, eluição das amostras e evaporação. Os cartuchos (Sep Pak Classic C₁₈, Waters) conectados com mangueiras Tygon® a uma bomba peristáltica (Masterflex L/S) foram limpos pela passagem de 10 mL de HCl 6 M, seguido do enxágue com 7 mL de água DI, ambos à 3 mL/min. Depois o cartucho com esferas de sílica Waters® é condicionado pela adição gota a gota de éster de fosfato (fosfato de 2-etilhexilo) com uma pipeta de Pasteur até recobrir todo o substrato do cartucho (visível por sua coloração amarelada característica). Em seguida, passou-se novamente 10 mL de HCl 6 M à 3 mL/min para limpeza e 40 mL de água DI à 10 mL/min para remover contaminantes e o excesso de éster de fosfato.

Para a pré-concentração toda amostra foi passada pelo cartucho condicionado à 15 mL/min e coletada em um frasco previamente tarado, para avaliar o rendimento do procedimento. Nesta etapa os ETR ficam retidos no éster dos cartuchos. Este foi enxaguado passando 10 mL de HCl 0,01 M à 3 mL/min para eliminar elementos da matriz. Em seguida

os ETR foram eluídos com 30 mL de HCl 6 M à 3 mL/min e o eluído foi recolhido em potes PFA (Salvillex) de 120 mL.

A solução ácida com os ETR foi evaporada em chapa aquecida a 175 °C até restar apenas uma gota. Duas adições e evaporações de 10 mL de HNO₃ 1% foram realizadas para elimina o HCl. Por fim, a amostra foi avolumada a 10 g em solução ácida com HNO₃ 1%. A Figura 3.3 mostra um esquema do método de pré-concentração utilizado.

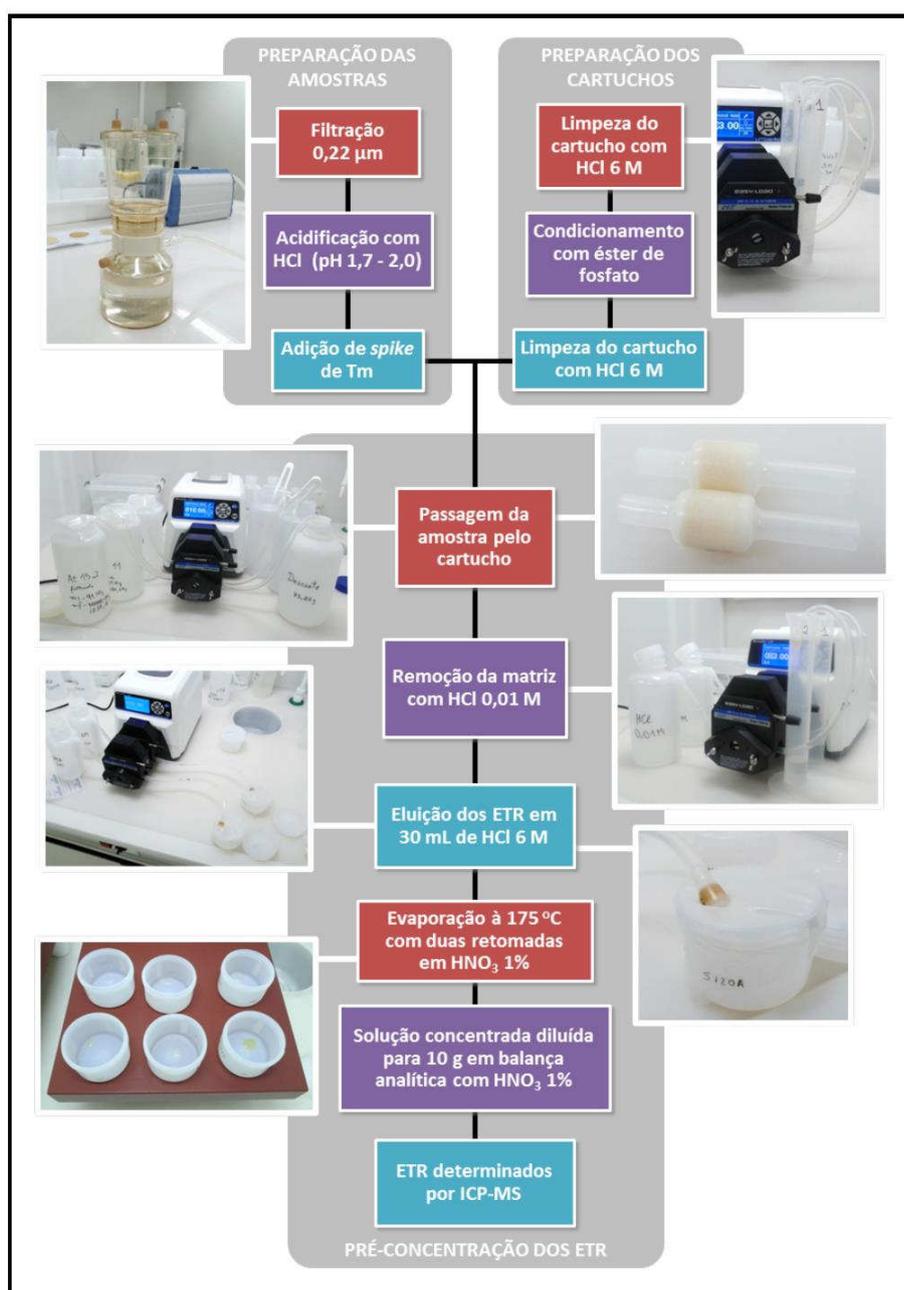


Figura 3.3. Fluxograma ilustrando as etapas de preparação da amostra com a pré-concentração dos ETR (Campos, 2014).

Todos os procedimentos foram realizados para evitar a contaminação das amostras e as etapas de filtração, separação das alíquotas para ICP-MS e CI e a pré-concentração foram executadas na sala limpa do laboratório. Especial cuidado foi tomado com as amostras para pré-concentração, pois os ETR ocorrem em baixíssimas concentrações na fração dissolvida da água. Sendo assim a principal dificuldade de aplicação da pré-concentração é a alta susceptibilidade de contaminação da amostra durante a realização do procedimento, portanto, uma preocupação constante é a limpeza dos materiais e a pureza dos reagentes. Todos os ácidos utilizados foram destilados por sub-ebulição.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostragens das águas dos nove poços tubulares, localizados no campus da Unicamp e arredores e no distrito de Joaquim Egídio, foram realizadas em dezembro/13, janeiro e abril/14 conforme detalhado no item 3.2. Estas datas foram acertadas com os responsáveis pelos poços de acordo com a disponibilidade mútua. Duas amostragens foram realizadas nos poços da Unicamp porque na primeira, feita uma semana após a limpeza dos poços, os resultados foram diferentes dos de uma série histórica disponível.

Branco de campo e de laboratório também foram preparados para monitorar a qualidade das amostragens e das etapas analíticas. Um branco é preparado com água DI no lugar da amostra e passa por todas etapas analíticas como uma amostra comum. O branco de campo foi preparado no local de amostragem, pela transferência de água desionizada de um frasco para outro. O branco de laboratório foi usado na pré-concentração dos ETR. Como este conteúdo é composto exclusivamente de água DI, durante a análise do mesmo nenhuma concentração relevante é esperada. Caso contrário, o valor medido pode indicar, e ajudar a quantificar, a contaminação durante a etapa de amostragem ou de preparação de amostras. Os brancos passaram pelos mesmos procedimentos das demais amostras (amostragem, acidificação, adição de spike e pré-concentração). Quase todos os valores medidos para os brancos ficaram abaixo ou, em alguns casos, próximos dos limites de detecção dos métodos empregados (medidas menores que dez vezes o valor do limite de detecção são considerados imprecisos e não confiáveis), o que indica que houve um controle adequado do nível de contaminação. Ao longo da apresentação dos resultados a qualidade dos dados será comentada.

4.1. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

Na Tabela 4.1 encontram-se os valores dos parâmetros físico-químicos medidos durante a amostragem.

Tabela 4.1. Parâmetros físico-químicos medidos em amostras de água de cada um dos poços. T- temperatura; CE- condutividade elétrica; TDS- total de sólidos dissolvidos, OD- oxigênio dissolvido e UNT- unidades nefelométricas de turbidez.

			(21/01)	(24/04)	(21/01)	(24/04)	(21/01)	(24/04)	(21/01)	(24/04)	(21/01)	(24/04)	
	F1	F2	JE	RB	CM	IMECC	IMECC	IB	IB	FEF	FEF	GM	GM
T (°C)	24,6	24,3	22,4	24,6	24,8	25,2	24,7	25,9	24,9	24,9	25,0	25,8	25,6
pH	7,3	6,7	6,4	6,1	6,6	7,3	7,3	7,7	7,3	7,7	8,1	7,3	7,9
Eh (mV)	549	488	503	560	477	428	524	488	520	358	370	327	370
CE (mS/cm)	0,202	0,194	0,096	0,091	0,166	0,255	0,246	0,233	0,205	0,648	0,283	0,227	0,221
Turbidez (UNT)	2,7	5,8	0	2,2	0	1,1	0	0,5	0	1,3	0	7,9	1,5
OD (mg/L)	6,2	6,2	8,1	5,6	5,8	2,5	6,3	2,8	3,9	5,4	2,7	2,0	6,2
TDS (g/L)	0,131	0,126	0,062	0,059	0,108	0,166	0,16	0,151	0,133	0,421	0,184	0,148	0,143

Obs.: Os valores de Eh foram calculados para o eletrodo de hidrogênio, de acordo com a expressão $Eh = ORP + 206 - 0,7*(t - 25)$, onde ORP é o valor medido pelo sensor e t a temperatura. Os valores de TDS (exceto aqueles das quatro amostras de 24/4 do campus) também foram obtidos através da equação de Hem (1985): $TDS = A*CE$, onde A pode variar entre 0,55 e 0,75, sendo 0,65 o valor mais adequado para águas minerais.

A temperatura das amostras de água subterrânea oscilou entre 22,4 °C para o poço JE e 25,9 °C no poço IB (21/1), com média de 24,7 °C. O pH da maior parte das amostras foi próximo de neutro, isto é, ligeiramente ácido em alguns poços (mínimo de 6,1 para o poço RB) ou ligeiramente alcalino para outros (máximo de 8,1 para o poço FEF, amostragem de 24/4). Os valores de Eh oscilaram de 327 mV para o poço GM (21/1) a 560 mV para o poço RB, com média de 458 mV, sendo todos classificados como ambiente oxidante. Os resultados de condutividade elétrica (CE) variaram de 0,091 mS/cm na água do poço RB até 0,283 mS/cm no poço FEF (24/4). A amostra do poço FEF coletada em 21/1 apresentou CE mais elevada (0,658 mS/cm) mas essa não foi considerada como extremo superior do intervalo, pois foi atribuída à contaminação por limpeza do poço, realizada uma semana antes desta coleta. Os valores de turbidez foram baixos e compatíveis com águas subterrâneas. Já os de oxigênio dissolvido apresentaram alguns valores baixos, o que pode estar relacionado a problemas com o eletrodo de O₂ e não serão incluídos na discussão. Os valores do total de sólidos dissolvidos (TDS) permitem classificar todas as amostras como de baixa concentração mineral conforme Van der Aa (2003). Ao se correlacionar alguns dos parâmetros, pode ser distinguida uma leve tendência das amostras de pH alcalino apresentarem maior CE.

4.2. GEOQUÍMICA DAS ÁGUAS

Esse tópico será dividido em quatro subitens a fim de facilitar a interpretação dos dados fornecidos.

4.2.1. Principais íons dissolvidos

Na Tabela 4.2 encontram-se os valores obtidos dos principais íons dissolvidos para as amostras de águas subterrâneas. Os íons NO₂⁻ e NH₄⁺ também foram medidos mas os valores foram inferiores ou próximos do limite de detecção do método, respectivamente 0,003 mg/L e 0,02 mg/L, e por isto foram omitidos na Tabela 4.2. Nos poços F1, JE, RB, IMECC (24/4) e GM (24/4) as amostras foram coletadas e os valores determinados em duplicata. Os valores das duplicatas encontram-se com a letra D. As duplicatas apresentaram boa repetibilidade. Conforme os dados da Tabela 4.2, as águas de todos os poços apresentaram diferenças composicionais entre si, mas os poços F2 e FEF foram os que mais se destacaram e por isso serão tratados de modo mais detalhado.

Tabela 4.2. Valores (mg.L⁻¹) dos principais íons dissolvidos medidos por CI e de HCO₃⁻ obtidos por titulação. D- Duplicata e LD- Limite de Detecção.

								(21/1)	(24/4)	(24/4)	(21/1)	(24/4)	(21/1)	(24/4)	(21/1)	(24/4)	(24/4)	(24/4)	
	F1	F1D	F2	JE	JED	RB	RBD	CM	IMECC	IMECC	IMECCD	IB	IB	FEF	FEF	GM	GM	GMD	LD
F⁻	0,08	0,09	0,56	0,11	0,12	< LD	< LD	0,09	0,06	0,09	0,09	0,12	0,04	0,29	0,62	0,22	0,23	0,24	0,001
Cl⁻	0,9	1,0	3,8	0,7	0,7	5,4	4,8	6,2	6,2	7,3	7,6	7,5	5,2	8,6	8,7	6,8	6,6	6,5	0,015
SO₄²⁻-S	0,1	0,1	1,5	0,3	0,3	< LD	< LD	0,7	2,5	1,2	0,9	2,6	0,2	88,0	5,9	5,1	4,5	4,5	0,01
NO₃⁻-N	0,8	0,8	< LD	0,4	0,4	2,5	2,5	2,4	0,9	1,8	2,1	0,7	1,7	< LD	0,02	< LD	0,03	0,02	0,003
Br⁻	< LD	< LD	0,94	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,005
PO₄³⁻-P	0,09	0,12	< LD	0,09	0,10	< LD	< LD	< LD	0,02	0,04	0,04	< LD	0,04	< LD	< LD	0,46	0,37	0,30	0,015
HCO₃	142	141	122	63	63	30	35	81	140	145	145	129	125	151	126	121	121	121	#
Li⁺	< LD	< LD	0,006	0,004	< LD	< LD	< LD	0,004	0,009	0,008	0,007	0,010	0,008	0,018	0,008	0,009	0,008	0,008	0,004
Na⁺	8,5	8,8	40,0	8,3	8,3	8,1	8,0	10,5	15,4	12,3	11,6	16,1	9,4	30,0	25,0	20,5	19,2	19,4	0,02
K⁺	1,7	1,4	0,8	2,6	2,7	1,1	1,2	2,1	1,9	2,2	2,3	1,7	1,9	2,0	1,1	1,3	1,3	1,3	0,05
Mg²⁺	9,5	9,4	1,1	1,9	1,9	1,4	1,4	4,0	4,9	6,0	6,5	4,3	7,2	9,3	1,7	2,5	2,3	2,3	0,03
Ca²⁺	22,7	22,5	6,7	9,5	9,5	7,0	8,2	16,4	30,3	31,3	30,6	28,0	22,8	118,0	24,6	26,5	26,2	26,2	0,05

A amostra do poço F2 apresentou concentração de Br^- de 0,94 mg/L, enquanto todas as demais amostras tiveram valores menores que o limite de detecção (0,005 mg/L). A água do poço F2 também apresentou valores de destaque para F^- (0,56 mg/L) e, principalmente, Na^+ (40,0 mg/L). Em contrapartida, as concentrações de outros cátions nessa amostra foram as menores dentre todos os poços. Além disso, é notável que poços com a localização tão próxima como F1 e F2 tenham composições tão distintas. Estes resultados sugerem diferenças geológicas do terreno ou possível influência antrópica.

Os resultados obtidos, especialmente as concentrações de SO_4^{2-} e Ca^{2+} , na amostragem do poço FEF em janeiro de 2014 foram significativamente maiores que os da amostragem de abril. Tal diferença foi atribuída à limpeza dos poços realizada uma semana antes da amostragem de janeiro. Na manutenção de poços tubulares são empregados dois produtos. Um deles é um bactericida à base de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) conhecido comercialmente como Ferbax e serve para eliminar ferrobactérias, potenciais contaminantes da água. O segundo é um produto comercial conhecido como o NO Rust. Este é à base de fosfatos e ajuda a dissolver incrustações nas tubulações dos poços. Possivelmente as elevadas concentrações de Ca^{2+} e SO_4^{2-} na amostra de água coletada em janeiro deveu-se à atuação do NO Rust na eliminação de incrustações de CaSO_4 . Além do poço FEF, os demais poços também apresentaram algumas diferenças composicionais entre as duas amostragens. Devido a essa influência, os resultados da amostragem de janeiro para os poços da Unicamp serão desconsiderados nas interpretações finais.

Os valores medidos de fósforo nas amostras do poço GM de 21/1 (0,46 mg/L) e de 24/4 (0,30 e 0,37 mg/L) destacam-se dos valores próximos ou menores que o limite de detecção do método (0,015 mg/L) obtidos nas amostras dos demais poços. Tais valores também foram interpretados como consequência da contaminação pelo produto de limpeza NO Rust, apesar dos demais poços também terem sido tratados com o mesmo produto e não apresentarem o mesmo resultado. Os demais poços da Unicamp são bombeados diariamente, enquanto o poço GM atualmente só é bombeado para a realização da manutenção ou de amostragens. Esta interpretação é corroborada pela comparação com valores medidos em amostragens anteriores (Canavez e Enzweiler, 2012; Bulia e Enzweiler, 2013), nas quais os valores de P para o poço GM foram semelhantes aos dos demais poços.

Com relação aos demais poços, a amostra do poço F1 apresentou a maior concentração de Mg^{2+} (valor médio de 9,5 mg/L), a amostra do poço JE apresentou o maior valor de K^+ dissolvido (valor médio de 2,7 mg/L), enquanto as concentrações mais elevadas de NO_3^- -N

foram obtidas nas amostras dos poços RB (valor médio de 2,5 mg/L) e CM (2,4 mg/L). A concentração de nitrato em águas pode servir como um indicador de contaminação antrópica, pois concentrações naturais desta espécie normalmente são muito baixas e altas concentrações só ocorrem em regiões com densa cobertura vegetal (Bertolo et al., 2007). A presença desse íon geralmente se dá pela utilização de fertilizantes inorgânicos e orgânicos no meio rural, pelo descarte ou infiltração de esgoto não-tratado em corpos aquosos no meio urbano ou pelo mal uso de fossas sépticas e negras, resultando na contaminação de drenagens e transferência para as águas subterrâneas durante a recarga. Segundo Bertolo et al. (2007) concentrações de NO_3^- -N entre 0,7 e 11 mg/L sugerem alteração por atividade antrópica. As concentrações de NO_3^- -N dos poços F1, RB, CM, IMECC e IB encontram-se neste intervalo e podem indicar a introdução antrópica de nitrato.

Batello et al. (2010) propuseram que os poços IMECC e IB se encontram em área de vulnerabilidade moderada. O poço IMECC se encontra próximo ao córrego canalizado que atravessa o campus. Portanto, o córrego poderia ser uma fonte de possível contaminação. O poço CM está localizado nas imediações de um lago. A recente eutrofização do lago da FUNCAMP bem como a ocorrência de mortandade de peixes no lago do Parque Ecológico sugerem que há lançamento de esgoto nestes corpos d'água. Assim, o lago poderia ser uma fonte de possível contaminação. A possível presença de outras fossas sépticas no local também seria mais uma alternativa de contaminação. Para o poço RB, os valores de nitrato podem ser provenientes de antigas fossas, pois a rede de esgoto sanitário de Barão Geraldo foi instalada somente nos anos 2000. Além disso, o nitrato é um composto estável e no solo em concentrações mais elevadas (zona não-saturada) pode residir tempo superior do que na água e então ser diluído pela água e transferido para a zona saturada (Kaminishikawahara et al., 2011), indicando que a contaminação possa ser antiga.

Uma forma de verificar a qualidade dos dados de análises de águas é o cálculo do balanço iônico. Numa análise hidroquímica o número total de equivalentes dos cátions deve ser aproximadamente igual ao dos ânions. De acordo com Schoeller (1955), o desvio percentual calculado pela equação a seguir não deve ser superior a 5% para que as amostragens e análises sejam consideradas adequadas para interpretação.

$$EN (\%) = \frac{|\sum a - \sum c|}{\sum a + \sum c} \times 100$$

Onde:

$\sum c$ – total de equivalentes dos cátions em meq/L;

$\sum a$ – total de equivalentes dos ânions em meq/L.

Os valores de EN calculados para as amostras foram 2,2% para F1, 1,0% para F1D, 1,2% para F2, 1,6% para JE, 1,9% para JED, 1,2% para RB, 1,1% para RBD, 1,9% para CM, 1,3% para IMECC (21/1), 0,8% para IB (21/1), 1,2% para FEF (21/1), 1,8% para GM (21/1), 2,2% para IMECC (24/4), 3,1% para IMECCD (24/4), 3,2% para IB (24/4), 3,9% para FEF (24/4), 2,8% para GM (24/4) e 2,3% para GMD (24/4). Estes valores indicam que os dados analíticos são confiáveis.

A composição iônica das amostras foi empregada para classificar as águas usando o diagrama de Piper (Figura 4.1). O diagrama de Piper é uma representação gráfica do conteúdo químico de amostras de água, onde as concentrações de cátions e de ânions, transformadas para a unidade meq/L, são representadas em diagramas ternários separados e projetados em um gráfico estilo diamante (Birke et al., 2010). Os dados foram plotados utilizando-se o software GW_Chart (version 1.23.1.0).

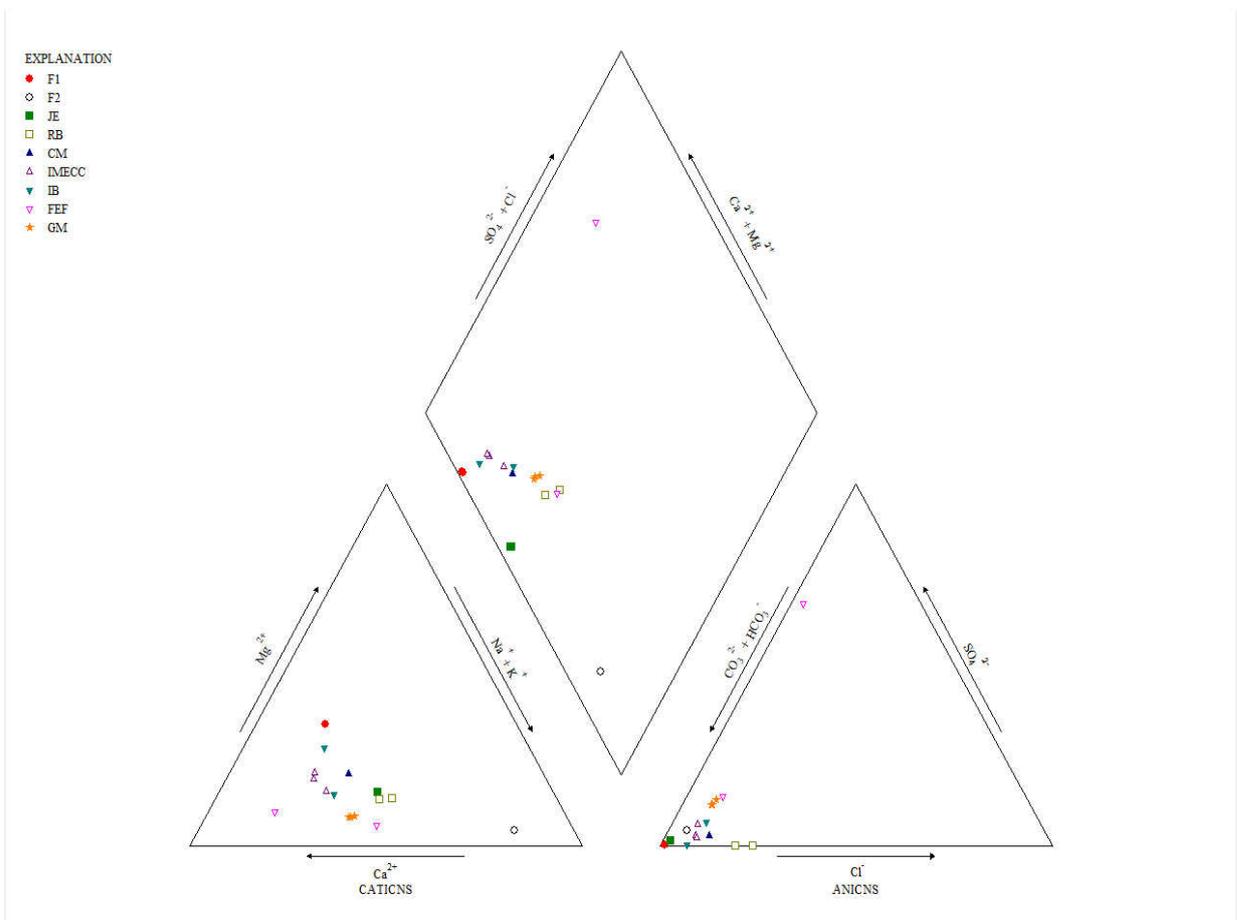


Figura 4.1. Diagrama de Piper com as amostras de águas subterrâneas plotadas (Birke et al., 2010).

De acordo com o diagrama da Figura 4.1, a maior parte das águas subterrâneas amostradas são bicarbonatadas cálcicas com um pouco de influência dos elementos alcalinos. A água do poço F2 é bicarbonatada alcalina, em virtude de sua elevada concentração de Na^+ . A água do poço FEF (21/1) seria sulfatada cálcica, devido às concentrações expressivas de Ca^{2+} e SO_4^{2-} , o que é apenas resultado da dissolução de incrustações após a limpeza do poço.

As amostras de água foram também classificadas segundo sua dureza. A dureza é uma propriedade da água referente ao seu conteúdo de Ca e Mg e, em geral, é expressa pela quantidade de CaCO_3 . Para esse estudo foi usada a classificação de Van der Aa (2003), a qual mede a dureza através da soma das concentrações em meq/L de Ca e Mg. Foram obtidas cinco diferentes classes para as amostras: muito leve, para as amostras F2 (0,43) e RB (0,46); leve, para as amostras JE (0,63), JED (0,63) e RBD (0,52); moderadamente dura, para as amostras F1 (1,91), F1D (1,90), CM (1,15), IMECC 21/1 (1,90), IB 21/1 (1,75), GM 21/1 (1,52), IB 24/4 (1,73), FEF 24/4 (1,37), GM 24/4 (1,50) e GMD 24/4 (1,50); dura, para as amostras IMECC 24/4 (2,05), IMECCD 24/4 (2,06); e muito dura, para a amostra FEF 21/1 (6,65). As

amostras em duplicata do poço do colégio Rio Branco (RB e RBD) e as duas amostras do IMECC (IMECC 21/1 e IMECC 24/4) mostraram discrepância quanto à classe de dureza, mas as diferenças entre os valores são pequenas. A dureza calculada da amostra FEF (21/1) foi atribuída a elevada concentração de Ca após a limpeza do poço.

As concentrações medidas dos principais íons dissolvidos nas amostras dos diferentes poços foram comparadas com os padrões vigentes da Portaria N° 2914 de 12 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde. Esta portaria estipula valores máximos considerados como seguros para potabilidade das águas. Dentre os íons determinados, F^- , NO_3^- -N, Na^+ e SO_4^{2-} possuem limites estabelecidos de 1,5, 10, 200 e 250 mg/L, respectivamente, e os dados da Tabela 4.2 indicam que, para esses constituintes, as águas analisadas atendem os valores da portaria.

A determinação da concentração de COD, realizada em água filtrada com membranas de porosidade de 0,22 μm nas amostras dos poços tubulares da Unicamp, resultou em valores próximos ou abaixo do limite de detecção do método instrumental empregado (0,5 mg/L) e não serão apresentados. O COD representa uma mistura bastante heterogênea de moléculas orgânicas, variando desde pequenas e estruturalmente mais simples (como os aminoácidos e açúcares) até as maiores e mais complexas (como as substâncias húmicas) (Thomas, 1997). Em geral, os valores de carbono orgânico total (COT) para águas subterrâneas não ultrapassam 2 mg/L (Moraes, 2008).

4.2.2. Elementos-traço

Os valores obtidos para os elementos-traço determinados por ICP-MS encontram-se na Tabela 4.3. Os elementos Ag, Be, Bi, Cd, Ce, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Hf, Ho, La, Nb, Nd, Pr, Se, Sm, Sn, Ta, Tb, Th, Tm, Y, Yb e Zr também foram medidos mas as concentrações obtidas foram inferiores ou próximas ao limite de detecção e por isso foram excluídos da Tabela 4.3. Nos poços F1, JE, RB, IMECC (24/4) e GM (24/4) as amostras foram coletadas e os valores determinados em duplicata. Os valores das duplicatas encontram-se com a letra D. As duplicatas apresentaram boa repetibilidade, com maiores discrepâncias observadas para alguns elementos nas amostras JE e JED (vide Rb e Sb) e para os valores de Pb. Os dados desta tabela mostram que as águas dos poços apresentam variação composicional expressiva. Alguns elementos serão destacados, pois serão utilizados para associar a amostra de cada poço com possíveis litotipos dos aquíferos no tópico 4.6.

Para avaliar a qualidade dos dados do ICP-MS foi levada em consideração se os valores obtidos para os elementos-traço nas análises estão relativamente próximos aos certificados para os materiais de referência analisados ou aos propostos por Heimbürger et al. (2013). Dados dentro do intervalo de incerteza ou com diferenças de até 10% são aceitos como satisfatórios. Apenas o resultado de B no MR SLRS-5 apresentou diferença superior a -20% em relação à compilação de Heimbürger et al. (2013).

Tabela 4.3. Valores ($\mu\text{g.L}^{-1}$) dos elementos-traço medidos por ICP-MS. D- Duplicata, LD- Limite de detecção, Cert- Certificado e Incert.-Incerteza.

									(21/1)	(24/4)	(24/4)	(21/1)	(24/4)	(21/1)	(24/4)	(21/1)	(24/4)	(24/4)	SLRS-5	SLRS-5	SLRS-5	
	F1	F1D	F2	JE	JED	RB	RBD	CM	IMECC	IMECC	IMECCD	IB	IB	FEF	FEF	GM	GM	GMD	Obtido(1)	Obtido(2)	(Cert. \pm Incert.)	LD
Al	<LD	13,1	13,6	<LD	<LD	13,6	13,4	13,2	15,0	1,0	0,8	13,6	0,6	14,5	1,4	13,8	3,5	3,0	52,3	47,8	(49,5 \pm 5)	0,4
As	0,09	0,05	1,55	0,03	0,04	0,03	0,02	0,67	3,35	2,02	1,91	2,15	1,59	3,11	3,52	5,43	4,51	4,44	0,45	0,42	(0,413 \pm 0,039)	0,005
B	<LD	<LD	15,2	<LD	<LD	<LD	<LD	3,20	3,24	1,79	1,77	3,49	<LD	6,06	6,11	3,78	2,87	2,95	5,72	6,09	(7,46 \pm 0,58)	1,2
Ba	18,0	20,9	1,2	180	181	44,5	41,7	45,3	8,7	8,5	9,6	15,0	13,5	64,0	37,6	20,0	21,4	22,0	13,9	13,6	(14 \pm 0,5)	0,009
Co	0,10	0,12	0,03	0,04	0,04	0,07	0,06	0,09	0,33	0,03	0,03	0,14	0,01	0,78	0,03	0,29	0,07	0,07	0,09	0,06	0,05	0,006
Cr	0,43	0,46	<LD	0,05	0,04	<LD	<LD	0,36	<LD	0,49	0,58	<LD	1,37	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,22	(0,208 \pm 0,023)	0,01
Cs	0,013	0,017	0,508	0,005	0,007	0,082	0,075	0,084	0,493	0,35	0,27	0,190	0,07	0,372	0,13	0,249	0,14	0,14	0,004	0,004	(0,0057 \pm 0,0013)	0,0005
Cu	1,8	1,4	<LD	4,2	4,4	8,8	6,2	0,3	<LD	<LD	0,16	<LD	18,2	17,5	(17,4 \pm 1,3)	0,05						
Ge	0,040	0,041	0,028	0,033	0,025	0,032	0,027	0,067	0,042	0,05	0,05	0,063	0,07	0,047	0,19	0,099	0,07	0,08	0,012	0,006	(0,0063 \pm 0,038)	0,001
Mn	2,5	2,4	0,06	0,48	0,51	9,6	7,9	9,5	31,9	2,6	3,8	1,6	0,2	94,6	9,3	14,6	12,1	12,1	4,5	4,3	(4,33 \pm 0,18)	0,03
Mo	0,06	0,06	1,47	0,09	0,08	0,01	0,02	0,21	2,26	1,00	0,83	0,68	0,11	7,12	3,70	2,85	2,19	2,10	0,19	0,18	(0,27 \pm 0,04)	0,007
Ni	0,21	0,24	<LD	0,21	0,16	0,41	0,34	0,30	0,59	0,08	0,08	0,29	0,06	2,04	<LD	0,42	0,05	0,04	0,52	0,46	(0,476 \pm 0,064)	0,04
Pb	0,042	0,021	0,231	0,326	0,273	0,450	0,336	0,192	0,072	0,024	0,01	0,010	0,008	0,007	0,082	0,647	0,312	0,197	0,077	0,075	(0,081 \pm 0,006)	0,002
Rb	0,4	0,6	2,3	0,9	0,5	2,8	2,8	2,3	3,9	2,7	2,2	3,2	1,4	6,9	2,7	3,6	2,6	2,5	1,3	1,5	(1,23 \pm 0,08)	0,01
Sb	0,01	0,01	0,12	0,002	0,01	0,01	0,01	0,03	0,13	0,10	0,10	0,07	0,03	0,13	0,03	0,65	0,26	0,25	0,28	0,28	0,3	0,001
Se	2,06	2,14	1,11	1,84	1,74	0,66	0,70	1,22	2,03	<LD	<LD	1,96	<LD	2,51	<LD	1,71	<LD	<LD	<LD	<LD	(0,0087 \pm 0,0015)	0,4
Si	26378	25801	13812	21881	22070	8035	7722	14384	20072	17789	18352	19722	24125	10085	13645	17244	15747	15349	2117	2148	(1881 \pm 99)	913
Sr	133	145	64	208	212	38	41	131	197	128	123	227	137	911	175	230	163	159	54	51	(53,6 \pm 1,3)	0,009
Ti	0,94	0,92	1,79	0,52	0,76	0,30	0,36	1,40	3,75	0,26	0,31	3,52	0,21	81,81	1,05	5,56	0,83	0,73	4,94	2,70	(2,28 \pm 0,05)	0,08
Tl	0,002	0,004	0,002	0,002	0,002	0,039	0,032	0,014	0,027	0,027	0,023	0,026	0,018	0,101	0,018	0,019	0,02	0,019	0,003	0,005	(0,0042 \pm 0,0007)	0,0003
U	0,18	0,16	3,63	0,12	0,09	0,19	0,21	0,72	3,68	2,44	2,12	4,50	0,63	36,85	7,02	68,67	47,9	49,5	0,091	0,095	(0,093 \pm 0,006)	0,002
V	9,6	8,8	5,8	1,7	1,7	0,91	0,95	1,3	6,2	4,3	4,0	7,0	7,5	0,7	0,2	5,5	3,0	3,2	0,33	0,30	(0,317 \pm 0,033)	0,003
W	0,002	0,004	0,421	0,017	0,019	<LD	<LD	0,054	0,145	0,032	0,02	0,070	0,008	0,074	0,165	0,112	0,096	0,098	<LD	0,002	0,001	0,001
Zn	6,3	5,8	39,6	27,1	34,0	13,1	11,3	1141	45,4	25,3	27,9	3,7	13,9	151	33,9	388	160	144	0,85	0,50	(0,845 \pm 0,095)	0,10

Obs.: Os valores sublinhados foram retirados de Heimburger et al. (2013), Obtido(2) se refere aos resultados obtidos para o material de referência nas análises das amostras do campus coletadas em 24/4 e Obtido(1) à análise junto com as demais amostras.

Na água do poço F1, destacaram-se os elementos Cr e V, com valores médios de 0,45 e 9,2 µg/L. E dentre todos os poços estudados, o V apresentou maior concentração no poço F1. A água do poço F2, confirmando os dados obtidos pela CI, apresenta uma série de particularidades. A concentração de Ba na água do poço F2 foi somente de 1,2 µg/L, enquanto o menor valor medido de Ba nos demais poços foi de 8,5 µg/L (IMECC, 24/4). O poço F2 também apresentou a menor concentração de Mn (0,06 µg/L), enquanto a segunda menor concentração deste elemento foi obtida para o poço do IB na amostragem de 24/4 (0,2 µg/L). Por outro lado, em comparação com os demais poços, na amostra do poço F2 foram registradas as maiores concentrações de B e W, de 15,2 e 0,421 µg/L, respectivamente.

As concentrações de Ba e Cs se destacaram na amostra de água do poço JE, em relação aos mais poços, com Ba registrando o maior valor (180 µg/L) e Cs o menor (5 ng/L). Quanto ao poço RB, o que chamou a atenção foi seu baixo valor de Sr (37 µg/L), comparado aos valores obtidos para os demais poços (acima de 123 µg/L, exceto, pelo poço F2). A concentração de Zn (1,14 mg/L) obtida para o poço do CM supera em três vezes o segundo maior valor medido, que foi de 388 µg/L para o poço GM (21/1). Tal resultado sugere a presença de uma fonte de contaminação.

Para o poço IMECC, o Cs apresentou valor de 0,31 µg/L, o qual se destaca dentre os resultados deste elemento comparativamente aos demais poços. As concentrações de Cr (1,37 µg/L) e V (7,5 µg/L) obtidas para o poço IB na segunda amostragem também se destacam em relação aos outros poços da Unicamp. Os resultados obtidos para amostra do poço FEF coletada em janeiro foram influenciados pela limpeza do poço, conforme já comentado para os principais íons dissolvidos. As amostras dos demais poços do campus também apresentaram valores superiores na amostragem de janeiro, comparativamente à de abril, para a maior parte dos metais. Tais diferenças provavelmente devem-se à ação do agente desincrustante, que dissolve resíduos. Considerando-se somente a amostragem e a análise realizada em abril, as concentrações de B (6,1 µg/L) e Mo (3,7 µg/L) no poço FEF são as que se destacam em relação as dos demais poços. Já na água do poço GM se sobressaíram as concentrações de Zn (152 µg/L) e U (48,7 µg/L).

Os resultados para elementos-traço foram comparados com os valores de referência estabelecidos pela Portaria Nº 2914 de 12 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde. Os elementos-traço mensurados e inclusos na portaria são Al, As, Ba, Cd, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Sb, Se, U e Zn. A comparação dos resultados desses elementos (Tabela 4.3) com os parâmetros da portaria indica que as águas analisadas atendem as normas exigidas, exceto o U

nas amostras dos poços FEF (21/1) e GM (21/1 e 24/4). Para esses poços, o U medido superou em 22%, 129% e 62%, respectivamente, o máximo de 30 µg/L proposto pela portaria. Este aspecto será detalhado no item 4.7.

4.2.3. Elementos terras raras

Os elementos terras raras foram determinados somente nas amostras dos poços da Unicamp coletadas em abril/14. Na Tabela 4.4 encontram-se os resultados obtidos para os ETR após a sua pré-concentração nas amostras e a determinação por ICP-MS. Nos poços IMECC e GM as amostras foram coletadas, pré-concentradas e os valores de ETR determinados em duplicata. Os valores das duplicatas encontram-se com a letra D. As diferenças entre os valores individuais dos ETR nas duplicatas é de 0 a 20% para quase todos os elementos e elas são consistentes entre as amostras. Os brancos de campo e laboratório mostram que uma pequena quantidade de ETR está sendo introduzida nas amostras. Isto é confirmado pelos valores obtidos para o MR SLRS-4, que passou pelo mesmo procedimento das amostras e dos brancos. Os valores obtidos são levemente superiores aos publicados. Esta tendência não foi observada para os resultados do MR SLRS-5, que não foi pré-concentrado.

Para monitorar a eficiência da pré-concentração dos ETR em cada amostra foi adicionada uma quantidade conhecida de spike de Tm. Após o procedimento e a análise no ICP-MS, a concentração de Tm*, que seria o valor presente na própria amostra, foi calculada pela interpolação dos valores de Er e Yb normalizados em relação às suas concentrações no folhelho australiano pós-arqueano, PAAS (McLennan, 1989). Subtraiu-se o valor Tm* do valor medido de Tm e comparou-se o resultado obtido com o valor adicionado. O fator de recuperação (FR) do Tm ficou entre 88 e 101% do valor adicionado, o que indica que o procedimento foi eficiente e quantitativo na recuperação do ETR. A amostra IMECC apresentou fator de recuperação de Tm de 41%, mas os seus resultados dos ETR são próximos dos da sua duplicata IMECCD, donde se deduziu que pode ter havido um erro durante a adição do spike.

Tabela 4.4. Valores (ng.L⁻¹) dos elementos terras raras obtidos nas amostras de águas dos poços da Unicamp, dos brancos de campo e de laboratório e dos materiais de referência de água de rio SLRS-4 (pré-concentrada) e SLRS-5 (sem pré-concentração), comparados com os respectivos valores publicados e incertezas (2 desvios-padrão) e respectivos limites de detecção. As amostras IMECC e GM foram processadas em duplicata (D). Bco- Branco, Bco Lab- Branco Laboratório e FR- Fator de recuperação.

							SLRS-4		SLRS-5		LD		
	IMECC	IMECCD	IB	FEF	GM	GMD	Bco	Bco Lab	Obtido	Pub±2s		Obtido	Pub±2s
La	3,71	3,33	0,58	1,39	0,44	0,48	0,33	0,38	322	287±16	187	196±11	0,02
Ce	2,10	2,17	0,71	1,58	0,61	0,83	0,57	0,65	453	360±24	226	236±16	0,02
Pr	0,52	0,44	0,09	0,23	0,06	0,07	0,05	0,05	72,7	69,3±3,6	42,6	46,9±2,5	0,006
Nd	2,25	2,04	0,39	1,11	0,24	0,31	0,20	0,21	294	269±28	174	185±20	0,02
Sm	0,32	0,28	0,06	0,26	0,04	0,06	0,04	0,04	58,2	57,4±5,6	28,9	32,4±3,3	0,009
Eu	0,06	0,05	0,02	0,06	0,01	0,01	0,01	0,01	9,27	8±1,2	4,39	5,6±1,4	0,004
Gd	0,38	0,35	0,08	0,45	0,05	0,06	0,04	0,04	37,6	34,2±4	24,2	24,9±3,3	0,008
Tb	0,04	0,035	0,010	0,069	0,007	0,008	0,005	0,005	4,84	4,3±0,8	3,08	3,2±0,6	0,003
Dy	0,21	0,20	0,07	0,54	0,04	0,05	0,03	0,03	26,4	24,2±3,2	16,0	18,2±2,5	0,004
Ho	0,04	0,040	0,016	0,126	0,008	0,010	0,005	0,004	4,72	4,7±0,3	2,88	3,6±0,5	0,002
Er	0,12	0,125	0,067	0,485	0,026	0,032	0,014	0,011	15,5	13,4±1,2	9,80	10,5±1	0,003
Tm	0,0131	0,0146	0,0098	0,0062	0,0043	0,0048	0,0021	0,0018	2,2	1,7±0,4		1,3±0,3	0,004
Yb	0,07	0,08	0,07	0,39	0,03	0,04	0,02	0,01	14,3	12±0,8	9,15	9,3±0,7	0,004
Lu	0,01	0,014	0,012	0,067	0,008	0,008	0,005	0,004	1,96	1,9±0,2	1,55	1,5±0,2	0,003
ΣETR	9,83	9,16	2,16	6,75	1,57	1,96	1,31	1,44					
FR (%)	41	91	94	88	95	97	99	101	95				

As concentrações obtidas dos ETR nas amostras são inferiores às encontradas em águas superficiais e assemelham-se a dados obtidos por outros autores que mediram esses elementos em águas subterrâneas (Tang e Johannesson, 2005; Shannon e Wood, 2005; Hannigan, 2005). Os valores obtidos foram normalizados pelos dados do PAAS e os logaritmos dos quocientes foram plotados em relação ao número atômico (Figura 4.2).

Os padrões normalizados da Figura 4.2 indicam diferenças entre os quatro poços. A amostra do poço GM apresenta um padrão com um leve enriquecimento dos ETRP em relação aos ETRL, com razão $(La/Yb)_N = 0,92$, onde o subscrito N indica que se utiliza os dados já normalizados pelo PAAS. Na amostra do poço IB, os valores individuais dos ETR são um pouco mais altos e neste o enriquecimento em ETRP é um pouco maior com $(La/Yb)_N = 0,60$. Para a amostra FEF este enriquecimento em ETRP é bem evidente com $(La/Yb)_N = 0,26$. Já a amostra do poço IMECC a razão $(La/Yb)_N = 2,9$ indica enriquecimento em ETRL. Águas em geral, incluindo as subterrâneas, tendem a apresentar enriquecimento em ETRP em relação aos ETRL (Tang e Johannesson, 2005; Johannesson et al., 2005).

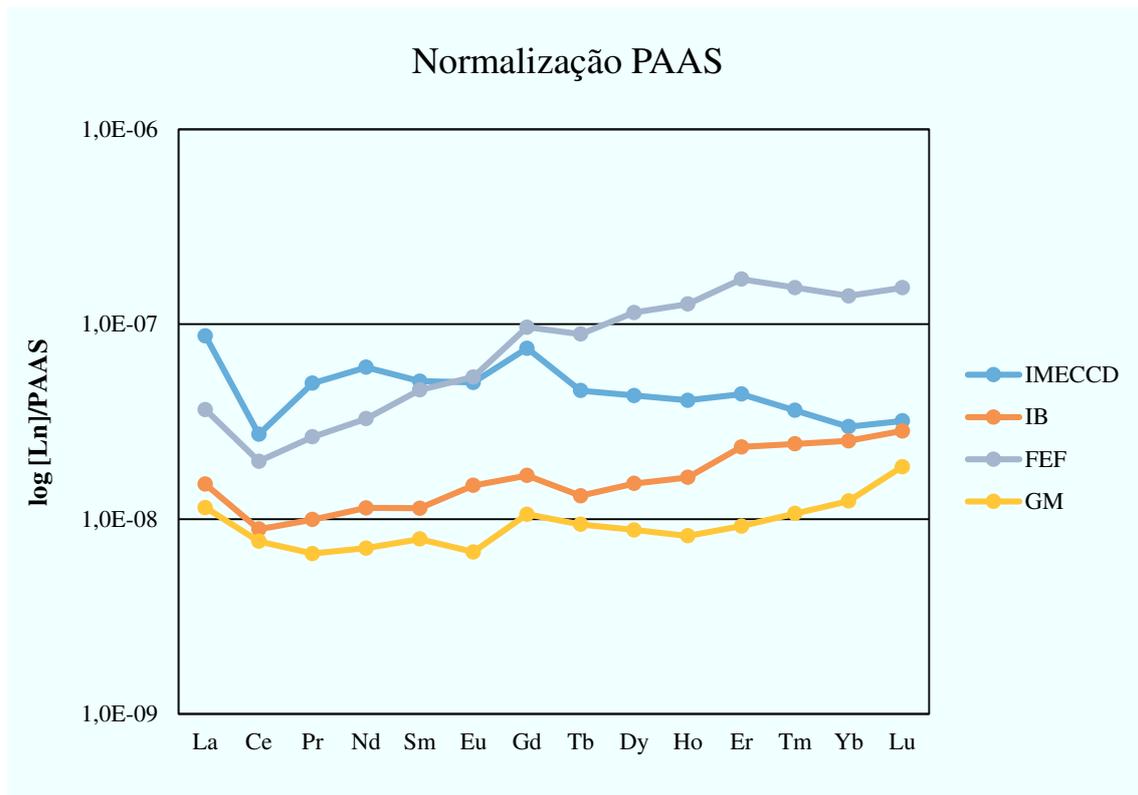


Figura 4.2. Logaritmo das concentrações dos lantanídeos normalizados em relação aos seus valores no PAAS (McLennan, 1989).

A presença de anomalias, isto é, o excesso ou a depleção de um elemento na água, pode ser quantificada pelas razões $Gd/Gd^* = Gd_N / (Eu_N + Tb_N)$ e $Ce/Ce^* = Ce_N / (La_N * Pr_N)$. Para

as quatro amostras as razões Gd/Gd* obtidas foram 1,57 para IMECCD; 1,19 para IB; 1,40 para FEF e 1,33 para GM. As razões Ce/Ce* calculadas foram 0,41 para IMECCD; 0,73 para IB; 0,64 para FEF e 0,88 para GM.

Os valores calculados de Gd/Gd* para os poços são próximos ou superam um limite de 1,2 que indica a presença de anomalia de Gd. Os valores de ETR na água dos poços IB e GM são baixos e menos precisos e fica difícil julgar se a anomalia é real. As anomalias calculadas para os poços FEF e IMECC não são muito altas, mas podem ser reais. Anomalias positivas de Gd são atribuídas à introdução antrópica do elemento, via agentes de contraste administrados em pacientes submetidos a exames para obter imagens de ressonância magnética (Strauch et al., 2008). Os quelatos de Gd são eliminados via urinária e, por serem muito estáveis, persistem no meio aquático (Zhou e Lu, 2013). Esta indicação da presença de Gd antrópico na água de poços da Unicamp sugere uma relação hidrodinâmica dos mesmos com as águas superficiais. Por exemplo, os poços GM e FEF são próximos ao lago e os poços IMECC e IB se encontram em área avaliada como de vulnerabilidade moderada (Batello et al., 2010). O poço do IMECC foi construído próximo ao córrego canalizado que atravessa o campus. Campos (2014) obteve valor anômalo elevado de Gd no córrego que se origina a partir da drenagem do lago. Os valores mais elevados de nitrato encontrados para o poço IMECC (item 4.2.1) também confirmam a interferência de ordem antrópica apontada.

Anomalias negativas de Ce (<1), por sua vez, ocorrem em decorrência da sorção preferencial do Ce⁴⁺ às fases sólidas quando comparado às outras espécies trivalentes do ETR (Leybourne e Johannesson, 2008; Nelson et al., 2003; Dia et al., 2000; Noack et al., 2014) ou precipitação como CeO₂ (Dia et al., 2000; Noack et al., 2014). Johannesson et al. (2005) associam anomalias negativas de Ce mais pronunciadas com Eh e pH mais elevados. No presente estudo, a maior anomalia de Ce foi observada para a amostra IMECC, que também apresentou o maior Eh. Este resultado também é semelhante ao de Dia et al. (2000) que observaram anomalias mais pronunciadas de Ce em amostras com Eh e nitrato mais elevados.

Gob et al. (2013) sugeriram que águas subterrâneas mais rasas apresentariam anomalias negativas de Ce mais pronunciadas, enquanto as mais profundas não apresentariam anomalias ou anomalias pequenas. Esta relação se aplica pelo menos ao poço do IMECC, que possui fraturas relativamente rasas. A generalização de tal tendência possivelmente se aplica a aquíferos homogêneos, o que não é o caso dos da Unicamp, estudados neste trabalho. Gob et al. (2013) também verificaram que em menores profundidades, onde as águas estão mais tempo em contato com solo e biosfera, o padrão ETR é mais retilíneo e com pequeno

empobrecimento em ETRL, enquanto em maiores profundidades, onde a interação água/rocha é maior, o padrão é mais característico ao da rocha hospedeira e com forte empobrecimento em ETRL. Essa interpretação não se ajusta ao poço IMECC, que teve um enriquecimento em ETRL.

Dos parâmetros físico-químicos medidos para águas o pH é o que exerce mais importante influência sobre a concentração de ETR dissolvida nas águas. Essas concentrações tendem a ser maiores em águas ácidas, enquanto em águas de pH neutro a básico os ETR tendem a serem sorvidos em óxidos e argilas ou co-precipitar com carbonatos e fosfatos (Noack et al., 2014). Todavia, se ligantes como CO_3^{2-} , SO_4^{2-} e F^- estão em concentrações altas, os ETR podem ser mais móveis mesmos em condições não-favoráveis, como as de pH mais próximo ao neutro (van Middlesworth e Wood, 1998). Os ETR também tendem a serem mais complexados em função do número atômico (Roaldset, 1974; Aagaard, 1974; Tang e Johannesson, 2005). A formação de complexos com esses ligantes fortes inibe a sorção de ETRP, enriquecendo as águas nesses elementos (Johannesson et al., 2005). Muitos autores (p. ex. Leybourne et al., 2000; Négrel et al., 2000; Wood, 1990; Noack et al., 2014) demonstraram que o carbonato é o complexante dominante dos ETR em águas naturais com pH neutro a alcalino. As águas de três dos poços do campus apresentaram, em diferentes graus, enriquecimento em ETRP, destacando-se o poço FEF. Os valores de pH das águas dos poços estudados tende a ser levemente alcalino, o que sugere que os ETR possam estar complexados com carbonato, especialmente o FEF, que apresentou valores mais elevados dos ETR bem como valores maiores de SO_4^{2-} , F^- e alcalinidade.

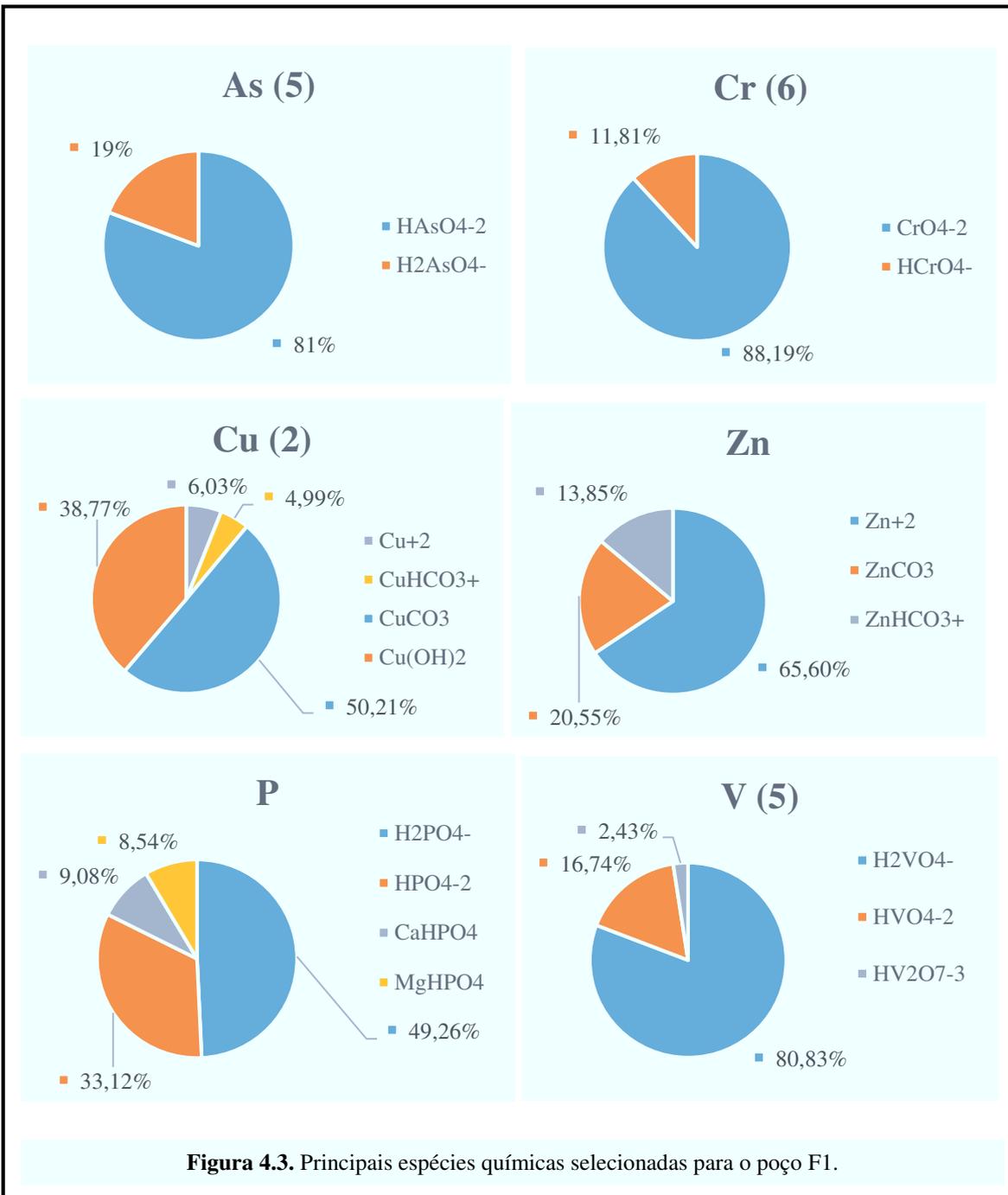
4.3. MODELAGEM HIDROGEOQUÍMICA

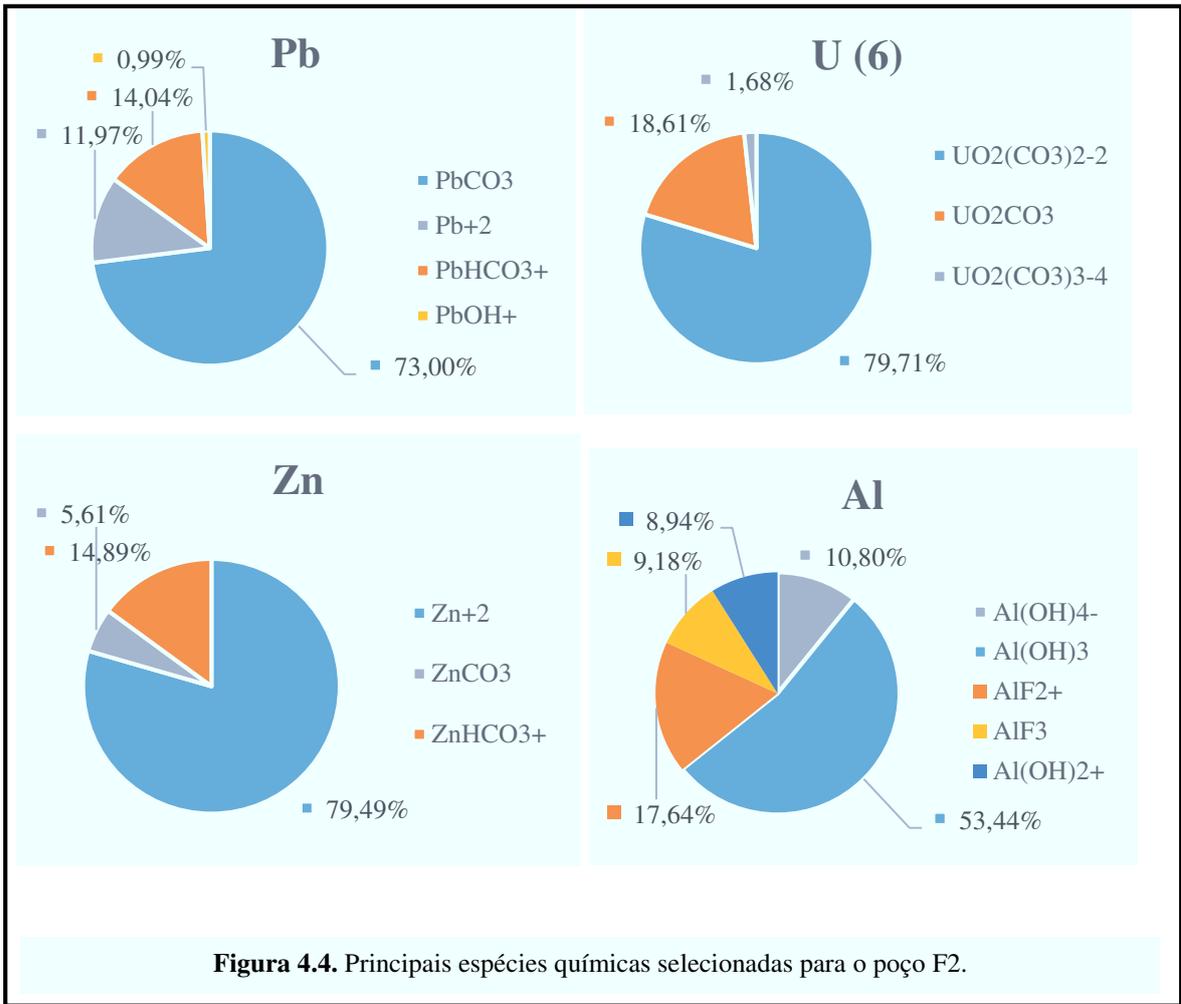
A determinação da concentração total de um elemento pode ser insuficiente para considerações clínicas e ambientais. A biodisponibilidade e a toxicidade podem ser função das espécies presentes e de suas características físicas, químicas e biológicas (Barra et al., 2000). A modelagem hidrogeoquímica permite determinar as principais espécies químicas dos elementos dissolvidos nas amostras. A soma de todas as espécies de um dado elemento numa amostra constitui a concentração total usualmente medida.

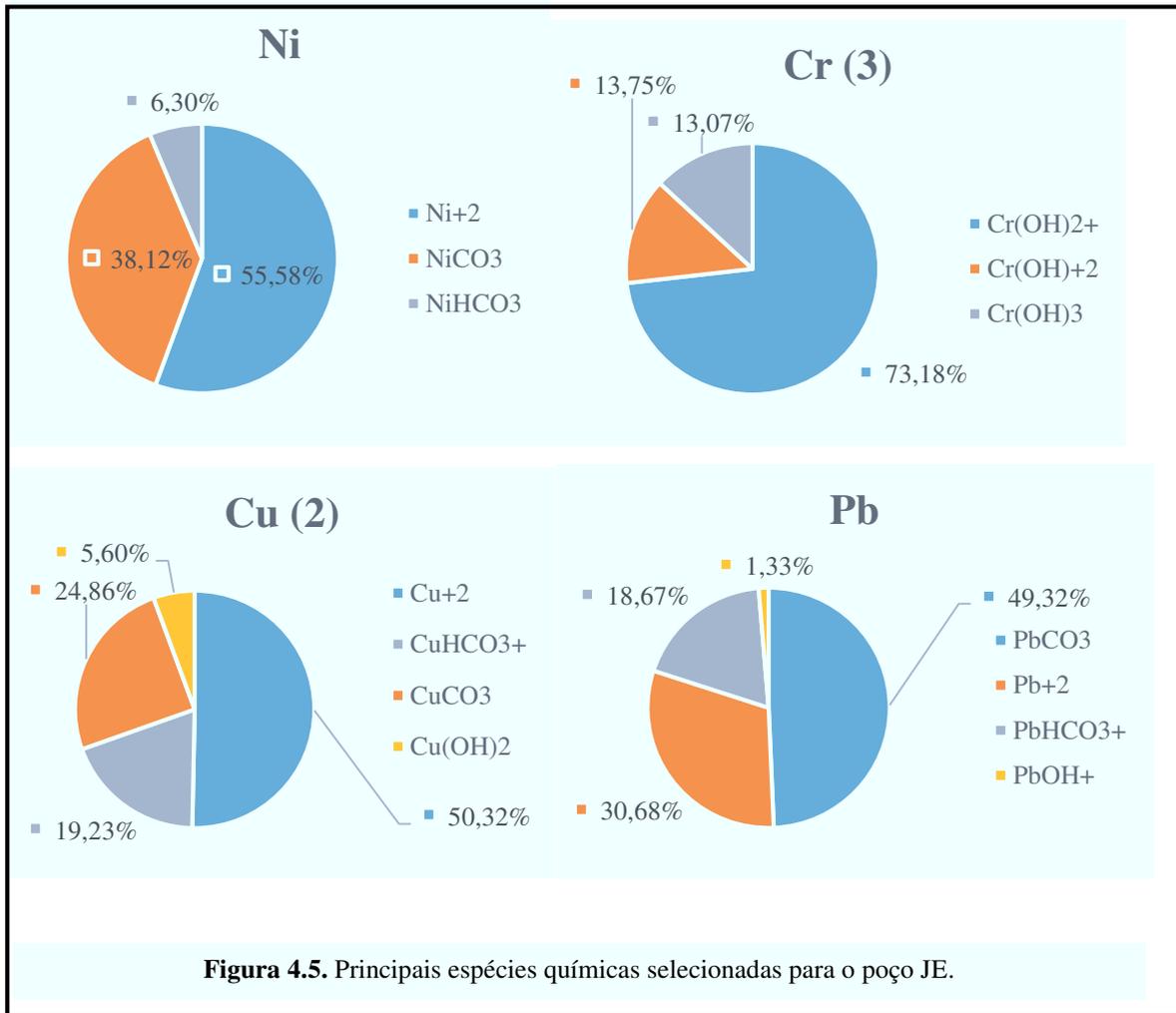
Neste trabalho a modelagem hidrogeoquímica foi realizada com todos resultados exceto os da amostragem dos poços da Unicamp de janeiro/14. A modelagem foi realizada

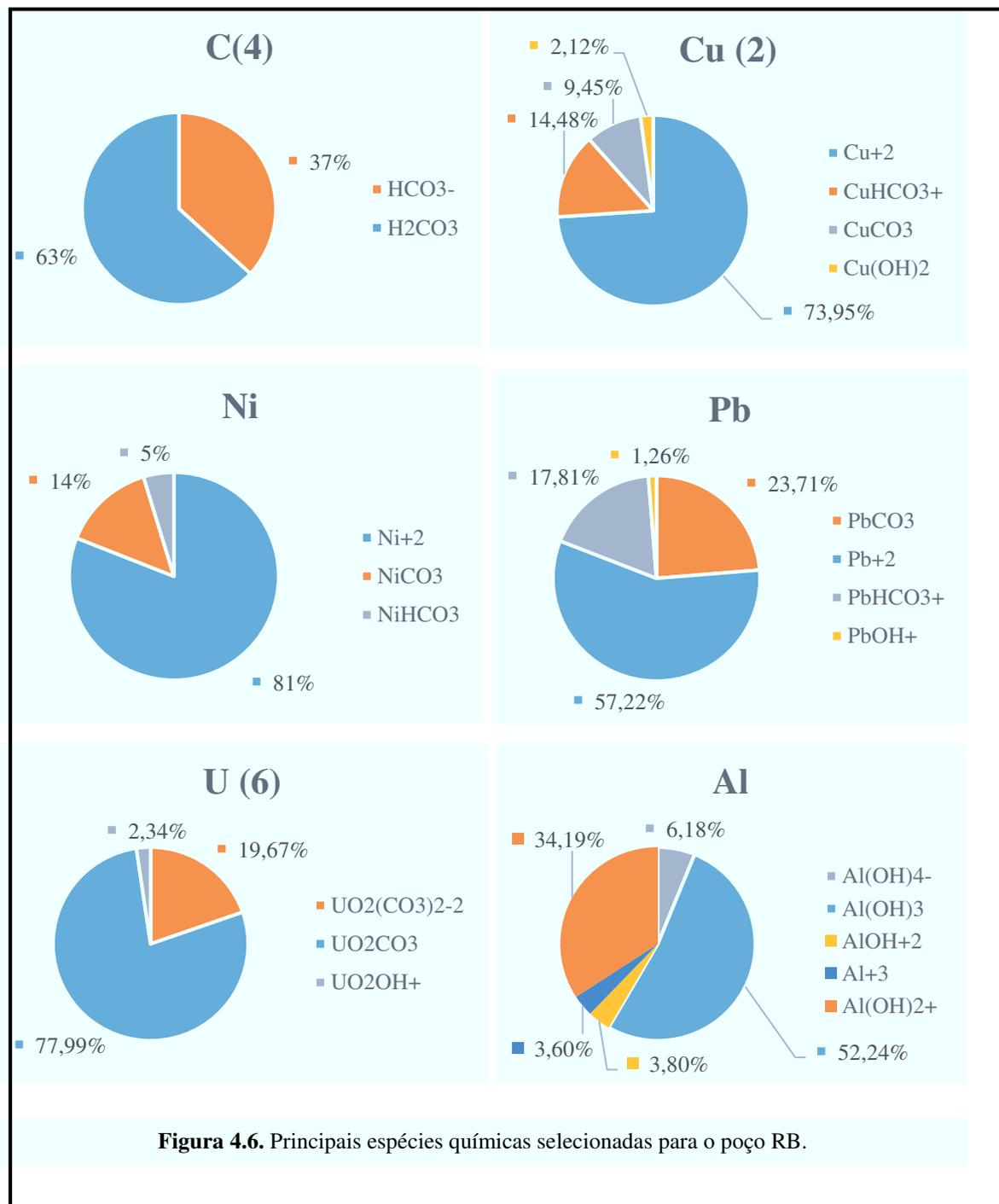
com o código PHREEQC (versão 2.18.00, USGS) com o banco de dados mintec.dat. Os dados de entrada foram os parâmetros físico-químicos e as concentrações elementares.

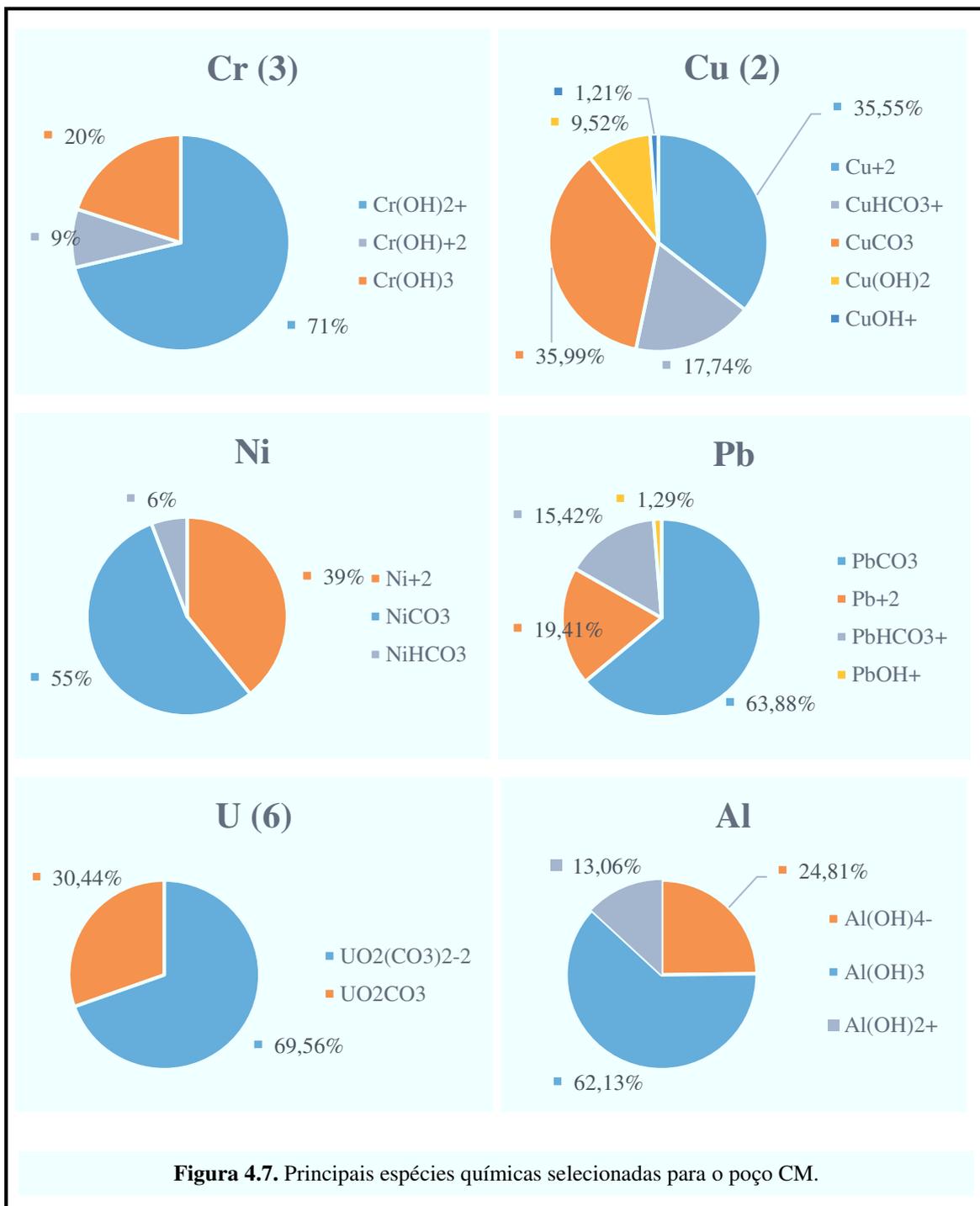
As Figuras 4.3 a 4.11 mostram a distribuição de espécies de alguns elementos para alguns poços selecionados. Cada gráfico apresenta apenas as espécies mais relevantes na composição de cada elemento representado (espécies que compunham menos de 1% da concentração presente não estão representadas). Os elementos cuja espécie predominante era pelo menos 90% das espécies calculadas, como H_3BO_3 , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , F^- , K^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , NO_3^- , Na^+ , SO_4^{2-} , Sb^{5+} , H_4SiO_4 e Tl^+ , não foram representados graficamente. As Figuras 4.3, 4.4, 4.5, 4.6, 4.7, 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11 referem-se às espécies de alguns elementos na água dos poços F1, F2, JE, RB, CM, IMECC, IB, FEF e GM, respectivamente. Os gráficos circulares da distribuição de espécies de As, V, P e Zn do poço F1 (Figura 4.3) também representam a especiação de desses elementos nos demais poços. Exceções são o P (Figura 4.8) e o V (Figura 4.10). O gráfico de espécies de Zn (Figura 4.4), por analogia ao descrito para o poço F1, ilustra a distribuição de Zn para a maior parte dos demais poços, exceto F1, IMECC e IB (Figura 4.3), FEF e GM (Figura 4.10). O gráfico de espécies de Al (Figura 4.10) ilustra a distribuição das espécies do elemento para todos os poços do campus. Os demais elementos foram representados separadamente para cada amostra, pois os mesmos apresentavam peculiaridades para os diferentes poços.

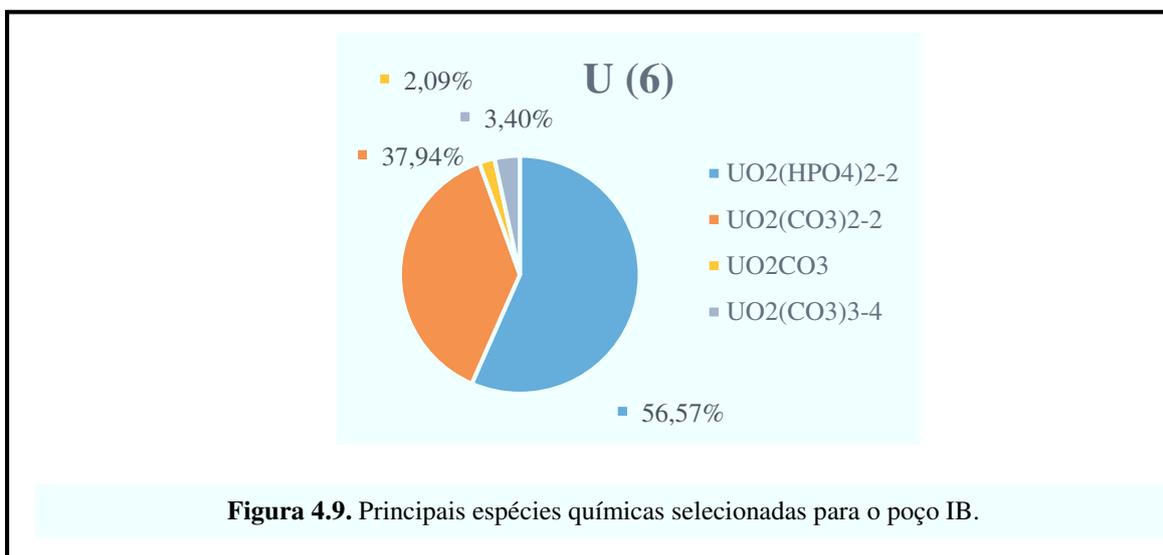
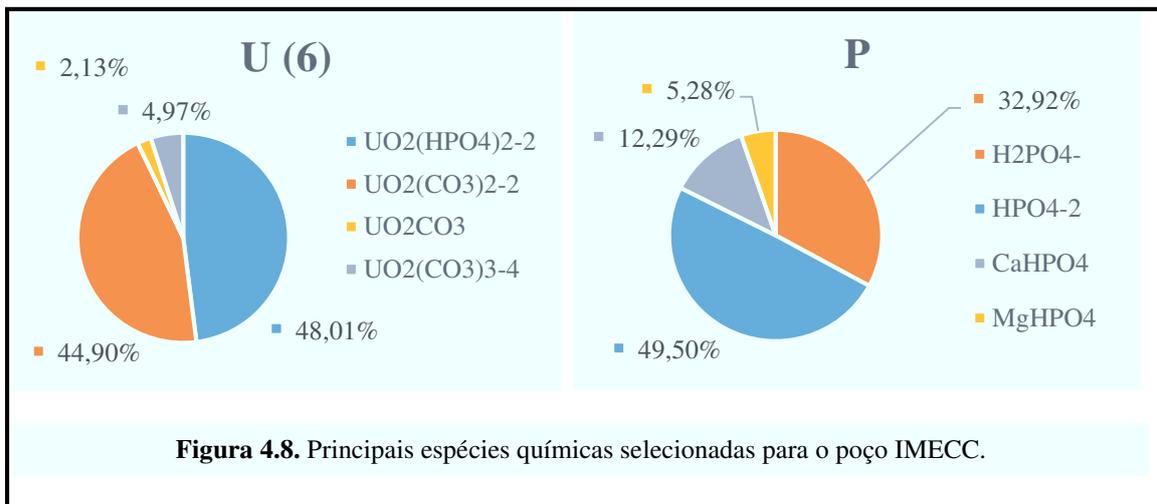


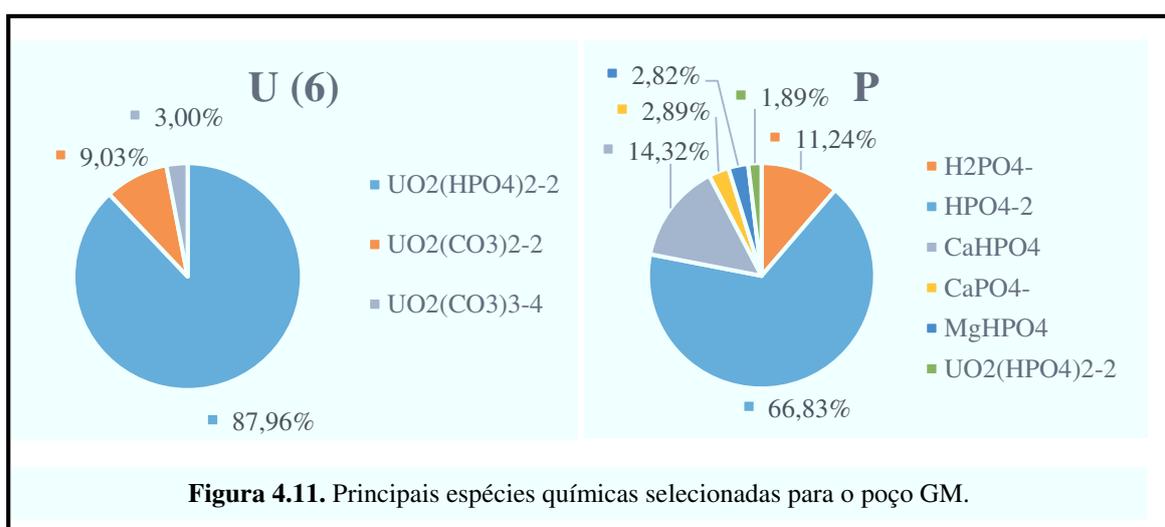
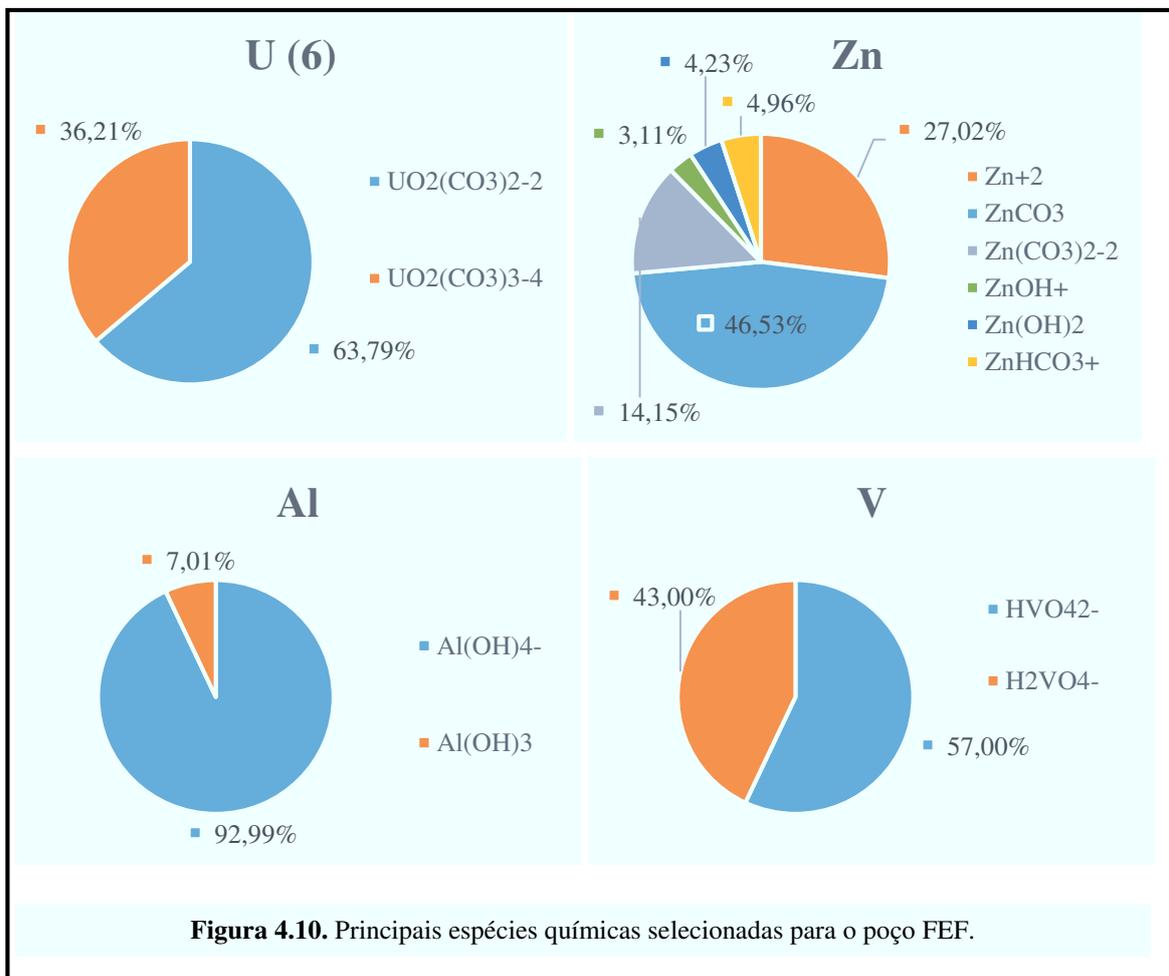












Em todas as amostras as espécies livres dos principais íons dissolvidos (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ , F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} e Br^-) representam de 90 a 100% das concentrações totais. Alguns elementos-traço também predominam em sua forma iônica livre, como Ba^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} e Tl^+ . Há traços que predominam na forma de íon livre apenas em alguns poços, como é o caso do Pb (Pb^{2+}), Cu (Cu^{2+}) e Ni (Ni^{2+}) no poço RB, do Cu (Cu^{2+}) e Ni (Ni^{2+}) para o poço JE e do Zn (Zn^{2+}) para todos os poços exceto FEF e GM.

O As predomina em sua forma pentavalente (As^{5+}), como HAsO_4^{2-} ; o P aparece principalmente como H_2PO_4^- para os poços de fora do campus e HPO_4^{2-} para os poços do campus; a principal espécie de B é H_3BO_3 ; o Sb é predominante na forma pentavalente e ocorre como SbO_3^- ; o Si predomina como H_4SiO_4 ; o V ocorre principalmente como V^{5+} , com H_2VO_4^- como espécie em maior quantidade (exceto para o poço FEF, em que predomina HVO_4^{2-}); e as principais espécies calculadas para Al foram $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ para os poços do campus e $\text{Al}(\text{OH})_3$ para os demais poços.

O U hexavalente presente nos nove poços como cátion uranila (UO_2^{2+}) encontra-se complexado com carbonato, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, nos poços F2, RB, CM e FEF, e também com hidrogenofosfato, $\text{UO}_2(\text{HPO}_4)_2^{2-}$, na água dos poços F1, JE, IMECC, IB e GM.

O C inorgânico predomina como bicarbonato (HCO_3^-) em todos os poços com exceção do poço RB. Neste poço foi obtido 63% de H_2CO_3 e 37% de HCO_3^- . Este resultado é esperado conforme o diagrama de equilíbrio de H_2CO_3 - HCO_3^- - CO_3^{2-} em função do pH (6,1) e dos parâmetros de entrada do valor de alcalinidade (29,8 e 34,6 mg/L) da amostra, que são os menores dentre todos os poços.

Alguns elementos como Pb, Ni, Zn, Cu e Cr encontram-se como espécies diferentes dependendo do poço analisado. No caso do Pb, Zn e Ni, eles aparecem, sobretudo, ligados ao carbonato, enquanto o Cr encontra-se sob duas valências principais, Cr^{3+} e Cr^{6+} , sendo a primeira predominante nos poços JE e CM (como $\text{Cr}(\text{OH})_3$ principalmente) e a segunda nos poços F1, IMECC e IB (como CrO_4^{2-} principalmente). Essa diferença observada para o Cr é função dos potenciais redox medidos nos respectivos poços. Aqueles que apresentaram a espécie hexavalente do Cr como dominante também tiveram os mais altos valores de Eh, indicando ambientes mais oxidantes (F1), enquanto o oposto aconteceu para aqueles que tiveram a espécie trivalente como predominante, ou seja, menores valores de Eh medidos e indicando ambientes mais redutores (JE).

A especiação variável de Pb, Cu e Ni entre os poços deveu-se a diferenças nos valores de alcalinidade. Os poços com mais altas concentrações de bicarbonato, como F1,

apresentaram as espécies carbonáticas de Pb, Cu e Ni como predominantes, enquanto que aqueles com mais baixas concentrações de bicarbonato, como RB, esses íons aparecem predominantemente sob sua forma livre. Nos poços com menor alcalinidade, o íon CO_3^{2-} é preferencialmente associado a outros ligantes como o Ca e o Mg. Uma situação de meio-termo é o poço JE, onde o Ni e o Cu aparecem principalmente como Ni^{2+} e Cu^{2+} e o Pb como PbCO_3 . O valor de alcalinidade de JE é intermediário entre os valores dos poços F1 e RB e o CO_3^{2-} foi suficiente para se ligar ao Pb mas não para formar NiCO_3 e CuCO_3 . O caso do Zn não pode ser encaixado nesse mesmo quadro porque os únicos dois poços com ZnCO_3 como espécie dominante (GM e FEF) possuem alta alcalinidade, mas outros poços com alcalinidade mais alta (F1) apresentam o Zn^{2+} como espécie dominante.

4.4. COMPARAÇÃO DOS DADOS DOS POÇOS DA UNICAMP

A prefeitura do campus monitora regularmente os parâmetros de potabilidade das águas dos poços da Unicamp. A composição geral dos quatro poços também foi medida nos últimos anos em projetos de iniciação científica (Canavez e Enzweiler, 2012; Bulia e Enzweiler, 2013). Alguns resultados analíticos de amostragens realizadas em setembro/11, janeiro/12 e maio/13 serão comparados com os dados obtidos neste trabalho.

Os dados dos parâmetros físico-químicos mantiveram-se praticamente constantes. Os valores mais elevados de parâmetros como a CE em jan/14 são apenas reflexo da contaminação observada.

As concentrações dos principais íons variaram um pouco em valores absolutos com o passar dos anos, porém as diferenças mais significativas foram observadas para os ânions, em especial para SO_4^{2-} , F^- e NO_3^- (Figuras 4.12, 4.13 e 4.14) em alguns poços. A concentração de SO_4^{2-} aumentou no poço FEF alcançando um pico em jan/14, resultante da limpeza dos poços conforme já mencionado. Nos demais poços a concentração de sulfato variou pouco. Diferenças relativas maiores foram observadas na concentração de F^- , principalmente no poço FEF, seguido pelo poço GM e mais sutis nos poços IB e IMECC. Já o NO_3^- apenas mostra variações mais expressivas nas concentrações medidas nos poços IMECC e IB.

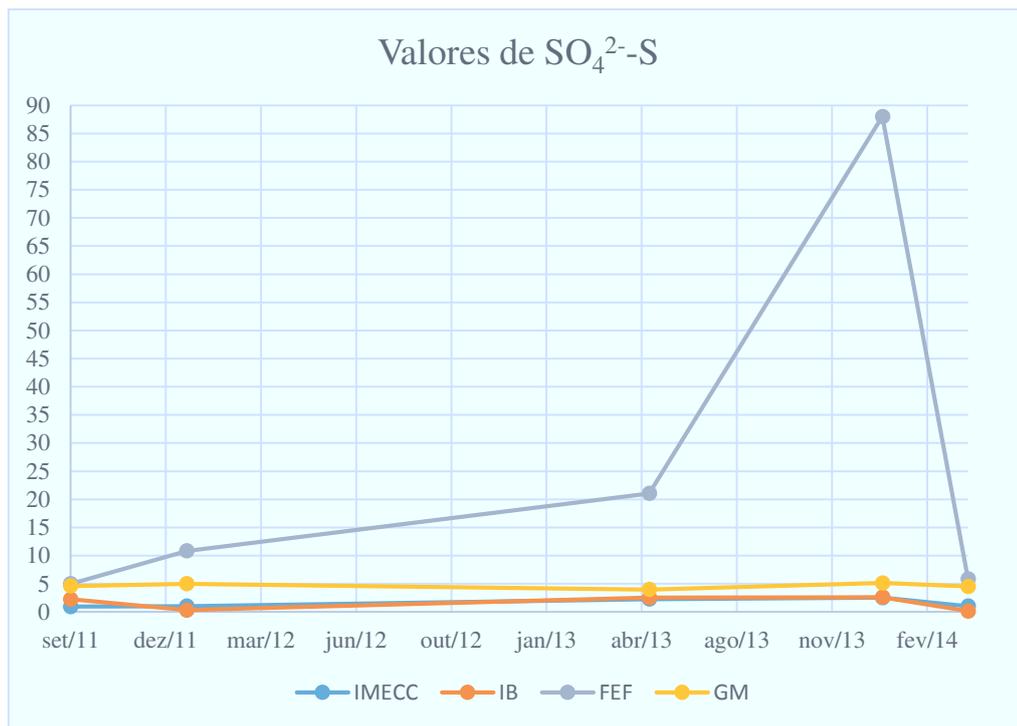
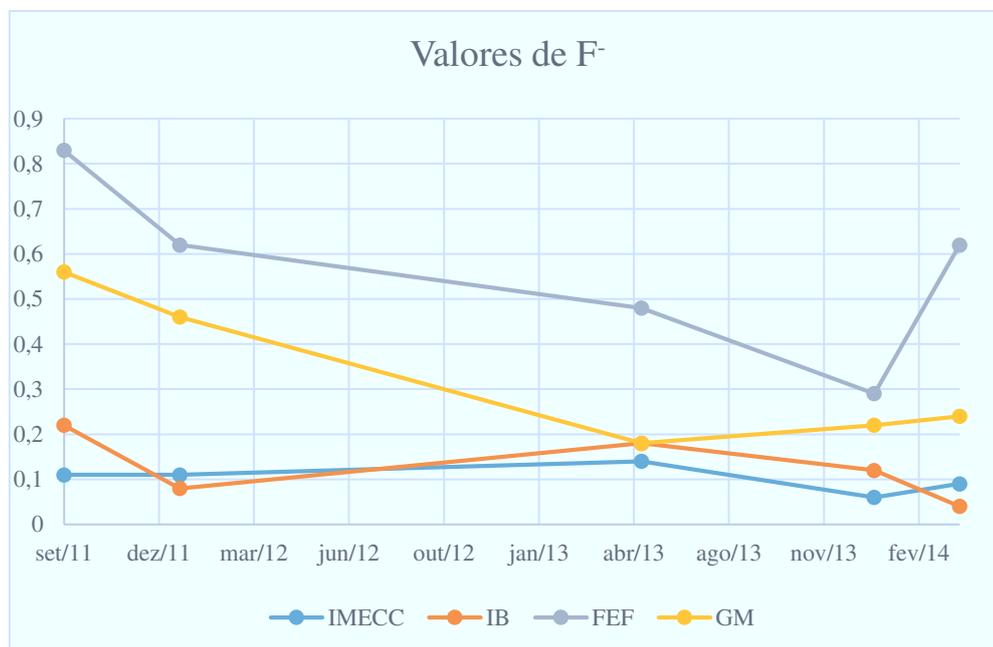
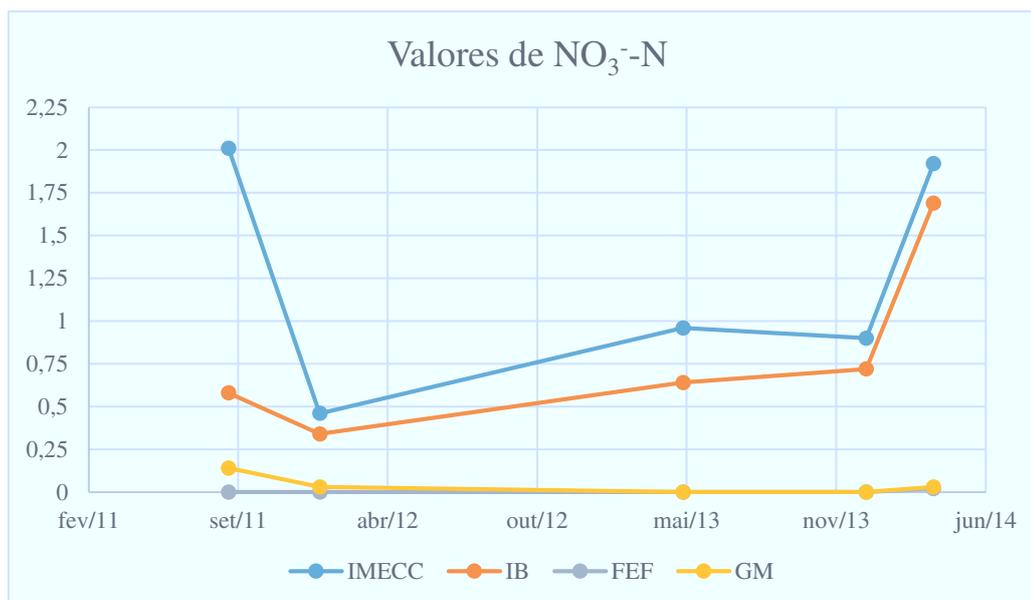


Figura 4.12. Série de dados de sulfato nos poços da Unicamp, obtidos para as amostragens realizadas entre 2011 e 2014.



Figuras 4.13. Série de dados de fluoreto nos poços da Unicamp, obtidos para as amostragens realizadas entre 2011 e 2014.



Figuras 4.14. Série de dados de nitrato nos poços da Unicamp, obtidos para as amostragens realizadas entre 2011 e 2014.

Foi observado que há uma relação entre maiores valores do íon sulfato e de Ca^{2+} , especialmente para o poço FEF. Este poço pode ter maior tendência à formação de incrustações e possivelmente o IB também, mas em menor proporção.

Os dados analíticos das amostragens de 2011 para 2012 mostram maiores mudanças nas concentrações medidas para o poço IB, onde, por exemplo, a concentração de SO_4^{2-} -S caiu cerca de sete vezes (de 2,29 mg/L em set/11 para 0,31 mg/L em jan/12) e a de Mg^{2+} dobrou (de 3,9 mg/L em set/11 para 6,9 mg/L em jan/12). De 2012 para 2013 houve principalmente diferenças para os poços GM e FEF, quase sempre concomitantes. E em relação ao último ano, foram os valores de PO_4^{3-} para o poço GM e de Ca^{2+} e SO_4^{2-} para o poço FEF as maiores divergências observadas. Canavez e Enzweiler (2012) apontaram possíveis contaminações por nitrato para os poços IMECC e IB, o que foi confirmado neste estudo.

As mudanças composicionais observadas para elementos-traço foram menos significativas do que aquelas que ocorreram para os principais íons dissolvidos. No entanto, alguns podem ser destacados. Nas amostragens de 2011 para 2012, o poço IB também apresentou as maiores diferenças (p. ex., Cr, Cu, Mo, U e Zn). De 2012 para 2013, todos os poços apresentaram diferenças maiores em relação às amostragens anteriores. Destacou-se o poço GM, que foi desativado meses antes da amostragem e que apresentou um aumento de 18 vezes na concentração de Fe da água. Em relação aos valores de 2013 para 2014, as principais

diferenças observadas foram nos valores anômalos resultantes da contaminação por limpeza dos poços da amostragem de jan/14 (vide poço FEF para Mn, Ti e Zn), no aumento das concentrações de Zn e diminuição das concentrações de Ba em todos os poços, de Mn no poço FEF (de 21,93 µg/L em mai/13 para 9,27 µg/L em abr/14) e de Fe no poço GM (de 128 µg/L em mai/13 para <LD em abr/14).

Os metais que se destacaram em cada amostra, conforme já comentado, mantiveram o padrão anterior. Por exemplo, o poço IB sempre apresentou a maior concentração de V; o U continuou com valor elevado na água do poço GM; Sr, Ba e Mo apresentaram-se com maiores valores no poço FEF; e no poço IMECC o Cs, embora apareça em baixa concentração (0,35 µg/L), continuou com o dobro da concentração dos demais poços.

A avaliação de parâmetros composicionais permite afirmar que os poços da Unicamp se distinguem dos demais poços amostrados. Um exemplo é o U, que apresentou concentrações de destaque nos poços FEF e GM. Esse quadro se repete para outros constituintes (p. ex., Mo, As, Cl⁻ e SO₄²⁻), cujas concentrações são comparativamente mais elevadas nos poços do campus em relação às demais águas subterrâneas amostradas. Quanto aos parâmetros físico-químicos, a água dos poços da Unicamp apresentou maiores valores de pH (>7), enquanto nos poços externos ao campus somente a água do poço F1 apresentou pH>7. Da mesma forma, a CE (e conseqüentemente o TDS) é maior nas águas subterrâneas amostradas no campus.

Bulia e Enzweiler (2013) apontaram uma provável interferência entre os poços FEF e GM, relação que não pode ser confirmada neste estudo. No estudo de Bulia e Enzweiler (2013), a relação entre os poços foi estabelecida com base em algumas variações composicionais simultâneas na água dos dois, sobretudo, na concentração de U, que diminuiu na água do poço GM e aumentou na do FEF. Tal variação foi atribuída à desativação do primeiro, todavia não foi confirmada neste estudo. Mas os dois poços têm em comum valores comparativamente mais elevados de F⁻, Na⁺, SO₄²⁻, Mo, Ti e U. Da mesma forma, verificou-se também que eles apresentam valores bem diferentes entre si para outros elementos (p. ex., Zn, Pb e Sb). Tais semelhanças possivelmente devem-se apenas à influência de um mesmo litotipo hospedeiro.

As diferenças composicionais obtidas entre a amostragem de 2012 e a deste estudo refletiram-se na especiação elementar. Por exemplo, na amostragem mais recente o Zn²⁺ somente foi a principal espécie do elemento nos poços IMECC e IB, enquanto ZnCO₃ foi a principal espécie nos poços FEF e GM. O fósforo que predominava como H₂PO₄⁻ passou para

HPO_4^{2-} . A espécie $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ predominava no poço GM e na amostragem do presente estudo predominou $\text{UO}_2(\text{HPO}_4)_2^{2-}$. Este último resultado pode ter sido um artefato causado pelo produto de limpeza. No poço FEF, há dois anos a principal espécie era hidróxi-uranila, $\text{UO}_2(\text{OH})^+$, e na mais recente passou a ser a ligada ao carbonato, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$.

4.5. RAZÃO Rb/Cs

A razão Rb/Cs em águas também pode revelar informações sobre a rocha hospedeira e processos de alteração atuantes. Tanto o Rb como o Cs substituem o K nos minerais, dos quais podem ser liberados durante a alteração de feldspatos e micas ou podem ser incorporados a minerais neoformados, como os argilominerais. Vários estudos (Hart, 1969; Brouwer et al., 1983; Berger et al., 1988; Wampler et al., 2012) mostram que o Cs é preferencialmente adsorvido nos argilominerais, enquanto o Rb, que tem menor raio iônico que o Cs, tende a ser preferencialmente incorporado na estrutura desses minerais, no lugar do K. Desse modo, fluidos de alteração devem ter razões Rb/Cs diferentes das razões das rochas originais inalteradas. Isso sugere que rochas sendo alteradas determinam as razões Rb/Cs na água e que as águas estão em equilíbrio com a assembleia de minerais de alteração de suas rochas hospedeiras. Valores mais altos para razões Rb/Cs podem ser resultado de duas diferentes situações: rocha hospedeira sedimentar, sobretudo aquela mais pelítica, ou rocha hospedeira rica em minerais de K se alterando para argilominerais.

As razões Rb/Cs calculadas para as águas subterrâneas estudadas resultaram nos valores: F1 ~ 34; F2 ~ 4,5; JE ~ 114; RB ~ 36; CM ~ 27; IMECC (24/4) ~ 7,8; IB (24/4) ~ 20,7; FEF (24/4) ~ 21,3; GM (24/4) ~ 17,7. Bulia e Enzweiler (2013) calcularam as razões para os litotipos equivalentes àqueles hospedeiros dos aquíferos locais encontrando os seguintes valores: granito ~ 151; gnaiss ~ 134; diabásio ~ 56; arenito parte clara ~ 34; arenito parte escura ~ 18. Tais valores serão utilizados para discussão dos litotipos sugeridos para cada poço (tópico 4.6).

4.6. INFLUÊNCIA DA ROCHA HOSPEDEIRA

Com os resultados analíticos obtidos procurou-se estabelecer relações entre litotipos e a sua influência na composição das águas de cada poço. Dados de perfis de construção foram pesquisados nos acervos dos sistemas Siagas e DAEE e requisitados nos próprios locais de

instalação dos poços. Entretanto apenas os dos poços da Unicamp e do poço F2 foram obtidos, apesar desse último apresentar uma descrição questionável.

Primeiro, para os poços do campus, a relação água-rocha estabelecida por Bulia e Enzweiler (2013) se manteve. Os poços FEF e GM foram os que continuaram mais parecidos com o quadro observado em 2013: influência do arenito com alguma interferência do diabásio. Os valores significativos de Na e Ca encontrados, que indicam intemperismo de plagioclásio, mineral típico de rochas basálticas, mostram alguma relação com o diabásio, o que faz sentido, uma vez que este intrude arenitos do subgrupo Itararé em Campinas. As razões Rb/Cs obtidas para estes dois poços foram próximas às das porções do arenito investigado por Bulia e Enzweiler (2013), o que também reforça a sugestão do arenito como litotipo hospedeiro. Para o poço IMECC, Ca e Mg continuam caracterizando a composição química de suas águas, como o esperado para águas influenciadas por rochas basálticas, porém o Cu não é mais um elemento-traço de destaque como apontado anteriormente. E para o poço IB ainda sugere-se uma influência mista dos litotipos descritos no perfil geológico do poço, arenito, granito e diabásio, onde o V como traço em destaque aponta para influência do diabásio, a quantidade relevante de K dissolvida aponta influência do granito e a razão Rb/Cs próxima a do arenito analisado (Bulia e Enzweiler, 2013) aponta influência desta rocha.

A concentração dos ETR em águas é controlada por cinco fatores: (i) rocha hospedeira; (ii) adsorção em fases sólidas; (iii) complexação em solução e superficial por reações com ligantes inorgânicos e/ou orgânicos; (iv) precipitação de fosfatos de ETR; e (v) mistura de águas subterrâneas (Tang e Johannesson, 2005). Muitos autores (p. ex., Zhou et al., 2005; Hannigan, 2005; Johannesson et al., 2005, Tang e Johannesson, 2005) observaram que o padrão ETR das rochas dos aquíferos assemelha-se aos das águas por elas armazenadas. Dessa forma, os ETR são potenciais rastreadores da interação água/rocha. Contudo, estudos anteriores (Johannesson e Hendry, 2000; Leybourne et al., 2000; Johannesson et al., 1999) também mencionam padrões ETR de águas muito distintos de suas hospedeiras. Neste caso, as águas apresentam padrões ETR altamente fracionados, isto é, tipicamente enriquecidos em ETRP (Johannesson et al., 2005) comparados aos de seus respectivos litotipos hospedeiros. Portanto, a concentração dos ETR em águas subterrâneas é controlada pela composição dos litotipos hospedeiros, mas modificada em função da complexação, da solubilidade dos minerais e de reações de adsorção e precipitação (Johannesson e Lyons, 1994; Johannesson et al., 1994; Johannesson e Zhou, 1999). Durante a lixiviação das rochas, os ETRL liberados ligam-se a minerais secundários (argilominerais), enquanto os ETRP dissolvidos tendem a

formar complexos estáveis que os mantêm em solução (Johannesson et al., 2005). Estes processos resultam no fracionamento dos ETR em águas.

A comparação dos padrões das rochas estudadas por Bulia e Enzweiler (2013) (Figura 4.15) com os obtidos para as águas subterrâneas coletadas nos poços do campus (Figura 4.2) indica algumas semelhanças dentro dos limites impostos pelo fracionamento e também dada a possibilidade de a água ter contato com mais de um litotipo. O padrão obtido para a água do poço GM assemelha-se ao padrão observado para o arenito claro. O padrão desta rocha é um pouco mais retilíneo que o da água do poço GM, que apresenta um sutil enriquecimento em ETRP. Da mesma forma, o padrão para a água do poço FEF é enriquecido em ETRP, assim como o do arenito que contém a película escura, o que sugere que a água extraída nesse poço tem mais contato com rocha sedimentar, possivelmente enriquecida em ETRP. Já o padrão obtido para a água do poço IB, que também é enriquecido em ETRP em relação ao ETRL, é semelhante ao do diabásio, exceto pela anomalia positiva de Eu deste. Esse enriquecimento dos ETR pode estar associado ao fracionamento dos ETR na água, mas tal resultado também suporta a proposta de que o diabásio é um dos litotipos hospedeiros. O padrão dos ETR da água do poço IMECC, que é enriquecido em ETRL, por sua vez, não é semelhante ao da amostra de diabásio, que é enriquecido em ETRP, conforme esperado. Contudo, neste poço parece haver interferência de ordem antrópica, sugerida pelas concentrações de nitrato e Gd (tópicos 4.2.1 e 4.2.3), a partir qual foi proposta uma inter-relação entre águas subterrâneas e superficiais. Em águas superficiais é comum encontrar-se material coloidal, o qual muitas vezes apresenta dimensões reduzidas que não permitem sua filtração por membrana de 0,22 µm de diâmetro de poro. Os coloides de águas naturais são formados principalmente por oxihidróxidos de ferro, alumínio e manganês (Sholkovitz, 1992) e matéria orgânica (Hedges et al., 1994), pelos quais os ETR possuem grande afinidade. Alguns autores (Kulaksız e Bau, 2007; Dia et al., 2000) estimam que até 90% dos ETR “dissolvidos” em águas superficiais estão associados aos coloides. Sholkovitz (1992) determinou que os ETRL estão presentes em coloides estabilizados pela matéria orgânica e com Fe em sua composição. Dessa forma, supõe-se que o enriquecimento em ETRL observado para as águas do poço IMECC pode ser resultado da interação com as águas superficiais.

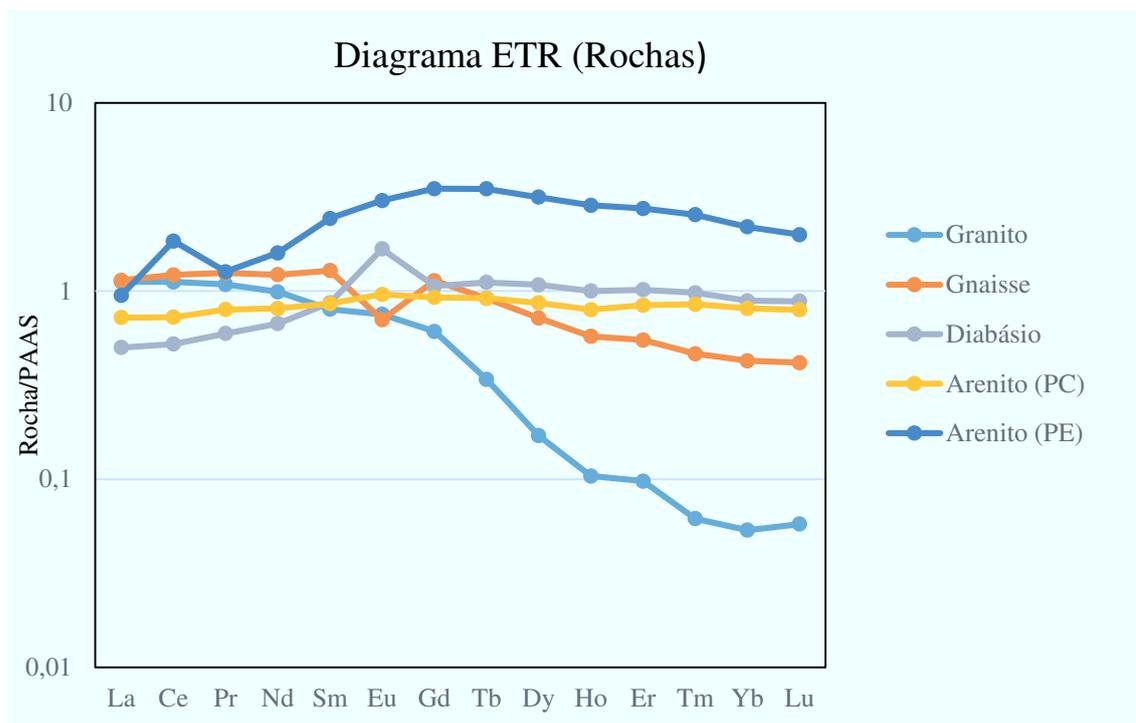


Figura 4.15. Logaritmo das concentrações dos lantanídeos normalizados em relação aos seus valores no PAAS (McLennan, 1989) para as rochas estudadas por Bulia e Enzweiler (2013). PC – Parte clara e PE – Parte escura.

Para o poço F1 sugere-se que o litotipo predominante do aquífero seja o diabásio. Essa conclusão foi extraída com base em dois aspectos principais observados em sua hidroquímica: (i) pelos altos valores de Ca e Mg encontrados nas amostras desse poço. Os dois elementos são típicos da lixiviação de piroxênios (Ca e Mg) e plagioclásios (Ca), minerais predominantes em rochas de composição basáltica. E (ii) este o poço também apresentou as maiores concentrações absolutas de V e Cr, elementos-traço típicos de rochas máficas.

Para o poço JE, a principal influência na composição de suas águas provavelmente é o granito do aquífero cristalino. Essa relação advém da sua localização, conforme o mapa geológico do município (Figura 2) e de observações em campo de afloramentos de granitos da suíte Morungaba. A composição química da água do poço JE também foi importante para definir o litotipo influente. O poço JE foi o que apresentou a maior concentração de K, possivelmente proveniente da hidrólise e dissolução de K-feldspato e biotita, o primeiro um mineral essencial de rochas graníticas e o segundo um acessório frequente. Concentrações relevantes de Ca e Na também foram medidas, possivelmente lixiviados de algum plagioclásio presente, o qual também pode estar presente em granitoides. Além disso, o poço apresentou os valores mais elevados de Ba (180 µg/L), elemento comum em rochas

sedimentares (Bulia e Enzweiler, 2013; Dinelli et al., 2010; WHO, 2004) e ígneas (WHO, 2004). Pela razão Rb/Cs = 114 calculada pode-se propor ainda que o granito hospedeiro apresente-se em estado mais evoluído de alteração. Granitos são rochas tipicamente ricas em K-feldspato e biotita, que quando intemperizadas tem seus minerais alterados para argilominerais, apresentando assim maiores razões Rb/Cs como a determinada.

A hidroquímica da água do poço CM parece ter influência mista de litotipos do aquífero cristalino, isto é, de granito e diabásio. Essa proposta advém dos valores significativos de Ca e Mg, possivelmente oriundos da hidrólise e dissolução de piroxênios e plagioclásios, o que sugere fonte provável do diabásio, e de K, provenientes da hidrólise e dissolução de biotita e K-feldspato, o que indica fonte provável do granito. O poço CM também apresentou o segundo maior valor de Cr medido. Este elemento-traço é típico de rochas máficas, confirmando a possível influência do diabásio.

O poço F2 apresentou composição “exótica” em comparação aos poços demais estudados. O perfil construtivo obtido descreve o gnaiss como rocha hospedeira, contudo o mesmo também foi considerado questionável. Dinelli et al. (2010) identificaram nas rochas metamórficas por eles analisadas concentrações mais elevadas de W e, das amostras de água subterrânea analisadas, a do poço F2 apresentou a maior concentração absoluta (e destoante) de W (0,421 µg/L). Johannesson et al. (2013) obtiveram valores relativamente elevados de W (0,35 ng/L a 0,24 µg/L) que seriam resultado de contato com arenitos em zonas de redução de sulfato, mas não há evidência deste ambiente na área. Bulia e Enzweiler (2013) encontraram maiores valores de W (0,81 mg/kg para a parte clara e 3,4 mg/kg para a película escura) numa amostra de arenito recoberta por uma película escura e coletada nas proximidades. O poço F2 também apresentou concentração de Mo (1,5 µg/L) acima da média, e esse elemento apresenta comportamento geoquímico similar ao W. O arenito com a película escura contém 1,4 mg/kg de Mo. A razão Rb/Cs (4,5) suporta a exclusão do gnaiss como litotipo hospedeiro, uma vez que as amostras de arenito da área apresentaram razões de Rb/Cs de 34 e 18, enquanto o gnaiss tem Rb/Cs = 134. Desse modo sugere-se que o aquífero seja de rocha sedimentar.

E para o poço RB, uma consulta ao sistema DAEE apontou coordenadas bem próximas as do colégio Rio Branco como sendo zona de influência do aquífero caracterizado pelo subgrupo Itararé (Tubarão). A geomorfologia do terreno (porção mais baixa) também favoreceu a indicação de rochas sedimentares como o litotipo local. A análise química, por sua vez, contribuiu permitindo a exclusão do diabásio como rocha hospedeira, já que foram

medidas baixas concentrações de Ca e Mg nesse poço. Infere-se portanto que o principal litotipo influente seja o arenito.

4.7. CASO DO URÂNIO

A quantidade de urânio dissolvida nas águas subterrâneas, assim como para a maioria dos elementos químicos, depende consideravelmente da composição química e mineralógica da rocha e solo hospedeiros, da química geral da água e do tempo de residência da interação rocha ou solo/água. A concentração típica de U em águas subterrâneas potáveis em muitas partes do mundo é menor que 1 µg/L (Nriagu et al., 2012) e a concentração média mundial de U em água de rio é 0,372 µg/L (Gaillardet et al. 2014). Os intervalos de concentração citados por Bonotto (2013) são de 0,1 a 10 µg/L para águas de rios, lagos e subterrâneas.

O intervalo de valores de U obtidos para os poços externos ao campus ficou entre 0,10 µg/L (JE) e 3,6 µg/L (F2), com valor médio de 0,66 µg/L, o que indica concentração média menor que as obtidas para os poços da Unicamp (IB = 0,63 µg/L – GM = 68 µg/L, com valor médio de 22 µg/L). Deduz-se que os valores anômalos mensurados nos poços GM e FEF são locais, sem maior abrangência. Sugere-se que a fonte do U seja a rocha sedimentar, que dentre os litotipos analisados por Bulia e Enzweiler (2013) apresentou os maiores valores de U (2,3 mg/kg).

Um estudo realizado por Bonotto (2013) ajuda a sustentar a proposta de que seja o arenito o litotipo preponderante em contato com as águas com maiores concentrações de U. No seu estudo, Bonotto (2013) investigou três diferentes aquíferos da Bacia do Paraná, dois sedimentares, Bauru e Guarani, e um fraturado, Serra Geral. A partir dos resultados obtidos, Bonotto (2013) afirma que a dissolução de U é menor de rochas ígneas fraturadas do que de sedimentares porosas. Para isso, o autor mostra que o “coeficiente de mobilidade”, definido anteriormente (Bonotto, 1998) como a razão entre a concentração (massa/volume) da espécie adsorvida por unidade de fração em massa (massa/massa) do adsorvente, de rochas sedimentares porosas é maior do que o de ígneas fraturadas. Utilizando os valores obtidos para os poços IMECC (24/4) e GM (24/4) para exemplificar a proposição, já que estes dois poços são considerados os mais representativos de influência do diabásio e do arenito, respectivamente, mais os dados das rochas medidas por Bulia e Enzweiler (2013), os valores calculados do “coeficiente de mobilidade” foram de 5,1 para o poço IMECC e 21,0 para o poço GM, o que confirma o coeficiente proposto por Bonotto (2013) para as rochas basálticas.

Ivanovich e Harmon (1992) explicam que o U em rochas ígneas fraturadas não está acessível para dissolução, pois se encontra incorporado em minerais acessórios resistentes ao intemperismo como a monazita, o zircão, o esfeno e a alanita.

Rochas de uma mesma classificação possuem uma variabilidade natural, em especial as sedimentares. Assim, o estudo de Bonotto (2013) pode ser usado para esclarecer a questão da anomalia ter caráter local. Para demonstrar que o U do arenito dissolve mais facilmente que o presente no diabásio, Bonotto (2013) utilizou diferentes amostras de rochas e com valores diferentes de concentração mássica do elemento, isto é, desde valores mais altos como 5,89 $\mu\text{g/g}$ para um arenito Pirambóia até valores bem baixos de 0,01 $\mu\text{g/g}$ de um arenito Bauru. Mesmo algumas das rochas básicas estudadas, como uma amostra de diabásio Serra Geral, apresentavam valores mais elevados de U que os obtidos por Bulia e Enzweiler (2013) para o arenito. Portanto, a variabilidade composicional do aquífero sedimentar deve ser a razão de haver diferentes valores de U encontrados entre diferentes poços. Levanta-se a possibilidade do litotipo hospedeiro dos poços FEF e GM ser mais rico em U, e por isso estar gerando a anomalia, ao passo que os arenitos hospedeiros nos poços F2 e RB não apresentariam concentrações similares do elemento e, portanto, não produziriam valores anômalos na água extraída destes poços. A hidroquímica dos poços F2 e RB também é bastante distinta da dos poços da Unicamp.

A série temporal das concentrações de U obtidas para o poço GM é mostrada na Figura 4.16. O valor de U obtido para o poço GM oscilou entre 66 $\mu\text{g/L}$ (jan/12) e 50 $\mu\text{g/L}$ em abr/14. Em jan/14 o valor médio foi ligeiramente mais alto (69 $\mu\text{g/L}$), uma possível influência da limpeza do poço. O poço FEF apresentou valores maiores com o tempo, 6,5 $\mu\text{g/L}$ em jan/12, 17 $\mu\text{g/L}$ em mai/13 e 39 $\mu\text{g/L}$ em jan/14, mas voltou para 7,0 $\mu\text{g/L}$ em abril/14. Os outros dois poços do campus não apresentaram mudanças significativas nas concentrações de U. Pela amostragem de janeiro, não só o poço GM estaria acima do limite máximo de 30 $\mu\text{g/L}$ estabelecido pela Portaria N° 2.914 de 2011 do Ministério da Saúde, como também o FEF. Na amostragem de abr/14 apenas o poço GM manteve concentração acima da estipulada pela portaria, o que tem sido observado desde a amostragem de 2011.

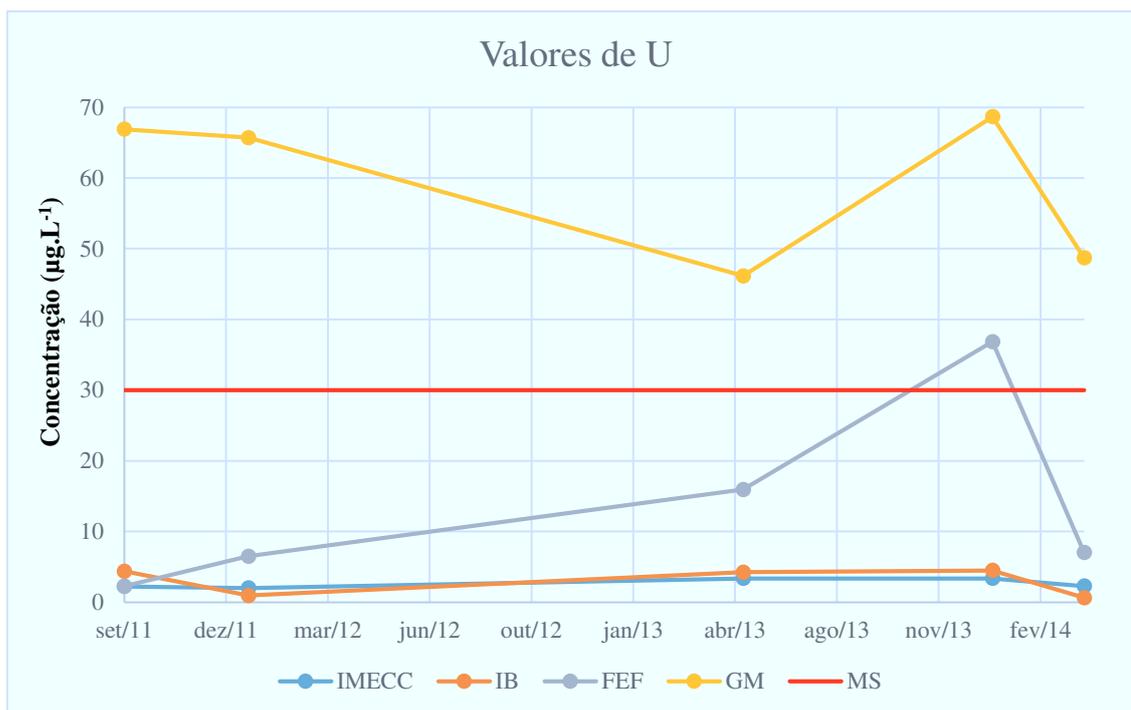


Figura 4.16. Série de dados de U nos poços da Unicamp, obtidos para as amostragens realizadas entre 2011 e 2014. A reta MS representa o valor máximo permitido pelo Ministério da Saúde para U.

O resultado de U da amostragem de jan/14 no poço FEF também sofreu influência da limpeza dos poços, mas os poços IMECC e IB mantiveram as concentrações da amostragem anterior (mai/13), confirmando que não são influenciados pela rocha sedimentar. Além do aumento nas concentrações dos poços GM e FEF em jan/14 poder estar relacionado com a dissolução de incrustações pós-limpeza, também poderia haver uma oscilação no nível potenciométrico da água de acordo com as estações (mais seca ou mais chuvosa). Este ano foi observado um regime hídrico atípico, com um verão extremamente seco, o que favoreceu uma queda significativa nos níveis da água nos poços. Segundo os responsáveis pelos poços, os testes de vazão acusaram quedas para até menos da metade da usual.

O U é um elemento sensível a mudanças de pH e Eh (Bonotto, 2013). Os poços FEF (8,1) e GM (7,9) foram aqueles com os maiores pH medidos, concordante com as maiores concentrações de U encontradas para estes dois. Nas condições observadas de Eh e pH a migração do U é mais influenciada pela complexação com carbonato (Langmuir, 1978).

O urânio possui valências +2, +3, +4, +5 e +6, sendo as duas primeiras consideradas poderosos agentes redutores, os estados de oxidação +4 e +6 são comuns na natureza e a valência +5, em presença de água, é instável em relação a +4 e +6 (Krauskopf, 1972). O íon U^{4+} ocorre como UO_2 , na sua variedade bem cristalizada (uraninita) ou na forma

microcristalina (pechblenda). Se este íon reage com bases, forma hidróxidos extremamente insolúveis, como $U(OH)_4$. Em contrapartida, o íon U^{6+} forma o cátion uranila (UO_2^{2+}), que é solúvel (Bonotto e Silveira, 2006). Logo, os compostos de U^{6+} são mais móveis que os de U^{4+} , o que acontece, segundo Goldschmidt (1954), por causa do maior potencial iônico do U (VI).

A mobilização do U em águas está relacionada com processos intempéricos de dissolução química e transporte físico (Bonotto e Silveira, 2006). Langmuir (1978) ressalta vários fatores afetam a distribuição do U nas águas naturais. Dentre eles estão o teor de U na rocha matriz, o tempo de residência do U no ambiente, a variação climática sazonal, o pH, o estado de oxidação, a concentração dos demais constituintes, especialmente carbonatos, vanadatos, fosfatos, sulfetos, cálcio e potássio, e a presença de matéria orgânica. Desse modo, o U migra nas águas superficiais e subterrâneas pelo transporte do cátion uranila, que forma complexos solúveis com os ânions dissolvidos disponíveis. Nas águas naturais, os principais complexos de uranila são formados com flúor (em condições ácidas), fosfatos (em condições quase neutras) e carbonato (em condições alcalinas) (Bonotto e Silveira, 2006).

Os resultados obtidos pela modelagem mostraram que as principais espécies solúveis de urânio são as ligadas ao carbonato e ao fosfato (este último foi resultado da contaminação com o produto de limpeza). Isso se encaixa bem ao esquematizado na Figura 4.17. Todas as amostras estudadas apresentaram pH entre 6 e 8, justamente o campo em que se encontram as maiores concentrações de $UO_2(HPO_4)_2^{2-}$ e $UO_2(CO_3)_2^{2-}$. No entanto, ressalta-se que, embora o gráfico apresente algumas amostras como se encaixando melhor no campo do fosfato, na prática sua espécie predominante é aquela ligada ao carbonato (como, por exemplo, a amostra do poço RB). Isso ilustra bem que o pH não é o único fator determinante dos complexos que podem se formar, mas também a concentração das espécies ligantes pode ser um fator determinante. A concentração de bicarbonato é bem superior à de fosfato e por isso as espécies mais solúveis obtidas na modelagem foram as carbonáticas. Isto é válido para o poço RB, com pH 6,1 mas concentração de insuficiente ($PO_4^{3-} < LD$) para formar o respectivo complexo.

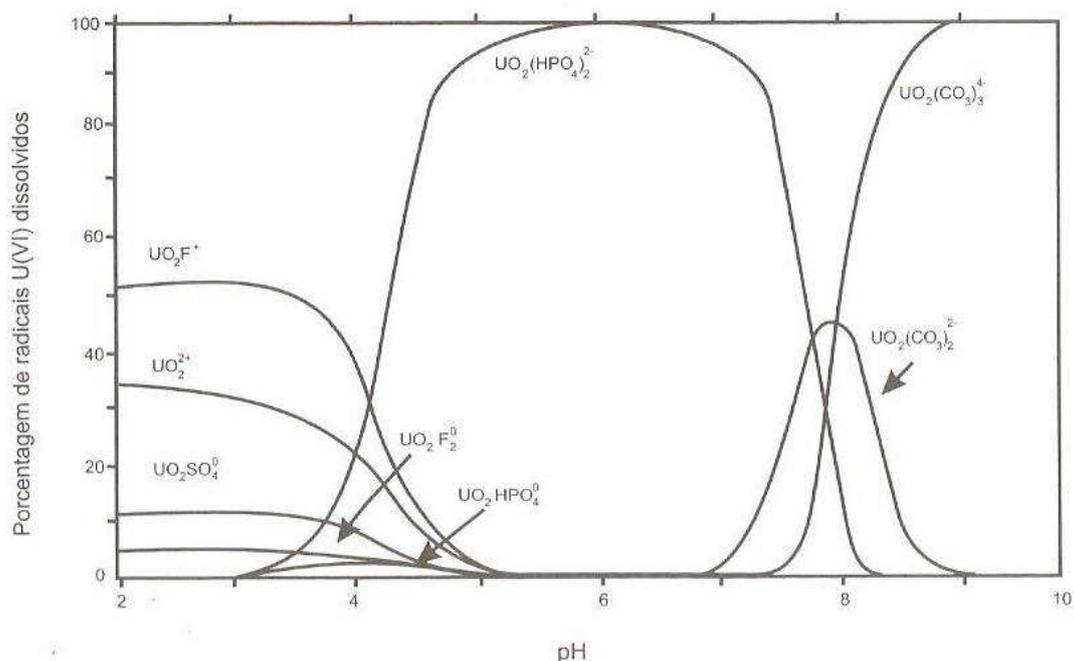


Figura 4.17. Distribuição de complexos uranila em função do pH em águas subterrâneas (Langmuir, 1978).

Bonotto (2013) estabelece relações diretas das concentrações de U dissolvido com valores de crescentes de pH, CE, bicarbonato e carbonato. Em geral, há uma tendência da migração de U acompanhar o aumento de HCO_3^- - CO_3^{2-} na solução. No entanto, os poços IMECC e F1 apresentaram valores elevados de alcalinidade e baixas quantidades de U dissolvidas comparados aos poços FEF e GM. Neste caso, o que prevaleceu foi a composição mineralógica do litotipo hospedeiro (diabásio).

A concentração de U em águas e seus efeitos gera intensa discussão porque ainda há grande incerteza em relação aos males que o mesmo pode causar à saúde quando ingerido em grandes quantidades. Alguns estudos apontam que este elemento seria potencialmente carcinogênico e estaria ligado a disfunções renais principalmente (ATSDR, 2011; Nriagu et al., 2012). No entanto, a Comissão Internacional de Proteção Radiológica aponta que pelo menos 98% do U ingerido em formas solúveis é descartado nas fezes, sendo que apenas uma pequena parte do U solúvel ingerido (0,1 a 2%) é absorvido no trato gastro-intestinal e, deste, 66% é eliminado com a urina num período dentro de 24 h. O que o organismo retém é distribuído e estocado nos rins (12-25%), ossos (10-15%) e uma pequena porção acaba nos tecidos moles (Prat et al., 2009).

Mesmo assim, concentrações anômalas de U nas águas são muitas vezes a causa de intervenções onde elas são encontradas. Um estudo realizado por Prat et al. (2009) no sudeste

da Finlândia, com uma população local que convive com valores elevados de U e não apresenta quaisquer sintomas clínicos, levou a concluir que a especiação do U seria o motivo da ausência de efeitos adversos na saúde da população. Durante as investigações foi mostrado que os cátions uranila e cálcio se encontravam como espécies carbonáticas, $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ e $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$, consideradas não-tóxicas e não-biodisponíveis. O cátion uranila tende a ligar-se preferencialmente a compostos oxigenados inorgânicos ou a moléculas orgânicas com funções oxigenadas, sendo o carbonato o ligante mais forte. A espécie envolvida dependerá da quantidade de Ca disponível. Em contraposição, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ e $\text{UO}_2\text{Cit}_2^{2-}$ são indicadas como espécies citotóxicas.

Com base nos resultados obtidos na modelagem geoquímica, pode-se apontar que, mesmo com os valores de U acima do estipulado pelo Ministério da Saúde, como é o caso do poço GM, ou oscilando, como foi o caso do poço FEF, as águas dos mesmos não seriam potencialmente problemáticas, já que as principais espécies encontradas para o elemento são a carbonática ($\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$), no poço FEF, ou a fosfática ($\text{UO}_2(\text{HPO}_4)_2^{2-}$), no poço GM, e não aquelas indicadas como mais tóxicas. A espécie $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$, indicada como uma das mais tóxicas, aparece como 36% das espécies de U encontradas para o poço FEF e 3% na modelagem de U do poço GM. No entanto, há evidências de que esta última espécie se combina com Ca^{2+} a partir de concentrações desse íon de 16 mg/L (Prat et al., 2009). E os valores de cálcio nas amostras GM e FEF superam este valor. As espécies de carbonatos de uranila e cálcio não foram encontradas na modelagem realizada porque as suas constantes de formação estão ausentes no banco de dados do código utilizado. De qualquer forma, a Universidade mantém o poço GM desativado e a distribuição de águas dos poços é feita pela mistura da água extraída dos três poços ativos, resultando numa concentração final bem inferior à recomendada pela portaria do Ministério da Saúde.

5. CONCLUSÃO

A relação da composição química das águas subterrâneas amostradas dos nove poços tubulares com os aquíferos do campus da Unicamp e arredores foi estabelecida para a maior parte dos poços. A variabilidade hidroquímica obtida nos resultados confirmou a complexidade geológica da área e conseqüentemente dos seus aquíferos.

Os resultados obtidos para os principais íons dissolvidos nas águas coletadas foram utilizados para classificá-las segundo o diagrama de Piper. A maior parte das amostras foi classificada como águas bicarbonatadas cálcicas com alguma influência dos álcalis. A água de um poço (F2) foi classificada como bicarbonatada alcalina por conter valor elevado de Na^+ . O poço F2 também apresentou concentração anômala de Br^- (0,9 mg/L), enquanto nos demais poços este íon não foi detectado, e a mais elevada de F^- (0,6 mg/L). Os poços da Unicamp foram amostrados duas vezes. Os resultados analíticos da primeira amostragem, realizada uma semana após a limpeza dos poços, mostraram concentrações relativamente mais elevadas de SO_4^{2-} e Ca^{2+} , especialmente para o poço FEF, o que foi atribuído à dissolução de incrustações após a aplicação dos produtos de limpeza. Como resultado a água deste poço, para a primeira amostragem, foi classificada como sulfatada cálcica.

As concentrações de alguns elementos-traço apresentaram valores bem distintos entre os diferentes poços. Dentre eles, os valores relativamente mais elevados de Cr e V nos poços F1 e IB, de B e W no poço F2, Ba e Cs no poço JE, B e Mo no poço FEF e U nos poços FEF e GM. Alguns resultados também se destacaram pelos valores comparativamente mais baixos, como os de Ba e Mn no poço F2, Sr no poço RB e Cs no poço IMECC.

Os resultados obtidos para os elementos terras raras nas amostras do campus apresentaram ΣETR de 1,76 ng/L (GM) até 9,2 ng/L (IMECC). A normalização dos valores de ETR de cada amostra indicou padrões com um leve enriquecimento dos ETRP em relação aos ETRL para os poços GM e IB e mais acentuado para o FEF. A amostra do poço IMECC apresentou um leve enriquecimento nos ETRL. As quatro amostras exibiram anomalias de Ce (negativa), que resultam da sorção preferencial do Ce^{4+} às fases sólidas quando comparado às outras espécies trivalentes dos ETR. Anomalias positivas de Gd também foram obtidas, mas as incertezas e os brancos relativamente elevados indicam ainda há introdução de ETR durante os procedimentos. Portanto, somente a anomalia de Gd da amostra do poço IMECC pode ser considerada real e como uma consequência da introdução antrópica do elemento, sugerindo uma relação hidrodinâmica do mesmo com as águas superficiais.

A modelagem hidrogeoquímica realizada com os dados analíticos permitiu identificar a especiação dos principais constituintes dissolvidos. Os principais íons predominam como espécies livres. Os metais-traço encontram-se principalmente sob sua forma iônica livre ou ligados ao ânion carbonato.

A comparação de resultados analíticos obtidos nos últimos três anos para os poços da Unicamp mostrou que a variação composicional é pequena, exceto pelo episódio de limpeza, que afetou principalmente os resultados do poço FEF na amostragem de jan/14. Os íons com maiores alterações foram SO_4^{2-} , NO_3^- e F^- . Os elementos-traço apresentaram menores diferenças de concentração. Os indícios de contaminação por origem antrópica (nitrato) determinados por Canavez e Enzweiler (2012) mantiveram-se para IMECC e IB. A relação de interferência entre os poços FEF e GM determinada por Bulia e Enzweiler (2013), a qual foi estabelecida com base em algumas variações composicionais simultâneas na água dos dois, não pode ser confirmada neste estudo. Por último, os poços do campus também se distinguiram dos demais poços amostrados, onde suas concentrações são comparativamente mais elevadas em relação às demais águas subterrâneas amostradas.

Estabeleceu-se uma relação entre a composição química da água de cada poço e o provável litotipo que o influencia. Para os poços do campus foi mantida a relação sugerida por Bulia e Enzweiler (2013): poço IMECC tem provável influência do diabásio, GM e FEF do arenito e IB uma influência mista de arenito, granito e diabásio. A comparação dos padrões das rochas equivalentes às rochas hospedeiras desses poços com os obtidos para as águas subterrâneas coletadas indicaram semelhanças dentro dos limites impostos pelo fracionamento e dada a possibilidade de a água ter contato com mais de um litotipo. O padrão obtido para a água do poço GM assemelha-se ao padrão observado para o arenito claro. O padrão para o poço FEF é enriquecido em ETRP assim como o do arenito que contém a película escura. O padrão obtido para a água do poço IB é semelhante ao do diabásio, exceto pela anomalia positiva de Eu deste. E o padrão do poço IMECC, que é enriquecido em ETRL, não é semelhante ao da amostra de diabásio, que é enriquecido em ETRP, conforme esperado. Contudo, como foi apontada interferência de ordem antrópica neste poço, a partir da qual foi proposta uma inter-relação entre águas subterrâneas e superficiais, sugere-se que esse enriquecimento em ETRL observado seria resultado da interação com as águas superficiais. Para os poços F1, JE e CM sugeriu-se que seriam o diabásio, o granito e uma influência mista de diabásio e granito os principais litotipos influentes de cada poço, respectivamente. Para os

poços F2 e RB não foi possível associar elementos químicos diagnósticos e definir um litotipo hospedeiro mais provável, mas inferiu-se que seja o arenito.

A amostragem do poço GM confirmou a anomalia de U encontrada em estudos anteriores. Ela possivelmente é de caráter local, pois os valores de U medidos nas amostras das águas dos poços dos arredores do campus foram baixos. O arenito foi apontado como o litotipo originário da anomalia. O poço GM também apresentou valores acima do limite máximo da Portaria Nº 2914 de 12 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde. O poço FEF apresentou valores mais oscilantes de U. A modelagem hidrogeoquímica indicou como principais espécies de urânio $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ e $\text{UO}_2(\text{HPO}_4)_2^{2-}$. Esta última espécie possivelmente deve-se à maior concentração de fosfato no poço GM após a aplicação do produto de limpeza. Apesar dos valores mais elevados de U presentes na água, as espécies de U obtidas na modelagem são de baixa toxicidade.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AAGAARD, P. Rare Earth Element Adsorption on Clay Minerals. **Bull. Group. Franc. Argiles**, v.26, p. 193-199, 1974.

ALMEIDA, F.F.M. de. Origem e evolução da plataforma brasileira. **DNPM-DMG, Boletim (241)**, 36 p. 1966.

ALMEIDA, F.F.M.; HASUI, Y.; BRITO NEVES, B.B. The upper Precambrian of South America. **Bol. Inst. Geoc., USP**, v. 7, p.45-80, 1976.

ALMEIDA, F.F.M. de; HASUI, Y.; PONÇANO, W.L.; DANTAS, A.S.L.; CARNEIRO, C.D.R.; MELO, M.S. DE; BISTRICHI, C.A. **Mapa geológico do estado de São Paulo, escala 1:500.000. v.1 – Nota Explicativa**. IPT-DMGA, 126 p. (Monografia 6). 1981.

ARTUR, A.C. **Rochas metamórficas dos arredores de Itapira, SP**. São Paulo, 1980. 193 p. Tese de Mestrado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

BASEI, M.A.S.; CAMPOS NETO, M.C.; BERGMANN, M.; FIGUEIREDO, M.C.H. **Geologia da folha de Amparo**. São Paulo. Pró-Minério/USP. V.1 (Geologia). 109 p. 1986.

BATELLO, E.R.; DOS SANTOS J.L.; SOUZA, M.; STOLFI, C. **Caracterização hidrogeológica da região onde está localizada a UNICAMP**. Campinas. 2010. 31 p. Trabalho para a disciplina de mestrado GA-117 (Gestão de Recursos Hídricos Subterrâneos). Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas.

BAU, M.; DULSKI, P. Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 143, n. 1-4, p. 245-255, 1996.

BERGER, G.; SCHOTT, J.; GUY, C. Behavior of Li, Rb and Cs during basalt glass and olivine dissolution and chlorite, smectite and zeolite precipitation from seawater: experimental investigations and modelization between 50°C and 300 °C. **Chem. Geol.**, v. 71, p. 297-312, 1988.

BERTOLO, R.A.; HIRATA, R.C.A.; FERNANDES, A.J. Hidrogeoquímica das águas minerais envasadas do Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 37, p. 515-529, 2007.

BIRKE, M.; RAUCH, U.; HARAZIM, B.; LORENZ, H.; GLATTE, W. Major and trace elements in German bottled water, their regional distribution, and accordance with national and international standards. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 107, p. 245-271, 2010.

BONOTTO, D.M. Implications of groundwater weathered profile interactions to the mobilization of radionuclides. **J S Am Earth Sci**, v. 11, p. 389-405, 1998.

BONOTTO, D.M.; ANDREWS, J.N.; DARBYSHIRE, D.P.F. A laboratory study of the transfer of ^{234}U and ^{238}U during water–rock interactions in the Carnmenellis granite (Cornwall, England) and implications for the interpretation of field data. **Appl Radiat Isto**, v. 54, p. 977-994, 2001.

BONOTTO, D.M.; SILVEIRA, E.G. da. **Geoquímica do urânio aplicada a águas minerais**. São Paulo: Editora UNESP. 160 p. 2006.

BONOTTO, D.M. 2013. A comparative study of aquifer systems occurring at the Paraná sedimentary basin, Brazil: U-isotopes contribution. **Environ Earth Sci**, v. 68, p. 1405-1418, 2013.

BROUWER, E; BAEYENS, B.; MAES, A.; CREMERS, A. Cesium and rubidium ion equilibria in illite clay. **J. Phys. Chem**, v. 87, p. 1213-1219, 1983.

BULIA, I.L.; ENZWEILER, J. **Caracterização geoquímica das rochas reservatório e das águas subterrâneas dos aquíferos do campus da UNICAMP**. Relatório de Iniciação Científica. Campinas: UNICAMP, 2013.

CAETANO-CHANG. M.R. **Análise ambiental e estratigráfica do Subgrupo Itararé (PC) no sudoeste do estado de São Paulo**. São Paulo. 1984. 310 p. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

CAMPOS, F.F. **Anomalias antrópicas de gadolínio e distribuição dos elementos terras raras nas águas do rio Atibaia e ribeirão Anhumas (SP)**. Campinas. 2014. 108 p. Tese de mestrado. Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas.

CAMPOS, H.C.N.S. **Caracterização e cartografia das províncias hidrogeoquímicas do estado de São Paulo**. São Paulo. 1993. 176 p. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

CAMPOS NETO, M.C.; BASEI, M.A.S.; ALVES, F.R.; FIGUEIREDO, M.C.H. **Geologia da Folha Bragança Paulista, 1:50.000**. Relatório Final, Convênio IG-USP/PRÓ-MINÉRIO, v. 1, 162 p. 1984.

CANAVEZ, F.C.; ENZWEILER, J. **Caracterização hidroquímica das águas subterrâneas do campus da UNICAMP**. Relatório de Iniciação Científica. Campinas: UNICAMP, 2012.

CASTOR, S.B.; HEDRICK, J.B. Rare Earth Elements. In: KOGEL, J. E.; TRIVERDI, N. C.; BARKER, J. M. (Eds.). **Industrial Minerals and Rocks**, [s.l: s.n.], p. 769-792, 2006.

CAVALCANTE, J.C.; CUNHA, H.C.S.; CHIEREGATI, L.A.; KAEFER, L.Q.; ROCHA, J.M.; DAITX, E.C.; RAMALHO, R. **Projeto Sapucaí**. Relatório Final, MME/DNPM, Série Geologia 4, Seção Geológica Básica 2. 299 p. 1979.

CHAKHMOURADIAN, A.R.; WALL, F. Rare Earth Elements: Minerals, Mines, Magnets (and More). **Elements**, v. 8, n. 5, p. 333-340, 2012.

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. **Mapa de águas subterrâneas do Estado de São Paulo. Escala 1:1.000.000. Nota explicativa**. Coordenação geral: Gerôncio Rocha - São Paulo. 2005.

DALEFFE, D. **Estudo hidrogeológico de Barão Geraldo**. Campinas. 2002. Tese de Conclusão de Curso. Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas.

DIA, A.; GRUAU, G.; OLIVIÉ-LAUQUET, G.; RIOU, C.; MOLÉNAT, J.; CURMI, P. The distribution of rare earth elements in groundwaters: Assessing the role of source-rock composition, redox changes and colloidal particles. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 64, n. 24, p. 4131-4151, 2000.

DINELLI, E.; LIMA, A.; VIVO, B. de; ALBANESE, S.; CICCHINELLA, D.; VALERA, P. Hydrogeochemical analysis on Italian bottled mineral waters: Effects of geology. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 107, p. 317-335, 2010.

FEITOSA, F.A.C.; MANOEL FILHO, J. **Hidrologia: conceitos e aplicações**. 2. ed., Fortaleza: CPRM: REFO, LABHID-UFPE, 812p. 2000.

FRANÇA, A.B.; POTTER, P.E. Estratigrafia, ambiente deposicional e análise de reservatório do Grupo Itararé (permocarbonífero), Bacia do Paraná (parte 1). **B. Geoci. PETROBRÁS**, v. 2, n. 2-4, p. 147-191, 1988.

GAILLARDET, J.; VIERS, J.; DUPRÉ, B. Trace Elements in River Waters. In: J. I. Drever (Ed.) *Treatise on Geochemistry: Surface and Ground Water Weathering and Soils*. **Elsevier Science Publishers**, p. 195-235, 2014.

GOB, S.; LOGES, A.; NOLDE, N.; BAU, M.; JACOB, D. E.; MARKL, G. Major and trace element compositions (including REE) of mineral, thermal, mine and surface waters in SW Germany and implications for water–rock interaction. **Applied Geochemistry**, v. 33, p. 127-152, 2013.

GOLDSCHMIDT, V.M. **Geochemistry**. Oxford: Clarendon Press. 1954.

GROŠELJ, N.; VAN DER VEER, G.; TUŠAR, M.; VRAĈKO, M.; NOVIĆ, M. Verification of the geological origin of bottled mineral water using artificial neural networks. **Food Chem**, v. 118, p. 941-947, 2010.

HANNIGAN, R.E. **Rare Earth, Major, and Trace Elements Geochemistry of Surface and Geothermal Waters from the Taupo Volcanic Zone, North Island New Zealand**. In: *Rare Earth Elements in Groundwater Flow Systems*, Cap. 3, p. 67-88, 2005.

HART, S.R. K, Rb, Cs contents and K/Rb, K/Cs ratios of fresh and altered submarine basalts. **Earth Planet. Sci. Lett**, v. 6, p. 295-303, 1969.

HARTER, T. 2010. **Groundwater Quality and Groundwater Pollution**. ANR Publication. Disponível em: <<http://groundwater.ucdavis.edu/files/136273.pdf>>

HASUI, Y.; OLIVEIRA, M.A.F. Província Mantiqueira: Setor Central. In: Almeida, F. F. M. de; Hasui, Y. (coords). **O Pré-Cambriano do Brasil**. Ed. Edgard Blücher Ltda., p. 308-344, 1984.

HEDGES, J.I.; COWIE, G.L.; RICHEY, J.E.; QUAY, P.D.; BENNER, R.; STROM, M.; FORSBERG, B.R. Origins and processing of organic matter in the Amazon indicated by carbohydrates and amino acids. **Limnology and Oceanography**, v. 39, n. 4, p. 743-761, 1994.

HEIMBURGER, A.; THARAUD, M.; MONNA, F.; LOSNO, R.; DESBOEUF, K.; NGUYEN, E.B. SLRS-5 Elemental Concentration of Thirty-Three Uncertified Elements Deduced from SLRS-5/SLRS-4 Ratios. **Geostandards and Geoanalytical Research**, v. 37, n. 1, p. 77-85, 2013.

HEM, J.D. **Study and Interpretation of Chemical Characteristics of Natural Waters**. Publication of USGS. 1985.

INSTITUTO GEOLÓGICO. **Subsídios do meio físico-geológico ao planejamento do município de Campinas (SP)**. São Paulo. Relatório Técnico IG, 3 v. 1993.

INSTITUTO GEOLÓGICO. **Subsídios para o planejamento regional e urbano do meio físico na porção média da Bacia do Rio Piracicaba, SP**. São Paulo. Relatório Técnico IG. 4 v. 1995.

KAMINISHIKAWAHARA, K.K.; KOZAKA, M.V.; UYETA, M.Y.; JESUS, M.R.; OHMURO, M.L. **Contaminação por Nitrato do Aquífero Bauru em Meio Urbano**. São Paulo. 2011. 33 p. Trabalho para a disciplina PHD 2537 (Águas em Ambientes Urbanos). Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

IRITANI, M.A.; EZAKI, S. **As águas subterrâneas do estado de São Paulo**. Secretaria do meio ambiente, Instituto Geológico. 3ª Ed. São Paulo. 104 p. 2012.

IVANOVICH M.; HARMON, R.S. **Uranium series disequilibrium: applications to environmental problems**. 2nd edition, Clarendon Press, Oxford. 1992.

JOHANNESON, K.H.; CORTÉS, A.; LEAL, J.A.R.; RAMÍREZ, A.G.; DURAZO, J. **Geochemistry of Rare Earth Elements in Groundwaters from a Rhyolite Aquifer, Central México**. In: Rare Earth Elements in Groundwater Flow Systems. Cap. 8, p. 187-222, 2005.

JOHANNESON, K.H.; DAVE, H.B.; MOHAJERIN, T.J; DATTA, S. Controls on Tungsten Concentrations in Groundwater Flow Systems: The Role of Adsorption, Aquifer Sediment Fe(III) Oxide/Oxyhydroxide Content, and Thio tungstate Formation. **Chemical Geology**, v. 351, p.76-94, 2013.

KRAUSKOPF, K.B. **Introdução à Geoquímica**. São Paulo: Polígono. v.2, 311 p. 1972.

KULAKSIZ, S.; BAU, M. Anthropogenic gadolinium as a microcontaminant in tap water used as drinking water in urban areas and megacities. **Applied Geochemistry**, v. 26, n. 11, p. 1877-1885, 2011b.

LANGMUIR, D. Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v.42, p. 547-69, 1978.

LEYBOURNE, M.I.; GOODFELLOW, W.D.; BOYLE, D.R.; HALL, G.M. Rapid Development of Negative Ce Anomalies in Surface Waters and Contrasting REE Patterns in Groundwaters Associated with Zn-Pb Massive Sulfide Deposits. **Applied Geochemistry**, v. 15, p. 695-723, 2000.

LEYBOURNE, M.I.; JOHANNESSON, K.H. Rare earth elements (REE) and yttrium in stream waters, stream sediments, and Fe–Mn oxyhydroxides: Fractionation, speciation, and controls over REE+Y patterns in the surface environment. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 72, n. 24, p. 5962-5983, 2008.

MACIEL, K.L.S.; SARMENTO, V.B.A. **Outorga e cobrança pelo uso de água subterrânea: normas vigentes e estudo de caso em Recife/PE**. XV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. 2008.

MCLENNAN, S. M. Rare Earth Elements in Sedimentary Rocks; Influence of Provenance and Sedimentary processes. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 21, n. 1, p. 169-200, 1989.

MERKEL, B.J. **Geoquímica de águas subterrâneas: um guia prático de modelagem de sistemas aquáticos naturais e contaminados**. MERKEL, B.J.; PLANER-FRIEDRICH, B.; Darrell Kirk Nordstrom (org); tradutor: Jacinta Enzweiler – Campinas, SP: Editora da Unicamp. 2012.

MORAES, P.B. **PDF ministrado nas disciplinas ST502 (Tratamento Biológico de Efluentes Líquidos) e ST503 (Tratamento Físico-químico de Efluentes líquidos)**. Campinas. 2008. 14p. Universidade Estadual de Campinas.

NELSON, B.J.; WOOD, S.A.; OSIENSKY, J.L. Partitioning of REE between solution and particulate matter in natural waters: a filtration study. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 171, n. 1, p. 51-56, 2003.

NÉGREL, PH.; GUERROT, C.; COCHERIE, A.; AZAROUAL, M.; BRACH, M.; FOUILLAC, CH. Rare Earth Elements, Neodymium and Strontium Isotopic Systematics in Mineral Waters: Evidence from the Massif Central, France. **Applied Geochemistry**, v. 15, p. 1345-1367, 2000.

NOACK; C.W.; DZOMBAK, D.A.; KARAMALIDIS, A.K. Rare Earth Element Distributions and Trends in Natural Waters with a Focus on Groundwater. **Environ. Sci. Technol**, v. 48, p. 4317-4326, 2014.

NRIAGU, J.; NAM, D.; AYANWOLA, T.A.; DINH, H.; ERDENECHIMEG, E.; OCHIR, C.; BOLORMAA, T. High levels of uranium in groundwater of Ulaanbaatar, Mongolia. **Science of the Total Environment**, v. 414, p. 722-726, 2012.

PRAT, O.; VERCOUTER, T.; ANSOBORLO, E.; FICHET, P.; PERRET, P.; KURTTIO, P.; SALONEN, L. Uranium speciation in drinking water from drilled wells in Southern Finland and its potential links to health effects. **Environ. Sci. Technol**, v. 43, p. 3941-3946, 2009.

ROALDSET, E. Lanthanide Distributions in Clays. **Bull. Group. Franc. Argiles**, v. 26, p. 201-209, 1974.

SCHOELLER, H. Geochemie des eaux Souterraines. **Revue de L'Institute Francais du Petrole**, n. 10, p. 230-244, 1955.

SENNA, J.; KAZZUO, C. **Mapa Geológico Simplificado do Município de Campinas**. Biblioteca Digital de Ciências, 24 nov. 2010. Disponível em: <<http://www.ib.unicamp.br/lte/bdc/visualizarMaterial.php?idMaterial=1187>>.

SHANNON, W.M.; WOOD, S.A. The Analysis of Picogram Quantities of Rare Earth Elements in Natural Waters. In: **Rare Earth Elements in Groundwater Flow Systems**, Cap. 1, p. 1-37, 2005.

SHOLKOVITZ, E. R. Chemical evolution of rare earth elements: fractionation between coloidal and solution phases of filtered river water. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 114, n. 1, p. 77-84, 1992.

STEVAUX, J.C.; SOUZA FILHO, E.E. DE; TEIXEIRA, J.A.; LANDIM, P.M.B. Sistemas deposicionais do Subgrupo Itararé (P-C) na bacia hidrográfica do baixo Rio Capivari (SP): um modelo de prospecção de água subterrânea. In: Simpósio Regional de Geologia, 6, Rio Claro, 1987. Atas... Rio Claro, **SBG**, v.1, p. 335-374. 1987.

STRAUCH, G.; MÖDER, M.; WENNRICH, R.; OSENBRÜCK, K.; GLÄSER, H-R.; SCHLADITZ, T.; MÜLLER, C.; SCHIRMER, K.; REINSTORF, F.; SCHIRMER, M. Indicators for Assessing Anthropogenic Impact on Urban Surface and Groundwater. **J Soils Sediments**, v. 8, n. 1, p.23–33, 2008.

TANG, J.; JOHANNESSON, K.H. Rare Earth Concentration, Speciation, and Fractionation along Groundwater Flow Paths: the Carriozo Sand (Texas) and Upper Floridan Aquifers. In: **Rare Earth Elements in Groundwater Flow Systems**. Cap 9, p. 223-251. 2005.

TASSINARI, C.C.G.; CAMPOS NETO, M.C. Precambrian continental crust evolution of southeastern São Paulo state – Brasil, based on isotopic evidences. **Geoch. Brasil**, v.2, n. 2, p. 175-183, 1988.

THOMAS, J.D. The Role of Dissolved Organic Matter Particularity Free Amino Acids and Humic Substances, in Freshwater Ecosystems. **Freshwater Biology**, v. 38, p.1-36, 1997.

USGS. 2006. **National field manual for the collection of water-quality data: U.S. Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations, book 9, chaps. A1-A9**. Disponível em: <<http://pubs.water.usgs.gov/twri9A>>.

VAN MIDDLESWORTH, P.E.; WOOD, S.A. The aqueous geochemistry of the rare Earth elements and yttrium. Part 7. REE, Th and U contents in thermal springs associated with the Idaho batholith. **Applied Geochemistry**, v. 13, n. 7, p. 861-884, 1998.

VASCONCELLOS, A.C.B.C. **O Grupo Andrelândia na região norte de Ouro Fino, MG.** São Paulo. 1988. 199 p. Tese de Mestrado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

VLACH, S.R.F. **Geologia, Petrografia e Geocronologia das Regiões Meridional e Oriental do Complexo de Morungaba, SP.** São Paulo. 1985. 253 p. Tese de Mestrado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

WAMPLER, J.M.; KROGSTAD, E.J.; ELLIOT, W.C.; KAHN, B.; KAPLAN, D.I. Long-term selective retention of natural Cs and Rb by highly weathered coastal plain soils. **Environ. Sci. Technol**, v. 46, p. 3837-3843, 2012.

WEINER, A. **The role of water in development.** New York: McGraw-Hill. 483 p. 1972.

WOOD, S.A. The Aqueous Geochemistry of the Rare Earth Elements e \Yttrium. 1. Review of the Available Low-Temperature Data for Inorganic Complexes and Inorganic REE Speciation in Natural Waters. **Chemical Geology**, v. 82, p. 159-186, 1990.

YOSHINAGA-PEREIRA, S.; CHIARELLI, E. **A Problemática do Uso das Águas Subterrâneas na Região de Campinas – A Bacia do Ribeirão das Anhumas – SP.** Projeto Anhumas. 2005.

YOSHINAGA-PEREIRA, S.; Silva, A.A.K. Condições de ocorrência das águas subterrâneas e do potencial produtivo dos sistemas aquíferos na região metropolitana de Campinas. **Rev. IG**, v. 18, n. 1-2, p. 23-40, 1997.

ZHOU, Z.; LU, Z.-R. Gadolinium-based contrast agents for magnetic resonance cancer imaging. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology**, v. 5, n. 1, p. 1–18, 2013.

ZHOU, Z.; STETZENBACH, K.; YU, Z.; JOHANNESSON, K.H. Origin of Rare Earth Elements Signatures in Groundwaters of South Nevada, USA: Implications from Preliminary Batch Leach Test Using Aquifer Rocks. In: **Rare Earth Elements in Groundwater Flow Systems.** Cap 6, p. 141-160. 2005.

Sites consultados:

ATSDR. Agency for toxic substances and disease registry. Toxicological Profile for Uranium — AN Update. U.S. Department of health and human services. Atlanta, Georgia: Public Health Service; 2011. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp150.html>>. Acessado em: 31/mar/2014.

Carbono Orgânico Dissolvido (COD) e Carbono Orgânico Total (COT). Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/agua/aguas-superficiais/aguas->

interiores/variaveis/aguas/variaveis_quimicas/carbono_organico_dissolvido_e_carbono_organico_total.pdf> Acessado em: 03/mai/2014.

Cobrança pelo uso de recursos hídricos. Retirado de: <http://www.dae.sp.gov.br/index.php?option=com_content&view=article&id=67%3Acobranca&catid=40%3Acobranca&Itemid=30> Acessado em: 12/abr/2014.

DAEE – Departamento de Águas e Energia Elétrica. Disponível em: <<http://www.dae.sp.gov.br/>> Acessado em: 13/jan/2014.

IGc analisa viabilidade de poços e qualidade das águas subterrâneas. Disponível em: <<http://www5.usp.br/36170/igc-analisa-viabilidade-de-pocos-artesianos-e-qualidade-das-aguas-subterraneas/>>. Acessado em: 23/jan/2014.

Lei Nº 12.183 de 29 de dezembro de 2005. Retirado de: <<http://www.dae.sp.gov.br/legislacao/arquivos/715/LE12183.pdf>>. Acessado em: 12/abr/2014.

Portaria Nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011 – Ministério da Saúde. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>. Acessado em: 23/mar/2014.

SIAGAS – Sistema de Informação de Águas Subterrâneas. Disponível em: <<http://siagas.cprm.gov.br/layout/>> Acessado em: 02/out/2013.

Variáveis Químicas. Disponível em: <http://www.quimlab.com.br/guidoselementos/variaveis_quimicas.htm> Acessado em: 08/jul/2014.

WHO. World Health Organization. Barium in drinking water. Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/barium.pdf> Acessado em: 19/jul/2014.

Softwares utilizados:

Graphical User Interface for MODFLOW (GW_Chart), versão 1.23.1.0. Winston, R.B. 2000. U.S. Geological Survey.

PHREEQC para Windows, versão 2.18.00. 2011. U.S. Geological Survey.