Geologia USP
Série Científica

Revista do Instituto de Geociências - USP
Geol. USP, Sér. cient., São Paulo, v. 9, n. 2, p. 47-62, junho 2009

Relações Água-Rocha e a Hidrogeoquímica do Cromo na Água Subterrânea de Poços de Monitoramento Multiníveis de Urânia, SP, Brasil

Water-Rock Interaction and the Hydrogeochemistry of Chromium in Groundwater from Multilevels Monitoring Wells in Urania, SP, Brazil

Reginaldo Antonio Bertolo (bertolo@igc.usp.br), Leonardo Nobuo Oshima Marcolan (leomarcolan@uol.com.br), Christine Laure Marie Bourotte (chrisbourotte@yahoo.com.br)
Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental - Instituto de Geociências - USP
R. do Lago 562, CEP 05508-080, São Paulo, SP, BR

Recebido em 12 de janeiro de 2009; aceito em 15 de abril de 2009

RESUMO

Teores anômalos e naturais de cromo ocorrem nas águas subterrâneas do Aquífero Adamantina no município de Urânia (SP) e em uma ampla região do oeste do Estado de São Paulo, algumas vezes ultrapassando o limite de potabilidade (0,05 mg.L^{-1}). Visando identificar as possíveis reações geoquímicas que justificam a ocorrência do cromo na água subterrânea em Urânia, foram realizadas perfurações com coleta de amostras contínuas de rocha para a condução de análises mineralógicas e químicas, construídos poços de monitoramento multiníveis e realizadas coletas e análises de amostras estratificadas de água subterrânea. Análises das amostras de testemunhos de sondagem indicaram a ocorrência de uma anomalia geoquímica de cromo (concentrações médias de 221 ppm), sendo o diopsídio cromífero provavelmente o mineral geoquimicamente mais reativo que contribui para esta anomalia, apresentando concentrações de cromo de 1.000 a 6.000 ppm. As análises químicas de amostras de água coletadas dos poços de monitoramento indicaram uma estratificação hidroquímica do aquífero: águas na base do aquífero apresentam pH anomalamente alcalino (superior a 10), enquanto águas mais rasas possuem pH neutro a ligeiramente ácido. O cromo ocorre predominantemente na forma hexavalente e alcança concentrações máximas de 0,13 mg.L^{-1}. As reações geoquímicas que explicam a passagem do cromo da fase sólida para a água provavelmente envolvem a dissolução de minerais contendo Cr^{3+} (diopsídios), seguida de uma reação redox que oxida o Cr^{3+} para o Cr^{6+}, provavelmente relacionada com a redução de óxidos de manganês presentes no aquífero. Adicionalmente, devem também ocorrer reações de adsorção, sendo que os ambientes de pH elevados favorecem a dessorção e mobilização do Cr^{6+} para a água.

Palavras-chave: Cromo; Hidrogeoquímica; Água subterrânea; Aquífero.

ABSTRACT

Anomalous natural concentrations of chromium, sometimes exceeding the potability limit (0.05 mg.L^{-1}), have been detected in the groundwater of Adamantina Aquifer in the municipality of Urânia, and in a wide region of the western part of the State of São Paulo. In order to identify the possible geochemical reactions that may explain the occurrence of chromium in groundwater, chemical and mineralogical analyses were conducted in rock samples collected from deep boreholes drilled in the city of Urânia. Multilevel monitoring wells were installed in the boreholes, and stratified groundwater samples were collected for chemical analyses. The analyses of the borehole samples indicated the occurrence of a geochemical anomaly of chromium (average concentrations of 221 ppm) and pointed to chrome-diopside containing from 1,000 to 6,000 ppm Cr as the main reactive mineral that contributes to this anomaly. Groundwater chemical analyses indicated the occurrence of a hydrochemical stratification of the aquifer: waters from the base of the aquifer are alkaline (pH higher than 10) whereas in the shallow zone of the aquifer, pH is neutral to mildly acid. Chromium has been identified in its hexavalent form, and prevails in the aquifer, reaching the maximum concentration of 0.13 mg.L^{-1}. The geochemical reactions that explain the release of chromium from the solid phase to the water probably involve the dissolution of Cr^{3+} minerals such as diopside, followed by a redox reaction that oxidizes Cr^{3+} to Cr^{6+} and reduces manganese oxide minerals. Additionally, adsorption reactions may take place, and desorption and mobilization of Cr^{6+} may be favored in some portions of the deep aquifer where pH is anomalously alkaline.

Keywords: Chromium; Hydrogeochemistry; Groundwater; Aquifer.

INTRODUÇÃO

A ocorrência de cromo em águas do Aquífero Adamantina, muitas vezes acima do limite de potabilidade (0,05 $mg.L^{-1}$), é conhecida desde 1977. Sabe-se que o elemento apresenta-se distribuído na água subterrânea em uma extensa área da região noroeste do Estado de São Paulo (Almodovar e Pacheco, 1995; Bourotte et al., 2009).

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 caracterizável por poços de monitoramento posicionados à jusante das áreas fontes. As características regionais da contaminação observada apontaram para a sua possível origem natural, associada com os minerais da rocha matriz do aquífero.

Visando identificar a origem da anomalia geoquímica, 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 (Bourotte et al., 2009).

Como continuação desta investigação, foram realizadas perfurações com coleta de amostras contínuas de rochas desde a superfície até a base do aquífero 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 estratificadas de água subterrânea para análises químicas. Procura-se, portanto, identificar a forma como se encontra o cromo na fase sólida do aquífero profundo e a forma como 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.

Este trabalho objetiva apresentar resultados das análises químicas da água subterrânea dos poços de monitoramento, 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) e também são 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.

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^{3+} 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^{6+} é altamente móvel e comprovadamente carcinogênico e tóxico, mesmo em baixas concentrações (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 da água, mas principalmente pelas condições de pH e Eh (Figura 1). Em ambientes de baixo Eh e de pH predominantemente ácido, predominam espécies de Cr^{3+} 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^{6+} 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, a solubilidade do cromo eleva-se de forma mais intensa na água subterrânea quando há uma reação redox que transforma as espécies de Cr^{3+} em espécies de Cr^{6+}.

Embora a presença natural de cromo em aquíferos seja rara e pouco estudada, casos de ocorrência natural de cromo em águas subterrâneas foram reportados no Aquífero Aroma Red Sands, na Califórnia (Gonzalez, Ndung, Flegal, 2005); em Léon Valley, no México (Camacho e Armienta, 2000); na porção oeste do Deserto do Mojave, na Califórnia (Ball e Izbicki, 2004; Izbicki et al., 2008), no Arizona (Robertson, 1991), Itália (Fantoni et al., 2002) e Austrália (Gray, 2003). Em todos os casos, minerais pro-

venientes 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.

ÁREA DE ESTUDO

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. 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.

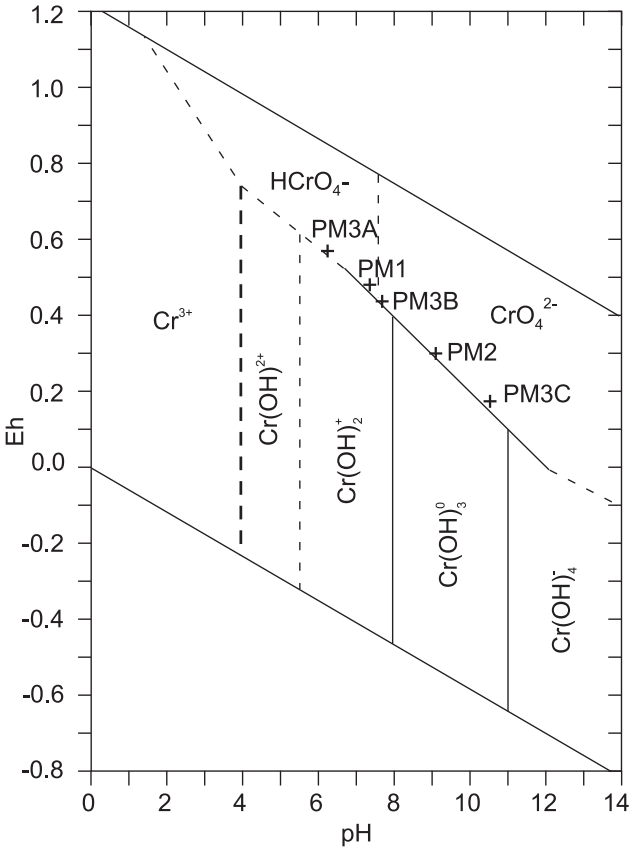

Figura 1. Diagrama pH-Eh de especiação do cromo (modificado de Deutsch, 1997), com indicação do posicionamento dos dados de pH e Eh das amostras de água analisadas neste estudo.

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 semiárido nas bordas, passando a desértico no interior da bacia. O Grupo Caiuá ocorre no extremo oeste do Estado de São Paulo, enquanto que 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 região do município 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 (*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, Petri e Coimbra (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 fanerozoicos preexistentes a noroeste e sudeste, áreas de rochas basálticas 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).

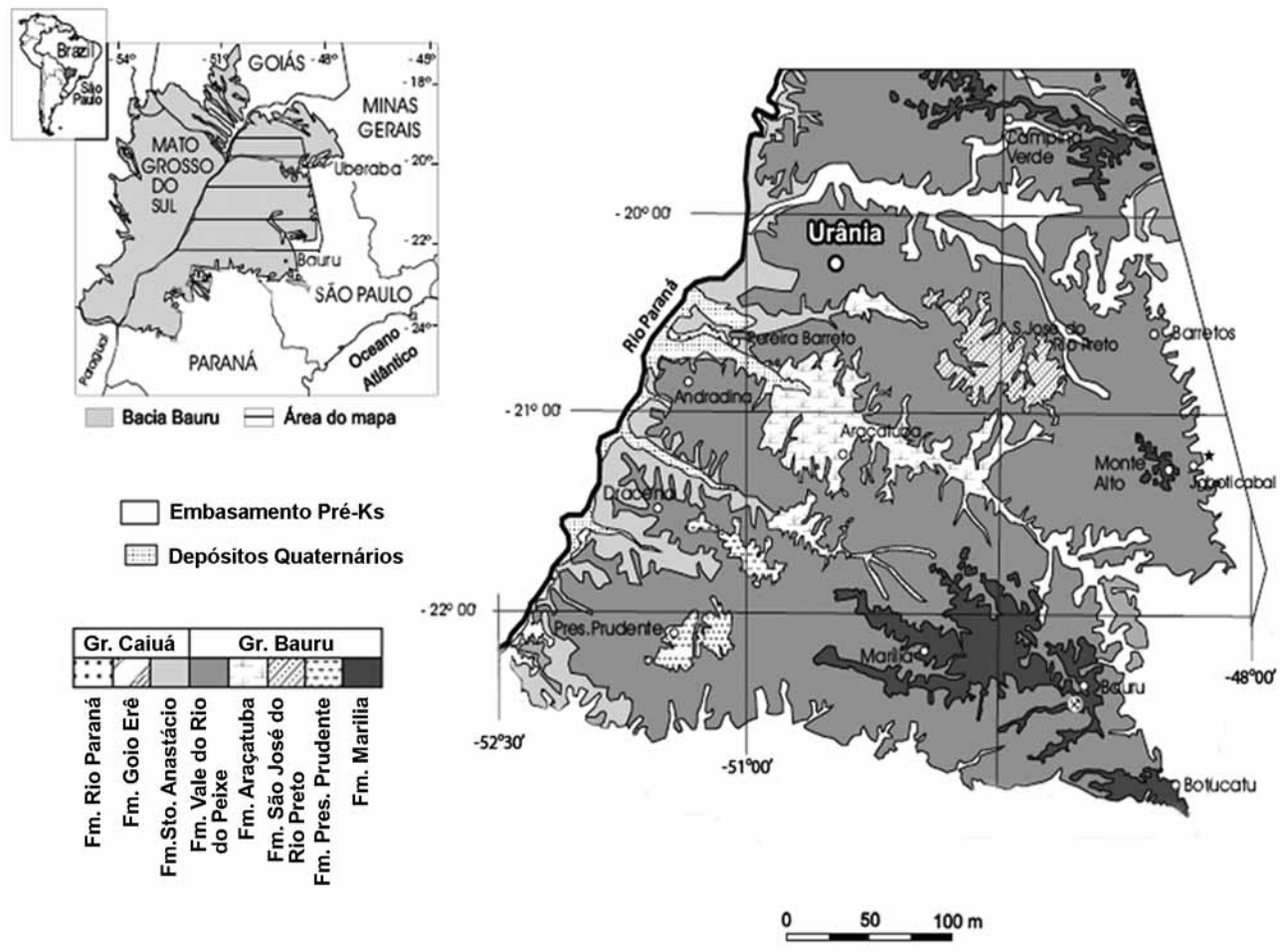

Figura 2. Localização do município de Urânia no Estado de São Paulo e estratigrafia do Grupo Bauru na região (modificado de Fernandes e Coimbra, 2000).

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 semiconfinado. A recarga ocorre naturalmente pela infiltração da água 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 (Hirata, Bastos, Rocha, 1997).

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 a principal área de descarga do aquífero localmente. O gradiente hidráulico varia de 1 a 2,5% 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^{-1} (Cagnon, 2003).

Foram identificados três tipos de poços de abastecimento em Urânia (Bourotte et al., 2009), cada qual explorando profundidades específicas do aquífero: poços cacimbas rasos, poços particulares de 4” e poços de abastecimento público de 6”. Os primeiros 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 PP5, 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.

A qualidade química da água subterrânea tem forte associação com as profundidades dos sistemas de fluxo. Três zonas hidroquímicas foram identificadas no aquífero de acordo com a profundidade dos poços estudados (Bourotte et al., 2009):

1. Zona Rasa (ZR) (em poços cacimba de até 21 m de profundidade), onde predominam águas cloretadas-nitratadas sódicas;

2. Zona Profunda (ZP) (> 70 m), com águas bicarbonatadas cálcicas a sódicas;

3. Zona Intermediária (ZI) (21 - 70 m), que apresenta uma transição entre as duas zonas anteriores (Figura 3).

Ainda segundo Bourotte et al. (2009), 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 (10 mg.L^{-1} N-NO_3 ou 45 mg.L^{-1} NO_3). Estas concentrações gradualmente de-

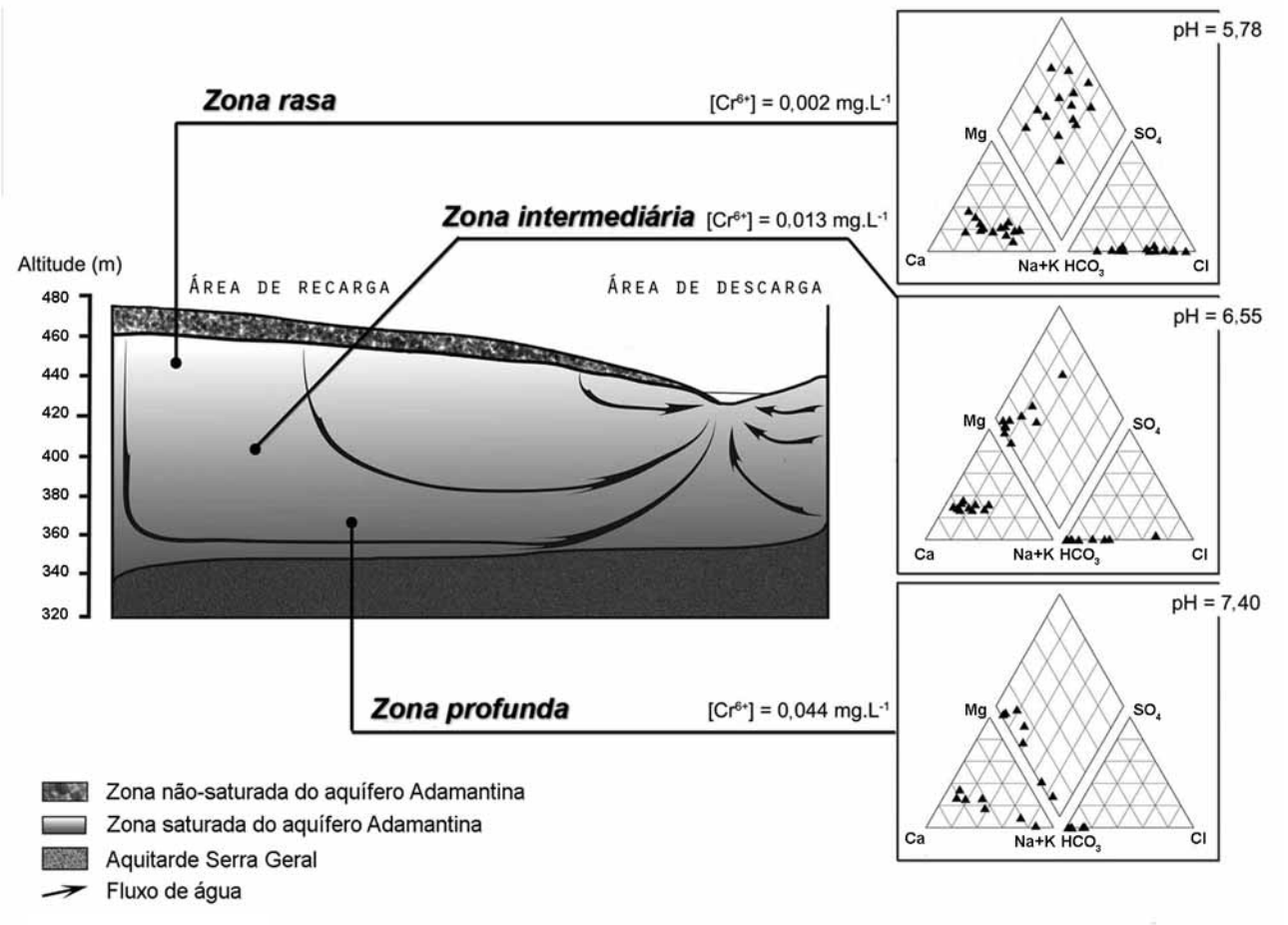

Figura 3. Modelo hidrogeológico e hidrogeoquímico conceitual do Aquífero Adamantina em Urânia (SP) (Bourotte et al., 2009).

crescem em profundidade devido à diluição/dispersão, o pH do aquífero torna-se alcalino, o íon bicarbonato predomina dentre os ânions e a calcita torna-se saturada em profundidade. A elevação do conteúdo de sódio e a diminuição do cálcio em poços que exploram exclusivamente a base do aquífero apontam para a ocorrência do fenômeno de troca iônica entre estas espécies.

MATERIAIS E MÉTODOS

Análises da fase sólida

Foram realizadas duas perfurações na cidade de Urânia com profundidades de cerca de 100 m, até o topo da Formação Serra Geral. Amostras indeformadas de rochas do Aquífero Adamantina foram coletadas em intervalos regulares de 5 m visando a execução de análises químicas, mineralógicas e granulométricas. Os poços de monitoramento PM1/2 e PM3C foram instalados nestes furos de sondagem por Cagnon (2003). Outros dois poços de monitoramento (PM3A e PM3B) foram posteriormente construídos após a caracterização da fase sólida.

Descrições macroscópicas foram realizadas em 36 amostras de rocha indeformada coletadas nas sondagens dos poços PM1/2 e PM3C desde as porções rasas até a base do aquífero. Foram também realizadas análises granulométricas, pelo método de pipetagem e peneiramento (Suguio, 1973) e análises mineralógicas em lâminas petrográficas. Foram realizadas, em 12 amostras, a separação das frações fina (< 635 mesh) e grossa (> 635 mesh) por peneiramento, e das frações leve e pesada por densidade, utilizando-se de bromofórmio (d = 2,89 g.cm^{-3}). Nas frações destas amostras foram realizadas análises químicas por fluorescência de raios-X (espectrômetro Philips PW2400) e por ICP-OES. Nestas análises, as amostras foram previamente preparadas de acordo com o descrito em Janasi, Andrade e Ulbrich (1996). Foram também realizadas análises mineralógicas por difração de raios-X (difratômetro Siemens-Bruker, modelo D5000 com condições de operação de 40kV e 40 μA e varredura 2θ variando de 3º a 65º, com 0,05º num tempo de 2 s), e microanálises pontuais em microscópio eletrônico de varredura (Oxford Isis Leo 440 e Leo 440i) com espectrômetro acoplado (MEV/EDS e MEV/WDS, respectivamente). Um resumo do número de amostras analisadas e das técnicas utilizadas para a caracterização das diferentes frações de amostras de rocha é exibido na Tabela 1.

Tabela 1. Número de amostras e técnicas utilizadas para a caracterização das diferentes frações de amostras de rocha das sondagens PM1/2 e PM3C.

	Fração rocha total	Fração fina (< 635 mesh)	Fração de minerais pesados (d > 2,89 g.cm^{-3})
Granulometria	12		
Óptica	8		7
Difração de raios X		12	7
Fluorescência de raios X	12	7	
ICP-OES			7
MEV-EDS	1		
MEV-WDS	1		2

Construção dos poços

Os poços de monitoramento PM1, PM2, PM3A, PM3B e PM3C foram construídos de acordo com o indicado na Figura 4. Os poços PM1 e PM2 e os poços PM3A, PM3B e PM3C formam dois conjuntos de poços multiníveis, cada qual situado em um ponto da cidade de Urânia e distantes 1,3 km entre si. O método de perfuração ocorreu por sondagem rotativa sem circulação de lama, seguida da instalação de revestimentos em PVC de 4” (exceto o PM1, revestido em 2”).

As seções filtrantes dos poços possuem 6 m 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 acabamento do poço foi realizado de acordo com procedimentos padronizados, sendo o espaço entre a parede de perfuração e o revestimento preenchido com pré-filtro de areia grossa lavada nas seções filtrantes, seguido de um selo de calda de bentonita e de uma mistura dos sedimentos de perfuração com calda de cimento até próximo à boca do poço.

Amostragem e análises de água

Os poços de monitoramento estão relacionados com as três zonas de profundidade estabelecidas no modelo hidrogeológico conceitual do aquífero. Desta forma, considera-se que o PM3A monitora o aquífero raso, o poços PM-1 e PM3B o aquífero intermediário, e os poços PM2 e PM3C o aquífero profundo.

As amostras de água foram coletadas em uma única campanha realizada em setembro/2007. Foi utilizada uma bomba elétrica submersível de 4” em todos os poços de bombeamento (exceto o PM1) para coleta de amostras em

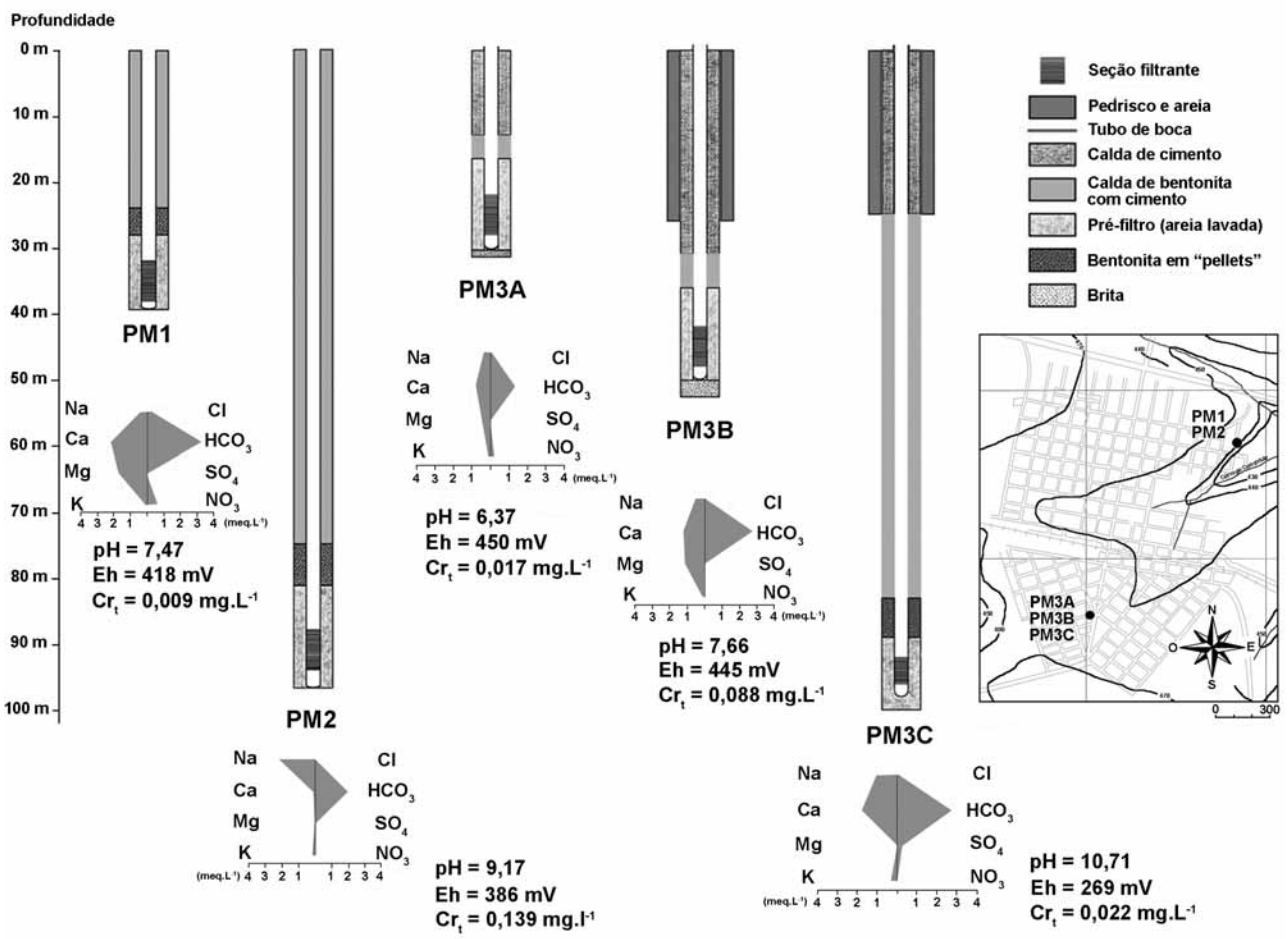

Figura 4. Perfis construtivos, indicação da localização e informações da hidroquímica da água dos poços PM1, PM2,PM3A, PM3B e PM3C.

diferentes tempos de bombeamento (15 min, 1 h, 3 h, 6 h, 9 h, 12 h e 24 h), visando verificar a possível existência de variações nas concentrações de cromo ao longo do bombeamento. No poço PM1, 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 conectados a uma célula de fluxo, evitando assim o contato com o ambiente externo. Aos valores de potencial redox medidos em campo, somou-se um valor de 210 mV a título de obtenção do valor de Eh. Mediram-se também, durante as coletas de água, as alcalinidades total e parcial, utilizando-se, respectivamente, de indicador misto e fenolftaleína, e determinadas por titulação com ácido sulfúrico a 0,1 mol.L^{-1} ou a 0,01 mol.L^{-1}. Ainda em campo, foram determinados os teores de cromo hexavalente por espectrofotometria, através do aparelho DR-2000 HACH, utilizando-se do reagente difenilcarbazida e com limite de detecção de 0,01 mg.L^{-1}.

Após as coletas, as amostras para análises de metais em laboratório foram filtradas em filtros 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 HNO_3 ultrapuro 1:1 para preservação química. Todas as amostras foram mantidas a uma temperatura de 4ºC para serem enviadas ao laboratório, onde foram efetuadas as análises químicas. As determinações dos cátions maiores, menores e metais pesados se deram pelo método de ICP-OES/MS. Os principais ânions foram determinados por cromatografia iônica de alta resolução (método SMEWW 4110 C). Os índices de saturação dos minerais, assim como as atividades das espécies de cromo, foram calculados por modelagem geoquímica utilizando-se do banco de dados termodinâmicos do MINTEQA2 (Allison et al., 1991) contido no programa PHREEQC (Parkhurst e Appelo, 1999).

CARACTERÍSTICAS DA FASE SÓLIDA

As análises macroscópicas realizadas indicam que as 36 amostras avaliadas apresentam certa homogeneidade textural, com granulometria predominante na faixa de areia fina (variando desde muito fina até média), moderadamente selecionada, maciças, em grande parte apresentando cimentação carbonática, mineralogia largamente predominante de quartzo, seguida de feldspato, opacos e, no poço PM3, piroxênio. Concreções carbonáticas ocorrem de forma localizada. A cor é normalmente marrom avermelhada, indicando a presença de óxidos de ferro.

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 (até 30 m) exibem testemunhos com coloração marrom escura e 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 e submaturas texturalmente, não possuindo matriz, orientação, imbricação ou empacotamento de grãos. As amostras possuem em média cerca de 10% de poros, 10% de cimento (minerais carbonáticos e óxidos de ferro) e 80% de arcabouço, sendo a proporção mineralógica aproximada de quartzo ±80%, feldspato ±5% e minerais pesados de 5 a 15%. 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, em ordem decrescente, de diopsídio (Figura 5), opacos, granada e cianita e, em menores quantidades, titanita, hornblenda, zircão e turmalina.

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 entre 40 e 60 m (até 336 ppm). Os valores obtidos representam uma anomalia geoquímica, pois são consideravelmente mais elevados que as concentrações de cromo reportadas para um arenito genérico (35 ppm - Callender, 2004) e para os solos do Estado de São Paulo (26,3 ppm - CETESB, 2001).

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, maghemita, cromita, manganocromita, manganosita e ankerita. As análises químicas por ICP-OES da fração pesada mostraram elevadas concentrações de cromo (média de 3.300 ppm e máxima de 5.600 ppm), indicando que as maiores quantidades do elemento estão presentes nessa fração, comparando-se com as demais.

Análises químicas pontuais foram executadas por WDS em microscópio eletrônico de varredura (MEV) em diver-

Figura 5. Cristal de diopsídio (piroxênio), mineral comum dentre os pesados nos sedimentos, exibindo capas de argilomineral com óxido de ferro e feições de dissolução.

sos grãos do mineral diopsídio e em "capas" de argilominerais contendo óxido de ferro, para verificar a possibilidade de existência de cromo. Como resultado, os diopsídios exibiram concentrações de cromo que variaram desde 1.100 a 5.950 ppm, enquanto que as capas de argilominerais contendo óxidos de ferro apresentaram concentrações de 220 ppm a 650 ppm. Interpreta-se que tais valores são elevados e representam de fato uma anomalia do elemento. A Figura 7 exibe a imagem de um cristal de diopsídio obtida no MEV e proveniente de amostra de rocha coletada a 95 m de profundidade. O cristal possui elevado conteúdo cromo (2.600 ppm) e apresenta bordas de reação provocadas pelo intemperismo, o que reforça a hipótese deste mineral ser a principal fonte primária de cromo para a água subterrânea. Feições de dissolução são também observadas no cristal de diopsídio cromífero da Figura 5.

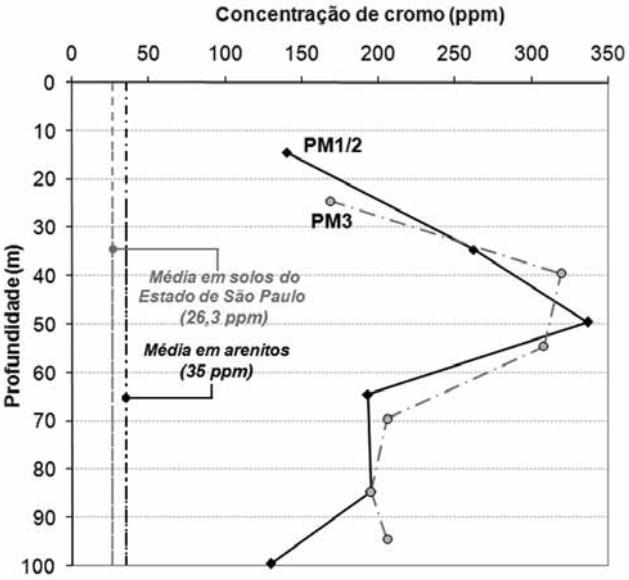

Figura 6. Concentrações de cromo na rocha (ppm) em função da profundidade (m).

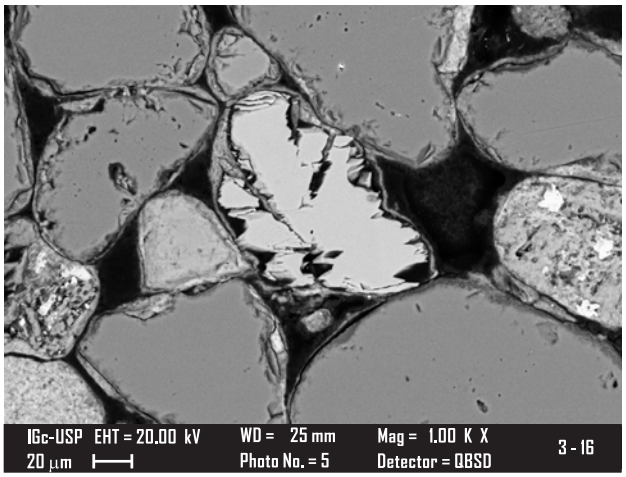

Figura 7. Diopsídio (piroxênio) analisado por EDS, contendo 2.600 ppm de cromo. O mineral apresenta bordas de reação de intemperismo, indicando dissolução.

CARACTERÍSTICAS HIDROQUÍMICAS

Seis amostras de água foram coletadas ao longo do período de 24 h de bombeamento de cada poço de monitoramento (exceto o PM1, com apenas uma amostra). Os resultados das análises químicas das amostras de água coletadas após 15 min e após 24 h de bombeamento dos diferentes poços são apresentados na Tabela 2. Para o poço PM1, apresentam-se os resultados das análises da amostra coletada pelo método de baixa vazão.

Os procedimentos de garantia e controle de qualidade das análises químicas incluíram análises em amostras de brancos, padrões de concentrações conhecidas e duplicatas em laboratório, cujos resultados indicaram que as análises apresentam precisão e exatidão satisfatórias. O erro analítico global das análises foi avaliado através da checagem padrão do balanço iônico, cujos resultados situam-se dentro do limite aceitável de ±5% (Tabela 2).

Variações da composição hidroquímica com o tempo de bombeamento

Os poços que foram bombeados por 24 h (PM2, PM3A, PM3B e PM3C) apresentaram alguma variação na composição química da água. A Tabela 2 apresenta os resultados de análises químicas da primeira amostra coletada no início do bombeamento (a 15 min) e a última, coletada 24 h depois. As amostras coletadas a 3 h, 6 h, 9 h e 12 h de bombeamento apresentaram, dependendo do parâmetro, um contínuo aumento ou diminuição dos valores em relação à primeira amostra coletada.

Os poços PM2 e PM3C apresentaram especial alteração, com diminuição contínua do pH, alcalinidade total e de concentrações de alguns íons maiores como o cálcio (PM3C) e o sódio, potássio e sulfato (PM2). Em todos os poços notou-se, também, a diminuição das concentrações de manganês e a elevação das concentrações de cromo.

As alterações temporais na composição química estão relacionadas, principalmente nos poços mais profundos, com a hidroquímica da água estagnada no poço antes do seu bombeamento. Foi necessário um tempo relativamente longo para a renovação da água do aquífero no poço, dada à baixa vazão do sistema de bombeamento e ao elevado volume inicial de água estagnada dentro do poço. Considerando estas observações, as interpretações hidrogeoquími-

Tabela 2. Resultados analíticos da água dos poços de monitoramento de Urânia SP. Amostras coletadas após 24 h de bombeamento (exceto PM1 - amostra coletada por método de baixa vazão).

Poço	Unidade	PM1	PM2		PM3A		PM3B		PM3C	
Prof. filtros	metros (m)	32-38	88-94		22-28		42-48		92-98	
Tempo	hora	0h	0h	24h	0h	24h	0h	24h	0h	24h
Temp.	°C	26,2	26,2	26,9	27,2	27,3	29,6	29	26,7	28,9
pH		7,47	10,68	9,17	6,42	6,37	7,72	7,66	11,22	10,71
Eh	mV	418	385	386	435	450	429	445	235	269
Cond. Elétr.	µS/cm	413	382	196	166,3	164,4	284	264	669	339
STD	$mg.L^{-1}$	396,8	220,4	190,7	171,2	171,2	301,2	289	221,2	152,1
Cr total	$mg.L^{-1}$	0,009	0,016	0,139	0,013	0,017	0,054	0,088	0,026	0,022
Cr^{+6}	$mg.L^{-1}$	0,01	0,01	0,13	0,01	0,01	0,04	0,08	0,01	0,01
Ca	$mg.L^{-1}$	44	4,8	1,9	15	15	23	26	45	15
Mg	$mg.L^{-1}$	21	0,1	0,2	5,3	5,8	13	15	0,1	0,1
Na	$mg.L^{-1}$	8,4	54	45	8,3	8,1	19	7,5	24	25
K	$mg.L^{-1}$	6,4	13	3,6	3,9	4	5,2	4,5	11	10
Sr	$mg.L^{-1}$	0,55	0,293	0,088	0,114	0,113	0,602	0,727	1,35	0,882
Ba	$mg.L^{-1}$	0,42	0,032	0,017	0,195	0,208	0,157	0,158	0,076	0,043
Al	$mg.L^{-1}$	< 0,01	0,67	0,05	< 0,01	< 0,01	0,01	0,01	2,94	1,43
Fe	$mg.L^{-1}$	< 0,001	0,057	0,003	< 0,001	0,009	0,007	< 0,001	0,009	< 0,001
Mn	$mg.L^{-1}$	< 0,001	0,002	< 0,001	0,008	0,004	0,048	0,006	0,003	< 0,001
Alcal. total	mg/L^{-1} $CaCO_3$	165,1	139,9	97,9	65,2	64,4	145,5	135,7	156,7	86,7
HCO_3	$mg.L^{-1}$	201,36	70,74	117,97	79,53	78,54	177,47	165,53	26,81	24,3
CO_3	$mg.L^{-1}$	0,35	49,04	0,73	0,01	0,04	0,66	0,45	80,65	40
Cl	$mg.L^{-1}$	8,2	1,8	1,2	3,2	3,1	2,2	0,38	3	3,8
SO_4	$mg.L^{-1}$	0,27	8,5	1,7	0,18	0,37	0,82	0,13	14	13
F	$mg.L^{-1}$	0,28	0,54	0,32	0,16	0,14	0,37	0,18	0,55	0,43
PO_4	$mg.L^{-1}$	< 0,05	0,27	0,24	0,11	0,12	0,08	0,15	< 0,05	< 0,05
NO_3	$mg.L^{-1}$ NO_3^-	40	0,25	0,23	10	11	0,15	0,03	0,38	0,23
NO_2	$mg.L^{-1}$ NO_2^-	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,14	0,02
NH_4	$mg.L^{-1}$ NH_4^+	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
SiO_2	$mg.L^{-1}$	65,6	17,1	17,5	42,2	44,7	58,5	68,3	14,3	19,3
O_2 diss.	$mg.L^{-1}$	0,8	0,4	3,3	3,8	4,1	1,8	2,4	1,3	0,9
Erro	%	2,99	-3,5	2,17	2,57	3,46	2,47	4,24	1,42	-2,66

cas que se seguem se relacionam com as amostras de água coletadas após 24 h de bombeamento.

Hidroquímica das espécies maiores

As análises indicam a ocorrência de um aquífero com água subterrânea predominantemente alcalina e sob condições oxidantes. O pH eleva-se com a profundidade, evidenciando a existência de ambientes hidroquímicos distintos nas profundidades investigadas. Os valores de pH da água dos poços mais profundos (PM2 e PM3C) são elevados e anômalos, atingindo valores próximos a 11, como no PM3C. Os valores de Eh indicam condições oxidantes do aquífero, porém com tendência de diminuição dos valores com a profundidade, principalmente nos poços multiníveis PM3. Esta tendência é coerente com os valores de oxigênio dissolvido, que diminuem de 4,1 a 0,9 $mg.L^{-1}$ 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 PM1 em relação ao PM2 devido à contaminação de origem antrópica presente no aquífero raso, evidenciado pelo conteúdo elevado de nitrato (40 $mg.L^{-1}$). Nota-se, também, que o conteúdo salino das águas é controlado pela sílica, que apresenta elevadas concentrações nas porções rasas e intermediárias do aquífero (maiores que 42 $mg.L^{-1}$) e concentrações mais

baixas nos poços profundos PM2 e PM3C (variando de 14,3 a 19,3 mg.L^{-1}). Entretanto, subtraindo-se as concentrações da sílica e a contribuição de íons associados com atividades antrópicas, nota-se, principalmente pelos poços multiníveis PM3, que há uma tendência de elevação das concentrações dos cátions e ânions da porção rasa para a profunda do aquífero. Esta afirmação é visível através dos valores de condutividade elétrica, que se elevam de 164,4 a 339,0 µS/cm do poço PM3A para o PM3C.

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 (PM2 e PM3C - Tabela 2). A elevação do pH e da alcalinidade do topo para a base do aquífero controla a solubilidade da calcita (reação 1), que exibe valores crescentes de índice de saturação, até a sua saturação/supersaturação na base do aquífero (Tabela 3). A supersaturação da calcita no poço PM3C foi visível em campo, já que houve deposição do mineral no sistema bomba/poço, levando à diminuição da vazão do poço ao longo do tempo de 24 h de bombeamento.

$$CaCO_3 + H^+ = Ca^{2+} + HCO_3^-$$

A elevação de Na^+ na base do aquífero, seguida da diminuição das concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} e da relação molar Ca^{2+}/HCO_3^- (Tabela 3), sugere a ocorrência de uma reação de troca catiônica nas porções mais profundas do aquífero (reação 2).

$$0{,}5\ Ca^{2+} + Na\text{-}X = 0{,}5\ Ca\text{-}X_2 + Na^+$$

De acordo com o observado inicialmente em Bourotte et al. (2009), a Reação 2 faz diminuir as concentrações de Ca^{2+} e parece controlar a dissolução de minerais carbonáticos, deslocando a Reação 1 para a direita, elevando o pH e as concentrações de HCO_3^-.

A sílica amorfa apresenta valores de índice de saturação próximos de zero nas porções rasas e intermediárias do aquífero, indicando condições próximas do equilíbrio químico (Tabela 3). Nestas porções, entretanto, como reflexo das elevadas concentrações de sílica, a calcedônia encontra-se supersaturada, indicando que as formas menos cristalinas da sílica podem se precipitar na matriz do aquífero. A montmorilonita (smectita) é o argilomineral mais estável nos pontos monitorados, mesmo no ambiente fortemente alcalino do aquífero profundo, que possibilita uma maior solubilização do alumínio, que apresenta, inclusive, maiores concentrações nos poços profundos PM2 e PM3C (Tabela 2).

Concentrações de cromo na água

As concentrações de Cr^{6+} obtidas são aproximadamente equivalentes àquelas obtidas para cromo total (Tabela 2), o que faz acreditar que praticamente todo o cromo detectado no aquífero esteja presente na forma hexavalente.

As concentrações mais elevadas de cromo total ocorrem no poço PM2 (base do aquífero), com 0,139 mg.L^{-1}, seguida do poço de profundidade intermediária PM3B, com 0,088 mg.L^{-1}. A ocorrência dos valores mais elevados parece estar ligada a uma associação de valores elevados de pH e Eh, tal como ocorre no PM2. O PM3C 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 (PM3A e PM1), onde ocorrem condições hidroquímicas de pH mais baixos. Tais observações são coerentes com a ideia do diagrama pH-Eh apresentado na Figura 1.

A especiação do cromo foi obtida por modelagem matemática (PHREEQC) e calculada com base no pE (Eh) obtido pela equação de Nernst a partir das concentrações de cromo total e de cromo hexavalente obtidas em laboratório. O pE foi calculado desta forma pois os valores de Eh medidos em campo em geral não correspondem àqueles de equilíbrio do par redox específico. Nota-se que a espécie de Cr^{6+} predominante é o ânion CrO_4^{2-}, enquanto que a espécie de Cr^{3+} mais comum é o $Cr(OH)_3^0$, desprovida

Tabela 3. Resultados de relações molares e dos índices de saturação de minerais obtidos pelo modelo de especiação PHREEQC. **I.S. =** índice de saturação do mineral; **adim. =** adimensional.

Poço	Unidade	PM1	PM2	PM3A	PM3B	PM3C
Prof. filtros	metros (m)	32-38	88-94	22-28	42-48	92-98
Relação molar $Ca/(HCO_3+CO_3)$	meq.L^{-1}/meq.L^{-1}	0,66	0,05	0,58	0,48	0,43
I.S. Calcita	adim.	-0,02	0,05	-1,90	-0,06	0,99
I.S. SiO_2(amorfa)	adim.	0,04	-0,62	-0,14	0,03	-1,53
I.S. Calcedônia	adim.	0,55	-0,11	0,37	0,53	-1,02
I.S. Montmorilonita	adim.	7,40	4,50	6,19	7,42	1,43

de carga (Tabela 4). Os dados de pH e pE da água dos poços de monitoramento foram plotados no gráfico da Figura 1, onde se nota que os pontos situam-se nos campos das espécies de Cr^{6+}, porém próximos do limite com o campo do Cr^{3+}. Nota-se mais claramente que há uma tendência de ligeira queda do Eh e elevação do pH com o aumento da profundidade no aquífero.

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.

Precipitação e dissolução de minerais

De acordo com Richard e Bourg (1991), minerais de Cr^{6+} são muito raros na natureza, principalmente por conta de sua elevada solubilidade. Os autores indicam que os minerais de Cr^{3+} são os que controlam as concentrações de cromo na água, sendo os mais importantes a cromita ($FeCr_2O_4$) e o hidróxido de ferro-cromo amorfo ($[Fe_{1-x},Cr_x](OH)_3$), onde a fração molar (x) de cromo é pequena (ao redor de 1%) para condições naturais típicas. O hidróxido de cromo ($Cr(OH)_3$) é uma outra fase mineral que se forma a partir de soluções livres de ferro. Destes minerais, o $[Fe_{1-x},Cr_x](OH)_3$ é a fase mais comum que controla a solubilidade do cromo em ambientes naturais.

As análises mineralógicas e químicas realizadas por diferentes técnicas indicaram a ocorrência dos seguintes minerais portadores de cromo: diopsídio (mais comum em volume - $CaMgSi_2O_6$), cromita ($FeCr_2O_4$), manganocromita ($(Mn,Fe)(Cr,V)_2O_4$) e as capas de argilominerais contendo hidróxidos de ferro. Quantidades expressivas de cromo também foram identificadas na hematita (Fe_2O_3), ilmenita ($FeTiO_3$) e rutilo (TiO_2) provenientes de amostras de solo raso, em concentrações que alcançam 5% (Almodovar, 2000).

A Tabela 4 apresenta valores de índice de saturação de alguns minerais que podem fornecer indicações sobre o comportamento dos minerais cromíferos no aquífero. Estes índices de saturação foram obtidos considerando os dados termodinâmicos de formação dos minerais, mas não levam em conta os seus aspectos cinéticos. Tendo-se em conta que estes resultados devem ser, desta forma, interpretados com circunspecção, notam-se valores negativos do índice de saturação do diopsídio para as amostras de água dos poços mais rasos a intermediários do aquífero (PM1, PM3A e PM3B), indicando que os minerais desta família tendem a apresentar condições de dissolução no aquífero, tal como se observa nas Figuras 5 e 7. De acordo com Richard e Bourg (1991), o Cr^{3+} produzido nas reações de intemperismo rapidamente precipita como hidróxidos ou é adsorvido por hidróxidos de ferro e manganês. Já na base do aquífero, os piroxênios tendem a apresentar valores positivos de índice de saturação, denotando condições não propícias para o intemperismo. Os piroxênios são um grupo de minerais dos mais reativos nos processos de intemperismo de acordo com a série de estabilidade de minerais de Goldich (Kehew, 2001). Considerando estas observações, indica-se que os diopsídios cromíferos são as principais fontes primárias de cromo para a água.

Os índices de saturação da cromita são sempre positivos no aquífero (Tabela 4), o que faz acreditar que este mineral seja geoquimicamente estável no aquífero, não sofrendo dissolução. A manganocromita não possui dados termodinâmicos no MINTEQA2, porém seu comportamento geoquímico deve ser semelhante à da cromita. A possibilidade de dissolução do hidróxido de ferro-cromo amorfo ($[Fe_{1-x},Cr_x](OH)_3$), mineral possivelmente presente nas capas de argilominerais observadas, foi avaliada através dos valores de índices de saturação do $Cr(OH)_{3(am)}$ e da ferridrita ($Fe(OH)_3$), que correspondem aos extremos da solução sólida avaliada.

Tabela 4. Resultados do modelo de especiação PHREEQC para as espécies e minerais de cromo. **I.S. =** índice de saturação do mineral; **adim. =** adimensional.

Poço	Unidade	PM1	PM2	PM3A	PM3B	PM3C
Prof. filtros	metros (m)	32-38	88-94	22-28	42-48	92-98
pE – calculado	adim.	7,74	4,95	9,64	7,27	2,36
Conc. Espécie Cr^{3+} predominante	$\mu g.L^{-1}$	$Cr(OH)_3$ = 1,3	$Cr(OH)_3$ = 11,3	$Cr(OH)_2^+$ = 2,2	$Cr(OH)_3$ = 7,5	CrO_2^- = 0,9
Conc. Espécie Cr^{6+} predominante	$\mu g.L^{-1}$	CrO_4^{2-} = 7,4	CrO_4^{2-} = 125,8	$HCrO_4^{2-}$ = 6,5	CrO_4^{2-} = 73,3	CrO_4^{2-} = 19,9
I.S. Diopsídio ($CaMgSi_2O_6$)	adim.	-2,20	0,03	-7,74	-1,49	5,09
I.S. Cromita ($FeCr_2O_4$)	adim.	2,75	5,92	1,14	4,74	2,35
I.S. $Cr(OH)_3$ (am)	adim.	0,28	1,22	-0,29	1,04	0,01
I.S. Ferridrita ($Fe(OH)_3$)	adim.	0,01	0,22	0,32	0,12	-2,07

A maior parte dos índices de saturação destes minerais possui valores positivos, indicando condições de estabilidade geoquímica do mineral no aquífero, exceto no PM3C que apresenta valor negativo de índice de saturação da ferridrita. Ademais, os poços que apresentaram as maiores concentrações de cromo no aquífero (PM2 e PM3B) são aqueles em que os índices de saturação do $Cr(OH)_{3(am)}$ e da ferridrita se mostram mais positivos.

Reações redox

O cromo presente nos minerais encontra-se no estado Cr^{3+}. Para ser possível a existência de Cr^{6+} na água, uma reação redox necessariamente precisa acontecer para oxidar o Cr^{3+} em Cr^{6+}. As reações redox para esta transformação somente podem acontecer na presença de um outro par redox, como o H_2O/O_2(aq.) e Mn^{2+}/Mn^{4+} em ambientes aquáticos naturais (Richard e Bourg, 1991). O oxigênio dissolvido pode oxidar pequenas quantidades de Cr^{3+} em pH maior que 9 (Fendorf e Zasoski, 1992), entretanto, de acordo com Richard e Bourg (*op cit.*), a velocidade de oxidação é muito lenta, favorecendo que o Cr^{3+} seja envolvido em reações paralelas mais rápidas, como a adsorção e a precipitação. Considerando, entretanto, que o tempo de residência da água em aquíferos pode chegar a milhares de anos e que os valores de pH são relativamente elevados no aquífero profundo, considera-se que a possibilidade de ocorrência desta reação não pode ser negligenciada.

Entretanto, os óxidos de manganês, geralmente presentes nas capas dos grãos maiores ou disseminados na matriz como grãos finos, são considerados como os principais agentes responsáveis pela oxidação do Cr^{3+} para Cr^{6+} em aquíferos (Apte, Tare e Bose, 2006; Kim et al., 2002; Sedlak e Chan, 1997; Richard e Bourg, 1991; Eary e Rai, 1987; Fendorf e Zasoski, 1992; Fendorf, 1995; Bartlett e James, 1979).

$$Cr^{3+} + 1{,}5\ Mn^{iv}O_2(s) + H_2O = HCrO_4^- + 1{,}5\ Mn^{2+} + H^+$$

De acordo com a reação 3, poderia se esperar que as concentrações de Cr^{6+} teriam correlação com as concentrações de Mn^{2+} na água, embora isto não se observe na prática, dado que o Mn^{2+} não é frequentemente detectado nas porções intermediárias e profundas do aquífero, onde o Cr^{6+} é detectado em concentrações mais elevadas. Entretanto, qualquer Mn^{2+} formado durante a oxidação do Cr^{3+} é convertido de volta à MnO_2 (ou seja, em Mn^{4+}) na presença de oxigênio dissolvido (Apte, Tare, Bose, 2006). De fato, o cromo e o manganês formam um par de elementos químicos de tendências geoquímicas opostas já que, sob condições oxidantes, o Cr^{6+} é solúvel como CrO_4^{2-} e o Mn^{4+} está presente como MnO_2; sob condições redutoras, o Cr^{3+} é removido da solução como $Cr(OH)_3$ e o Mn^{2+} é solúvel (Richard e Bourg, 1991). A mesma relação (correlação inversa entre o Cr^{6+} e o Mn^{2+}) também foi observada por Gonzalez, Ndung e Flegal (2005) no caso de ocorrência de Cr^{6+} natural nos aquífero Aroma Red Sands na Califórnia.

As concentrações mais baixas de cromo na água do aquífero mais raso estão provavelmente relacionadas com o pH tendendo para a acidez. Algumas reações redox prevalecem em meio relativamente mais ácido e que provocam a redução do Cr^{6+} para Cr^{3+}, como a oxidação da matéria orgânica, oxidação do ferro ferroso e os processos de nitrificação (Charlet e Manceau, 1992; Rai, Eary, Zachara, 1989).

Reações de adsorção

A adsorção é um processo bastante importante que controla a mobilidade do cromo. O Cr^{3+} é rapidamente e fortemente imobilizado por adsorção em argilominerais de baixo valor de pH_{zpc} (tal como as esmectitas presentes), processo este que é intensificado com a elevação do pH da água. Já o Cr^{6+}, devido à sua natureza aniônica, é preferencialmente retido em superfícies carregadas positivamente, como os hidróxidos de ferro e alumínio (minerais com elevados valores de pH_{zpc}), principalmente em condições hidroquímicas neutras a ácidas. Desta forma, grande parte do Cr^{6+} produzido pela oxidação do Cr^{3+} pode ser adsorvido por estes hidróxidos de ferro e alumínio presentes no aquífero.

Entretanto, a adsorção do Cr^{6+} decresce em pH alcalino e na presença de outros ânions competidores, elevando a sua mobilidade (Rai, Eary, Zachara, 1989; Zachara et al., 1987). Este é, possivelmente, o fenômeno mais provável que ocorre na água do PM2 e na água dos poços de abastecimento PP4 e PP5 (Bourotte et al., 2009), que apresenta as mais elevadas concentrações de Cr^{6+} dentre os poços analisados. A elevação do pH para valores anômalos, que está provavelmente relacionada com as reações de dissolução de minerais carbonáticos e de troca iônica envolvendo o sódio e cálcio na base do aquífero, está provavelmente causando a dessorção dos ânions de Cr^{6+} para a água do aquífero.

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 nas rochas do local, com concentrações médias de 221 ppm, valores estes substancialmente mais elevados que as concentrações médias para um arenito

genérico (35 ppm) e para os solos do Estado de São Paulo (26,3 ppm).

Dentre os minerais reativos que contêm cromo, o mais importante é o diopsídio (piroxênio), que ocorre como mineral acessório comum na rocha sedimentar, apresenta concentrações de cromo na ordem de 1.000 a 6.000 ppm e geralmente encontra-se sob condições de dissolução no aquífero, apresentando índices de saturação negativos. Uma considerável concentração de cromo é ainda observada nas capas de argilominerais com óxidos/hidróxidos de ferro que recobrem os minerais da rocha, com teores variando de 220 a 650 ppm. Provavelmente, uma parte deste cromo encontra-se na estrutura cristalina dos óxidos e hidróxidos e outra parte deve se encontrar adsorvido nestes minerais e nos 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 anomalamente alcalino, alcançando valores superiores a 10. Os poços de monitoramento mais rasos apresentam pH neutro a ligeiramente ácido. Sabe-se, porém, que poços de abastecimento mais rasos (da ordem de 10 m), localizados na área urbana de Urânia, apresentam águas mais ácidas (média de 5 - Figura 3), devido à poluição relacionada com vazamentos de tubulações de águas servidas, assim como por fossas (Bourotte et al., 2009).

O cromo foi identificado na água predominantemente na forma hexavalente, com concentrações que atingiram 0,139 $mg.L^{-1}$, acima, portanto, do limite de potabilidade (0,05 $mg.L^{-1}$). A ocorrência de valores mais elevados de cromo na água parece estar associada a ambientes de elevados pH e Eh, tal como ocorre no poço PM2. 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 envolvem a ocorrência de dissolução de minerais contendo Cr^{3+}, seguida de uma reação redox que oxida o Cr^{3+} para o Cr^{6+}. Vários autores reconhecem que esta oxidação pode ocorrer pela redução de óxidos de manganês presentes como minerais em aquíferos, liberando Mn^{2+}, que posteriormente sofre nova oxidação. A ocorrência desta reação é fortemente dependente das condições de Eh e pH das soluções, em que se exige condições 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^{6+}. Ambientes pouco alcalinos favorecem a adsorção dos ânions de Cr^{6+}, enquanto que ambientes de pH elevados favorecem a dessorção e mobilização destes ânions para a água.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à 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.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLISON, J. D.; BROWN, D. S.; NOVO-GRADAC, K. J. *MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems*: version 3.0, user's manual (SuDoc EP 1.23:600/3-91/021). EPA Office of Research and Development, 1991.

ALMODOVAR, M. L. N.; PACHECO, A. Anomalia de cromo nas águas subterrâneas de Urânia no Noroeste do Estado de São Paulo. *Boletim IG-USP*: Série Científica, São Paulo, v. 26, p. 1-12, 1995.

ALMODOVAR, M. L. N. *A origem natural da poluição por cromo no Aquífero Adamantina, município de Urânia SP*. 2000. 199 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

APTE, A. D.; TARE, V.; BOSE, P. Extent of oxidation of Cr(III) to Cr(VI) under various conditions pertaining to natural environment. *Journal of Hazardous Materials*, v. B128, p. 164–174, 2006.

ATSDR. *Toxicological profile for Chromium*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services, 2000. 461 p.

BALL, J. W.; IZBICKI, J. A. Occurrence of hexavalent chromium in ground water in the western Mojave Desert, California. *Applied Geochemistry*, v. 19, p. 1123-1135, 2004.

BARTLETT, R. J.; JAMES, B. Behavior of chromium in soils: III. Oxidation. *Journal of Environmental Quality*, v. 8, p. 31-35, 1979.

BOUROTTE, C.; BERTOLO, R.; ALMODOVAR, M.; HIRATA, R. Natural occurrence of hexavalent chromium in a sedimentary aquifer in the State of São Paulo, Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciência*, v. 81, 2009. No prelo.

BRANDT NETO, M.; PETRI, S.; COIMBRA, A. M. Argilominerais do Grupo Bauru: considerações genéticas. In: SIMPÓSIO REGIONAL DE GEOLOGIA, 5., 1985, São

Paulo. *Atas* .... São Paulo: SBG – Núcleo São Paulo, 1985. v. 1, p. 61-74.

CAGNON, F. A. *Origem e hidroquímica do nitrato nas águas subterrâneas do Aquífero Adamantina em Urânia SP*. 2003. 148 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

CALDER, L. M. 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, 1988. 31 p.

CALLENDER, E. Heavy metals in the environment; historical trends. In: LOLLAR, B. S. (Ed.). *Environmental geochemistry*. Oxford: Elsevier, 2004. v. 9, p. 67-105. (Treatise on geochemistry, 10).

CAMACHO, J. R.; ARMIENTA, M. A. Natural chromium contamination of groundwater at León Valley, México. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 68, p. 167-181, 2000.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. *Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo*. São Paulo: SABESP, 2001. 231 p.

CHARLET, L.; MANCEAU, A. A. 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*, v. 148, p. 443-458, 1992.

COIMBRA, A. M. *Arenitos da Formação Bauru:* estudo de áreas-fonte. 1976. 2v. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1976.

DEUTSCH, W. J. *Groundwater Geochemistry*: fundamentals and applications to contamination. Boca Raton, Fla: Lewis Publishers, 1997, 221 p.

EARY, L. E.; RAI, D. Kinetics of Chromium (III) oxidation to Chromium (VI) by reaction with manganese dioxide. *Environmental Science and Technology*, v. 21, p. 1187-1193, 1987.

FANTONI, D.; BROZZO, G.; CANEPA, M.; CIPOLLI, F.; MARINI, L.; OTTONELLO, G.; ZUCCOLINI, M. V. Natural hexavalent chromium in groundwaters interacting with ophiolitic rocks. *Environmental Geology*, v. 42, p. 871-882, 2002.

FENDORF, S. E.; ZASOSKI, R. Chromium (III) oxidation by MnO_2 1- characterization. *Environmental Science and Technology*, v. 26, p. 79-85, 1992.

FENDORF, S. E. Surface reactions of chromium in soils and waters. *Geoderma*, v. 67, p. 55-71, 1995.

FERNANDES, L. A.; COIMBRA, A. M. Revisão estratigráfica da parte oriental da Bacia Bauru (Neocretáceo). *Revista Brasileira de Geociências*, v. 30, p. 723-734, 2000.

GONZALEZ, A. R.; NDUNG, U. K.; FLEGAL, A. R. Natural occurrence of hexavalent chromium in the Aromas Red Sands aquifer, California. *Environmental Science and Technology*, v. 39, n. 15, p. 5505-5511, 2005.

GRAY, D. J. Naturally occurring Cr^{6+} in shallow groundwaters of the Yilgarn Craton, Western Australia. *Geochemistry Exploration, Environment, Analysis*, v. 3, n. 4, p. 359-368, 2003.

HIRATA R.; BASTOS C.; ROCHA G. *Mapeamento da vulnerabilidade a poluição dos aquíferos do Estado de São Paulo.* São Paulo: Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo, 1997. 2 v.

IZBICKI, J. A.; BALL, J. W.; BULLEN, T. D.; SUTLEY, S. J. Chromium, chromium isotopes and selected trace elements, western Mojave Desert, USA. *Applied Geochemistry*, v. 23, p. 1325–1352, 2008.

JANASI, V. A.; ANDRADE, S.; ULBRICH, H. H. G. J. A correção do drift instrumental em ICP-AES com espectrômetro sequencial e a análise de elementos maiores, menores e traços em rochas. *Boletim IG-USP*. Série Científica, v. 26, p. 4 5-58, 1996.

KEHEW, A. E. *Applied chemical hydrogeology*. Upper Saddle River, NJ; London: Prentice Hall. 2001. 368 p.

KIM, J. G.; DIXON, J. B.; CHUSUEI, C. C.; DENG, Y. Oxidation of chromium (III) to (VI) by manganese oxides. *Soil Science Society of America Journal*, v. 66, p. 306-315, 2002.

MARCOLAN, L.; BERTOLO, R. Anomalias Geoquímicas de Cromo em Arenitos da Formação Adamantina em Urânia - SP. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 11., 2007. Atibaia. *Anais*... Atibaia, 1 CD-ROM.

PARKHURST, D. L.; APPELO, A. A. J. *User's guide do PHREEQC (version 2)* - a computer program for speciation, batch-reaction, one dimensional transport and inverse geochemical calculations. Lakewood, Co: U.S. Geological Survey, 1999. (Water-resources investigations report - 95-4227).

RAI, D.; EARY, L. E.; ZACHARA, J. M. Environmental chemistry of chromium. *The Science of the Total Environment*, v. 86, p. 15-23, 1989.

RICHARD, F. C.; BOURG, A. C. M. Aqueous geochemistry of chromium: a review. *Water Research*, v. 25, p. 807-816, 1991.

ROBERTSON, F. N. *Geochemistry of ground water in alluvial basins of Arizona and adjacent parts of Nevada, New Mexico and California.* Washington: US Geological Survey Professional Paper 1406-C, 1991. 90 p.

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

SOARES, P. C.; LANDIM, P. M. B.; FÚLFARO, V. J.; SOBREIRO NETO, A. F. Ensaios de caracterização estratigráfica do Cretáceo no Estado de São Paulo: Grupo Bauru. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 10, p. 177-185, 1980.

SUGUIO, K. Determinação das propriedades das rochas sedimentares em laboratório. In: _____*Introdução à sedimentologia*. São Paulo: Edgard Blucher, 1973, p. 26-175.

ZACHARA J. M.; GIRVIN D. C.; SCHMIDT R. L.; RESCH C. T. Chromate adsorption on amorphous iron oxihydroxide in the presence of major groundwater ions. *Environmental Science and Technology*, v. 21, p. 589-594, 1987.