

ESTRATIFICAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE CROMO HEXAVALENTE NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DO AQÜÍFERO ADAMANTINA, MUNICÍPIO DE URÂNIA, SP, BRASIL.

¹Leonardo Marcolan; Christine Bourotte¹ & Reginaldo Bertolo¹

Resumo - Na região noroeste do Estado de São Paulo foram detectados teores anômalos de cromo nas águas subterrâneas, algumas vezes ultrapassando o limite máximo permitido para o consumo humano (0,05 mg/L). Realizou-se o estudo na cidade de Urânia, por apresentar os teores de cromo mais elevados da região, que, segundo pesquisas anteriores, trata-se de uma anomalia de origem natural.

Este trabalho visa apresentar os primeiros resultados de análises de água coletadas de cinco poços de monitoramento, amostrando diferentes profundidades do aquífero. As análises químicas das amostras de testemunhos de sondagem indicaram a ocorrência de uma anomalia geoquímica de cromo (concentrações médias de 221 mg/kg), apontando como fonte provável a augita, cujos grãos, analisados quimicamente por MEV, apresentaram concentrações de cromo de 1.000 a 6.000 ppm. As análises químicas de água coletadas nos poços de monitoramento indicaram a ocorrência de uma estratificação hidroquímica no aquífero: águas localizadas na base do aquífero apresentam um pH anormalmente alcalino (pH≈11) enquanto que nas porções mais rasas o pH é neutro a ligeiramente ácido. O cromo, identificado na água na forma hexavalente, predomina na parte intermediária e profunda do aquífero ($[\text{Cr}^{6+}]_{\text{máxima}} = 0,121 \text{ mg/L}$). As maiores concentrações parecem estar associadas a ambientes de pH e Eh elevados.

Abstract - Anomalous concentrations of chromium, sometimes exceeding the maximum limit permitted for human consumption (0.05 mg/L), have been detected in groundwater of the Northwestern region of São Paulo State. Previous studies indicated that this occurrence has a natural origin. The city of Urânia was selected for the study since the local aquifer has the highest contents of chromium in this region.

This study presents the first results of water sample analysis from five monitoring wells, with filters positioned in different depths of the aquifer. Borehole samples chemical analysis indicated the occurrence of a geochemical anomaly of chromium (average concentrations of 221 mg/kg) and points augite (pyroxene) as the most probable source, since grains analyzed by SEM showed

¹Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental, Rua do Lago, 562, Cidade Universitária, CEP 05508-080 São Paulo, SP, Brasil. Fone: (11)3091-4804; Fax: (11)3091-4207.

chromium concentrations from 1.000 to 6.000 ppm. Groundwater chemical analysis indicated the occurrence of a hydrochemical stratification in the aquifer: waters from the aquifer base presents an alkaline pH (pH≈11) whereas in the shallow zone of the aquifer, pH is neutral to slightly acidic. Chromium has been identified in its hexavalent form and predominates in the intermediate and deep zone of the aquifer ($[Cr^{6+}]_{max.} = 0,121 \text{ mg/L}$). Higher concentrations seems to be associated with high pH and Eh conditions.

Palavras-chave: Cromo, Hidrogeoquímica, Aquífero Adamantina

1. INTRODUÇÃO

A ocorrência de cromo em águas do Aquífero Adamantina, muitas vezes acima dos limites de potabilidade (0,05 mg/L), é conhecida desde 1977. Sabe-se que o elemento apresenta-se distribuído na água subterrânea em uma extensa área de 53 municípios localizados na região noroeste do Estado de São Paulo (Almodovar e Pacheco, 1995).

Normalmente, a presença de cromo em águas subterrâneas está associada à contaminação de origem antrópica, ligada a atividades como indústrias de metal e de tratamento de madeira, curtumes, mineração e processos de beneficiamento do metal, indústrias de manufaturas de pigmentos, de filmes fotográficos e de inibidores de corrosão, entre outras. Tais contaminações são oriundas, portanto, de fontes pontuais e formariam plumas de contaminação de geometria plenamente caracterizáveis através de poços de monitoramento posicionados a jusante da fonte. As características regionais da contaminação observada apontaram para a sua possível origem natural, associada com os minerais da rocha matriz do aquífero.

Neste sentido, Almodovar (2000) realizou um estudo de detalhe no município de Urânia (SP), local este onde foram detectadas as mais elevadas concentrações de cromo no aquífero. Neste trabalho, a autora realizou um levantamento de fontes antrópicas potenciais de cromo, a caracterização química e mineralógica de amostras de solos rasos e a caracterização química de amostras de água de poços de abastecimento de diferentes profundidades. O estudo indicou que a origem do cromo é natural e não está ligada a nenhum evento de poluição de origem antrópica, que os solos rasos apresentavam concentrações anômalas do elemento e que as águas dos poços mais profundos eram aquelas que apresentavam as maiores concentrações de cromo.

Como uma continuação desta investigação, foram realizadas perfurações com coleta de amostras contínuas de rochas para a condução de análises mineralógicas e químicas da fração sólida. Nas perfurações, foram construídos poços de monitoramento multiníveis com filtros instalados em posições específicas do aquífero, objetivando realizar coletas de amostras de água subterrânea para análises químicas. Nesta complementação das investigações, procura-se responder a algumas questões que permaneceram em aberto, tais como de que forma se encontra o cromo na fase sólida do aquífero profundo e de que forma o cromo passa da fase sólida para a água neste meio, ou seja, quais são os mecanismos hidrogeoquímicos que promovem a passagem do cromo da rocha para a água.

O presente trabalho apresenta os primeiros resultados das análises químicas da água subterrânea dos poços de monitoramento instalados, totalizando 26 amostras provenientes de 5 poços com filtros instalados em profundidades que variam de 22 a 98 m. Os resultados preliminares das análises químicas e mineralógicas da fase sólida do aquífero foram apresentados em Marcolan e

Bertolo (2007), mas também serão reapresentados neste trabalho. Procura-se, desta forma, caracterizar a estratificação hidroquímica do aquífero e identificar as possíveis relações geoquímicas entre a água e a rocha neste contexto.

2. HIDROGEOQUÍMICA DO CROMO

A questão do cromo tornou-se um problema de saúde pública devido a seus efeitos tóxicos até mesmo em baixos níveis de concentração e pelo fato de que ele é amplamente distribuído no ambiente (ATSDR, 2000). O cromo é um elemento que pode ser encontrado nas águas, ar, rochas, solos e em toda matéria biológica, porém não é comum a ocorrência natural de concentrações elevadas em águas.

O cromo possui dois estados de oxidação no ambiente natural: hexavalente e trivalente. O Cr(III) é pouco móvel nas águas subterrâneas e apresenta baixa toxicidade para o ser humano se ingerido por via oral, pois é um nutriente essencial, enquanto que o Cr(VI) é altamente móvel e possui elevada toxicidade por ser carcinogênico (Calder, 1988).

A concentração e a mobilidade do cromo nas águas subterrâneas estão diretamente relacionadas com o estado de valência dominante (especiação), que é controlado pelas características químicas e físicas das águas, mas principalmente pelas condições de pH e Eh (Figura 1). Em ambientes baixo Eh e de pH predominantemente ácido, predominam espécies de Cr(III) como cátions Cr^{3+} , CrOH^{2+} , Cr(OH)_2^+ , Cr(OH)_3^0 e ânions Cr(OH)_4^- . Sob condições oxidantes (Eh elevado) e de pH predominantemente alcalino, as espécies de Cr (VI) predominam como ânions nas formas de HCrO_4^- e CrO_4^{2-} .

Comumente, o cromo ocorre em minerais na forma trivalente, formando óxidos e hidróxidos insolúveis, o que explica a pouca frequência com que é detectado nas análises químicas de água subterrânea. Entretanto, o cromo somente pode potencialmente passar para a fase líquida quando há uma reação redox que o transforma em cromo hexavalente num ambiente de pH alcalino.

Embora a presença natural de cromo em aquífero seja rara e pouco estudada, casos de ocorrência natural de cromo em águas subterrâneas foram observados no Aquífero Aroma Red Sands, na Califórnia (Gonzalez et al., 2005); em León Valley, no México (Camacho e Armienta, 2000); na porção oeste do Deserto do Mojave, na Califórnia (Ball e Izbicki, 2004) e no Arizona (Robertson, 1991). Em todos os casos, minerais provenientes de rochas máficas e ultramáficas e de sedimentos oriundos da alteração destas rochas são os que apresentam concentrações de cromo mais elevadas. O intemperismo químico destes minerais geralmente está associado com a ocorrência de cromo dissolvido na água.

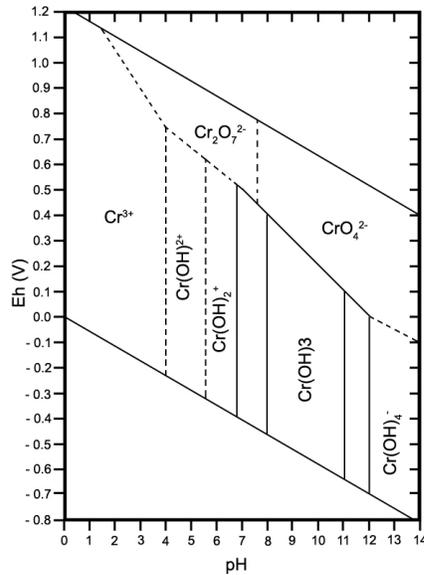


Figura 1 – Diagrama pH - Eh de especiação do cromo (Deutch, 1997).

3. ÁREA DE ESTUDO

3.1. Geologia

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

A estratigrafia da porção nordeste da Bacia Bauru foi revista por Fernandes e Coimbra (2000). Na concepção estratigráfica destes autores, duas unidades geológicas cronocorrelatas são identificadas como formadoras desta bacia: grupos Caiuá e Bauru. Estes dois sistemas deposicionais teriam se formado sob condições geológicas semelhantes com clima semi-árido nas bordas passando a desértico no interior da bacia. O Grupo Caiuá é subdividido nas formações Rio Paraná, Goio-Erê e Santo Anastácio, que ocorre no extremo oeste do Estado de São Paulo. Já o Grupo Bauru, predominante no Estado de São Paulo, aflora nos domínios orientais da bacia e é subdividido nas formações Vale do Rio do Peixe, Araçatuba, São José do Rio Preto, Presidente Prudente e Marília e analcimitos Taiúva.

Neste contexto, afloram na cidade de Urânia (Figura 2) os sedimentos da Formação Vale do Rio do Peixe ou, de outra forma, os sedimentos da Formação Adamantina concebidos por Soares et al. (1980). A Formação Vale do Rio do Peixe é constituída por arenitos muito finos a finos de cores marrom claro, rosado a alaranjado, seleção moderada a boa, com intercalações de siltitos de cores

creme e marrom e cimentação carbonática localizada. A geometria dos arenitos é predominantemente tabular submétrica de aspecto maciço com zonas de estratificação/laminação plano-paralela grosseira e estratos também tabulares com estratificação cruzada tabular e acanalada de pequeno a médio porte.

Fernandes e Coimbra (2000) sugerem que a deposição da Formação Vale do Rio do Peixe se deu por ação principalmente eólica em extensas áreas planas (lençóis de areia com campos de dunas baixas) e subordinadamente por torrentes esporádicas (*loesse* e *wadis*). Finalmente, os autores indicam que o contato inferior da Formação Vale do Rio do Peixe é gradual com a Formação Santo Anastácio ou, conforme ocorre na área de estudo, discordante e diretamente sobre os basaltos da Formação Serra Geral. Já o contato superior é interdigitado e transgressivo com a Formação Araçatuba.

Segundo Brandt Neto et al. (1985) a mineralogia dos sedimentos é composta principalmente por quartzo e secundariamente feldspatos, sendo também reconhecidos os argilominerais caulinita e montmorilonita. Coimbra (1976) indica como área fonte os sedimentos fanerozóicos preexistentes a noroeste e sudeste, áreas de rochas básicas do Grupo São Bento, metamórficas dos Grupos Araxá e Canastra e alcalinas do Triângulo Mineiro a nordeste.

As maiores espessuras das rochas do Grupo Bauru ocorrem geralmente nas porções ocidentais dos espigões entre os grandes rios. Em Urânia, os arenitos argilo-siltosos avermelhados foram encontrados com espessuras de até 160 m (Almodovar, 2000).

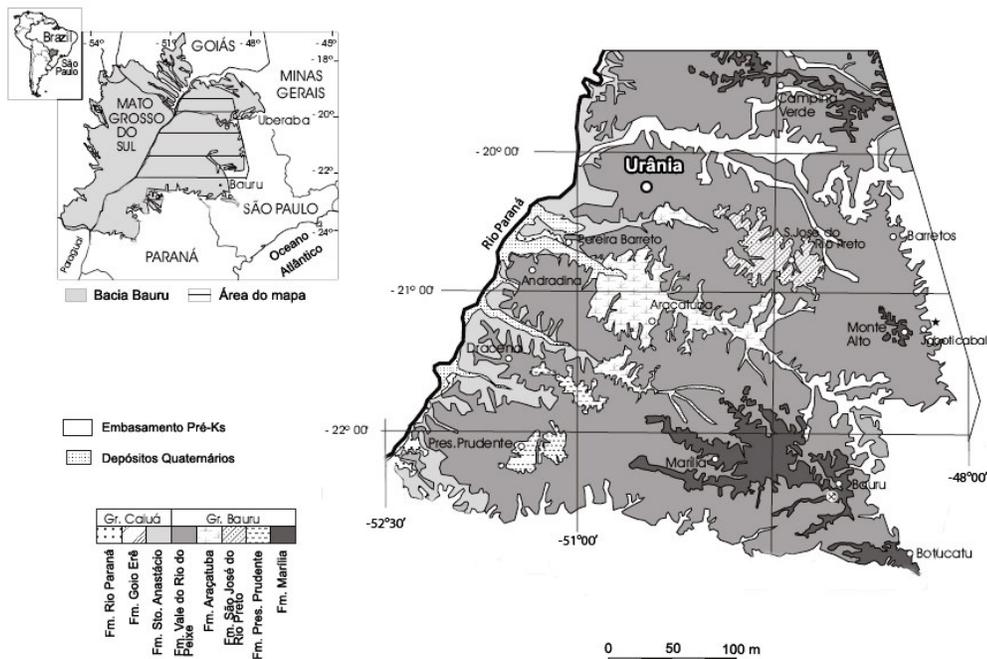


Figura 2 - Localização do município de Urânia no Estado de São Paulo e estratigrafia do Grupo Bauru na região (modificado de Fernandes e Coimbra, 2000).

3.2. Hidrogeologia e Hidrogeoquímica

A cidade de Urânia situa-se no contexto do Sistema Aquífero Bauru, no aquífero tradicionalmente denominado Adamantina, em concordância com a designação da Formação Adamantina de Soares et al. (1980).

O Aquífero Adamantina possui extensão regional e tem comportamento livre a semi-confinado. A recarga ocorre naturalmente pela infiltração da chuva e as superfícies potenciométricas são fortemente influenciadas pela geomorfologia da área, onde os divisores de águas subterrâneas coincidem com os divisores das bacias hidrográficas. As linhas de fluxo convergem para os rios, tendo desta forma um caráter efluente. É provável, embora não tenha sido comprovado, que exista um sistema de circulação regional de maior profundidade, com tempos de trânsito maiores e que poderia transpor várias bacias hidrográficas (Hirata et al., 1997).

Quanto à produtividade, Rocha et al. (1982), observou que valores de capacidade específica entre 0,5 a 1,0 m³/h/m são os mais frequentes nos domínios da Formação Adamantina. A transmissividade apresenta distribuição similar à variação da capacidade específica, com valores entre 3,0E-4 e 6,0E-4 m²/s e os valores de condutividade hidráulica variam de 1,0E-6 a 1,0E-3 m/s.

A área urbana do município de Urânia localiza-se no topo de uma colina suave, que corresponde ao principal divisor de água subterrânea do aquífero. As linhas de fluxo de água subterrânea convergem para o Ribeirão Comprido, que é considerado a principal área de descarga do aquífero localmente. O gradiente hidráulico varia de 0,011 a 0,025 e a velocidade de fluxo advectivo da água subterrânea varia de 20 a 400 m/ano. Testes de bombeamento realizados indicaram valores de condutividade hidráulica de 8.54E-6 e 7.17E-5 m/s (Cagnon, 2003).

De acordo com Almodovar (2000) e Bourotte et al. (em preparação), três tipos de poços de abastecimento foram identificados em Urânia, cada qual explorando profundidades específicas do aquífero: poços cacimbas rasos, poços particulares de 4” e poços de abastecimento público de 6”. Os primeiros foram perfurados à mão, possuem 1,2 m de diâmetro médio e alcançam profundidades de 20 m, sendo característicos de aquíferos rasos, onde um sistema de fluxos locais predomina. Os poços de 4” atingem profundidades intermediárias no aquífero (média de 50 m) e apresentam-se revestidos com tubos lisos até a profundidade de 20 m. Os poços públicos de 6” variam de 100 a 160 m de profundidade e atingem o topo dos basaltos da Formação Serra Geral. Estes poços apresentam filtros instalados desde a porção intermediária até a base do aquífero, o que promove a mistura de água destas camadas. Um sistema de fluxos regional predomina nesta parte do aquífero, com maior tempo de trânsito.

Os níveis potenciométricos obtidos deste conjunto de poços indicam a ocorrência de um potencial de fluxo vertical descendente na porção urbana da área do município e um potencial de fluxo ascendente na área do Ribeirão Comprido, que é confirmado pelo poço de abastecimento

PP05, localizado junto à margem do ribeirão e que apresenta condições de artesianismo controlado pela topografia. A Figura 3 apresenta o modelo hidrogeológico conceitual da área de estudo, com base nas informações destes poços (Bourotte et al., em preparação).

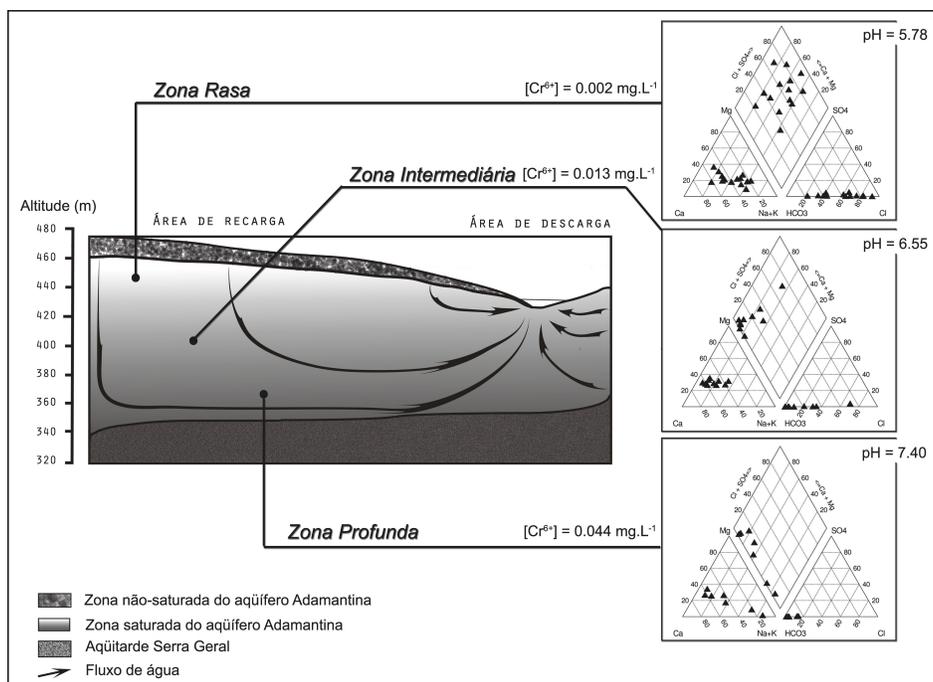


Figura 3 – Modelo Hidrogeológico e Hidrogeoquímico Conceitual do Aquífero Adamantina em Urânia (SP) (Bourotte et al., em preparação)

A qualidade química da água subterrânea tem forte associação com as profundidades dos sistemas de fluxo. Três zonas hidroquímicas foram identificadas no Aquífero Adamantina na cidade de Urânia, de acordo com a profundidade dos poços estudados (Bourotte et al., em preparação): i) Zona Rasa (ZR) (em poços cacimba de até 21 m de profundidade), onde predominam águas cloretadas-nitratadas sódicas; ii) Zona Profunda (ZP) (>70 m), com águas bicarbonatadas cálcicas a sódicas e iii) Zona Intermediária (ZI) (21-70 m), que apresenta uma transição entre as duas zonas anteriores (Figura 3).

As águas rasas apresentam-se mais ácidas e com conteúdo de nitrato e cloreto associado à contaminação originada pelo sistema de fossas e por vazamentos do sistema de coleta de esgotos do município. As concentrações de nitrato geralmente ultrapassam o limite de potabilidade (45 mg/L). Estas concentrações gradualmente decrescem em profundidade devido à diluição/dispersão, o pH do aquífero torna-se alcalino e o íon bicarbonato predomina dentre os ânions. A elevação do conteúdo de sódio em relação ao cálcio em poços que exploram exclusivamente a base do aquífero aponta para a ocorrência do fenômeno de troca iônica.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Análises da fase sólida

Os poços PM-01/02 e PM-03C foram construídos por Cagnon (2003), sendo que amostras dos testemunhos de sondagem destes poços foram utilizadas para a execução de análises químicas, mineralógicas e granulométricas. A partir dos resultados da caracterização da fase sólida, foi definida a construção de mais dois poços (PM-03A e PM-03B).

Foram realizadas descrições macroscópicas em 36 amostras, seguidas de análises granulométricas, análises mineralógicas em lâminas petrográficas e separação de fases fina, grossa, leve e mais densa que o bromofórmio em 12 amostras selecionadas. Nestas amostras foram realizadas análises químicas por Fluorescência de Raios-X e por ICP-AES/Plasma, análises mineralógicas por Difração de Raios-X, e microanálises pontuais em microscópio eletrônico de varredura com espectrômetro acoplado (MEV/EDS e MEV/W-EDS). Detalhes dos procedimentos metodológicos de execução destas análises são encontrados em Marcolan e Bertolo (2007).

4.2 Construção dos poços

Os poços de monitoramento PM-01, PM-02, PM-03A, PM-03B e PM-03C foram construídos de acordo com o indicado na Figura 4. O método de perfuração ocorreu por sondagem rotativa sem circulação de lama, seguida da instalação de revestimentos em PVC em 4” (exceto o PM-01, em 2”). Durante os trabalhos de perfuração dos poços PM-03B e PM-03C, foi necessária a execução de reabertura do furo com a instalação de um tubo de boca de 10”, para garantir a sustentação da parede de perfuração.

As seções filtrantes dos poços possuem 6 metros de comprimento. Este comprimento foi definido de tal forma que houvesse garantia que os dados a serem trabalhados seriam representativos da profundidade específica e que não houvesse misturas de águas provenientes de diferentes estratos aquíferos, tal como acontece com os poços de abastecimento públicos de 6” acima descritos.

O espaço entre a parede de perfuração e a seção filtrante foi preenchido com pré-filtro (areia lavada, de granulometria grossa). Essa camada foi vedada com uma mistura de calda de bentonita em pó com cimento, de cerca de cinco metros de espessura. Após o endurecimento e expansão do volume dessa camada, garantindo impermeabilização e vedação, o espaço restante foi completado com calda de cimento até próximo a boca do poço. Na porção mais superficial do poço, foi instalada a caixa sanitária.

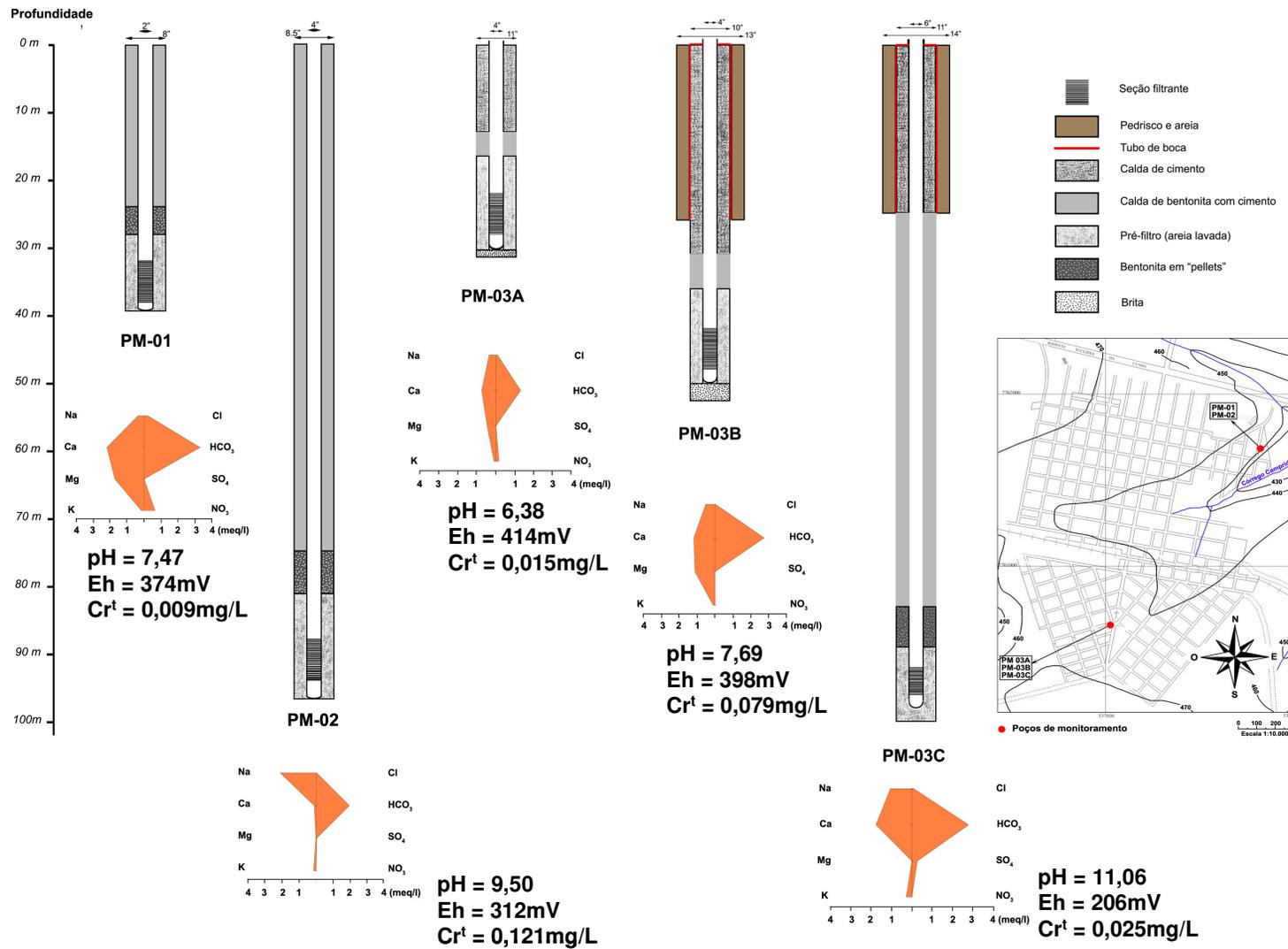


Figura 4 – Perfis construtivos e informações da hidroquímica da água dos poços PM-01, PM-02, PM-03A, PM-03B e PM-03C.

4.3 Amostragem e análises de água

Os poços de monitoramento estão relacionados com as três zonas de profundidade (rasa, intermediária e profunda) estabelecidas no modelo hidrogeológico conceitual do aquífero.

As amostras de água foram coletadas com bomba elétrica submersível de 4" em todos os poços de bombeamento (exceto o PM-01) para análise químicas em diferentes tempos de bombeamento de longo prazo (15 minutos, 1 hora, 3, 6, 9, 12 e 24 horas), para verificar a possível existência de variações nas concentrações de cromo ao longo do bombeamento. No poço PM-01, que possui diâmetro de 2", a técnica de amostragem foi a de baixa vazão com bomba de bexiga, tendo sido coletada uma única amostra.

Os parâmetros pH, potencial redox, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido e temperatura foram medidos em campo através de eletrodos da WTW conectados a uma célula de fluxo, evitando assim contato com o ambiente externo. Aos valores medidos em campo de potencial redox, somou-se um valor de 210 mV a título de obtenção do valor de Eh. Mediu-se também, durante as coletas de água, as alcalinidades total, utilizando-se indicador misto, e parcial, utilizando-se fenolftaleína, determinadas por titulação com ácido sulfúrico a 0,1M ou a 0,01M, respectivamente.

Ainda em campo, foram determinados teores de cromo hexavalente pelo método de espectrofotometria, através do aparelho DR-2000, marca HACH, utilizando-se o reagente difenilcarbazida, e com precisão de 0,01 mg/L.

Após as coletas, as amostras para análises de metais em laboratório foram filtradas com uma bomba manual à vácuo, conectada a um *holder* contendo um filtro de acetato celulose de 0,2 µm e armazenadas em frascos novos de polietileno. Às amostras que foram enviadas para as análises de cátions, adicionou-se cerca de 3 gotas de HNO₃ ultrapuro 1:1 para preservação química. Todas as amostras foram mantidas a uma temperatura de 4°C para serem enviadas para o laboratório, onde foram efetuadas as análises químicas, conforme a Tabela 1:

Tabela 1 – Relação dos parâmetros analisados, método de preservação e método de análise

Parâmetros	Preservação	Método de Análise
Na, K, Ca, Mg, Ba, Sr, Al, Fe, Mn, Ag, Cr ¹ , Cu, Ni, Pb, Zn, SiO ₂	HNO ₃	ICP-OES/MS
SO ₄ , Cl, Br, F, PO ₄ , NO ₂ , NO ₃	Resfriamento	Cromatografia iônica de alta resolução (segundo método SMEWW 4110 C)

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Fase sólida

As análises macroscópicas realizadas indicam que as amostras são de cor marrom avermelhada (indicando a presença de óxidos de ferro), granulometria predominante na faixa de areia fina (variando desde muito fina até média), moderadamente selecionada, maciças, em grande parte apresentando cimentação carbonática (disperso ou como concreções), e mineralogia largamente predominante de quartzo, seguida de feldspato, opacos e, no poço PM-03, piroxênio.

As análises granulométricas das amostras dos dois poços indicaram o predomínio de areia, com cerca de 90% da quantidade (sendo areia fina a fração predominante), seguida de silte, com valores de 5 a 10 %, e pouca quantidade de argila, muitas vezes menor que 1%. As porções mais rasas das perfurações exibem proporções mais elevadas de argila e silte, indicando a influência do intemperismo.

Pelas análises microscópicas, as amostras foram classificadas como moderadamente selecionadas; subarredondadas; supermaturas mineralogicamente; submaturas texturalmente; não possuem matriz; não possuem orientação, imbricação ou empacotamento de grãos; possuem em média cerca de 10% de poros, 10% cimento e 80% de arcabouço, e proporção mineralógica aproximada de quartzo \pm 80%, feldspato \pm 5% e minerais pesados de 10 a 20%; possuem cimentação por carbonato (calcita) e por óxidos de ferro. Foram observadas porções marrons em lâmina, composta de uma mistura de argilomineral (detectado posteriormente por difração de raios-X como esmectita) e óxido de ferro, ocorrendo como “capas” nos grãos de quartzo.

A análise petrográfica da fração de minerais pesados indicou a predominância de cianita, granada, opacos e augita (Figura 5), e em menores quantidades, titanita, hornblenda, zircão e turmalina.

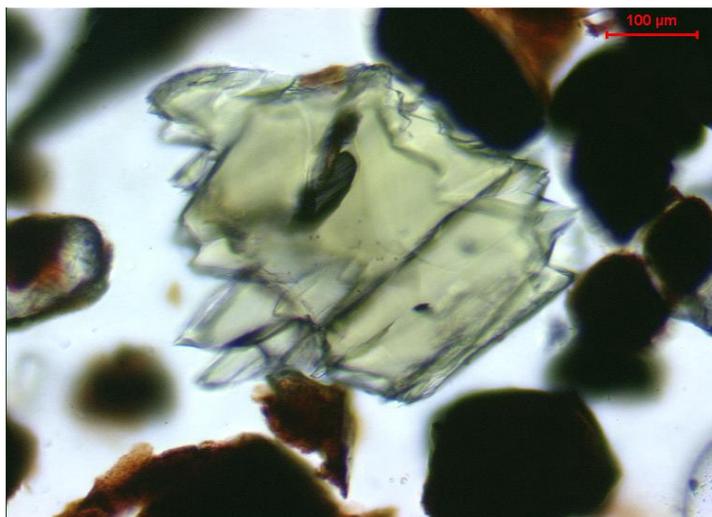


Figura 5 - Cristal de augita (piroxênio) – mineral comum dentre os pesados nos sedimentos

As análises químicas por fluorescência de raios-X da fração total (Figura 6) exibiram teores médios de 221 ppm de cromo total, sendo que as maiores quantidades se encontram nas profundidades na faixa de 40 a 60 m (até 336 mg/kg). Os valores obtidos representam uma anomalia geoquímica, pois são consideravelmente mais elevados que as concentrações de cromo reportadas para um arenito genérico (35 mg/kg – Mielke, 1979) e para os solos do Estado de São Paulo (26,3 mg/kg – CETESB, 2001).

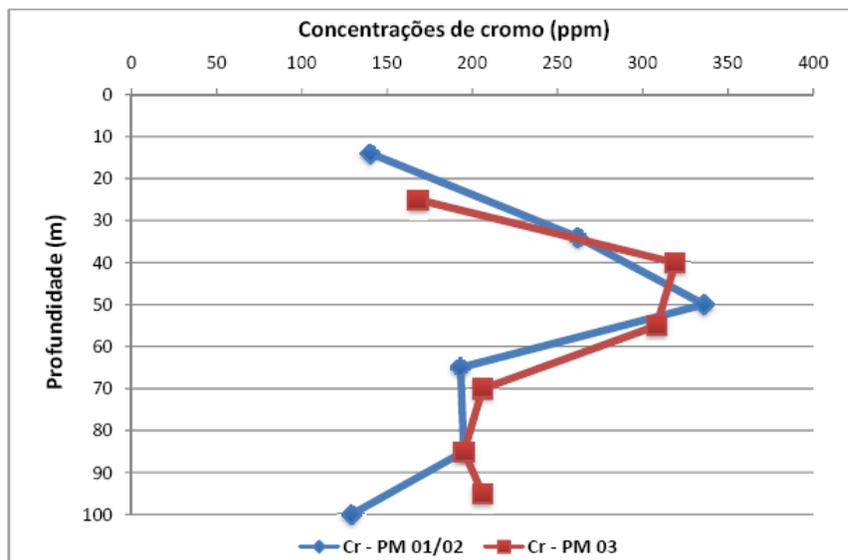


Figura 6 - Concentrações de cromo na rocha (ppm) em função da profundidade (m)

As análises mineralógicas por difração de raios-X (DRX) da fração fina indicaram que o argilomineral predominante é a esmectita. As análises químicas por fluorescência de raios-X desta fração também indicaram elevadas concentrações de cromo, com teores médios de 236 ppm, chegando a valores máximos de até 430 ppm.

As análises mineralógicas por DRX da fração pesada mostraram a presença de piroxênio, hematita, goetita, cromita, manganocromita, manganosita, maghemita e margarita. As análises químicas por ICP-AES/Plasma desta fração mostraram elevadas concentrações de cromo, que chegam a até 5.600 ppm, com valores médios de 3.300 ppm, indicando portanto que as maiores quantidades do elemento estão presentes nessa fração, comparando-se com as outras.

Para a análise de MEV, foi realizada uma varredura na lâmina no intuito de examinar diferentes minerais. Foram escolhidos seis minerais e realizada uma análise química pontual em cada um deles. Apenas um mineral – cristal de augita (piroxênio) (Figura 5) - apresentou concentrações de cromo (2.600 ppm). Em seguida, foi realizada a análise química por W-EDS objetivando a investigação das “capas” de argilominerais contendo óxido de ferro, para verificar a possibilidade de existência de cromo. Foram detectados teores de cromo nessas capas desde 220 ppm a 650 ppm. Também por W-EDS, foram enfocadas as análises em diversos grãos de augita

(Figura 5), onde foram registradas elevadas concentrações de cromo, que variaram desde 1.100 a 5.950 ppm.

5.2. Água

5.2.1 Resultados Analíticos

Sete amostras de água foram coletadas ao longo do período de 24 horas de bombeamento de cada poço de monitoramento (exceto o PM-01). Os resultados médios das análises químicas das amostras de água dos diferentes poços são apresentados na Tabela 2. As concentrações de todos os parâmetros resultaram em valores muito parecidos em todas as amostras, indicando que os valores médios apresentados na Tabela 2 são representativos.

Os procedimentos QA/QC para as análises químicas incluíram análises de brancos, spikes e duplicatas em laboratório, e também a verificação do erro analítico através da checagem do balanço iônico. Como resultado todas as amostras apresentaram baixa porcentagem de erro, ficando dentro do limite aceitável (entre -5% e +5% - Tabela 2).

5.2.2. Características Hidroquímicas

A partir dos dados apresentados na Tabela 3, verifica-se que ocorre uma elevação dos valores de pH com a profundidade, indicando a ocorrência de três ambientes hidroquímicos distintos nas três profundidades investigadas. Destacam-se as anomalias de pH na base do aquífero, atingindo o valor de 11 no PM-03C.

Os valores de Eh indicam condições oxidantes do aquífero, porém com tendência de diminuição dos valores com a profundidade, principalmente nos poços multiníveis PM-03. Esta tendência é coerente com os valores de oxigênio dissolvido, que diminuem de 3,8 a 1,0 mg/L nestes poços.

O conteúdo de sólidos totais dissolvidos da água não apresenta correlação direta com os ambientes hidroquímicos. Verifica-se um maior conteúdo de sais no poço PM-01 em relação ao PM-02 devido à contaminação de origem antrópica presente no aquífero raso, evidenciado pelo conteúdo elevado de nitrato (40 mg/L). Nota-se, também, que o conteúdo salino das águas é controlado pela sílica, que apresenta elevadas concentrações nas porções rasas e intermediárias do aquífero (na ordem de mais que 50 mg/L) e concentrações mais baixas nos poços profundos PM-02 e PM-03C (ao redor de 15 mg/L). Entretanto, subtraindo-se os efeitos da poluição e da sílica, nota-se, principalmente pelos poços multiníveis PM-03, que há uma tendência de elevação das concentrações dos íons da porção rasa para a profunda do aquífero. Esta afirmação é visível através dos valores de condutividade elétrica, que se eleva de 164 a 575 $\mu\text{S}/\text{cm}$ do poço PM-03A para o PM-03C.

Tabela 2 – Resultados analíticos médios das águas dos poços coletados

Poço	Unidade	PM-01	PM-02	PM-03A	PM-03B	PM-03C
Profundidade (filtros)	<i>metros</i>	32-38m	88-94m	22-28m	42-48m	92-98m
Temperatura	°C	26,20	25,90	27,37	28,41	28,03
pH		7,47	9,50	6,38	7,69	11,06
Eh	<i>mV</i>	374,00	311,80	414,17	398,07	206,24
Condutividade elétrica	<i>uS/cm</i>	413,00	228,40	163,62	269,14	574,57
Sólidos Dissolvidos	<i>mg/L</i>	396,5	209,2	171,1	281,0	278,4
Cr total	<i>mg/L</i>	0,009	0,121	0,015	0,079	0,025
Cr⁺⁶	<i>mg/L</i>	0,01	0,11	0,01	0,07	0,01
Ca	<i>mg/L</i>	44,00	2,32	15,00	24,14	35,57
Mg	<i>mg/L</i>	21,00	0,20	5,58	13,86	0,10
Na	<i>mg/L</i>	8,40	48,60	8,13	12,21	24,43
K	<i>mg/L</i>	6,40	6,02	3,92	4,54	11,00
Sr	<i>mg/L</i>	0,55	0,11	0,11	0,68	1,21
Ba	<i>mg/L</i>	0,42	0,02	0,20	0,15	0,07
Al	<i>mg/L</i>	<0,01	0,13	<0,01	0,01	2,46
Fe	<i>mg/L</i>	<0,001	0,012	0,003	0,005	0,005
Mn	<i>mg/L</i>	<0,001	<0,001	0,0053	0,0203	<0,001
HCO₃	<i>mg/L</i>	201,36	117,41	79,64	167,72	27,81
CO₃	<i>mg/L</i>	0,35	6,19	0,02	0,49	69,87
Cl	<i>mg/L</i>	8,20	1,18	3,03	0,74	3,26
SO₄	<i>mg/L</i>	0,27	3,00	0,24	0,32	13,57
F	<i>mg/L</i>	0,28	0,40	0,15	0,24	0,50
PO₄	<i>mg/L</i>	<0,05	0,21	0,10	0,13	0,05
NO₃	<i>mg/L</i>	40,00	0,34	10,32	0,07	0,29
NO₂	<i>mg/L</i>	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,10
NH₄	<i>mg/L</i>	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
SiO₂	<i>mg/L</i>	65,60	16,42	44,60	55,96	15,53
Oxigênio Dissolvido	<i>mg/l</i>	0,80	2,58	3,85	2,76	1,00
Erro Analítico	%	2,99	2,65	2,93	3,50	-0,78
Índice de Saturação da Calcita		-0,10	+0,30	-1,96	-0,14	+0,79

Os diagramas de Stiff da Figura 4 indicam que as águas, no geral, são do tipo bicarbonatadas cálcicas, porém com uma elevação do conteúdo de sódio na base do aquífero (PM-02 e PM-03C). Esta elevação do sódio, associada com a diminuição do magnésio e do cálcio, sugere, como mencionado acima, a ocorrência de troca iônica na porção basal do aquífero. A calcita, cujo índice de saturação foi calculada através do modelo PhreeqC, apresenta-se supersaturada na base do aquífero, em equilíbrio químico na porção intermediária (poços PM-01 e PM-03B) e em condições de dissolução no aquífero raso (PM-03A).

As concentrações de cromo hexavalente obtidas em campo são aproximadamente equivalentes às obtidas para cromo total, o que leva a acreditar que praticamente todo o cromo detectado no aquífero esteja presente na forma hexavalente.

As concentrações mais elevadas ocorrem no poço PM-02 (base do aquífero), com 0,121 mg/L, seguida do poço de profundidade intermediária PM-03B, com 0,079 mg/L. A ocorrência dos valores mais elevados parece estar ligada à uma associação de valores elevados de pH e Eh, tal como ocorre no PM-02. O PM-03C não apresenta concentrações de cromo elevadas provavelmente porque o Eh é o mais baixo dentre os poços de monitoramento, apesar de apresentar o pH mais elevado. As concentrações de cromo mais baixas estão associadas com as profundidades mais rasas do aquífero (PM-01 e PM-03A), onde ocorrem condições hidroquímicas de pH mais baixos. Tais observações são coerentes com a ideia do diagrama pH-Eh apresentado na Figura 1.

Ressalta-se ainda que as amostras de água dos poços PM-01 e PM-03B possuem perfis hidroquímicos semelhantes (sais dissolvidos, pH e Eh - Figura 4), mas possuem conteúdo de cromo diferentes. Chama a atenção, entretanto, que a água do PM-01 possui elevadas concentrações de nitrato e ausência de ferro e manganês dissolvidos, enquanto que o inverso ocorre na água do PM-03B.

5.2.2. Possíveis reações geoquímicas

As concentrações de cromo na água dependem da química das espécies de cromo trivalente e hexavalente e são controladas por processos de precipitação/dissolução de minerais contendo cromo, reações redox e reações de adsorção/desorção de cromo hexavalente.

As reações redox que transformam o Cr(III) para Cr(VI), ou vice-versa, somente podem ocorrer na presença de outro par redox, como $H_2O/O_2(aq.)$, $Mn(II)/Mn(IV)$, NO_2/NO_3 , $Fe(II)/Fe(III)$, S^{2-}/SO_4^{2-} and CH_4/CO_2 em ambientes aquáticos naturais (Richard e Bourg 1991).

No aquífero raso, processos de nitrificação, que convertem amônio em nitrato, promovem a acidificação das águas e podem contribuir para a imobilização do cromo através de reações redox e/ou adsorção em minerais, como os óxidos e hidróxidos de alumínio e ferro (Charlet e Manceau 1992; Rai et al., 1989). Possivelmente, este processo explica as baixas concentrações de cromo nos poços PM-01 e PM-03A.

A oxidação do Cr(III) para Cr(VI) por óxidos de manganês é conhecida como sendo o principal mecanismo que controla a mobilidade do cromo hexavalente nos aquíferos (Sedlak e Chan, 1997; Richard e Bourg, 1991; Negra et al., 2005; Kim et al., 2002; Eary e Rai, 1987; Fendorf e Zazoski, 1992; Fendorf, 1995). Desta forma, a liberação de cromo para a água subterrânea requer a oxidação do Cr(III) dos minerais para Cr(VI) e a redução do Mn(IV), que ocorre na forma sólida

de MnO₂, para a forma de Mn(II) dissolvida. Condições propícias para esta reação ocorrem no PM-03B, que possui concentrações compatíveis de Cr(VI) e Mn(II) na água.

Devido à sua natureza aniônica, o Cr(VI) é preferencialmente retido por adsorção em sólidos carregados positivamente, como óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio. Em pH alcalino, há uma maior competição por sítios de adsorção de ânions e a adsorção do Cr(VI) decresce substancialmente, tornando-o móvel (Rai et al. 1989). As reações de adsorção parecem ser de fundamental importância para o caso em estudo, pois é claro o controle do pH elevado sobre as concentrações de Cr(VI) na água, especialmente no caso da água do PM-02.

Observa-se que os fatores que influenciam os tipos de reações envolvendo o cromo e a sua mobilidade são complexos. Em geral, o cromo encontra-se na forma trivalente nos minerais primários. Para formar cromo hexavalente, necessariamente deve existir uma reação redox em que um outro par redox sofre redução. Possivelmente, este par redox seja o Mn(II)/Mn(IV). A ocorrência desta reação é fortemente dependente das condições de Eh e pH das soluções, em que se exige condições fortemente oxidantes e de pH elevado. Em paralelo, ocorre também a classe de reações de adsorção/troca iônica, em que o pH controla a mobilidade do Cr(VI). Ambientes pouco alcalinos favorecem a adsorção dos ânions de Cr(VI), enquanto que ambientes de pH elevados favorecem a desorção e mobilização para a água.

Estudo experimentais de laboratório encontram-se atualmente em andamento envolvendo a dinâmica fase sólida versus fase líquida, como os de solubilização de sedimentos e de minerais pesados não magnéticos (predominantemente augitas), batch tests dos sedimentos da formação com soluções de diferentes concentrações de Cr(VI), visando identificar a capacidade de adsorção dos sedimentos. Espera-se que, ao final, haja mais elementos para melhor definir a ocorrência destes processos que justificam a passagem do cromo da fase sólida para a água subterrânea no aquífero.

6. CONCLUSÕES

As análises químicas das amostras de testemunhos de sondagem, realizadas por fluorescência de raios X, indicaram a ocorrência de uma efetiva anomalia geoquímica de cromo no local, com concentrações médias de 221 mg/kg, valores estes substancialmente mais elevados que as concentrações médias para arenitos (35 mg/kg) e para os solos do Estado de São Paulo (26,3 mg/kg).

Dentre os minerais reativos que contém cromo, o mais importante é a augita (piroxênio), que ocorre como mineral acessório comum na rocha sedimentar e apresenta concentrações de cromo na ordem de 1000 a 6000 ppm. Uma considerável concentração de cromo é ainda observada nas capas de argilominerais com óxidos/hidróxidos de ferro de recobrem os minerais da rocha, com teores variando de 220 a 650 ppm. Este cromo provavelmente se encontra adsorvido nestes argilominerais.

As análises químicas das amostras de água provenientes dos poços de monitoramento instalados indicaram a ocorrência de estratificação de águas de diferentes perfis hidroquímicos, formando zonas hidrogeoquímicas diferenciadas no aquífero. Chama a atenção a identificação de águas localizadas na base do aquífero com pH anormalmente alcalino, alcançando valores na ordem de 11. As porções rasas do aquífero apresentam pH neutro a ligeiramente ácido.

O cromo foi identificado na água predominantemente na forma hexavalente, com concentrações que atingiram 0,121 mg/L, acima, portanto do limite de potabilidade (0,05 mg/L). A ocorrência de valores mais elevados de cromo parece estar associada a ambientes de elevados de pH e Eh, tal como ocorre no poço PM-02. Já os poços rasos, que apresentam águas neutras, apresentam baixo conteúdo de cromo.

As reações geoquímicas que explicam a passagem do cromo da fase sólida para a água são complexas e provavelmente envolve a ocorrência de uma reação redox que oxida o Cr(III) dos minerais primários para Cr(VI). Vários autores reconhecem que esta oxidação podem ocorrer pela redução de óxidos de manganês presentes como minerais em aquíferos, liberando Mn(II) dissolvido para a água. Concomitantemente, reações de adsorção/troca iônica podem ocorrer, liberando o ânion formado pelo Cr(VI) de óxidos/hidróxidos de ferro em situação de pH fortemente alcalino. Experimentos em laboratório encontram-se em andamento para verificar a ocorrência e a intensidade destes fenômenos sobre a composição química da água.

7. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo financiamento do projeto de pesquisa (processos 97/13879-6, 98/15340-0 e 05/60502-3), e ao CNPq (processo 154492/2006-0) pela bolsa de pós-doutoramento atribuída a Bourotte.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ATSDR, 2000. Toxicological profile for Chromium. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services, 461 p.
- ALMODOVAR, M.L.N. e Pacheco, A., 1995. Anomalia de Cromo nas Águas Subterrâneas de Urânia no Noroeste do Estado de São Paulo. Boletim IG-USP: Série Científica, Vol. 26, p.1-12.
- ALMODOVAR, M.L.N. 2000. A origem natural da poluição por cromo no Aquífero Adamantina, município de Urânia SP. São Paulo. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências/USP. 199 p.
- BALL, J.W. e Izbicki, J.A., 2004. Occurrence of hexavalent chromium in ground water in the western Mojave Desert, California. Applied Geochemistry, Vol. 19, p.1123-1135.
- BOUROTTE, C., Bertolo, R., Almodovar, M. e Hirata, R., (em preparação). Natural occurrence of hexavalent chromium in a sedimentary aquifer in the State of São Paulo, Brazil.

- BRANDT NETO, M., Petri, S. e Coimbra, A. M., 1985. Argilominerais do Grupo Bauru: considerações genéticas. In: Simpósio Regional de Geologia, 5, São Paulo. Atas. São Paulo, SBG – Núcleo São Paulo. Vol.1, p.61-74.
- CAGNON, F.A., 2003. Origem e hidroquímica do nitrato nas águas subterrâneas do Aquífero Adamantina em Urânia SP. São Paulo. 1489 p. (Dissertação de Mestrado - Instituto de Geociências/USP).
- CALDER, L. M., 1988. Chromium in Groundwater. In: NRIAGU, J., Nierboer, E. Chromium in the natural and human environments-advances in environmental science and technology. Ontario, John Wiley & Sons. 31 p.
- CAMACHO, J.R. e Armienta, M.A., 2000. Natural chromium contamination of groundwater at León Valley, México. Journal of Geochemical Exploration, Vol. 68, p.167-181.
- CETESB-Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 2001. Relatório de estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo, 231 p.
- CHARLET, L. e Manceau, A.A., 1992. X-Ray absorption spectroscopic study of the sorption of Cr(III) at the oxide-water interface II. Adsorption, coprecipitation and surface precipitation on hydrous ferric oxide. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 148, p.443-458.
- COIMBRA, A.M., 1976. Arenitos da Formação Bauru: estudo de áreas-fonte. São Paulo. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências/USP. 2v.
- DEUTSCH, W. J., 1997. Groundwater Geochemistry – Fundamentals and Applications to Contamination. Lewis Publishers, 221 p.
- EARY, L.E. e Rai, D., 1987. Kinetics of Chromium(III) oxidation to Chromium(VI) by reaction with manganese dioxide. Environmental Science and Technology, Vol. 21, p.1187-1193.
- FENDORF, S. E. e Zasoski, R., 1992. Chromium (III) oxidation by MnO₂ 1- Characterization. Environmental Science and Technology, Vol. 26, p.79-85.
- Fendorf, S.E., 1995. Surface reactions of chromium in soils and waters. Geoderma, Vol. 67, p.55-71.
- FERNANDES, L.A., e Coimbra, A.M., 2000. Revisão estratigráfica da parte oriental da Bacia Bauru (Neocretáceo). Revista Brasileira de Geociências, Vol. 30, p.723-734.
- GONZALEZ, A.R., Ndung, U.K. e Flegal, A.R., 2005. Natural Occurrence of Hexavalent Chromium in the Aromas Red Sands aquifer, California. Environmental Science and Technology, Vol. 39, n.15, p.5505-5511.
- HIRATA, R. C. A. e Jahnel, M., 1997. Agricultural contaminant risk on groundwater quality in Brazil: a first approach. CIHEAM Journal Options Méditerranéennes.
- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO – IPT, 2000. Diagnóstico da situação atual dos recursos hídricos e estabelecimento de diretrizes técnicas para a

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

KIM, J. G., Dixon, J. B., Chusuei, C.C. e Deng, Y., 2002. Oxidation of Chromium(III) to (VI) by Manganese Oxides. *Soil Science Society of America Journal*, Vol. 66, p.306-315.

MARCOLAN, L. e Bertolo, R., 2007. Anomalias Geoquímicas de Cromo em Arenitos da Formação Adamantina em Urânia-SP. XI Congresso Brasileiro de Geoquímica.

MIELKE, J.E., 1979. Composition of the Earth's crust and distribution of the elements. *Earth Sciences*, 16 (Rev. Res. Mod. Probl. Geochem.), p.13-37.

NEGRA, C., Ross, D. S. e Lanzirotti, A., 2005. Oxidizing Behavior of Soil Manganese: Interactions among Abundance, Oxidation State, and pH. *Soil Science Society of America Journal*, Vol. 69, p.87-95.

RAI, D., Eary, L.E. e Zachara, J.M., 1989. Environmental chemistry of chromium. *The Science of the Total Environment*, Vol. 86, p.15-23.

RICHARD, F.C. e Bourg, A.C.M., 1991. Aqueous geochemistry of chromium: a review. *Water Research*, Vol. 25, p.807-816.

ROBERTSON, F.N., 1991. Geochemistry of Ground Water in Aluvial Basins of Arizona and adjacent parts of Nevada, New Mexico & California. US Geological Survey Professional paper 1406-C.

ROCHA, G.A., Bertachini, A.C., Campos, H.C.N.S. e Caixeta, J.B., 1982. Tentativa de zoneamento das características hidráulicas e hidroquímicas do Aquífero Bauru. In: ENCONTRO DE GEOLOGIA E HIDROGEOLOGIA DO GRUPO BAURU NO ESTADO DE SÃO PAULO, 1., São Paulo, 1981, SBG Núcleo São Paulo/ABAS, p.37-57.

SEDLAK, D.L. e Chan, P.G., 1997. Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron. *Geochimica Cosmochimica Acta*, Vol. 61, p.2185-2192.

SOARES, P.C., Landim, P.M.B. e Fúlfaro, V.J., e Sobreiro Neto, A.F., 1980. Ensaios de caracterização estratiográfica do Cretáceo no Estado de São Paulo: Grupo Bauru. *Revista Brasileira de Geociências*, Vol. 10, p.177-185.