

EDUARDO DUARTE MARQUES

**HIDROGEOQUÍMICA NAS CAVAS DE EXTRAÇÃO DE AREIA NA
REGIÃO DO BAIRRO PIRANEMA – DISTRITO AREEIRO DE
SEROPÉDICA-ITAGUAÍ – RJ.**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Geoquímica da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Geociências. Área de Concentração: Geoquímica Ambiental

ORIENTADOR: DR. EMMANOEL VIEIRA SILVA-FILHO

Niterói

2006

EDUARDO DUARTE MARQUES

HIDROGEOQUÍMICA NAS CAVAS DE EXTRAÇÃO DE AREIA NA REGIÃO DO BAIRRO PIRANEMA
– DISTRITO AREEIRO DE SEROPÉDICA-ITAGUAÍ – RJ.

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Geoquímica da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Geociências.
Área de Concentração: Geoquímica Ambiental

Aprovado em Março de 2005

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Emmanoel Vieira Silva-Filho – Orientador/ Geoquímica-UFF

Prof. Dr. William Zamboni de Mello/ Geoquímica-UFF

Prof. Dr. Marcelo Corrêa Bernardes/ Geoquímica-UFF

Prof. Dr. Gérson Cardoso da Silva Júnior / IGEO-UFRJ

Niterói
2006

“Aos meus pais Vera e Theóphilo, a minha irmã Mariana e ao meu amor Lívia, por todo carinho dedicado a mim, à paciência em momentos de frustração e ao acolhimento em momentos de fraqueza. Sem vocês, nada disso teria sentido”.

AGRADECIMENTOS

Ao amigo, camarada e “guru” Emmanoel pela amizade, ensinamentos e “puxões de orelha” nas horas devidas.

Ao amigo, camarada e também “guru” Décio Tubbs pela amizade e contribuição no presente trabalho e durante a graduação.

À “família” Geoquímica, composta por todo corpo docente, discente e técnico, por todos os momentos de alegria proporcionados durante esta jornada.

Aos professores William, Sílvia e Santelli e os técnicos laboratoristas Eliane e Renato pela amizade e auxílio nas análises realizadas.

Aos amigos Renato “Careca”, Rodrigo “Zeca” Portilho, Paulo “Rock’n Roll” e Ana Paula pela amizade e auxílio nas amostragens (podemos até escrever um livro, hein?).

Ao CNPq e FAPERJ pela oportunidade de fazer o que mais gosto.

A todas outras pessoas que contribuíram para a realização deste trabalho, porém, aqui não citadas com a devida importância, os meus sinceros agradecimentos.

“O pesquisador não se distingue por aquilo em que acredita, mas pela maneira e pelo motivo de sua crença. Suas crenças não são baseadas na autoridade ou na intuição, mas sim nas evidências”.

(Karl Kaustky)

Resumo

O Distrito Areeiro de Seropédica-Itaguaí, considerado um dos maiores do Brasil, com mais de oitenta empresas de mineração, abastece aproximadamente 90% da areia para a construção civil da Região Metropolitana do Rio de Janeiro. O processo de extração de areia se dá através da retirada das camadas sedimentares superficiais da região, caracterizadas por depósitos de areia, de composição quartzo-feldspática, fazendo com que a superfície freática do Aquífero Piranema aflore, preenchendo as cavas resultantes. Contudo, esta atividade suscita em mudanças físicas e químicas nestas águas. Quatro areais foram monitorados no período entre janeiro de 2004 e novembro de 2005 com o objetivo de caracterizar os processos hidrogeoquímicos ocorrentes nas cavas, podendo fornecer informações para uma possível transformação das cavas em “lagoas” para piscicultura ao término da atividade mineradora. Os resultados mostraram que os baixos valores de pH (3,11 – 5,2) e altas concentrações de sulfato (3 – 97,64 mg.L⁻¹) encontrados nestas águas têm origem em reações de oxidação do material sedimentar reduzido, contendo pirita e gás sulfídrico, através da extração da areia. Valores anômalos de alumínio (> 10 mg.L⁻¹) nas águas se devem ao baixo pH, o qual aumenta a solubilidade dos minerais silicáticos aluminosos (feldspatos e micas). Porém, os teores de alumínio nestas águas se mostram controlados pela precipitação pluviométrica, ou seja, quanto menor a precipitação em um determinado período, maior é o teor de alumínio e quanto maior a precipitação, menor o teor de alumínio. Além disso, a sílica presente nas cavas, que se apresenta na forma coloidal, pode contribuir para a redução do alumínio dissolvido através da reação entre ambos, resultando em um aluminossilicato, denominado imogolita. O ferro e manganês se apresentam, respectivamente, na forma precipitada (hidróxidos, Fe³⁺) e dissolvida (Mn²⁺). O cloreto possui concentrações constantes nas águas em estudo devido ao seu caráter conservativo e é originado por deposição atmosférica (aerossóis marinhos). O intemperismo nas cavas foi caracterizado a partir das concentrações de cálcio, magnésio, potássio, sódio e sílica. O grau de intemperismo se mostrou incipiente, onde diagramas de estabilidade mineral indicaram equilíbrio das águas com minerais primários e montmorilonitas, conseqüentemente, apresentando a bissialitização como o tipo predominante de intemperismo. A transformação das cavas de extração de areia em locais propícios à cultura de peixes deverá levar em conta a geoquímica do alumínio nestas águas, devido sua toxicidade para tais indivíduos.

Palavras-chave: hidrogeoquímica / cavas de extração de areia / intemperismo / aquífero Piranema/ águas ácidas

Abstract

Seropédica-Itaguaí Sand Mining District has an important role to the Rio de Janeiro Metropolitan Region, supplying about 90% of the sand to its civil construction. The sand extraction process is fact by the remove of the surface sedimentary layers (quartz-feldspatic composition), make water table to fill up the produced pits. However, this activity provides some chemical and physical-chemical changes in that water. Four sand pits were monitored in the period between January 2004 and November 2005, that aims to characterize the hydrogeochemical process that occurs in that water, providing information to the transformation of the pits in “ponds” for fish culture at the end of mining activities. The results show low values of pH (3,11 – 5,2) and high concentrations of sulfate (3 – 97,64 mg.L⁻¹) in those waters and it must be given by oxidation reactions on reduced sedimentary materials with some sulfide content, caused by the sand extraction. Anomalous values for aluminum (> 10 mg.L⁻¹) are fact by the low pH of the analyzed waters, which increase the aluminosilicate minerals solubility (feldspars and micas). However, aluminum concentrations show that are controlled by pluviometric precipitation, or be, the aluminum concentrations are bigger as much as minor the pluviosity. Besides this fact, the silica content in the extraction holes, which is in colloidal form, could contribute for the aluminum content reduction through the reaction between aluminum and silica, resulting in the formation of an aluminosilicate (imogolite). Iron and manganese are, respectively, precipitated as hydroxides (Fe³⁺) and dissolved form as Mn²⁺. Chloride has constant concentrations in those waters by its conservative characteristic and is originated by atmospheric deposition (marine aerosols). The weathering in the extraction holes was characterized by the calcium, magnesium, potassium, sodium and silica concentrations. The weathering rating is incipient, where the stability diagrams pointed out the water equilibrium with primary minerals and montmorillonite clays, consequently, presenting the bisialitization as the predominant weathering type. For the transformation of the sand extraction pits in fish culture ponds, must be considered the aluminum geochemistry because its toxicity on these individuals.

Key-words: hydrogeochemistry / sand extraction pits / weathering / Piranema aquifer/ acidic waters

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	RELEVÂNCIA DO ESTUDO	22
1.1.1	Objetivos	23
1.1.2	Objetivos específicos	24
1.2	BASE TEÓRICA	24
1.2.1	Água subterrânea: Importância e definição	24
1.2.2	Características geológicas para a dinâmica da água subterrânea.	28
1.2.3	Fatores de influência na composição química da água subterrânea	32
1.2.4	Modelos hidrogeoquímicos para caracterização química das águas naturais	34
2	DESCRIÇÃO DA AREA DE ESTUDO	37
2.1	CLIMA	39
2.2	GEOLOGIA REGIONAL	41
2.3	GEOLOGIA LOCAL	43
2.4	HIDROGEOLOGIA	45
2.5	ATIVIDADES SÓCIO-ECONÔMICAS DA REGIÃO	47
3	MATERIAL E MÉTODOS	48
3.1	PROCEDIMENTOS EM CAMPO	48
3.2	PROCEDIMENTOS EM LABORATÓRIO	51
3.3	ANÁLISES QUÍMICAS UTILIZADAS	52
3.4	TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS OBTIDOS	53
3.4.1	Análise de componentes principais	53
3.4.2	Análise de conglomerados (cluster analysis)	54
3.5	MÉTODOS PARA A CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA DA ÁGUA SUBTERRÂNEA	55
3.5.1	Diagrama de Piper	55
3.5.2	Diagramas de estabilidade mineral em aluminossilicatos	55
3.5.3	Classificação do intemperismo segundo o balanço de massa	57

3.5.4	Correção da concentração de elementos pela subtração de elementos de origem marinha	59
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
4.1	OCORRÊNCIA E ORIGEM DO SULFATO NAS ÁGUAS ESTUDADAS E SUA CONTRIBUIÇÃO COM O PH DAS MESMAS	61
4.2	OCORRÊNCIA DE SÍLICA NAS ÁGUAS EM ESTUDO	65
4.3	DINÂMICA DO ALUMÍNIO NAS CAVAS	67
4.4	FERRO E MANGANÊS	71
4.5	CLORETO	74
4.6	CÁLCIO, MAGNÉSIO, SÓDIO E POTÁSSIO	77
4.7	CLASSIFICAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA DAS ÁGUAS SEGUNDO O DIAGRAMA TRILINEAR DE PIPER-HILL	80
4.8	ABORDAGEM POR ESTATÍSTICA DOS PROCESSOS GEOQUÍMICOS	82
4.8.1	Análise de componentes principais	82
4.8.2	Análise de clusters	85
4.9	CARACTERIZAÇÃO DO INTEMPERISMO NOS AREAIS	87
4.9.1	Diagramas de estabilidade mineral	88
4.9.2	O tipo de intemperismo nas cavas	103
4.10	CARACTERIZAÇÃO DAS FONTES DOS SEDIMENTOS ATRAVÉS DA QUÍMICA DAS ÁGUAS	105
5	CONCLUSÃO	108
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110

FIGURAS

Figura 1	Localização do Distrito Areeiro de Itaguaí-Seropédica (BERBERT, 2003)	17
Figura 2	Distribuição das empresas de mineração do Distrito Areeiro de Itaguaí-Seropédica (Detalhe da Folha do IBGE – SF.23-Z-AVI-4 e SF. 23-Z-C-III-2) (BERBERT, 2003).	18
Figura 3	Vista geral dos areais.	20
Figura 4	Comparação do tamanho das cavas entre os anos de 1998 (Fonte: Sindicato Areeiro de Seropédica e Itaguaí) e 2005 (Fonte: Google Maps).	21
Figura 5	Representação do Ciclo Hidrológico	27
Figura 6	Representação da água subterrânea e os compartimentos do subsolo onde esta atua.	28
Figura 7	Representação de aquífero confinado e não confinado, superfície potenciométrica, poço jorrante e não-jorrante e zona de recarga.	30
Figura 8	Armazenamento de água subterrânea nos diferentes tipos de rocha.	32
Figura 9	Mapa do sistema hidrográfico da Bacia de Sepetiba (SEMA, 1996).	38
Figura 10	Mapa de precipitação pluviométrica média anual da região	40
Figura 11	Média histórica de pluviosidade entre 1977-2004 (Estação Pluviométrica de Santa Cruz – GEORIO)	41
Figura 12	Mapa geológico regional da Bacia de Sepetiba (DNPM, 1998)	44
Figura 13	Mapa de localização da área da Bacia Hidrográfica do Rio Guandu (TUBBS, 2005), mostrando os domínios do aquífero Piranema	47
Figura 14	Areal Fernandes e Cardoso	49
Figura 15	Areal Irmãos Unidos	49

Figura 16	Areal Santa Helena	50
Figura 17	Areal LBF	50
Figura 18	Distribuição dos areais amostrados	51
Figura 19	Testemunho mostrando o perfil sedimentográfico da região (modificado de BERBERT, 2003).	64
Figura 20	Solubilidade da sílica em função do pH da solução, segundo cálculo de valores termodinâmicos dados por WEAST et al. (1986).	66
Figura 21	Variação das concentrações de alumínio e do pH nas cavas no período amostrado.	69
Figura 22	Variação das concentrações de alumínio nas cavas e da pluviosidade (estação pluviométrica de Santa Cruz – Fonte: GEORIO).	70
Figura 23	Diagrama de estabilidade para espécies de ferro em função do potencial de oxi-redução e pH. Modificado de HEM (1985).	72
Figura 24	Diagrama de estabilidade para espécies de manganês em função do potencial de oxi-redução e pH. Modificado de HEM (1985).	73
Figura 25	Variação das concentrações de cloreto nas cavas e da pluviosidade (estação pluviométrica de Santa Cruz – Fonte: GEORIO) no período amostrado.	76
Figura 26	Gráfico mostrando as concentrações de sódio contra as concentrações de cloreto comparados à linha de tendência da água do mar.	78
Figura 27	Variação da razão de Na^+/Cl^- durante o período amostrado. A linha tracejada indica o valor da razão para a água do mar (0,556).	79
Figura 28	Diagrama de Piper-Hill (PIPER, 1944) para a classificação das fácies hidrogeoquímicas das águas das cavas dos quatro areais estudados.	81
Figura 29	Dendograma para os parâmetros físico-químicos, com dados normalizados pelo z-score.	85

Figura 30	Dendograma para os parâmetros físico-químicos, com dados normalizados pelo z-score. Com o acréscimo da concentração de hidrogênio, que aparece junto ao sulfato, houve mudança do ferro para o terceiro subgrupo do dendograma.	87
Figura 31	Diagrama de estabilidade mineral para espécies contendo cálcio no areal 1.	89
Figura 32	Diagrama de estabilidade mineral para espécies contendo magnésio no areal 1.	90
Figura 33	Diagrama de estabilidade mineral para espécies contendo potássio no areal 1.	90
Figura 34	Diagrama de estabilidade mineral para espécies contendo sódio no areal 1.	91
Figura 35	Diagrama de estabilidade mineral para espécies contendo cálcio no areal 2.	92
Figura 36	Diagrama de estabilidade mineral para espécies contendo magnésio no areal 2.	92
Figura 37	Diagrama de estabilidade mineral para espécies contendo potássio no areal 2.	93
Figura 38	Diagrama de estabilidade mineral para espécies contendo sódio no areal 2.	93
Figura 39	Diagrama de estabilidade mineral para espécies contendo cálcio no areal 3.	94
Figura 40	Diagrama de estabilidade mineral para espécies contendo magnésio no areal 3.	95
Figura 41	Diagrama de estabilidade mineral para espécies contendo potássio no areal 3.	95
Figura 42	Diagrama de estabilidade mineral para espécies contendo sódio no areal 3.	96
Figura 43	Diagrama de estabilidade mineral para espécies contendo cálcio no areal 4.	97
Figura 44	Diagrama de estabilidade mineral para espécies contendo	97

	magnésio no areal 4	
Figura 45	Diagrama de estabilidade mineral para espécies contendo potássio no areal 4.	98
Figura 46	Diagrama de estabilidade mineral para espécies contendo sódio no areal 4.	98
Figura 47	Processo de separação e descarte de materiais finos pela caixa silo. Repare no canal que é formado pelo fluxo de rejeito (água + finos).	100
Figura 48	O rejeito sendo dispersado na própria cava de extração, corroborando para maiores concentrações de íons e compostos na água.	101
Figura 49	Exemplo de cava de rejeito de material fino. Nota-se a saturação em material pela turbidez da água.	102
Figura 50	Razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ obtida pelas concentrações dos íons dissolvidos nas águas das cavas estudadas.	104
Figura 51	Representação de “horst” (a) e “graben” (b)	105

TABELAS

Tabela 1	Dados de produção e venda de 38 empresas do Distrito Areeiro de Itaguaí/Seropédica/RJ (Fonte: RAL 2002).	19
Tabela 2	Distribuição de água no planeta Terra (fonte: adaptado de SHIKLOMANOV, 1998).	26
Tabela 3	Características Hidrogeológicas do Aqüífero Sedimentar na Região de Piranema. FONTE: Projeto Areia Seropédica (TERRABYTE, 2000) - Mineração Aguapeí.	46
Tabela 4	Valores médios, desvio padrão e valores máximos e mínimos das concentrações (mg L^{-1}) dos íons, pH e condutividade elétrica nas águas das quatro cavas monitoradas durante o estudo.	62
Tabela 5	Médias dos teores de sílica após filtração em películas de 0,45 μm e 0,22 μm nas águas dos areais estudados.	67
Tabela 6	Matriz dos fatores segregados na análise por componentes principais aplicados aos dados de parâmetros físico-químicos da água nas cavas de extração de areia do Distrito areeiro de Seropédica-Itaguaí.	84
Tabela 7	Porcentagem e porcentagem acumulada da variância explicada pelos três fatores extraídos da análise por componentes principais.	84
Tabela 8	Valores médios e valores médios corrigidos (para o cloreto) das concentrações dos íons utilizados para estabelecer as razões K^+/Na^+ e $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$.	106
Tabela 9	Razões k^+/Na^+ e $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ em rochas graníticas e águas naturais que as percolam (modificado de MATTHES & HARVEY, 1982).	107

1 Introdução

O município de Seropédica (desmembrado do município de Itaguaí através da Lei Estadual 2.446, de 12/10/1995), região metropolitana do Rio de Janeiro, até o final da década de 60, tinha como sua principal atividade sócio-econômica a agricultura, destacando-se o cultivo de laranja. Com a expansão da industrialização na região de Sepetiba e arredores, o declínio das atividades agrícolas na região foi inevitável. Contudo, a atividade extrativa mineira, principalmente agregados para construção civil, fora atraída para a região pela ocorrência de areia, argila, caulim e rochas com potencial para o manufaturamento de brita (BERBERT, 2003). Com isso, a mineração se tornou a principal atividade econômica da região entre os municípios de Itaguaí (278 km² com 77.840 habitantes) e Seropédica (267 km² com 55.574 habitantes), com ênfase na mineração de areia, se tornando em um dos principais distritos areeiros do Brasil.

O Distrito Areeiro de Seropédica-Itaguaí (Figura 1) possui área total de 50 km² e dista aproximadamente 60 km do município do Rio de Janeiro e pode ser acessado a partir daí, pelas Rodovias Federais BR-101 (Rio-Santos) e BR - 465 (Via Dutra), interligadas pela Rodovia Estadual RJ-099 (Reta de Piranema). Esta atividade supre cerca de 90% da demanda de areia para construção civil da região metropolitana do Rio de Janeiro, tendo aproximadamente 80 empresas (Figura 2) de mineração com 71 delas legalmente habilitadas à lavra, obtendo o Termo de Compromisso de Ajuste de Conduta Ambiental Preliminar, enquanto que destas,

66 obtêm Termo de Compromisso de Ajuste de Conduta Ambiental Definitivo. Segundo dados obtidos pelo Relatório Anual de Lavra (RAL, Tabela 1), somente em 38 dessas 71 empresas no ano de 2002, produziram cerca de 723.250,73 m³ de areia, com arrecadação de R\$ 7.019.519,29.

O processo de extração de areia se dá através da retirada das camadas sedimentares superficiais da região, caracterizadas por depósitos de areia, fazendo com que a superfície freática do Aquífero Piranema (TUBBS, 1999) aflore, preenchendo as cavas resultantes (Figura 3). O afloramento da superfície freática, de certa forma, contribui para a maior facilidade da retirada da areia das cavas produzidas, pois auxilia no desmonte dos depósitos de areia, dependendo somente da draga para a extração. Entretanto, a formação destas cavas, no que diz respeito a segurança de trabalho, é de extrema periculosidade, pois não se trata de uma simples lagoa, formada por uma depressão geográfica, e sim de uma cava com bordas instáveis pela falta de sustentação em sua base, que por sua vez é provocada pelo processo de dragagem por baixo das mesmas bordas. Logo, através da extração lateral de areia, as cavas atingem maiores extensões, como visto na Figura 4, que compara o tamanho das cavas no ano de 1998 e 2005.

Figura 1 – Localização do Distrito Areeiro de Itaguaí-Seropédica (BERBERT, 2003)

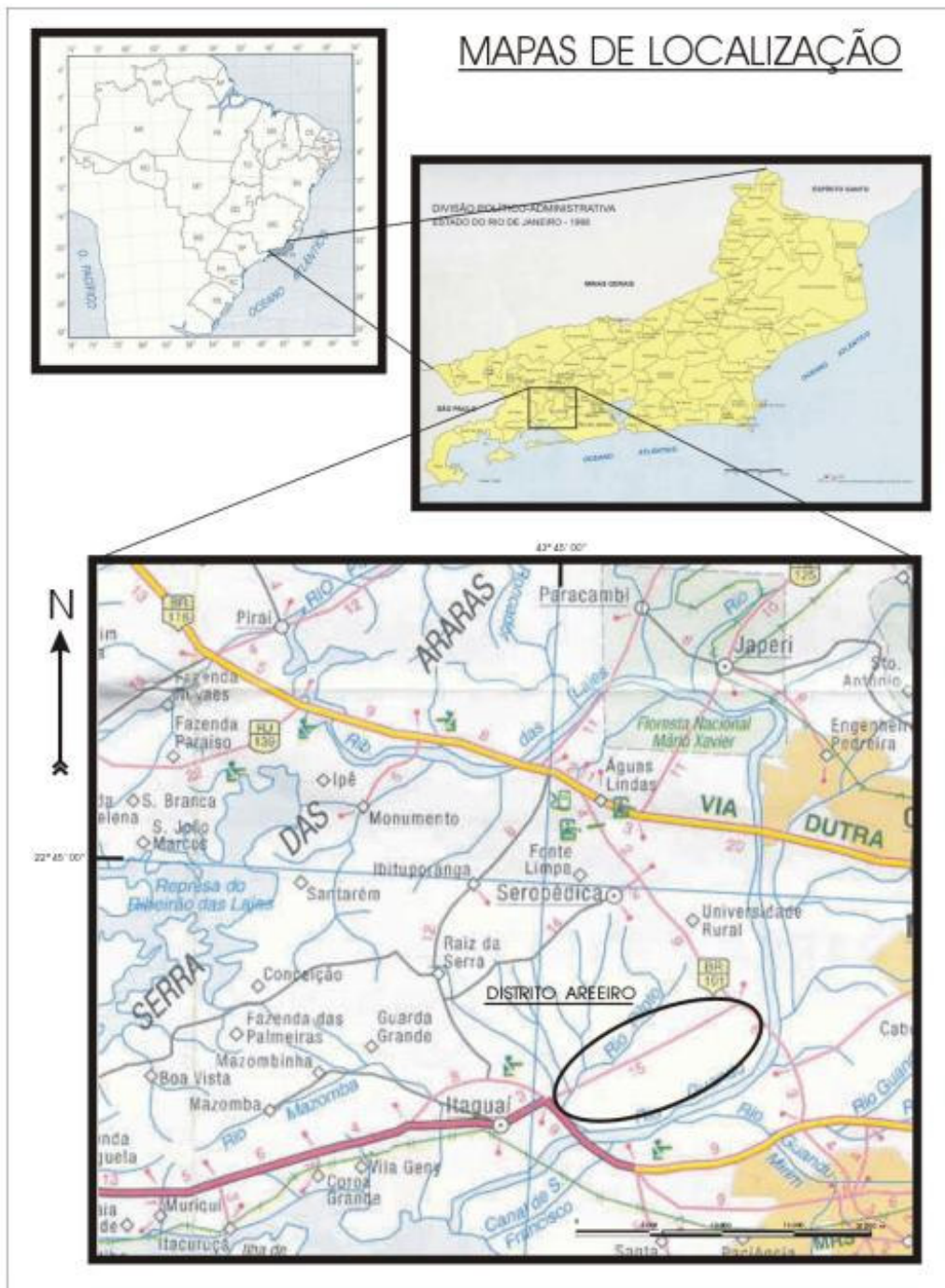


Figura 2 – Distribuição das empresas de mineração do Distrito Areiro de Itaguaí-Seropédica (Detalhe da Folha do IBGE – SF.23-Z-AVI-4 e SF. 23-Z-C-III-2) (BERBERT, 2003).

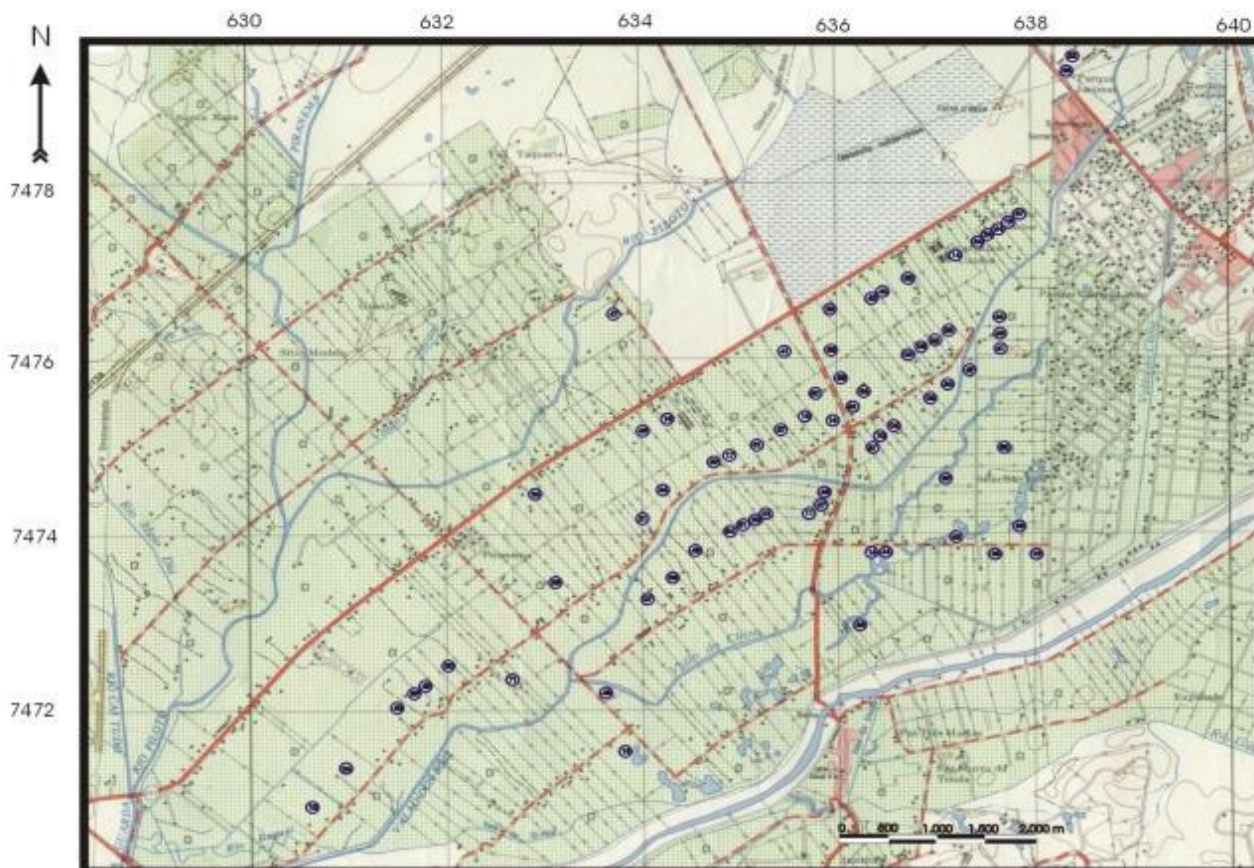


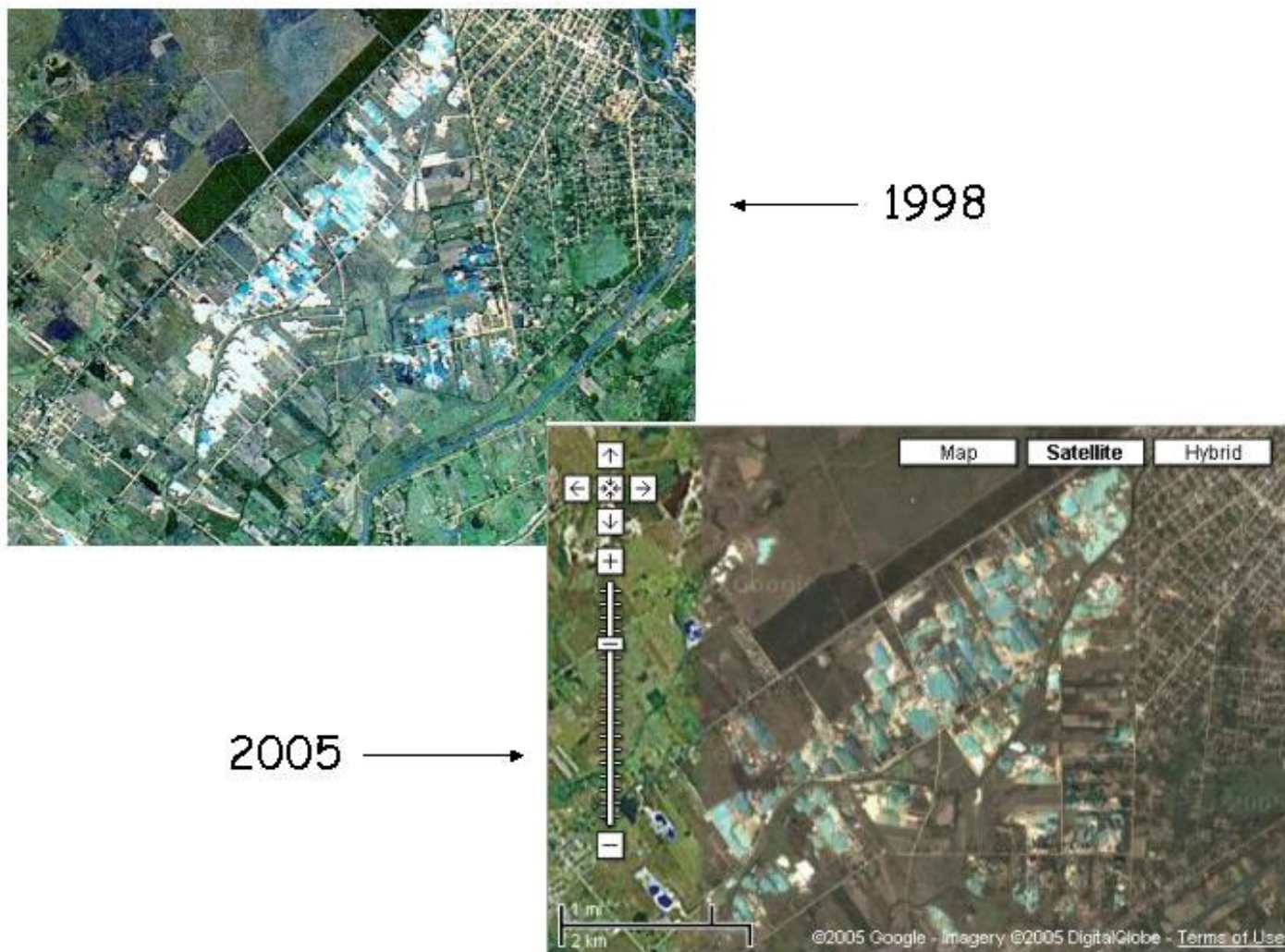
Tabela 1 – Dados de produção e venda de 38 empresas do Distrito Areeiro de Itaguaí/Seropédica/RJ (Fonte: RAL 2002). Arais estudados destacados em negrito, com exceção do areal LBF.

Nº	EMPRESA	PRODUTIVIDADE	CAPACIDADE INSTALADA	VENDA	PRODUÇÃO	VALOR
		m3 / homem / hora	(m ³ / ano)	R\$ / ano	m3 / ano	R\$ / m3
1	A. N. Vilela Mineração	1,12	220.000,00	119.085,80	13.215,65	9,01
2	Areal 03 Fontes Seropédica	2,71	110.000,00	26.096,00	4.441,50	5,88
3	Areal Atlântida Ltda	0,22	360.000,00	505.798,90	56.956,00	8,88
4	Areal Bandeirante Ltda	0,74	220.000,00	96.690,80	9.795,60	9,87
5	Areal Barra Areia Ltda	0,87	75.000,00	63.948,70	7.989,00	8,00
6	Areal Delta de Itaguaí Ltda	1,51	300.000,00	1.336.691,00	82.737,20	16,16
7	Areal do Futuro Ltda	0,09	220.000,00	34.489,00	5.424,50	6,36
8	Areal do Tempo Ltda	2,89	440.000,00	150.834,00	18.780,00	8,03
9	Areal Família Unida Ltda	0,50	75.000,00	98.863,00	19.594,00	5,05
10	Areal Fernandes e Cardoso	3,67	110.000,00	40.800,00	6.183,00	6,60
11	Areal Flôr de Seropédica Ltda	4,14	75.000,00	48.681,00	8.343,00	5,83
12	Areal Halem de Itaguaí Ltda	1,53	220.000,00	111.098,50	12.507,00	8,88
13	Areal Imperador de Itaguaí Ltda	0,30	180.000,00	466.891,31	36.277,00	12,87
14	Areal Irmãos Unidos Ltda	0,51	360.000,00	260.737,40	46.726,00	5,58
15	Areal Jotamil Ltda	0,30	75.000,00	36.173,00	5.558,00	6,51
16	Areal Lucianderson Ltda	0,95	75.000,00	27.865,50	4.229,80	6,59
17	Areal N. Sra de Aparecida Ltda	0,23	75.000,00	9.181,00	1.019,00	9,01
18	Areal Nova República Ltda	0,89	75.000,00	85.303,98	11.830,17	7,21
19	Areal Nova União de Seropédica	1,08	110.000,00	47.395,00	8.709,00	5,44
20	Areal Piranema Ltda	0,85	120.000,00	70.950,00	8.992,00	7,89
21	Areal Ponto dos 500 Ltda	0,69	220.000,00	110.853,30	9.577,15	11,57
22	Areal Potência Ltda	0,55	75.000,00	47.982,00	6.739,00	7,12
23	Areal Reta dos 500 Ltda	0,63	75.000,00	105.865,40	14.772,53	7,17
24	Areal Riacho Doce Ltda	0,67	220.000,00	119.411,50	15.536,00	7,69
25	Areal Salioni e Cunha Ltda	0,35	330.000,00	176.639,25	15.488,88	11,40
26	Areal Santa Helena Ltda	0,90	75.000,00	59.594,00	10.672,00	5,58
27	Areal Santobaia Ltda	1,86	330.000,00	226.989,02	29.935,00	7,58
28	Areal São Basílio Ltda	0,70	75.000,00	25.082,00	5.018,00	5,00
29	Areal Silva Macedo Ltda	1,10	75.000,00	187.623,01	18.871,20	9,94
30	Areal Sol Nascente Ltda	0,43	240.000,00	195.236,80	33.254,70	5,87
31	Areal Tijucano da Boa Fé Ltda	1,38	110.000,00	175.922,47	31.290,98	5,62
32	Areal Transluso Ltda	0,18	110.000,00	204.329,00	13.057,50	15,65
33	Areal Transmontano de Itaguaí	1,06	440.000,00	89.613,50	17.156,00	5,22
34	Areal Tropical Ltda	5,01	330.000,00	834.989,60	52.985,77	15,76
35	Areal Tropicalhente Ltda	0,36	220.000,00	51.917,00	10.061,30	5,16
36	Areal Wesdayane Ltda	4,92	75.000,00	60.695,60	10.083,30	6,02
37	Estrela Dalva Extração de Areia	0,33	180.000,00	331.521,95	21.543,00	15,39
38	Seropareal extração de Areia	1,85	330.000,00	377.680,00	37.901,00	9,96
VALOR MÉDIO		1,09	184.342,11	184.724,19	19.032,91	8,35
VALOR TOTAL			7.005.000,00	7.019.519,29	723.250,73	

Figura 3 – Vista geral dos areais. O processo de mineração de areia faz com que o lençol freático aflore dentro das cavas.



Figura 4 – Comparação do tamanho das cavas entre os anos de 1998 (Fonte: Sindicato Areeiro de Seropédica e Itaguaí) e 2005 (Fonte: Google Maps).



1.1 Relevância do estudo

A bacia hidrográfica do Rio Guandu possui forte dependência da transposição das águas do rio Paraíba do Sul. Enquanto as vazões médias da transposição são de aproximadamente $166 \text{ m}^3/\text{s}$, a contribuição média interna da própria bacia é em torno dos $3,18 \text{ m}^3/\text{s}$ (OTTONI, 2002). Não existindo nenhum outro manancial de porte na região, o rio Paraíba do Sul continuará sendo, através da transposição de bacias, até a sua exaustão final, a principal e praticamente única fonte de abastecimento de água para as populações da Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ), conforme indicam todos os planos e estudos efetuados até agora (TUBBS, 2005). Logo, apreciando a disponibilidade hídrica atual da bacia do rio Guandu, comparada aos limites de escassez, é marcante a carência de água já vivenciada pela Bacia e, portanto, alternativas devem ser buscadas para reduzir o quadro atual.

A principal fonte das águas subterrâneas na região é o “Aqüífero Piranema”, que apresenta área estimada de aproximadamente 500 km^2 , e a disponibilidade hídrica subterrânea de $1,6 \text{ m}^3/\text{s}$, e que tem no distrito areeiro da Piranema, a principal área de ocorrência. Embora apresente disponibilidade limitada, quando comparado ao volume turbinado apresentado pelo Rio Guandu, essa “mancha” sedimentar apresenta importantes características, podendo se constituir em uma reserva hídrica estratégica.

Devido a irreversibilidade da dependência hídrica da RMRJ em relação ao Rio Paraíba do Sul, como também o risco de acidentes ambientais, o aqüífero aluvionar da bacia do Rio Guandu poderia ser rapidamente utilizado, quer em épocas de escassez de água ou de acidente ambiental, quando os sistemas convencionais fossem comprometidos. Porém, a utilização de suas reservas por tempo indeterminado não seria sustentável, culminando numa seqüência de problemas ambientais e sócios-econômicos (TUBBS, 2005).

Se por um lado a mineração de areia na região possui papel de crucial importância para a construção civil da cidade e região metropolitana do Rio de Janeiro, por outro lado tal atividade gera conflitos para com o abastecimento de água do bairro Piranema e região periférica do município de Itaguaí, onde a água

subterrânea é a principal e única fonte de água para a população (apesar da proximidade da Estação de Tratamento do rio Guandu), pois provoca o rebaixamento do lençol freático (interferindo na recarga natural do rio Guandu, já que seu fluxo de base é mantido, em parte, pela água subterrânea) e exposição do mesmo à contaminação por diversos meios, como, por exemplo, vazamento de óleos combustíveis, provenientes das bombas de sucção instaladas nas dragas flutuantes, e rejeitos decorrentes das atividades de beneficiamento, resultando no deterioramento da qualidade dessas águas (BERBERT, 2003).

O impacto causado pelos areais levou o Governo do Estado a obrigar Sindicato Areeiro de Seropédica e Itaguaí a realizar um Termo de Ajuste de Conduta (TAC) para, enfim, dar uma solução às áreas afetadas pelas cavas quando se exaurir a quota permitida para extração de areia em cada empresa. Uma das alternativas propostas por esta TAC seria a transformação das cavas em locais propícios a piscicultura, pois não haveria maiores problemas em relação a logística para esta atividade. Por outro lado, a química destas águas pode vir a não corroborar com esta atividade, devido a fatores como os processos geoquímicos ocorrentes na abertura das cavas e os resíduos da própria atividade mineira.

1.1.1 Objetivos

Esta dissertação tem como objetivo caracterizar a química da água nas cavas de extração de areia, identificando as possíveis fontes para os componentes presentes e descrever os processos geoquímicos que ocorrem através da abertura das cavas. Isto poderá informar se há a viabilidade para a atividade de cultura de peixes ao final da extração de areia pelas empresas de mineração.

1.1.2 Objetivos específicos

Para a execução dos objetivos deste estudo, foram necessários:

- Determinar as concentrações de cátions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+), ânions (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-}) e metais pesados (Al^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+}) e variações de parâmetros físico-químicos da água para a caracterização geoquímica da mesma;
- Identificar as possíveis fontes dos componentes presentes na água;
- Determinar o tipo e o grau de intemperismo que se encontra o material geológico do aquífero através dos componentes dissolvidos das águas das cavas.

1.2 Base Teórica

1.2.1 Água subterrânea: Importância e definição

O termo *água* refere-se, regra-geral, ao elemento natural, desvinculado de qualquer uso ou utilização. Por sua vez, o termo *recurso hídrico* é a consideração da água como bem econômico, passível de utilização para tal fim. Entretanto, deve-se ressaltar que toda a água da Terra não é, necessariamente, um recurso hídrico, na medida em que seu uso ou utilização nem sempre tem viabilidade econômica (FALKENMARK, 1986).

A água doce é elemento essencial ao abastecimento do consumo humano, ao desenvolvimento de suas atividades industriais e agrícolas, e de importância vital aos ecossistemas – tanto vegetal como animal – das terras emersas (DRISCOLL, 1989).

A incompatibilidade dos usos da água, não só no plano quantitativo, mas também no qualitativo, reflete conflitos sociais e econômicos nos quais o fator econômico normalmente prevalece (BARCELLOS, 2000).

As relações conflituais travadas pela água são observáveis em diversas escalas. Modernamente, o conflito mais grave da água é vivenciado por israelenses e palestinos, cujos mananciais disponíveis dependem de acordos entre Jordânia, Síria, Líbano, Egito e Arábia Saudita (GLEICK, 1993).

Considera-se, atualmente, que a quantidade total de água na Terra, de aproximadamente $1,36 \times 10^9 \text{ km}^3$, tem permanecido de modo aproximadamente constante durante os últimos 500 milhões de anos (IHP, 1998).

A distribuição dos volumes estocados nos principais reservatórios de água da Terra é mostrada na Tabela 2, onde se pode verificar que 97,5% do volume total de água da Terra formam os oceanos e mares e somente 2,5% correspondem a água doce. Ressalte-se que a maior parcela de água doce (68,9%) forma as calotas polares, geleiras e neves eternas. Os 29,9% restantes constituem as águas subterrâneas doces. 0,9% e 0,3% correspondem, respectivamente, a umidade dos solos e águas pluviais (SHIKLOMANOV, 1998).

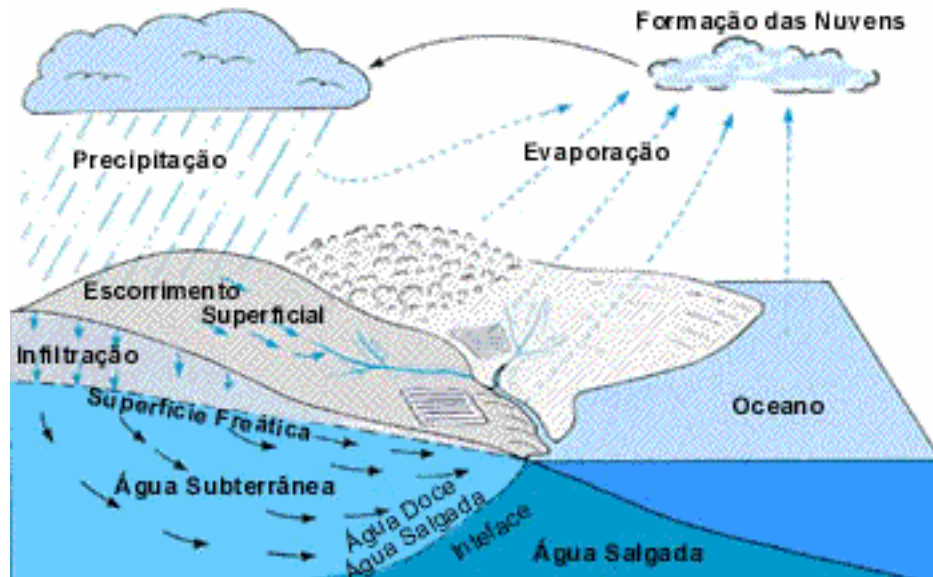
As águas utilizadas para abastecimento do consumo humano e de atividades sócio-econômicas são captadas em rios, lagos, represas e aquíferos subterrâneos. Certamente, pelo fato desses mananciais se encontrarem nos domínios terrestres – continentes e ilhas – são, também, referidos como águas interiores (REBOUÇAS, 2002).

Tabela 2 – Distribuição de água no planeta Terra (fonte: adaptado de SHIKLOMANOV, 1998).

Tipo	Ocorrência	Volumes (km ³)	Porcentagem (%)
Água doce superficial	Rios	1.250	0,00092
	Lagos	125.000	0,092
Água doce subterrânea	Umidade do solo	67.000	0,049
	Até 800 metros	4.164.000	0,31
	Abaixo de 800 metros	4.164.000	0,31
Água doce sólida (gelo)	Geleiras e Glaciais	29.200.000	2,15
Água salgada	Oceanos	1.320.000.000	97
	Lagos e mares salinos	105.000	0,077
Vapor de água	Atmosfera	12.900	0,0095
Total	-	1.360.000.000	100

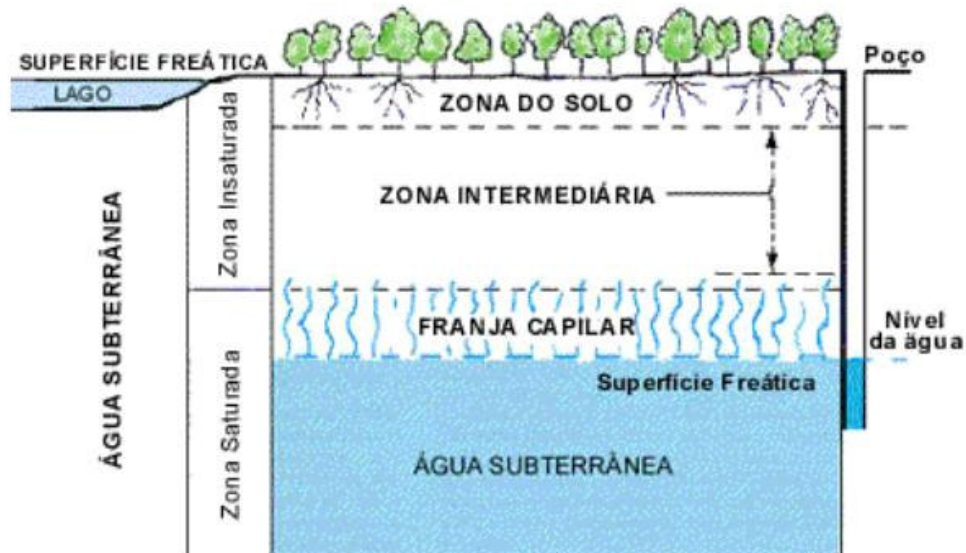
As águas da Terra encontram-se em permanente movimento, constituindo o assim chamado *ciclo hidrológico* (Figura 5). Neste movimento, as águas existentes nos oceanos e nos continentes são evaporadas e atingem altas altitudes, mais frias, onde são condensadas e precipitadas. A partir daí, as águas retornam para os oceanos e continentes. A água que precipita sobre a parte continental pode ser infiltrada ou escoar superficialmente. O escoamento superficial representa os rios e lagos. Do volume que infiltra, parte supre a demanda pela vegetação e, a maior parte, constitui a água subterrânea.

Figura 5 – Representação do Ciclo Hidrológico



Por ter suas águas deterioradas, principalmente, pela influência de atividades antrópicas, tais como a liberação de efluentes domésticos e industriais, os recursos hídricos de superfície são cada vez mais inviabilizados para consumo da população (HIRATA, 2000). Portanto, como alternativa para suprir a demanda de água potável para a população, seja para zona urbana ou, principalmente, para zona rural, há a utilização da água subterrânea. Esta pode ser definida como a água que preenche totalmente os poros do solo ou da rocha (no caso, rocha sedimentar – Figura 6), formando a *zona saturada* ou *freática*. A região logo acima da zona freática é denominada de *zona insaturada* ou *vadosa*. Entre a zona saturada e a zona insaturada, há uma pequena zona onde a água sofre o efeito da capilaridade dos grãos mais finos logo acima do nível da água, chamada de zona capilar ou franja capilar (DREVER, 1982).

Figura 6 – Representação da água subterrânea e os compartimentos do subsolo onde esta atua.



1.2.2 Características geológicas para a dinâmica da água subterrânea

A água que infiltra para, então, chegar a zona saturada, dependerá de duas características do meio a ser infiltrado: *porosidade* e *permeabilidade*. *Porosidade* é definida como a relação entre o volume de vazios e o volume total da rocha e *permeabilidade* a facilidade da rocha em permitir a passagem de um fluido. O primeiro citado depende do tamanho dos grãos, pois se os grãos apresentam tamanho variado, a porosidade tende a ser menor (devido a ocupação dos vazios entre os grãos maiores pelos grãos pequenos); e o segundo da interconexão dos destes poros (vazios). A porosidade e permeabilidade contribuem, portanto, para definir outra característica do meio físico de infiltração: a *transmissividade*. Esta é definida como a quantidade de água que pode ser transmitida horizontalmente por toda a espessura saturada de uma litologia aquífera (FETTER, 1994).

A porosidade e permeabilidade definem, então, os tipos de meios nos quais a água pode circular que, no caso, são os *aqüíferos*, os *aquícludes* e os *aquitardes*.

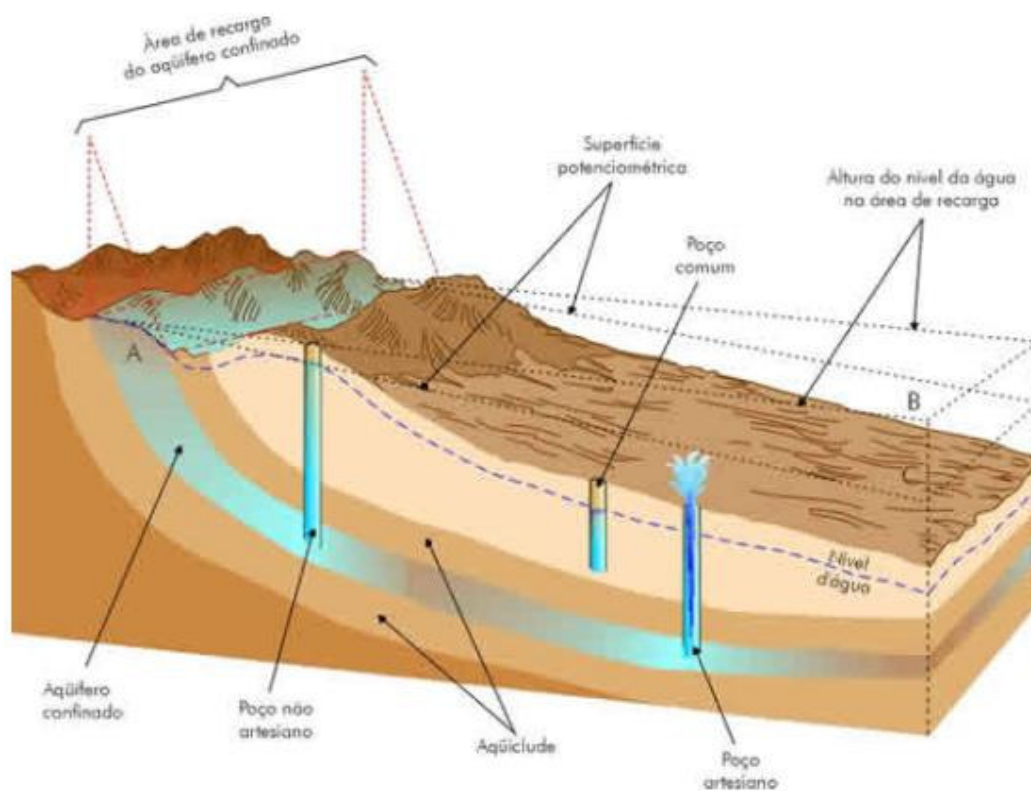
Denomina-se *aqüífero* uma formação geológica que contem água e permite que quantidades significativas dessa água se movimentem no seu interior em condições naturais (FEITOSA & MANOEL FILHO, 2000). Este possui um material com boa porosidade e boa permeabilidade. Os aqüíferos podem ser classificados em, basicamente, dois tipos: aqüíferos *confinados* e aqüíferos *livres* (Figura 7). Os *confinados* são formações permeáveis que se localizam entre duas camadas com baixa permeabilidade, tendo como exemplo, uma camada de sedimentos arenosos em meio a camadas argilosas. Os aqüíferos *livres* são formações permeáveis que, como o próprio nome diz, não possuem confinamento e se localizam diretamente abaixo da zona insaturada (CUSTODIO & LLAMAS, 1983). Um caso especial de um aqüífero livre é o *aqüífero suspenso* que é formado sobre uma camada impermeável ou semipermeável de extensão limitada e situada entre a superfície freática regional e o nível do terreno.

Os *aquícludes* (Figura 7) são litologias que possuem boa porosidade, porém com uma permeabilidade quase nula ou impermeável, por exemplo, uma camada de argila. Os *aquitardes* são litologias semipermeáveis que pode transmitir água, a uma velocidade lenta, de um aqüífero para o outro. Como exemplo, uma camada com tamanho variado entre os grãos (areia + silte ou areia + argila). Estes foram definidos por FETTER (1994) como as formações geológicas confinantes dos aqüíferos confinados.

Para os aqüíferos confinados haverá, ainda, a influência da *superfície potenciométrica*. *Superfície potenciométrica* (Figura 7) é uma superfície representativa do nível em que a água atingirá quando for perfurado um poço. Quando esta superfície se encontrar acima do nível do solo, haverá o fenômeno denominado artesianismo, que faz com que a água antes confinada tenha uma ascensão através da perfuração de um poço, devido a maior carga hidráulica exercida entre as camadas confinantes. Este fenômeno pode originar poços artesianos *jorrantes* e *não-jorrantes* (Figura 7). *Poços jorrantes* são aqueles em

que a superfície potenciométrica se encontra acima do nível do solo, enquanto que os *não-jorrantes* a superfície potenciométrica se encontra ainda no nível do solo.

Figura 7 – Representação de aquífero confinado e não confinado, superfície potenciométrica, poço jorrante e não-jorrante e zona de recarga.



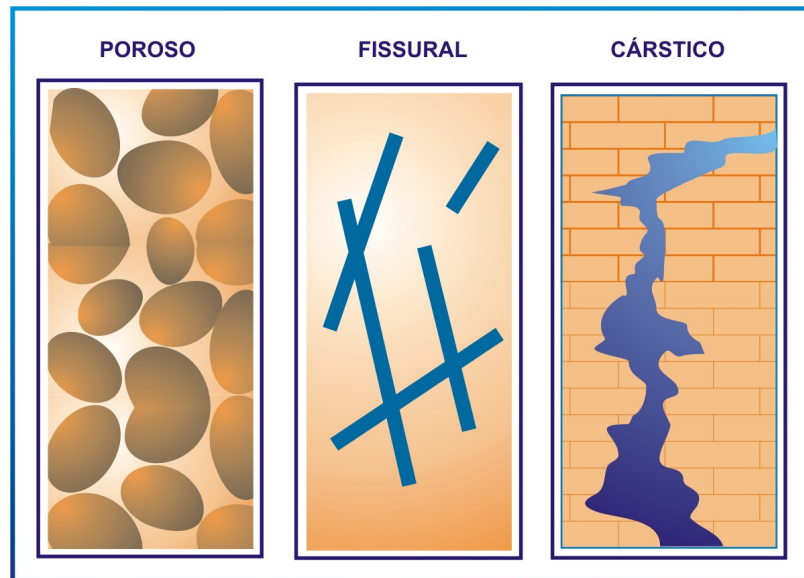
Dentro do ciclo hidrológico, a água que infiltra para formar os mananciais subterrâneos tem como sua “porta de entrada” as *zonas de recarga* (Figura 7), que por sua vez irá depender do tipo de aquífero a ser infiltrado. Os aquíferos livres possuem como zonas de recargas a própria superfície do terreno que cobre toda sua extensão, ou seja, a água infiltra na superfície do terreno e percola até a

zona saturada. Já o aquífero confinado possui como área de recarga as áreas onde parte de sua litologia está aflorada para receber a água.

Os aquíferos porosos ou sedimentares constituem, segundo suas características, os meios *isotrópicos* em relação ao armazenamento e fluxo da água subterrânea, pois o meio é considerado *homogêneo*, ou seja, a água se distribui homogeneamente no depósito. Já os aquíferos *fraturados* ou *fissurais* (Figura 8) representam o meio *anisotrópico*, onde a água não se distribui homogeneamente na rocha, pois a água será armazenada e se movimentará por meio das fraturas existentes no meio. Estes aquíferos são representados por rochas ígneas e metamórficas que constituem o embasamento cristalino, onde o fraturamento é devido ao alívio de pressão (diáclases) ou por falhas provenientes da tectônica (regime tectônico transtensional, que origina falhas abertas, propícias ao acúmulo de água) e também por depósitos de rochas carbonáticas metamórficas e sedimentares sem porosidade primária, onde o fraturamento (Figura 8) se dará pela dissolução do carbonato de cálcio através da percolação de águas meteóricas ou superficiais (FEITOSA & MANOEL FILHO, 2000).

Os processos e fatores que influem na evolução química das águas subterrâneas podem ser intrínsecos ou extrínsecos ao aquífero. O fator *intrínseco* pode ser representado pela própria geologia, tanto com reações intempéricas sobre os componentes mineralógicos do aquífero, como a própria porosidade e permeabilidade da litologia, e o fator *extrínseco* representado pela infiltração de águas pluviais, que pode ter composição diversa dependendo de sua proveniência (por exemplo, ambiente atmosférico sob influência do mar ou indústrias), contaminação por atividades humanas, tais como efluentes domésticos e industriais (BAIRD, 2001) e características da própria região a ser estudada, como o clima e evapotranspiração (COELHO NETO, 1998).

Figura 8 – Armazenamento de água subterrânea nos diferentes tipos de rocha: nos poros de rochas sedimentares e sedimentos inconsolidados e fraturas em rochas cristalinas e rochas cársticas.



1.2.3 Fatores de influência na composição química da água subterrânea

Ao entrar em contato com o solo das bacias de drenagem, a água começa a ser influenciada principalmente por dois fatores que são: 1) o tipo de material geológico presente e 2) o tempo em que esta água está em contato com este material (WINTER *et al.*, 1998). Isto favorece a ocorrência de reações intempéricas, tais como *dissolução-precipitação*, *hidrólise*, *hidratação-desidratação*, *oxidação-redução*, etc, entre a água de recarga e a fase sólida, gasosa e líquida (água) já existente. Isto se deve a água de recarga que, por possuir baixos teores de constituintes dissolvidos, não está em equilíbrio químico com as fases pré-existentes (DREVER, 1982). Este desequilíbrio, aliado às reações antes mencionadas, faz com que tais fases pré-existentes se dissolvam na água e alterem a composição da mesma. A partir daí, novos minerais podem precipitar quando a solução atingir a saturação e, também, resultar na formação

de minerais secundários, que são produtos do intemperismo sobre os minerais primários (DEUTSCH, 1997).

Portanto, onde o tempo de contato entre água e minerais em águas subterrâneas for curto, a concentração dos sólidos dissolvidos na água é geralmente baixa, ao contrário de sistemas de águas subterrâneas mais profundas, onde o tempo de contato entre água e minerais é mais longo do que em águas subterrâneas mais rasas. Como resultado, reações entre minerais e água (intemperismo geoquímico) serão as principais reações ocorrentes. Com o progresso do intemperismo, a concentração de sólidos dissolvidos aumenta. Dependendo da composição química dos minerais que estão sendo intemperizados, a relativa abundância de certos componentes inorgânicos dissolvidos na água mudará. (WINTER et al., 1998).

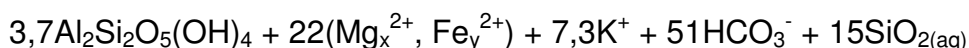
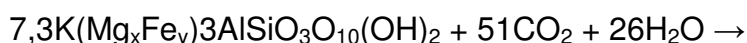
Dentre os componentes mineralógicos mais abundantes presentes num aquífero, seja ele sedimentar ou fraturado, estão os minerais silicáticos com uma imensa gama de espécies. Os mais corriqueiros são feldspatos, o quartzo, piroxênio e anfibólios e micas. Estes são, em porcentagem, os minerais mais abundantes da crosta terrestre (92,1% da crosta) e, por isso, denominados minerais formadores de rocha (KLEIN & HURLBUT, 1997).

O intemperismo químico ocorrente em um aquífero atinge, principalmente, minerais de feldspato e micas através de reações de *hidrólise*. Esta reação, associada à outras substâncias dissolvidas, como por exemplo, o CO₂, podem acelerar a ação da hidrólise dos silicatos, sendo essa aceleração devido à formação do ácido carbônico (H₂CO₃) (CARVALHO, 1998). O mesmo pode ser dito para a oxidação do ácido sulfídrico (H₂S), quando este forma ácido sulfúrico (H₂SO₄), fornecendo à água mais íons H⁺ (CARVALHO, 1998). O resultado dessas alterações químicas, como dito anteriormente, provoca a neo-formação de minerais e/ou a formação de minerais secundários, dados os exemplos (GARRELS & MACKENZIE, 1967):

Plagiclásio → Caolinita



Biotita → Caolinita



1.2.4 Modelos hidrogeoquímicos para caracterização química das águas naturais

Modelos geoquímicos são ferramentas que tem como objetivo caracterizar os processos geoquímicos ocorrentes em um determinado ambiente. Esses modelos podem ser usados para uma grande variedade de propósitos, incluindo determinação de reações geoquímicas que predominam em um determinado sistema, a quantificação da extensão em que essas reações ocorrem, além de estimativa das taxas de fluxo de água subterrânea (PARKHURST & PLUMMER, 1993).

PLUMMER (1984) dividiu a modelagem geoquímica em dois tipos: modelagem *direta* e modelagem *inversa*. A modelagem *direta* utiliza reações geoquímicas hipotéticas para deduzir a composição da água. Este é apropriado para estudos de águas ainda não estudadas, onde o objetivo é descobrir a composição da água na ausência de dados de composição química. Ao contrário deste, a modelagem *inversa* utiliza a composição química observada da água para deduzir as reações geoquímicas.

Logo, o presente estudo utilizará, para a interpretação dos dados obtidos, a modelagem inversa através de métodos estatísticos, como análise de componentes principais e análise de *clusters*, método termodinâmico através de

diagramas de estabilidade mineral e método de balanço de massa apresentado por CARVALHO (1998) baseado em PEDRO & BITTAR (1966) e TARDY (1971).

A análise de componentes principais (ACP) é uma técnica de estatística multivariada utilizado para identificar importantes componentes ou fatores que explicam a variância de um sistema. Além disso, esta análise é designada a reduzir o número de variáveis em pequenos números de índices, preservando as relações presentes nos dados originais. Isto corrobora para uma interpretação mais refinada de dados geoquímicos (MANLY, 1986; DAVIS, 1986 e TABACHNICK & FIDELL, 2001).

Em tempos recentes, a técnica de ACP tem sido aplicada em uma variedade de artigos ambientais, incluindo a avaliação de águas subterrâneas em monitoramentos de poços (WINTER et al., 2000), interpretação de hidrógrafas de água subterrâneas (GANGOPADHYAY et al., 2001) e interação no sistema água-rocha (ETTAZARINI, 2004).

A utilização de análise de cluster, assim como ACP, é também uma análise multivariada que permite determinar associações entre diferentes elementos e compostos, além de suas origens. Este consegue organizar os dados em conjuntos com características semelhantes.

RABEMANANA (2004) utilizou esta análise para melhor entendimento da distribuição da salinidade em aquíferos fraturados no sul de Madagascar. CARTWRIGHT et al. (2004) utilizou a análise de clusters para a caracterização hidrogeoquímica em águas subterrâneas na bacia sedimentar de Murray, sudeste da Austrália. Esta foi também aplicada por GRANDE et al. (2003) em contaminação por metais nos rios Tinto e Odiel, na Espanha.

Métodos termodinâmicos se baseiam no equilíbrio entre minerais e as águas naturais a condições de temperatura de 25°C e pressão a 1atm (FLEET, 1984). A construção de diagramas de estabilidade mineral, baseadas em equações entre minerais primários e uma solução, no caso a água, resultando em minerais secundários, é considerado, então, um sistema em equilíbrio. Logo, segundo FAURE (1998), a utilização de tais diagramas, podem determinar as condições ambientais necessárias para os minerais envolvidos coexistirem e

determinar quais minerais são estáveis e quais são instáveis em um ambiente geoquímico.

O método de balanço de massa é baseado no produto produzido pelas reações de intemperismo entre minerais primários e a água que os percola. Isto pode ser melhor verificado na equação geral, modificada de DREVER (1982):

$$\textbf{Rocha + Entrada Atmosférica = Rocha Alterada + Íons em Solução}$$

onde a reação entre rocha e entrada atmosférica (água meteórica, gases, particulado, etc) resulta em minerais secundários e solução refletindo a lixiviação do particulado.

O principal propósito deste método é mostrar como a química da água subterrânea pode ser influenciada por reações específicas de alteração de rochas, abordando o grau de intemperismo e os produtos secundários destas reações. CARVALHO (1998), baseando-se em PEDRO & BITTAR (1966) e TARDY (1971), utilizou o balanço de massa para calcular a mobilidade de elementos químicos em soluções edáficas.

Os métodos antes mencionados podem dar subsídios à caracterização da geoquímica das águas nas cavas de extração de areia, tentando contribuir, em caráter pioneiro, para futuros estudos sobre águas subterrâneas no aquífero Piranema.

2 Descrição da área em estudo

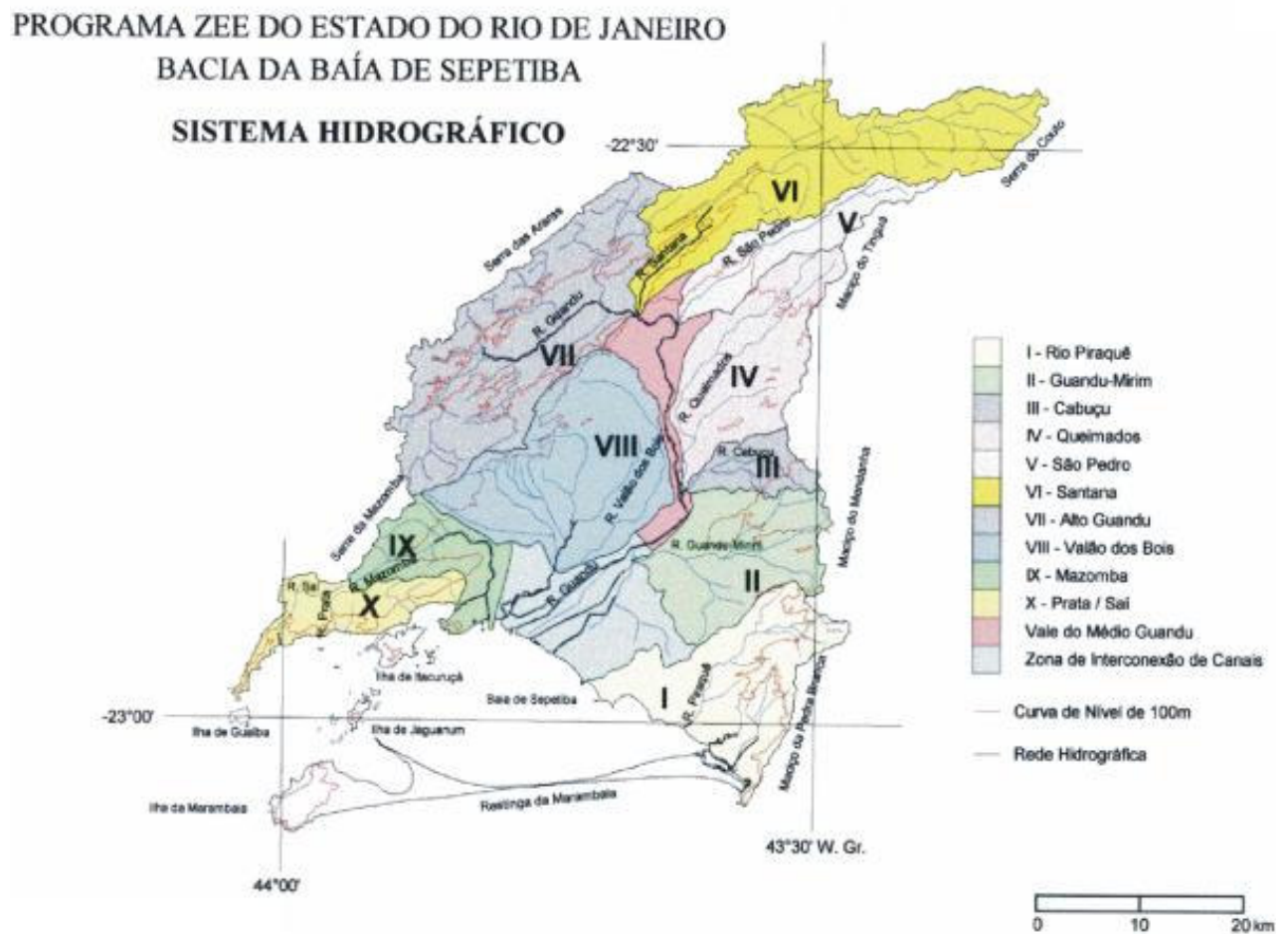
A Bacia sedimentar de Sepetiba ocupa uma área correspondente a cerca de 4% da área do Estado do Rio de Janeiro, estando delimitada pela linha cumeada dos morros da Serra do Mar onde nascem os rios que deságuam na Baía de Sepetiba, e formadores da Bacia Hidrográfica do Rio Guandu, (Figura 9 – SEMA,1996). Esta bacia ocupa uma área de cerca de 2.000 km², sendo que 90% de sua área total corresponde a uma planície aluvionar, onde se localiza o município de Seropédica, a região do estudo, inserida entre as coordenadas UTM horizontais (7.470.000 e 7.478.000 Norte) e verticais (630.000 e 638.000 Leste).

O rio Guandu, o principal fornecedor de água para o abastecimento da região metropolitana da cidade do Rio de Janeiro, se originou na década de 60 da junção das águas dos rios Ribeirão das Lages, Pirai e Paraíba do Sul, para suprir a crescente demanda de água na Região Metropolitana da Cidade do Rio de Janeiro. As águas deste rio são captadas e tratadas pela maior estação de tratamento de água da América Latina, a Estação de Tratamento (ETA) do Guandu, e distribuídas para aproximadamente 8,5 milhões de pessoas (RIOS & BERGER, 2002).

A região de estudo, o bairro Piranema, município de Seropédica (a oeste da cidade do Rio de Janeiro), tem como sua principal e única fonte de abastecimento de água para a população local a água subterrânea, apesar da relativa

proximidade da estação de tratamento do Guandu. Por outro lado, o uso da água subterrânea nesta região é comprometida pela atividade de mineração de areia na área, que influencia não só na manutenção do fluxo de base do rio Guandu como também na qualidade e quantidade da água retirada pela população local (BERBERT, 2003).

Figura 9 – Mapa do sistema hidrográfico da Bacia de Sepetiba (SEMA, 1996). A Bacia Hidrográfica do Rio Guandu é representada pelas microbacias com algarismos romanos, com exceção da microbacia do rio Piraquê (algarismo I), a sudeste da região.



Portanto, o bombeamento de água pela ETA do Guandu, a exposição do lençol freático por imensas cavas de mineração de areia aliado a forte evapotranspiração, principalmente em épocas de estiagem, provocam grandes oscilações do nível d'água nesta região o que pode comprometer seriamente seu uso para fins domésticos, pois tem reflexos diretos nas características químicas da água subterrânea.

2.1 Clima

Devido à sua posição litorânea, a topografia exerce uma forte influência na delimitação de áreas mais chuvosas e menos chuvosas na área de estudo, sendo os ventos do quadrante Sul, de onde são provenientes os principais sistemas produtores de chuva na região, ou seja, os sistemas frontais (NIMER, 1977).

Essa região possui clima úmido, com temperaturas médias elevadas (acima de 18° C) o ano inteiro, e média anual de precipitação pluviométrica variando entre 1000 e 1200 mm (SEMA, 1996 – Figura 10). Há dois períodos bem marcados de pluviosidade, segundo a média histórica entre 1977-2004 (Estação Pluviométrica de Santa Cruz – GEORIO – Figura 11): menores pluviosidades registradas entre abril e setembro e as maiores entre outubro e março.

Figura 10 – Mapa de precipitação pluviométrica média anual da região em estudo indicada no mapa (SEMA, 1996).

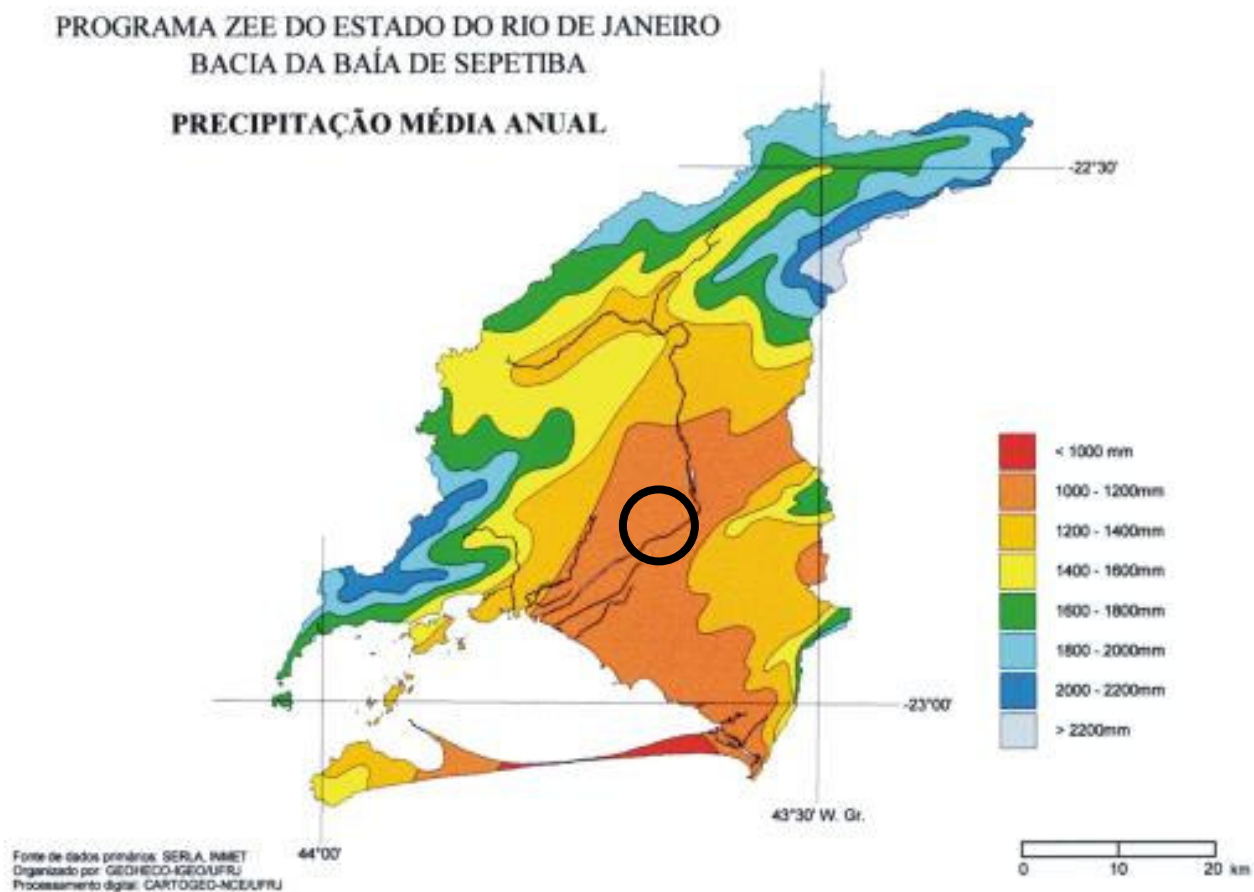
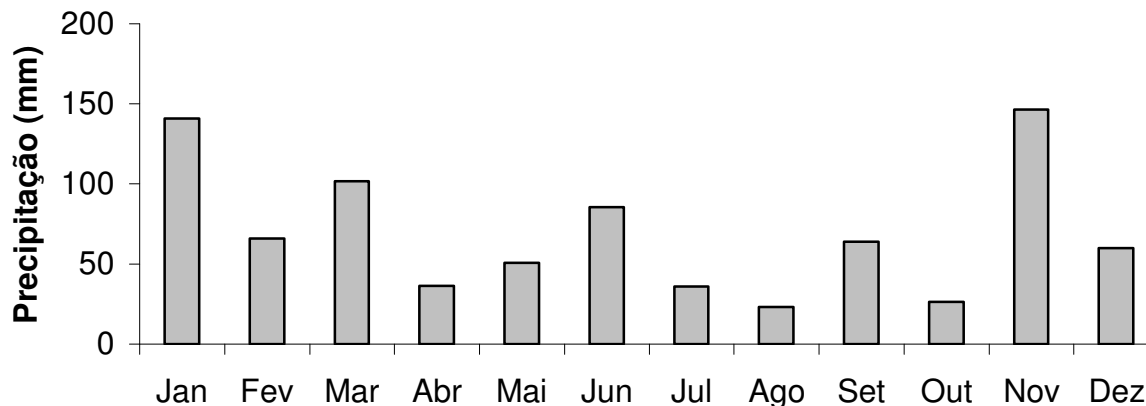


Figura 11 – Média histórica de pluviosidade entre 1977-2004 (Estação Pluviométrica de Santa Cruz – GEORIO)



2.2 Geologia regional

O mapa geológico regional se encontra na Figura 12. De acordo com DANTAS (2000), a região do município e Seropédica está inserida na bacia de Sepetiba, na qual evidencia um relevo submetido a estruturas geológicas existentes ao longo da sua evolução tectônica, segundo a direção preferencial SW-NE, construindo a topografia da região.

O embasamento da bacia de Sepetiba está constituído em sua maioria por rochas pré-cambrianas representadas pela unidade Rio Negro, que é uma associação de gnaisses-granitóides, migmatitos e gnaisses, ocorrendo do oeste, localmente conhecida como serras da Mazomba e do Couto, para o norte. Na porção SW, esta unidade encontra-se em contato com os granitóides e migmatitos que constituem o batólito da Serra das Araras, e a NE com as rochas de composição granítica-granodiorítica do batólito da Serra dos Órgãos (TUPINAMBÁ, 1999).

No extremo SE ocorrem os granitóides do maciço da Pedra Branca, enquanto que no maciço costeiro da ilha da Marambaia ocorrem membros da suíte charnockítica. A E-NE as rochas pré-cambrianas estão intrudidas por rochas

alcalinas, de idade Cretácico-Terciária, que constituem os maciços de Marapicú-Mendanha e Tinguá, às quais estão associados diversos diques basálticos e de rochas alcalinas (MACHADO & PELLOGIA, 1987).

As rochas Pré-Cambrianas do substrato da bacia fazem parte do que se denomina Região de Dobramentos do Sudeste (HASUI, *et al.*, 1984), e foram intensamente retrabalhadas no Ciclo Brasileiro. As feições tectônicas geradas neste Ciclo foram preservadas e são indicadas pelos fortes lineamentos estruturais SW-NE, que controlam a maioria das drenagens da região, inclusive o curso superior e inferior (acima do canal retificado) do Rio Guandu.

A evolução geológica da região da Bacia de Sepetiba remonta o final do Mesozóico (145 Ma), quando o último evento de características continentais (Reativação Waldeniana) resultou na ruptura e expansão do assoalho oceânico e a conseqüente migração das massas continentais.

A dinâmica de eventos tectônicos em blocos normais e justapostos, instalados nas margens continentais em reativação, relacionada a expansão do assoalho oceânico, perduraram até o final do Terciário. Nesta fase é que as intrusões alcalinas (Maciços de Tinguá e Maripicú-Mendanha) extravasaram as fissuras crustais reativadas (ALMEIDA, 1983).

A tectônica de subsidência resultante dos equilíbrios isostáticos, ocorridos nas margens continentais em reativação, resultou no desenvolvimento de superfícies de erosão no Cenozóico Inferior e Médio e o conseqüente preenchimento das bacias ou depressões marginais por clásticos continentais. Possivelmente, somente no final do Terciário definiu-se a escarpa falhada da Serra do Mar e a depressão tectônica da Baixada de Sepetiba (SILVA, 2001).

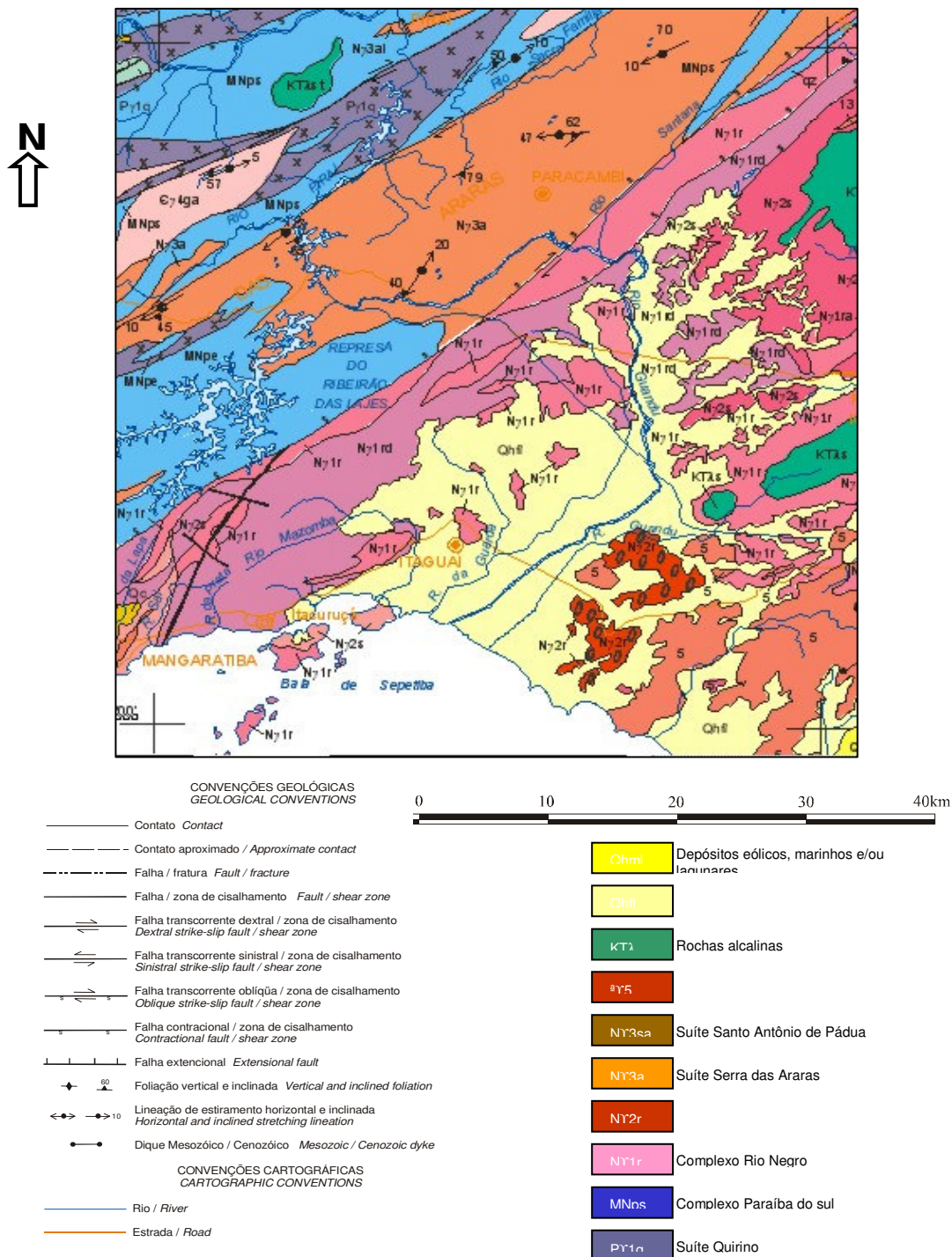
Desde então, a região do litoral Fluminense encontra-se estruturada em um sistema de "rifts", onde delineiam-se estruturas do tipo "horst" e "grabens" (FERRARI, 1990).

Com a atenuação das atividades tectônicas instalou-se a dominância de eventos eustáticos (2 Ma.), marcado por longas fases de regressões marinhas, com as glaciações de Gunz (-10 metros), no final do Terciário, Mindel (-40 metros), Riss (-70 metros) e Wurn (-110 metros), no Pleistoceno.

2.3 Geologia local

A geologia local é formada por depósitos quaternários inconsolidados, de ambiente aluvionar (fluvial, flúvio-marinho e flúvio-lacustre) sobrepostos ao arcabouço pré-cambriano. Os sedimentos integram a Formação Piranema (GÓES, 1994), sendo representados por duas unidades. A inferior apresenta fácies arenosa pleistocênica, constituída por areias de granulometria média a muito grossa com cascalho, geralmente basal, constituído principalmente de quartzo e feldspato. A unidade superior, denominada aluvionar de cobertura, é formada por fácies siltico-argilosa holocênica. Perfurações na região indicam espessuras que variam entre 10 e 25 metros. Sondagens geofísicas registram profundidades do embasamento entre 35 e 40 metros para a área da Piranema. Todavia, existem registros bibliográficos acusando a espessura de 75 metros (CEDAE, 1986). A mineralogia do aquífero Piranema foi caracterizada superficialmente por BERBERT (2003), onde as porcentagens dos minerais constituintes da formação para suas sondagens foi de 82,09% para quartzo, 14,22% para feldspatos (não especificando se k-feldspato ou plagioclásio) e 1,65% para minerais micáceos e fragmentos de rocha, classificando a fração areia em sub-arcoseana.

Figura 12 – Mapa geológico regional da Bacia de Sepetiba (DNPM, 1998)



2.4 Hidrogeologia

São denominados de Sistemas Aqüíferos Piranema (Figura 13) todos os aqüíferos com permeabilidade intergranular associados aos sedimentos arenosos e areno - argilosos da região, que tenham continuidade lateral com os sedimentos que ocorrem na área do bairro Piranema. A extensão mapeada deste sistema aqüífero é de aproximadamente 180 km². Ocorre na parte central – sul e entre os morros e morrotes a norte da área.

TUBBS (1999) descreve estes aqüíferos segundo a observação de perfis sedimentológicos na área da Piranema e nas proximidades. Este sugere a existências de aqüíferos múltiplos ou superpostos, geralmente de ocorrência livre, localmente confinados, constituídos por matriz grosseira arcossiana, separadas eventualmente por argilas de ocorrência e espessura variável.

Os sistemas livres têm a recarga distribuída sobre a sua área de ocorrência, tendendo a apresentar maiores cargas potenciométricas nas regiões topograficamente mais altas. A direção de fluxo fica condicionada desta forma aos desníveis topográficos (MONSORES et al., 2001).

Na Tabela 3 são apresentados valores de parâmetros hidráulicos e hidrodinâmicos do Aqüífero Piranema em estudos realizados na área da Mineradora Aguapeí (TERRABYTE, 2000). Os dados foram obtidos a partir da análise granulométrica de amostras dos sedimentos.

Tabela 3 – Características Hidrogeológicas do Aquífero Sedimentar na Região de Piranema. FONTE: Projeto Areia Seropédica (TERRABYTE, 2000) - Mineração Aguapeí.

Porosidade Total	30%
Porosidade Efetiva	23%
Permeabilidade Intrínseca (k)	0,1 darcys
Condutividade Hidráulica (K)	0,0001 cm/s
Gradiente Hidraulico (i)	
0,8	0,30 m/dia
0,26	0,10 m/dia
0,24	0,09 m/dia
Transmissividade (T)	1,3 m²/dia para 15m de espessura

O nível da água subterrânea varia entre 3 e 7,5 metros, conforme a estação climática. A água subterrânea é pouco mineralizada, apresentando baixos valores de condutividade elétrica e pH, contudo localmente podem ocorrer concentrações elevadas de ferro, manganês, bário e sulfato (TUBBS, 1999).

Os areais em estudo abrangem a área de ocorrência dos sedimentos a sul de Seropédica, onde a extensão lateral do aquífero é grande. As espessuras podem variar de poucos metros até pelo menos 20 metros.

As coberturas de solo, oriundas das alterações das rochas cristalinas, podem gerar um sistema com características superficiais de aquífero poroso e gradualmente, à medida que a profundidade aumenta, revertendo para características de sistemas fraturados. Estes aquíferos rasos e livres não são individualizados, tendo sido considerados como parte do sistema aquífero fraturado, entretanto é provável que tenham continuidade lateral com o sistema aquífero Piranema, mostrando que de uma maneira genérica os sistemas aquíferos estão todos intercomunicados (ELETROBOLT, 2003).

3 Material e métodos

Foram realizadas dezesseis amostragens no período entre janeiro de 2004 e novembro de 2005 nos areais 1) Fernandes e Cardoso (Figura 14), 2) Irmãos Unidos (Figura 15), 3) Santa Helena (Figura 16) e 4) LBF (Figura 17). A escolha destas empresas de mineração foi definida pela localização destas na área em estudo (Figura 18), ou seja, a distribuição dos areais, e o interesse do minerador em colaborar com os trabalhos.

3.1 Procedimento em campo

Nas dezesseis amostragens realizadas determinou-se o comportamento de parâmetros físico-químicos que, por sua vez, controlam a química da água nas cavas de areia. Condutividade elétrica, pH, STD (sólidos totais dissolvidos) e temperatura foram medidos no campo através de equipamentos portáteis da marca WTW-LF 330. As coletas de amostras de água foram realizadas com garrafa Van Dorn (2 litros), para amostrar em profundidade (que variou de 0,5 a 2,5 metros) e armazenadas em recipientes de polietileno com capacidade para 1,5 litros (um para cada areal e lavadas com a própria água a ser coletada), com posterior armazenagem em isopor com gelo até a chegada ao laboratório.

Figura 14 – Areal Fernandes e Cardoso



Figura 15 – Areal Irmãos Unidos



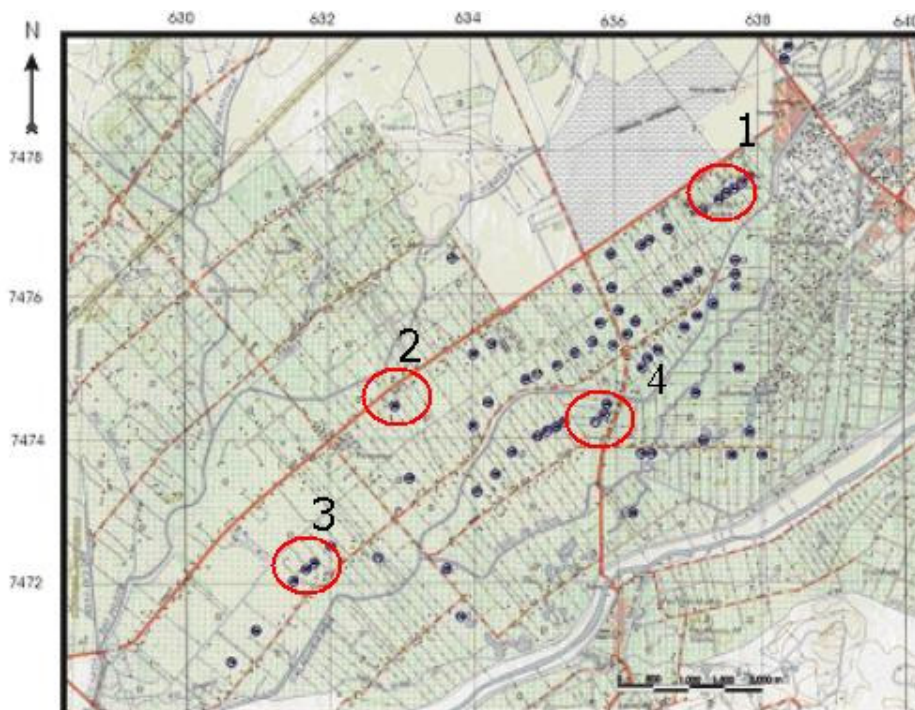
Figura 16 – Areal Santa Helena



Figura 17 – Areal LBF



Figura 18 – Distribuição dos areais amostrados



3.2 Procedimento em laboratório

Em laboratório, as amostras de cada areal foram filtradas em filtros com porosidade de 0,45 e 0,22 μm , sendo que o volume filtrado em cada filtro foi de 200 mL. Este procedimento serviu tanto para a eliminação de partículas de sedimentos, como silte e argila (maiores que 0,45 μm), que poderiam interferir nas análises, quanto para estabelecer a presença de partículas coloidais na água, os quais são menores que 0,45 μm , porém, maiores que 0,22 μm .

A partir do volume filtrado, foram separadas quatro alíquotas de 50 mL de cada amostra, armazenadas em recipientes de polietileno, sendo a primeira alíquota, e única filtrada com película 0,45 μm , destinada à análise de sílica e fosfato; a segunda destinada à análise cátions e metais pesados, filtrada com película de 0,22 μm e posteriormente acidificada com 0,5 mL de ácido nítrico concentrado; a terceira para análise de ânions e sílica, também filtrada com película de 0,22 μm , porém, sem acidificação; e a quarta destinada à estocagem

(congelamento) para possível utilização em caso de perda de amostras, sem filtração e acidificação, ou seja, *in natura*.

3.3 Análises químicas e programas utilizados

As determinações de ânions (Cl^- , SO_4^{2-} e NO_3^-) foram realizadas por cromatografia iônica em “loop” de 0,5 mL, aparelho SHIMADZU CDD-6A, onde o eluente utilizado foi biftalato de potássio; padrões de calibração utilizados para Cl^- e SO_4^{2-} foram 3,0, 5,0, 10,0, 20,0, 40,0, 80,0 e 100 mg.L^{-1} e para NO_3^- padrões de 3,0, 5,0, 10,0, 20,0, 40,0, 80,0 mg.L^{-1} ; Nas determinações de cátions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+), foi utilizada o método de espectrometria de emissão atômica para K^+ e Na^+ e absorção atômica para Ca^{2+} e Mg^{2+} , equipamento VARIAN SPECTRA AA 300. Para K^+ utilizou-se padrões de calibração entre 0,1, 0,5, 1,0, 5,0 e 10,0 mg.L^{-1} com a mistura de 2,5 mL CsCl (10.000 mg.L^{-1}) como agente supressor de ionização. O Na^+ teve como padrões de calibração concentrações de 1,0, 5,0, 10,0, 20,0, 40,0 e 50,0 mg.L^{-1} , com a adição de 5,0 mL do agente supressor de ionização KCl (10.000 mg.L^{-1}). Para Ca^{2+} e Mg^{2+} utilizou-se valores de padrões de calibração idênticos ao K^+ , com a adição de 1,25 mL SrCl_2 (100.000 mg.L^{-1}), que serviu como agente liberador do cálcio e magnésio.

As determinações de alumínio, ferro e manganês, utilizou-se o método de espectrometria de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), aparelho JOBIN YVON – HORIBA (modelo ULTIMA 2), tendo limite de detecção para o alumínio de 0,015 mg.L^{-1} ; as determinações de sílica e fosfato foram realizadas pelo método de espectrofotometria de absorção molecular (GRASSHOFF, 1995), espectrofotômetro HITASHI (modelo U-1100).

Gráficos e tabelas foram construídos com a utilização do *Excel -Microsoft*. Os dados obtidos foram tratados estatisticamente pelo software *STATISTICA 5.0*, onde foram normalizados e aplicados em duas análises estatísticas multivariadas: análise de componentes principais (ACP) e análise de clusters para as variáveis (modo R).

3.4 Tratamento estatístico dos dados obtidos

3.4.1 Análise de Componentes Principais

A ACP é uma técnica estatística aplicada a um conjunto de variáveis com o objetivo de reduzir sua dimensão, isto é, substituir um grupo de variáveis intercorrelacionadas por uma variável independente.

A análise das componentes principais inicia-se com o cálculo dos autovalores e correspondentes autovetores de uma matriz de variâncias-covariâncias ou de correlações entre variáveis.

Os autovetores correspondem às componentes principais e são resultados do carregamento das variáveis originais em cada um deles. Tais carregamentos podem ser considerados como uma medida da relativa importância de cada variável em relação às componentes principais, e os respectivos sinais, se positivos ou negativos, indicam relações diretamente e inversamente proporcionais.

As variáveis expressas em termos de vetores num sistema de coordenadas ortogonais, em que o comprimento representa a magnitude, agrupar-se-ão conforme o relacionamento entre si. Por esses agrupamentos de vetores poderão passar eixos, denominados fatores, que acusarão, pelo valor da projeção dos vetores sobre os eixos, a carga fatorial (*factor loading*) das variáveis sobre si. Esses fatores representam o número mínimo de causas que condicionam um máximo de variabilidade existente. A comunalidade (*communality*), h^2 , isto é, a soma dos quadrados das cargas fatoriais das variáveis sobre cada fator indica a eficiência dos mesmos na explicação da variabilidade total.

A matriz de carregamentos de cada variável nas componentes principais ao ser multiplicada pela matriz original de dados fornecerá a matriz de contagens (*scores*) de cada caso em relação às componentes principais. Esses valores poderão ser dispostos num diagrama de dispersão, em que os eixos são as duas componentes mais importantes, e mostrar o relacionamento entre os casos condicionados pelas variáveis medidas.

Uma das dificuldades resultantes deste procedimento é que o padrão de carregamento para cada componente pode não fornecer dimensões facilmente interpretáveis. Por exemplo, em uma matriz de coeficientes de correlação em que nenhum dos coeficientes é particularmente alto, o padrão de carregamento que pode ocorrer com respeito ao primeiro fator pode ser da mesma ordem relativa de magnitude que o existente em relação ao segundo fator, ao terceiro fator, etc. Haverá necessidade, então, de uma rotação ortogonal dos eixos. A finalidade dessa rotação é maximizar as variâncias, colocando os eixos numa única posição tal que cada fator possa ser interpretado pelos maiores carregamentos possíveis relacionados com o menor número de variáveis possível. Em geral a rotação ortogonal, é um procedimento muito útil, pois preserva a independência dos componentes retidos e facilita a interpretação dos dados (BENGRINE & MARHABA, 2003). O procedimento mais utilizado é o da rotação *VARIMAX*, a qual move o eixo de cada fator para posições tais, onde se encontram próximos às extremidades (± 1) ou próximo de da origem (0).

3.4.2 Análise de conglomerados (cluster analysis)

É uma técnica de redução de dados, cujo objetivo é identificar um número menor de grupos de tal forma que os elementos que situam em tais grupos são mais similares entre si do que os elementos de outros grupos. A construção dos subgrupos é geralmente baseada na dissimilaridade dos atributos que irão construir o perfil dos grupos (variáveis). É uma técnica hierarquia de classificação, ou seja, os elementos-objeto de um grupo tornam-se elementos do grupo superior, constituindo assim uma série hierarquizada. A análise de conglomerados foi considerada a mais apropriada para agrupar amostras utilizando apenas a composição química (LANDIM, 2000).

A grande vantagem deste método é que não se necessita de pré-condições a respeito da composição ou dos grupos. As amostras começam como individuais e finalmente são fundidas em grupos. As diferentes distâncias (amostra-amostra, amostra-grupo, grupo-grupo) necessitam de um algoritmo comum para serem comparadas uma com a outra. Muitos destes algoritmos produzem gráficos de

grupos x distâncias (dendrogramas) que mostram as distâncias calculadas entre os pontos de amostras que são então interligadas em conglomerados mais e mais distantes, terminando com um único e largo grupo.

O método de Ward, também chamado de Variância Mínima, reúne um grupo a outro se esta reunião proporcionar o menor aumento da variância intragrupo. A variância intragrupo será calculada para todas alternativas de aglomeração, escolhendo a que proporciona a menor variância. O mesmo procedimento é aplicado a todos os passos da análise. O método é altamente eficiente na formação dos grupos.

3.5 Métodos para a caracterização hidrogeoquímica da água subterrânea

3.5.1 Diagrama de Piper

O diagrama elaborado por PIPER (1944), também chamado de diagrama trilinear, utiliza a proporção da atividade dos íons maiores presentes na água para caracterizar os fácies hidrogeoquímicos (FETTER, 1994) da água subterrânea. A saber, dentre os cátions estão Ca^{2+} , Mg^{2+} e $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ (Na e K são contabilizados juntos) e dentre os ânions estão o Cl^- , SO_4^{2-} e $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$. As proporções de cátions e ânions são contabilizadas em dois triângulos que serão rebatidos em um quadrilátero, combinando as duas proporções e dando uma classificação hidrogeoquímica para as águas.

3.5.2 Diagramas de estabilidade mineral em aluminossilicatos

Minerais silicáticos são quimicamente complexos, quase comumente contendo quatro ou mais elementos. Suas reações em soluções aquosas, portanto, são diretamente dependentes das concentrações destes elementos dissolvidos na solução e quase sempre independente de outras espécies (FLEET, 1984). Logo, o diagrama a ser construído precisa considerar as reações entre os minerais de interesse. Por exemplo, no diagrama para o íon cálcio terá, entre os minerais que podem estar em equilíbrio com a água a anortita (mineral primário),

gibbsita (mineral secundário desprovido de sílica e cálcio), Ca-montmorilonita (mineral secundário mais enriquecido em sílica e teores mínimos de bases, no caso, o cálcio) e caolinita (mineral com teor intermediário em sílica, porém com lixiviação total das bases). As áreas de estabilidade de cada mineral serão montadas segundo equações de retas originadas nas reações entre os minerais envolvidos, baseadas nas constantes de equilíbrio mineral que corresponde ao estado de menor energia livre para a co-existência dos minerais envolvidos.

Os diagramas aqui construídos levam em consideração a atividade dos elementos maiores que é dada por

$$a_i = \gamma_i m_i$$

onde γ_i é o coeficiente de atividade do elemento e m_i a concentração molar. Como visto na equação acima, a atividade é dependente de seu coeficiente que funciona como um fator de correção para águas muito concentradas, ou seja, águas com força iônica alta, que é o caso das cavas em estudo (concentração molar $> 10^{-4}$ – TCHOBANOGLIOUS & SCHROEDER, 1985). A força iônica de uma solução aquosa pode ser descrita como

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$$

onde m_i é a concentração molar e z_i a carga do i-ésimo íon em solução. Esta, por sua vez, condiciona o cálculo do coeficiente de atividade, dado por

$$-\log \gamma_i = A z_i I^{1/2}$$

onde γ_i é o valor do coeficiente de atividade, z_i a carga do i-ésimo íon e A, a constante do solvente que, no caso, é a água e está em função da temperatura e a uma atmosfera de pressão.

Nas águas estudadas se considerou a atividade de cada íon igual a sua concentração (coeficiente de atividade = 1), justamente para identificar a influência

da atividade mineira, através das dragas, sobre a caracterização do intemperismo nas cavas.

Os diagramas são estruturados no logaritmo da atividade da razão entre o íon a ser estabelecido (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ ou Na^+) e a atividade hidrogeniônica (H^+), no eixo das ordenadas, e no logaritmo da atividade de sílica, na forma de ácido silício (H_4SiO_4), no eixo das abscissas.

3.5.3 Classificação do intemperismo segundo o balanço de massa

No balanço de massa foi utilizado o modelo de CARVALHO (1998) baseado em PEDRO & BITTAR (1966) e TARDY (1971), onde a razão calculada a partir da composição química da água subterrânea através da razão $(6\text{Na}_2\text{O} + 6\text{K}_2\text{O} + 2\text{CaO} - \text{SiO}_2) / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO})$. A partir desta, são definidos três tipos básicos de intemperismo: alitização, monossilitização e bissialitização (HARRASSOWITZ, 1926).

O método é aplicado à rochas e sedimentos contendo feldspatos e micas e seus componentes na forma de óxidos tais como ortoclásio de composição K_2O , Al_2O_3 e 6SiO_2 ; albita com Na_2O , Al_2O_3 e 6SiO_2 ; e anortita com CaO , Al_2O_3 e 2SiO_2 . Logo, a quantidade total de SiO_2 e Al_2O_3 é:

$$\text{SiO}_2 (\text{liberado}) = 6 \text{Na}_2\text{O} (\text{liberado}) + 6 \text{K}_2\text{O} (\text{liberado}) + 2 \text{CaO} (\text{liberado}) \quad (1)$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{liberado}) = \text{Na}_2\text{O} (\text{liberado}) + \text{K}_2\text{O} (\text{liberado}) + \text{CaO} (\text{liberado})$$

Considera-se, então, que as bases (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) são removidas pelas águas e o alumínio permanece no solo: $\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{liberado}) = \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{fixado})$. A sílica tem um comportamento intermediário onde

$$\text{SiO}_2 (\text{liberado}) = \text{SiO}_2 (\text{liberado}) + \text{SiO}_2 (\text{fixado}) \quad (2)$$

Somando-se as duas equações tem-se que:

$$\text{SiO}_2 (\text{fix.}) = \text{SiO}_2 (\text{lib.}) + \text{SiO}_2 (\text{rem.}) = 6 \text{Na}_2\text{O} (\text{rem.}) + 6 \text{K}_2\text{O} (\text{rem.}) + 2 \text{CaO} (\text{rem.}) - \text{SiO}_2 (\text{rem.})$$

No processo de neoformação durante o intemperismo, a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pode ser calculada somente pela composição química das águas, no caso, subterrâneas, pois todos os elementos são removidos para a água, segundo o processo.

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = (6\text{Na}_2\text{O} + 6\text{K}_2\text{O} + 2\text{CaO} - \text{SiO}_2) / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO})$$

A biotita neste modelo é considerada nas mesmas proporções moleculares que o oligoclásio.

A partir da equação final acima, são definidos três tipos básicos de intemperismo: alitização, monossilização e bissalitação (HARRASSOWITZ, 1926).

A alitização se define por uma razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 0 (zero). Esta razão representa uma reação de intemperismo *congruente*, ou seja, completa solubilização das bases e também da sílica, fazendo com que somente o alumínio e o ferro permaneçam na fase sólida na forma de hidróxidos (gibbsita e goetita).

A monossilização corresponde a valores compreendidos entre $0 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 2$, representando uma reação de intemperismo incongruente, onde há a completa solubilização das bases, porém, uma parte da sílica é removida pela e outra parte combina-se novamente com a alumina para formar a caolinita ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$).

A bissalitação corresponde à neoformação dos minerais com estrutura de dois tetraédros de silício para um octaédro de alumínio. Estes são assim denominadas as argilas “dois para um” (2:1) e tem como exemplos a sericita, vermiculita, smectitas e montmorilonitas. Logo, este possui uma razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 2$, onde o tipo de intemperismo é incongruente e as bases não são totalmente solubilizadas, assim como a sílica, formando um resíduo ainda com considerável teor de sílica e apresentando bases entre as camadas de tetraedros de silício e octaedros de alumínio.

BARCELLOS (2000) verificou, em poços na região oceânica de Niterói, que o processo de intemperismo predominante no aquífero costeiro é a bissalitação, obtendo valores da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 2$.

3.5.4 Correção da concentração de elementos pela subtração de elementos de origem marinha

Como subsídio a discussão das possíveis fontes dos componentes presentes na água e fatores controladores da hidrogeoquímica nas cavas de extração de areia, realizou-se uma estimativa da contribuição relativa da deposição atmosférica de aerossol marinho nas concentrações químicas dos elementos analisados. O cálculo de subtração da concentração de elementos de origem marinha se baseia na equação da proporção dos elementos associados com o cloreto, considerado um elemento-traçador de influência de águas e aerossóis marinhos (HEM, 1985). A equação utilizada por SILVA FILHO (1998), BARCELLOS (2000) e PANAGOULIAS (2000) é expressa por

$$X_f = [X_i] - ([Cl_i] \cdot [X_{mar}]/[Cl_{mar}])$$

onde X_f corresponde à concentração do elemento corrigida, descontada daquela de origem marinha (transferências na atmosfera); X_i é a concentração do elemento na amostra de água; Cl_i é a concentração do íon cloreto na amostra; X_{mar} é a concentração do elemento na água do mar e Cl_{mar} a concentração do cloreto na água do mar.

4 Resultados e Discussão

A Tabela 4 mostra valores médios e desvio padrão da concentração (em mg.L^{-1}) dos íons, pH e condutividade elétrica (em $\mu\text{S.cm}^{-1}$) nas águas das cavas analisadas. As águas possuem características únicas no que diz respeito a sua química, como as faixas de pH encontradas (3,11 – 5,10), as largas faixas de alumínio dissolvido ($0,015 - 14,0 \text{ mg.L}^{-1}$), sulfato ($2,0 - 65,0 \text{ mg.L}^{-1}$) e sódio ($0,02 - 45,4 \text{ mg.L}^{-1}$). Em contra partida, apresenta baixos valores magnésio ($0,07 - 6,47 \text{ mg.L}^{-1}$), potássio ($0,38 - 4,65 \text{ mg.L}^{-1}$), ferro ($0,004 - 2,05 \text{ mg.L}^{-1}$) e manganês ($0,01 - 0,65 \text{ mg.L}^{-1}$). O íon cálcio apresenta grandes variações em suas concentrações nos areais 1 ($1,30 - 20,97 \text{ mg.L}^{-1}$) e 3 ($0,27 - 10,91 \text{ mg.L}^{-1}$). As concentrações de sílica aparecem com médias aproximadas entre as cavas estudadas (26,3, 26,6, 21,1 e $25,5 \text{ mg.L}^{-1}$ respectivamente para os areais 1, 2, 3 e 4), assim como o cloreto, com médias de 22,10, 26,50, $25,60 \text{ mg.L}^{-1}$ para os areais 1, 2 e 3, com exceção do areal 4, que apresentou média de $36,30 \text{ mg.L}^{-1}$. O íon fosfato obteve valores abaixo do limite de detecção em suas análises ($< 0,001 \text{ mg.L}^{-1}$).

Tais resultados se devem aos processos geoquímicos decorrentes não só de processos naturais referentes ao aquífero, mas da mineração de areia na região.

Observa-se que a cava 3 apresenta os menores valores para a maioria dos parâmetros analisados, principalmente para o íon sulfato, onde este se encontra

em concentrações cerca de 10 vezes menor que as cava 2 e 20 vezes em relação às cavas 1 e 4. Isto pode ser devido à recente abertura da cava, aliada à pouca utilização da mesma, implicando em pouca mobilização de sedimentos, logo, menor velocidade nos processos geoquímicos, evidentes nas demais cavas.

4.1 Ocorrência e origem do sulfato nas águas estudadas e sua contribuição com o pH das mesmas

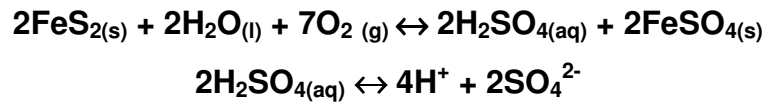
O sulfato presente em águas naturais, majoritariamente possui proveniência litogênica, onde este resulta da oxidação de sulfetos das rochas ou de depósitos de minérios sulfetados e camadas sedimentares piritosas, além da deposição atmosférica (CARVALHO, 1995). Nas cavas em estudo, pode-se dizer que o sulfato provém do próprio material geológico, pois ao verificar os valores de sulfato nas mesmas, a cava 3 possui valores muito baixos em relação às outras, indicando que o sulfato não provém de outra fonte, como por exemplo, a deposição atmosférica.

BERBERT (2003), ao estudar os depósitos arenosos na área dos areais, realizou inúmeras sondagens que variaram de 20 a 30 metros de profundidade. Uma das características marcantes das sondagens realizadas, principalmente no areal 4 (areal LBF), foi a presença de gás sulfídrico, gás característico de ambientes redutores. A Figura 19 mostra um perfil sedimentar através de uma das sondagens realizadas pelo autor supracitado. É verificado que em certas camadas há a presença de material característico de ambiente redutor, possivelmente indicando um ambiente pretérito de deposição sedimentar pantanoso, podendo haver presença de matéria orgânica. Estas litologias apresentam coloração cinzenta (camadas arenosas) ou esverdeada (argilas). Junto a essas, cogitou-se ocorrências de depósitos turfáceos, segundo o Departamento de Recursos Minerais do Estado do Rio de Janeiro (DRM-RJ), dentre os sedimentos da região dos areais, o que poderia dar subsídios à hipótese da origem dos baixos valores de pH (liberação de íons H^+ pela oxidação da matéria orgânica antes em meio redutor). Porém, tais turfeiras ocorrem somente nas proximidades do litoral, região entre Itaguaí e Santa Cruz (BERBERT e TUBBS, comunicação verbal).

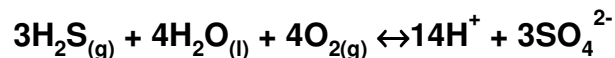
Tabela 4 - Valores médios, desvio padrão e valores máximos e mínimos das concentrações (mg L⁻¹) dos íons, pH e condutividade elétrica nas águas das quatro cavas monitoradas durante o estudo.

Areais	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺	Al ³⁺	SiO ₂	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	pH	PO ₄ ³⁻	CE (μS.cm ⁻¹)
1													
Média	6,90	2,70	27,10	3,10	0,20	0,40	2,50	26,30	61,50	22,10	3,80	<0,001	295,00
Desv. Padrão	5,40	2,00	14,00	1,00	0,10	0,10	5,10	9,60	19,00	8,00	0,30	< 0,001	34,30
Máximo	20,95	5,60	66,08	5,17	0,46	0,60	14,70	34,40	95,95	33,25	4,93	-	329,00
Mínimo	1,30	0,16	6,35	1,50	0,02	0,06	0,02	2,60	1,34	9,88	3,11	-	208,00
2													
Média	2,90	1,50	26,10	2,70	0,30	0,10	2,80	26,60	29,80	26,50	4,40	< 0,001	194,10
Desv. Padrão	1,20	1,00	7,50	0,50	0,70	0,01	5,00	4,60	8,60	4,60	0,30	< 0,001	30,50
Máximo	4,56	3,12	63,33	4,65	2,05	0,22	13,70	32,80	41,05	33,09	5,20	-	223,00
Mínimo	1,03	0,07	10,00	1,86	0,004	0,10	0,01	16,36	0,91	17,70	3,96	-	121,00
3													
Média	1,90	0,50	16,80	2,00	0,08	0,13	1,50	21,10	3,30	25,60	4,50	< 0,001	127,00
Desv. Padrão	3,20	0,40	6,40	0,60	0,11	0,03	4,10	5,80	0,90	4,20	0,20	< 0,001	8,80
Máximo	10,91	1,99	64,13	3,09	0,30	0,18	12,30	29,90	4,77	30,53	5,08	-	143,00
Mínimo	0,27	0,01	0,02	0,38	0,001	0,05	0,01	9,30	0,11	18,27	4,14	-	111,00
4													
Média	5,70	3,60	33,30	3,90	0,10	0,40	2,90	25,50	60,90	36,30	4,50	< 0,001	301,40
Desv. Padrão	2,40	2,30	10,80	0,70	0,10	0,10	5,70	5,30	23,80	12,00	0,50	< 0,001	69,90
Máximo	9,83	6,49	71,33	5,83	0,66	0,65	14,41	33,80	97,64	58,44	5,19	-	388,00
Mínimo	2,48	0,30	16,40	2,50	0,02	0,24	0,04	14,00	1,82	16,90	3,68	-	207,00

Logo, neste ambiente pode haver ocorrência de sulfetos que certamente contribuirão para a acidificação das águas através de processos de oxidação deste material. Quando minerais sulfetados iniciam o processo de intemperismo em contato com águas aeradas (presença de oxigênio), os sulfetos são oxidados a íons sulfato que serão dissolvidos na água (HEM, 1985). Este processo de oxidação de sulfetos permite a formação de ácido sulfúrico como na reação de oxidação da pirita a seguir:

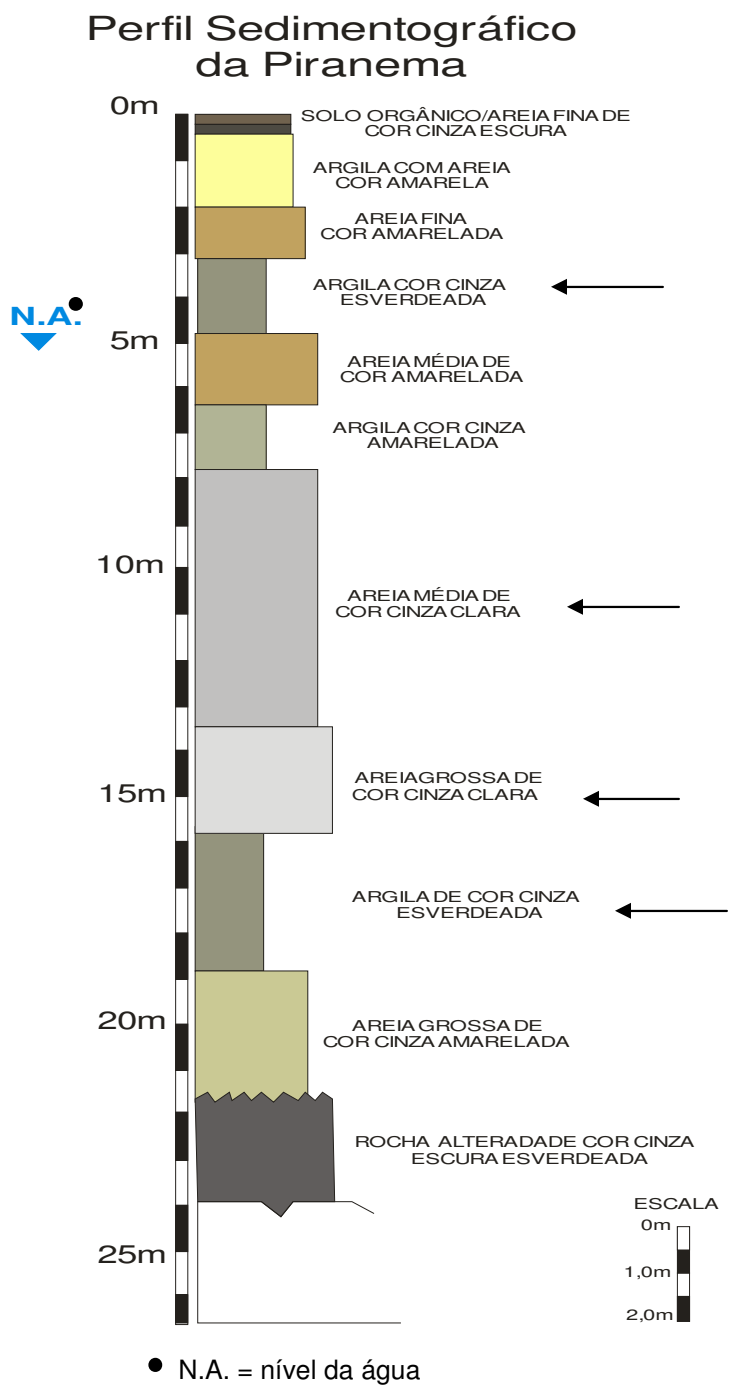


Sabendo que o ácido sulfúrico é um ácido forte, ou seja, tem total dissociação em H^+ e SO_4^{2-} , tal processo enriquece a solução em tais íons, fazendo com que o pH reduza. Uma outra possível reação de oxidação de sulfetos para a formação de íons sulfato é a do gás sulfídrico, que proporciona grande quantidade de íons hidrogênio para as águas:



Portanto, o processo de acidificação das águas das cavas (que pode aumentar a dissolução dos minerais presentes no aquífero, até mesmo os mais resistentes ao intemperismo químico, como quartzo e k-feldspatos) e, por conseguinte, as altas concentrações de sulfato dependem da atividade das dragas, que irão expor o material geológico reduzido a um ambiente oxidante.

Figura 19 – Testemunho mostrando o perfil sedimentográfico da região (modificado de BERBERT, 2003). Litologias com características de ambiente redutor (sedimentos com cores cinza e verde) se encontram indicados com setas, os quais são possíveis fontes de dos sulfetos antes mencionados.



4.2 – Ocorrência de sílica nas águas em estudo

Dentre os elementos que fazem parte da composição química das águas está a sílica que é o maior componente da crosta terrestre (JACKSON, 1964). A sílica (SiO_2) pode ocorrer como sete diferentes minerais, dos quais 5 mostram estruturas cristalinas (quartzo, tridimita, cristobalita, coesita e stishovita) e dois amorfos (opala-A e lechatelierita) (ALEXANDER et al., 1954; YARIV & CROSS, 1979). Os minerais silicatados mais comuns são os feldspatos e o quartzo que, em geral, são muito estáveis. O intemperismo da sílica nesses minerais se dá em uma escala de tempo de milhares a milhões de anos (LERMAN, 1988). Por outro lado, a sílica biogênica (sílica amorfa, por exemplo, a opala), principalmente encontrada em carapaças de muitos organismos aquáticos, é solúvel numa escala de tempo que varia de dias a anos (DIXIT; VAN CAPPELLEN, 2002).

A solubilidade da sílica em águas naturais é dependente de muitos fatores, incluindo o estado de combinação da sílica (na forma cristalina ou amorfa) já comentado, temperatura, pressão, pH da solução (a sílica é dissolvida em $\text{pH} > 9$), a presença de certos cátions metálicos, tais como Al^{3+} e Fe^{3+} , íons orgânicos e a presença de F^- , com o qual o silício forma um íon coordenado solúvel SiF_6^{2-} (YARIV; CROSS, 1979).

No ambiente em estudo, verificam-se valores de pH baixos, condicionados pela formação do ácido sulfúrico, que por sua vez faz com que o processo de dissolução de minerais silicatados primários seja mais eficaz devido sua alta dissociação. Porém, a sílica encontrada nessas condições de pH não se mostra dissolvida, pois isto ocorreria em faixas de pH mais básico (WEAST, 1986 – Figura 20). A presença de sílica no estado coloidal se comprovou pela utilização de filtros de $0,22 \mu\text{m}$ nas amostras, onde teores de sílica diminuía cerca de 50 vezes com relação aos filtros de $0,45 \mu\text{m}$ no areal 1, 80 vezes para o areal 2, 14 vezes no areal 3 e 40 vezes no areal 4 (Tabela 5).

Após sua dissolução, reações de hidrólise da sílica ocorrerão, tendo como produto uma espécie específica, que será dependente do pH da solução. Através da ilustração das reações de hidrólise, demonstradas por CARVALHO (1995),

verifica-se que as espécies predominantes seriam H_4SiO_4 e, subordinadamente, $\text{Si}(\text{OH})_4$.

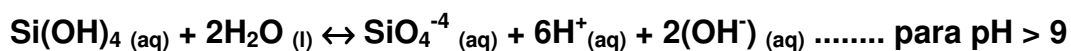
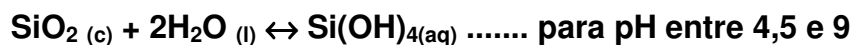
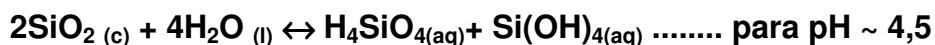


Figura 20 – Solubilidade da sílica em função do pH da solução, segundo cálculo de valores termodinâmicos dados por WEAST et al. (1986). Nas faixas de pH do ambiente estudado (entre 3 e 5) a sílica não se encontra dissolvida (área hachurada na figura) e sim na forma coloidal.

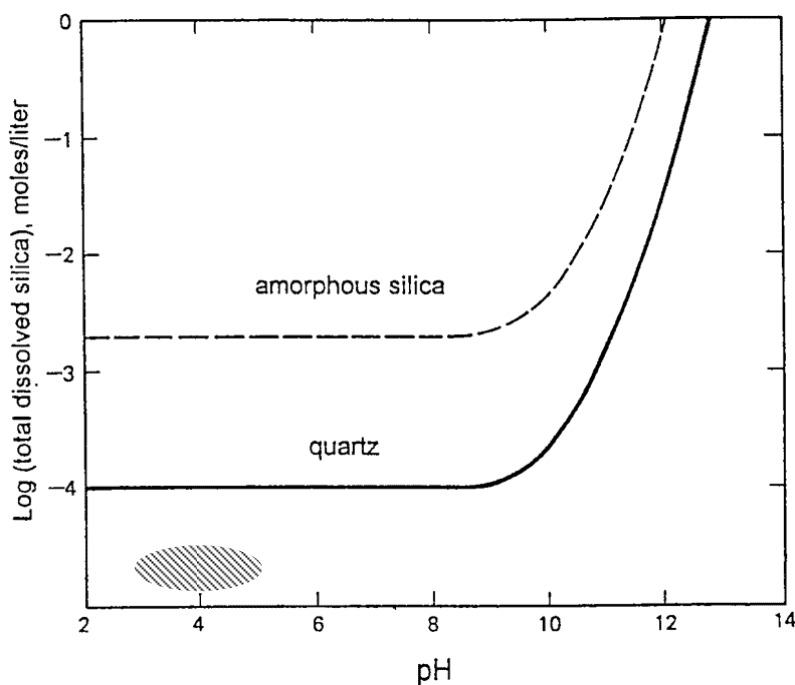


Tabela 5 – Médias dos teores de sílica após filtração em películas de 0,45 µm e 0,22 µm nas águas dos areais estudados. A filtragem em películas de 0,22 µm reduziram os teores sílica em relação aos teores da filtragem por 0,45 µm.

Areais	0,45 µm (mg.L⁻¹)	0,22 µm (mg.L⁻¹)
1	26,30	0,52
2	26,60	0,32
3	21,10	0,15
4	25,50	0,58

4.3 – Dinâmica do alumínio nas cavas

Alumínio é um constituinte abundante nos minerais constituintes das rochas e solos. Entretanto é um elemento de menor abundância em águas naturais, ocorrendo em concentrações menores que 0,1 mg.L⁻¹ devido a sua baixa solubilidade. Altas concentrações ocorrem raramente e estão quase sempre associados com águas contendo pH baixo (YARIV & CROSS, 1979). O íon alumínio é anfótero, assim, quando o pH da solução é muito baixo (< 4), a quantidade de alumínio em solução aumenta. Com aumento do pH, um precipitado de composição Al(OH)₃.xH₂O é formado e, com mais um incremento no pH (>8), este precipitado é redissolvido, formando um complexo aniônico, Al(OH)₄⁻ (CARVALHO, 1995). Estas propriedades anfóteras manifestam-se numa larga variedade de hidróxidos complexos que podem ser apresentados em variadas proporções na solução aquosa dependendo do pH, incluindo Al³⁺ e formas monoméricas como Al(OH)²⁺, Al₂(OH)₂⁴⁺, Al(OH)₂⁺ e Al(OH)₄⁻ (DUAN, et al., 2002; GUIBAUD & GAUTHIER, 2005) os quais são as espécies mais tóxicas.

No ambiente em estudo, as espécies de alumínio presentes, segundo as faixas de pH, são Al³⁺ e, com o aumento do pH, Al(OH)²⁺ e Al(OH)₂⁺. Pelas altas concentrações de sulfato e alumínio, provavelmente haverá a formação de AlSO₄⁺ e Al(SO₄)₂⁻ (YARIV & CROSS, 1979), que fornece à água uma coloração azul (FRIPP et al., 2000; DEMAS et al., 2002) verificada em todas as cavas estudadas. Logo, abundância destes íons e condições de baixo pH favorecem a

predominância destas espécies nas águas. Entretanto, com a subida do pH, ocorre a hidrólise do alumínio, tornando os hidróxidos as espécies predominantes (CARVALHO, 1995). Estes funcionam como coagulante de material particulado em águas naturais, fenômeno que pode ser observado nas cavas pela ausência de material em suspensão em suas águas. Espécies orgânicas de alumínio podem estar associadas à matéria orgânica provinda das camadas comentadas no item 4.1, já que este possui grande afinidade sortiva pela matéria orgânica (DUAN et al., 2002).

Fato curioso foi percebido entre as concentrações de alumínio e os valores de pH nas cavas (Figura 21). Houve registros de valores entre 4,5 e 5 (faixa de hidrólise do alumínio) com concentrações anômalas de alumínio (8,8 – 14,7 mg.L⁻¹), enquanto que em faixas de pH mais baixas (entre 3 e 4) o alumínio se encontra com teores baixos (0,01 a 0,4 mg.L⁻¹). Teoricamente, o contrário deveria acontecer. Porém, a pluviosidade no período de valores anômalos de alumínio podem explicar tal fato, pois, como visto na Figura 22, há uma drástica diminuição da precipitação pluviométrica, levando a crer que a diluição pelas águas meteóricas controlem as variações nas concentrações de alumínio nos areas estudados. Logo, tem-se como hipótese de que, independente dos valores de pH, se houver grande pluviosidade em um determinado período, os valores de alumínio permanecerão baixos.

Aliado a pluviosidade, os valores de sílica das águas, que não apresentaram grandes variações sazonais, também influenciam na biodisponibilidade do alumínio. Isto se deve a reação entre sílica e alumínio, formando os *hidroxialuminossilicatos* (HAS) (CAMILLERI et al., 2003, DUAN & GREGORY, 1995). A seguir, a representação da reação, resultando na *imogolita*, que também contribui como um coagulante para o particulado nas águas.



Portanto, nas águas estudadas, a pluviosidade, a formação de hidróxido de alumínio através do aumento do pH e o conteúdo de sílica podem contribuir para a redução dos teores de alumínio nas águas, dando subsídios à proposta da TAC

(Termo de Ajuste de Conduta) realizada na área, de tornar as cavas de extração de areia, após o término da mineração, em criadouros de peixes. O alto teor de alumínio dissolvido em águas naturais ácidas faz com que a maioria das espécies de peixe seja vulnerável a essas condições, pois esse precipita como hidróxido na forma de gel quando entra em contato com as brânquias, menos ácidas, dos peixes. O gel formado impede a absorção de oxigênio pelas brânquias, agindo como uma barreira, sufocando o peixe (BAIRD, 2002).

Figura 21 – Variação das concentrações de alumínio e do pH nas cavas no período amostrado. Valores anômalos de alumínio dissolvido ocorreram em faixas de pH onde esse se encontraria precipitado por hidrólise.

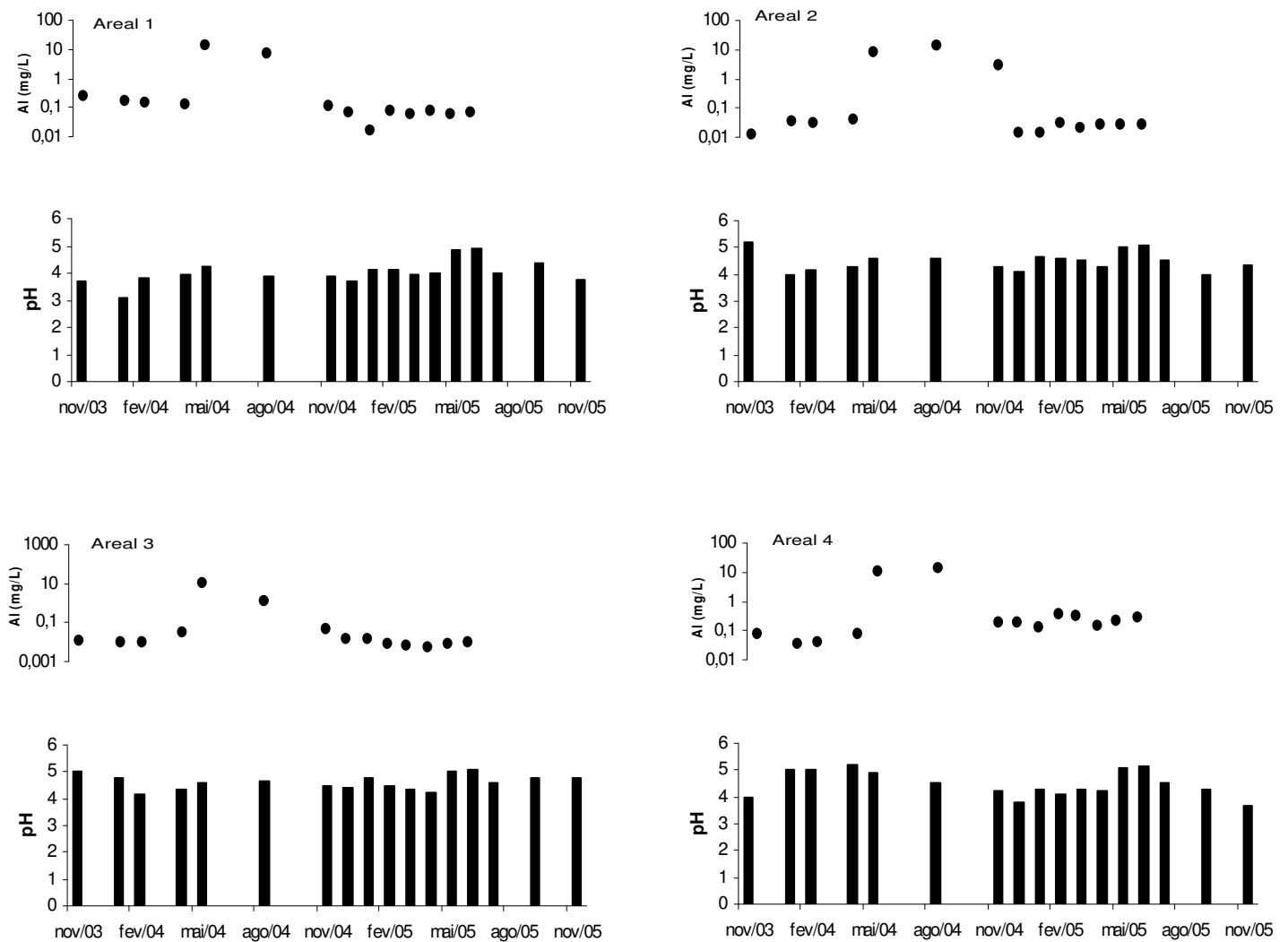
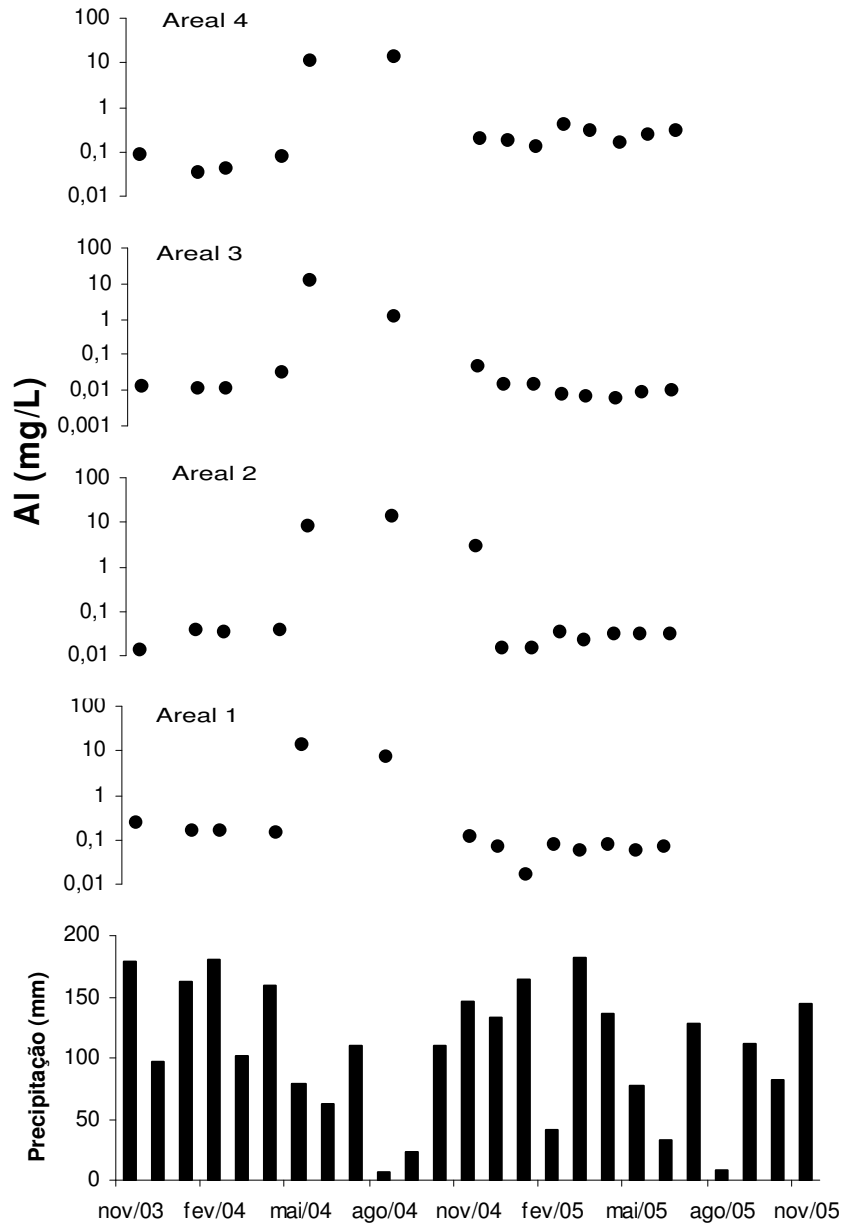


Figura 22 – Variação das concentrações de alumínio nas cavas e da pluviosidade (estação pluviométrica de Santa Cruz – Fonte: GEORIO) no período amostrado. Note um aumento significativo dos teores de alumínio entre os meses de maio e agosto de 2004, coincidentes com o período de baixa pluviosidade.



4.4 – Ferro e manganês

Ferro e manganês são elementos amplamente distribuídos dentre as rochas e solos, sendo o ferro mais abundante do que o manganês. Entretanto, o manganês se mostra mais comum em águas naturais do que o ferro (YARIV & CROSS, 1979).

Ambos elementos são metais de transição e são capazes de se apresentar em vários estados de oxidação. A hidrogeoquímica destes elementos é determinado pelo poder de polarização dos respectivos íons, os quais aumentam com a carga iônica. O raio iônico, o qual é importante na geoquímica dos cristais e é também um importante fator na determinação do poder de polarização do íon, diminui com o aumento do número de oxidação do elemento. Como consequência, há a mudança na solubilidade dos hidróxidos entre estes estados de oxidação, diminuindo com o aumento do número de oxidação do metal. Hidrólise e precipitação do Fe^{3+} e Mn^{4+} ocorre em faixas de pH muito baixos (<3) e os precipitados tendem a ser amorfos e formar soluções coloidais, enquanto aqueles com Fe^{2+} e Mn^{2+} são cristalinos, fazendo com que a hidrólise e a precipitação ocorram em pH acima de 8,5 (YARIV & CROSS, 1979). Estas duas últimas são as espécies mais comuns de ambos os elementos em águas naturais.

Baixos valores de ferro e manganês nas cavas são possivelmente devidos a ocorrência diminuta de minerais de tais metais nos sedimentos (minerais-traço). No ambiente em estudo as fontes de ferro podem variar entre magnetita, ilmenita, biotita e limonita, considerados minerais de difícil dissolução (BERBERT, 2003). Além disso, não se podem descartar possíveis sulfetos de ferro presentes em litologias de ambientes redutores, como visto no item 4.1. Para o manganês, suas fontes podem estar associadas a impurezas em minerais silicáticos, principalmente nos feldspatos. Nas condições físico-químicas em que se encontram tais águas, no caso, nas faixas de pH antes citadas e Eh positivo (entre 0,4 e 0,6 volt, TUBBS, comunicação verbal), o ferro se apresenta majoritariamente como Fe^{3+} na forma de hidróxido férrico (Figura 23), ou seja, precipitado, diferentemente do manganês que se apresenta na forma dissolvida de Mn^{2+}

(Figura 24). Como o alumínio, o ferro e o manganês podem formar complexos com ácidos orgânicos presentes na água (CARVALHO, 1995), sendo este último formando complexos menos estáveis que o ferro. Assim sendo, uma segunda possível explicação para os baixos valores de ferro em relação ao manganês seria a presença de material orgânico significativo em tais águas, se realmente comprovada sua existência. Este resultado é semelhante a de BROCKAMP (1976) quando estudou a lixiviação de Mn e Fe por soluções aquosas com presença de ácidos orgânicos. O autor mostrou que o manganês é mais concentrado do que o ferro em soluções de intemperismo de rochas, onde o ferro é oxidado.

Figura 23 – Diagrama de estabilidade para espécies de ferro em função do potencial de oxi-redução e pH. A espécie existente no ambiente em estudo é o Fe^{3+} na forma de hidróxido férrico, representado pela área hachurada na figura. Modificado de HEM (1985).

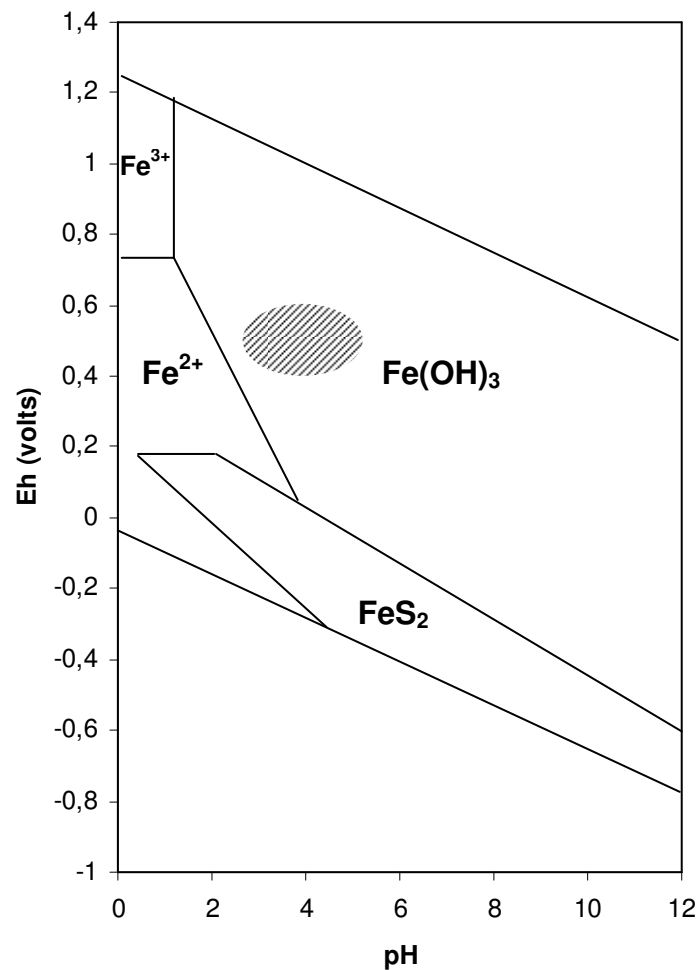
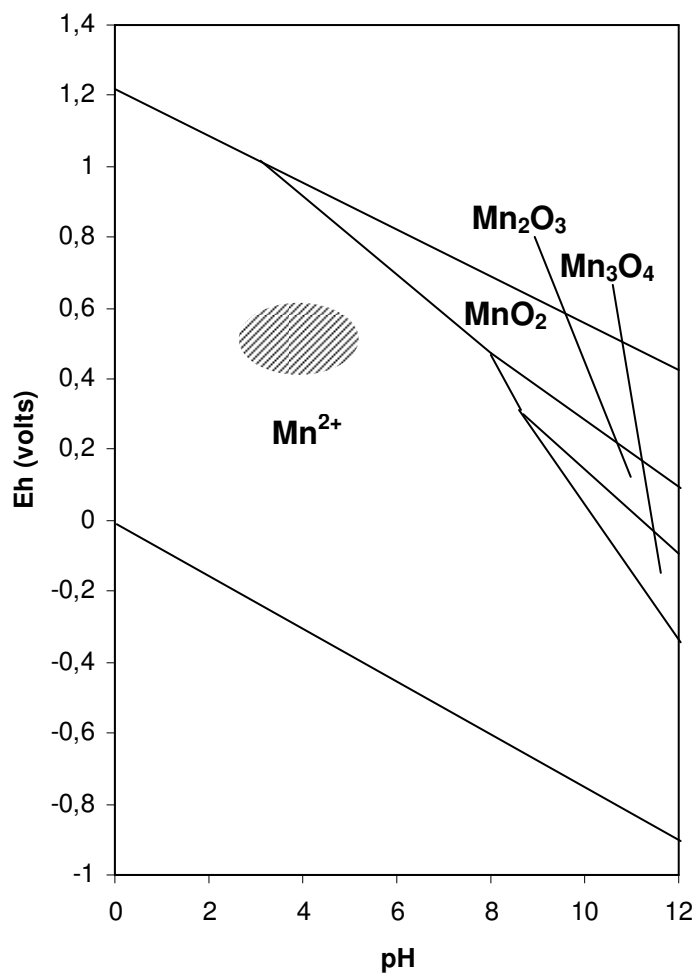


Figura 24 – Diagrama de estabilidade para espécies de manganês em função do potencial de oxi-redução e pH. A espécie existente no ambiente em estudo é o Mn^{2+} , representado pela área hachurada na figura. Modificado de HEM (1985).



4.5 – Cloreto

Os cloretos presentes em águas superficiais e subterrâneas podem ter procedência de litologias ferromagnesianas e principalmente (e em quase sua totalidade), da evaporação de águas oceânicas (KRAUSCOPF & BIRD, 1995). Teores de cloreto em aerossóis marinhos podem ser controlados pela interação de NaCl dissolvido nas gotículas d'água com vapores de H_2SO_4 e HNO_3 . Estes últimos fazem com que o pH da água diminua, causando a liberação de vapores de HCl para a atmosfera, diminuindo, então, as concentrações de cloreto (MARTENS et al., 1973). Com relação a presença de cloreto nas águas subterrâneas, a alta solubilidade deste aliado ao lento movimento das águas no aquífero provocam aumentos gradativos e constantes dos teores do mesmo na direção do fluxo (FEITOSA & MANOEL FILHO, 2000).

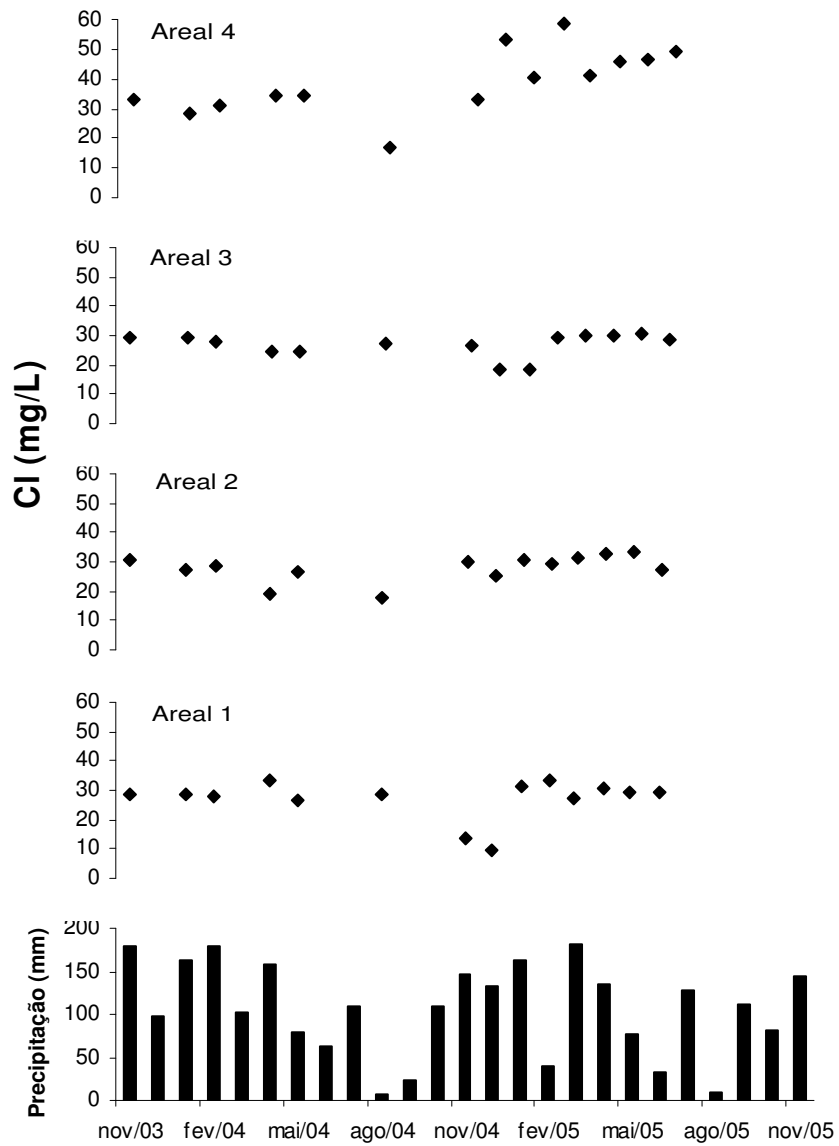
Pela proximidade do litoral, a região da Bacia de Sepetiba é influenciada pela água do mar, seja por aerossóis marinhos ou penetração da cunha salina nas águas subterrâneas nos aquíferos costeiros. Como a área em estudo dista aproximadamente 10 km da costa, a influência por aerossóis nas águas subterrâneas, conseqüentemente nas cavas, seria a hipótese mais provável.

As cavas, localmente, podem criar diferenças de carga hidráulica em relação às águas subterrâneas através da retirada de sedimentos em profundidade. Isto faz com que linhas de fluxo de água subterrânea (maiores cargas hidráulicas) se dirijam para as cavas (menores cargas hidráulicas). Pode-se supor, então, que as cavas em estudo podem concentrar íons cloreto, que é um elemento conservativo nas águas naturais (DREVER, 1982), provindo de outras localidades via água subterrânea e o cloreto provindo de águas pluviais que caem diretamente sobre as mesmas.

Na Figura 25 são apresentadas as variações de cloreto nas amostragens realizadas. Nota-se que o cloreto não possui grandes variações, excetuando-se o areal 4, onde o cloreto atinge teores acima de 50 mg L^{-1} . Porém, este mostra menores concentrações em períodos de estiagem e aumento nos períodos chuvosos. Os areais 2 e 4 mostram as menores concentrações onde a pluviosidade se mostra baixa (agosto de 2004), ou seja, menores concentrações

em períodos secos. Porém, nos areais 1 e 3, foram registrados os menores valores para períodos com pluviosidade mais alta (novembro e dezembro de 2004 para o areal 1; dezembro de 2004 e janeiro de 2005 para o areal 3). Supõe-se, então, que as baixas concentrações nestas cavas sejam produto da diluição pelas águas da chuva. Por outro lado, nos areais 2 e 4, na campanha de agosto de 2004, as baixas concentrações podem se dever a uma redução na atividade das dragas, pois não provoca um grande trânsito nas linhas de fluxo de água subterrânea (se não há diferença de carga hidráulica, não há fluxo), logo, tendo somente o aporte atmosférico (deposição seca) como fonte deste íon.

Figura 25 – Variação das concentrações de cloreto nas cavas e da pluviosidade (estação pluviométrica de Santa Cruz – Fonte: GEORIO) no período amostrado.



4.6 – Cálcio, magnésio, sódio e potássio

Nas águas naturais o cálcio, magnésio, potássio e sódio ocorrem corriqueiramente e, por isso, chamados de cátions maiores. O cálcio e o magnésio estão entre os elementos mais abundantes dentre os metais alcalinos terrosos e se apresentam como constituintes essenciais em muitos minerais (HEM, 1985). Dentre os minerais em que o cálcio ocorre estão os aluminossilicatos, representados pelos plagioclásios, piroxênios e anfibólios. Espécies minerais de cálcio de origem química pode ser representada pela calcita, dolomita, anidrita e, resultando da hidratação desta última, a gipsita (KLEIN & HURLBUT, 1997).

O magnésio possui como principais fontes minerais ferro-magnesianos, também chamados de rochas *máficas* e *ultramáficas*. Estes minerais são silicatos formados em altas temperaturas e são representados pela olivina (forsterita), piroxênios (enstatita), anfibólios (glaucofano) e micas como a biotita. (KLEIN & HURLBUT, 1997).

Ao contrário do cálcio e do magnésio, sódio e potássio ocorrem em minerais de rochas de menores temperatura, pois há a tendência de íons com grandes raios iônicos a se concentrarem nestas (CARVALHO, 1995). O sódio é o mais abundante membro dos metais alcalinos, seguido pelo potássio. Em rochas ígneas o sódio possui concentrações levemente maior que potássio, porém, em sedimentos, o potássio se encontra em maior quantidade (HEM, 1985). Para o sódio, a principal fonte provém de minerais de plagioclásio. Já o potássio possui como fonte os k-feldspatos (ortoclásio e microclina) e a mica muscovita.

As águas em estudo possuem baixos teores de cálcio, magnésio e potássio, ao contrário do sódio, que apresenta concentrações maiores que 70 mg L⁻¹. Para cálcio e magnésio, isto pode se dever tanto pela pequena ocorrência de minerais contendo-os, no caso Ca-plagioclásio (anortita e intermediários), piroxênios e anfibólios para cálcio, piroxênios, anfibólios e biotita (minerais traços nos sedimentos, segundo BERBERT, 2003) para o magnésio, quanto pela alta mobilidade destes em solução (KRAUSCOPF & BIRD, 1995).

Para o potássio também há duas hipóteses para seus baixos teores: a primeira seria a difícil dissolução de seus minerais (alta resistência dos k-feldspatos ao intemperismo) e a segunda seria a fixação de potássio pelas argilas. Este se dá no intemperismo da muscovita que resulta na illita, um argilo mineral formado pela substituição de Si^{4+} pelo Al^{3+} na camada tetraédrica, gerando uma carga negativa que fixa o K^+ , tornando-o não trocável (FAURE, 1998).

Os altos valores de sódio para as águas das cavas podem se dever a alta dissolução de plagioclásio sódico, no caso, a albita e intermediários, devido a acidez das águas, porém, a proveniência do sódio de aerossóis marinhos não pode ser descartada. As Figuras 26 e 27 mostram que a razão Na^+/Cl^- das cavas é, em geral, maior que a razão da água do mar (0,556 – DREVER, 1982), indicando que o intemperismo do aquífero fornece, majoritariamente, o sódio presente nestas.

Figura 26 – Gráfico mostrando as concentrações de sódio contra as concentrações de cloreto comparados à linha de tendência da água do mar. Percebe-se que não há boa correlação entre sódio e cloreto nas cavas estudadas.

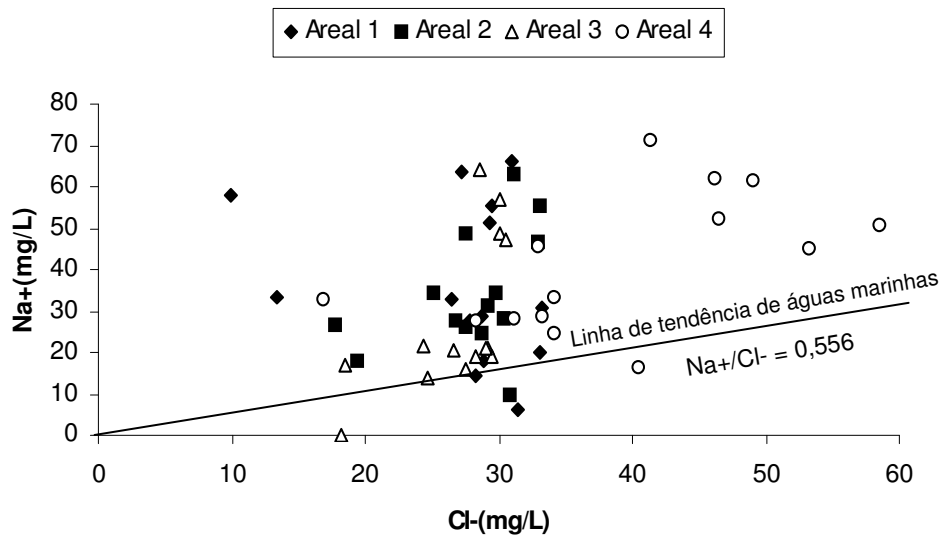
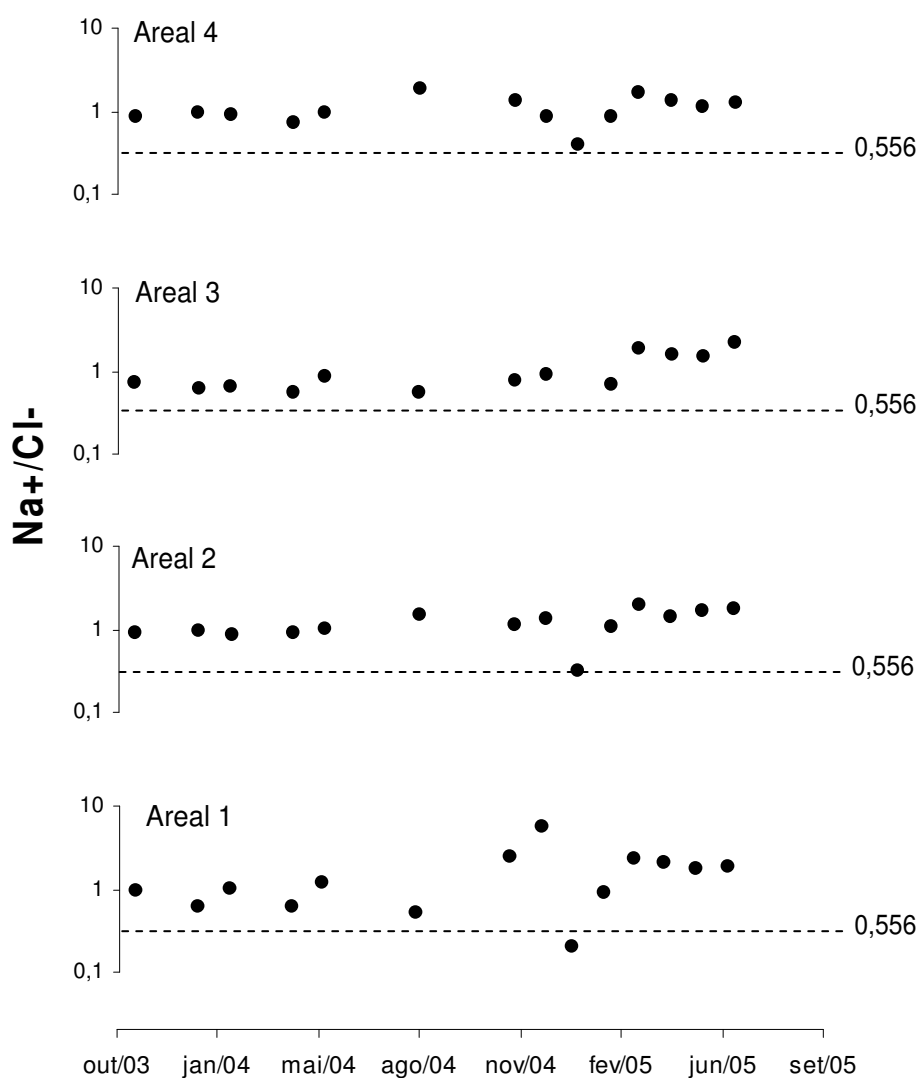


Figura 27 – Variação da razão de Na^+/Cl^- durante o período amostrado. A linha tracejada indica o valor da razão para a água do mar (0,556). Majoritariamente, os valores se apresentaram acima de 1.



4.7 – Classificação hidrogeoquímica das águas segundo o diagrama trilinear de Piper-Hill

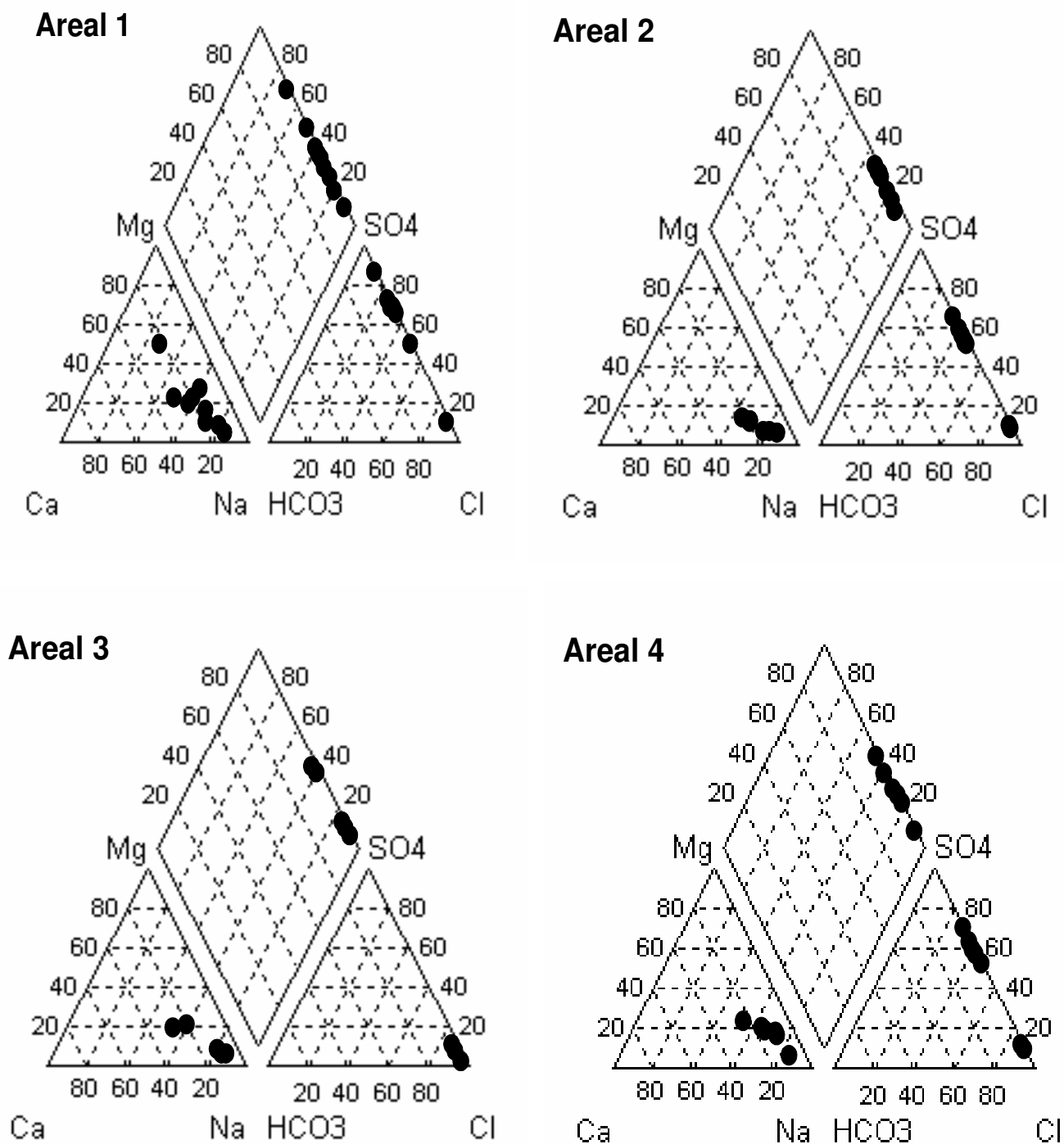
O reflexo dos processos ocorrentes nas cavas de extração de areia pode ser percebido segundo o plote das proporções dos cátions (Ca^{2+} , Mg^{2+} e $\text{Na}^{+} + \text{K}^{+}$) e dos ânions (Cl^{-} , SO_4^{2-} e $\text{HCO}_3^{-} + \text{CO}_3^{2-}$) no diagrama trilinear de Piper-Hill. A figura 28 mostra os resultados das águas das quatro cavas estudadas. Os valores de carbonato e bicarbonato foram desconsiderados devido ao baixo pH em que as águas se encontram e a ausência de minerais contendo-os. Em geral, as cavas apresentam a mesma classificação, variando significativamente nas porcentagens de SO_4^{2-} . Os areais variaram suas porcentagens médias entre 6 e 15 % em cálcio, com maiores valores para os areais 1 e 4; 3 e 5 % de magnésio, maiores para o areal 4 e menores para os areais 2 e 3; 79 e 90 % de sódio e potássio (maiores porcentagens para o areal 2 e menor para o areal 1). Dentre os ânions as porcentagens médias variaram entre 26 e 89 % em cloreto (maiores para o areal 3 e menores para o 1) e entre 10 e 73 % em sulfato (maiores e menores porcentagens respectivamente para os areais 1 e 3).

Verifica-se a predominância do sódio sobre os demais cátions (que no diagrama é quantificado junto ao potássio) nos areais estudados, onde o processo de intemperismo dos plagioclásios, conjugado à deposição atmosférica dos aerossóis, representaria o principal processo geoquímico nas águas das cavas.

O ânion sulfato predomina sobre o cloreto, excetuando-se a cava do areal 3 que, como antes dito, iniciou a atividade mineira recentemente.

Portanto, segundo a posição do plote no diagrama, as águas estudadas podem ser classificadas, predominantemente, como sulfatadas-cloretadas-sódicas.

Figura 28 – Diagrama de Piper-Hill (PIPER, 1944) para a classificação das fácies hidrogeoquímicas das águas das cavas dos quatro areais estudados.



4.8 – Abordagem por estatística dos processos geoquímicos

A interpretação dos dados obtidos nas amostragens foi auxiliada por dois métodos de estatística multivariada, a saber, a análise por componentes principais e a análise de clusters. Tal interpretação pode melhor elucidar os processos ocorrentes nas águas das cavas de extração de areia assim como inferir as fontes dos componentes presentes nestas águas.

4.8.1 – Análise de componentes principais

Na Tabela 6 são apresentados os quatro fatores mais importantes retirados a partir da análise fatorial por componentes principais e a Tabela 7 mostra a porcentagem da variância explicada por cada um deles. Os quatro fatores foram escolhidos por explicarem quase 70% da variância total na concentração das amostras.

Como resultado, esta análise apresentou o fator 1 com altos valores de correlação para condutividade elétrica, Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} e Cl^- . Os quatro cátions citados podem estar relacionados ao intemperismo dos sedimentos nas cavas de extração, onde o Na^+ , majoritariamente, provém do plagioclásio; K^+ da dissolução do k-feldspato e muscovita; Mg^{2+} dos minerais traços e Mn^{2+} das impurezas dos feldspatos, principalmente os k-feldspatos. O íon cloreto, que apresenta a menor correlação com este fator e provavelmente é provindo de aerossóis marinhos, pois não há minerais na geologia local que possa contê-lo. Este fator corresponde a quase 30% da explicação da variância total das concentrações das amostras.

Alto valor positivo de correlação para sulfato e negativo para o pH explícitos no fator 2 (explica 14,53 % da variância total das concentrações da amostra), corrobora para a hipótese de oxidação de sulfetos, originando íons sulfato e H^+ na água. Com isso há a diminuição do pH das águas.

O fator 3, que representa 16% da variância total dos dados, apresenta valor negativo de correlação para precipitação pluviométrica, enquanto que o alumínio possui valor positivo, confirmando a hipótese do controle da variação das

concentrações de alumínio pelas águas pluviais. O ferro, apesar de estar abaixo do nível de significância, também se mostra controlado pela precipitação.

Já o fator 4 (explica 9,85 % da variância total das concentrações da amostra) possui somente a sílica com alto valor de correlação com o eixo. Este fator pode representar a sílica no estado coloidal, provindo do intemperismo dos sedimentos silicáticos. Entretanto, se considerarmos valores menores que o nível de significância, assim como para o fator 1, são observados que o magnésio e o cálcio podem estar associados a sílica na composição dos piroxênios, anfibólios e biotita, não descartando a possibilidade da contribuição biogênica para cálcio, magnésio e sílica, através de organismos planctônicos que possam existir nas cavas (ESTEVES, 1998; MIRETZKY & CIRELLI, 2003). Porém, tais informações fogem ao escopo deste trabalho, necessitando de estudos mais aprofundados sobre tal assunto.

Percebe-se, então, que dos fatores apresentados, nenhum é predominante sobre os demais, ou seja, a composição das águas nas cavas é reflexo dos processos representados nos quatro fatores.

Tabela 6 – Matriz dos fatores segregados na análise por componentes principais aplicados aos dados de parâmetros físico-químicos da água nas cavas de extração de areia do Distrito areeiro de Seropédica-Itaguaí.

Método de Rotação: Varimax				
Extração: componentes principais				
Nível de significância $\geq 0,60$				
	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4
SO ₄ ²⁻	0,14	0,87	0,21	0,06
Cl ⁻	0,63	0,13	0,03	-0,41
Na ⁺	0,70	-0,34	-0,02	-0,23
Cond.Elét.	0,81	0,52	0,03	0,03
Mg ²⁺	0,70	-0,21	0,07	0,52
K ⁺	0,83	-0,16	-0,24	0,16
Ca ²⁺	0,45	0,11	0,39	0,42
Al ³⁺	-0,14	0,00	0,75	0,38
SiO ₂	-0,03	0,09	0,07	0,80
Mn ²⁺	0,82	0,32	0,06	0,03
Fe ²⁺	-0,02	0,30	0,44	0,09
pH	0,05	-0,74	0,19	0,02
PPT	-0,06	0,24	-0,86	0,22
Expl.Var	3,66	2,06	1,80	1,54
Prp.Totl	0,28	0,16	0,14	0,12

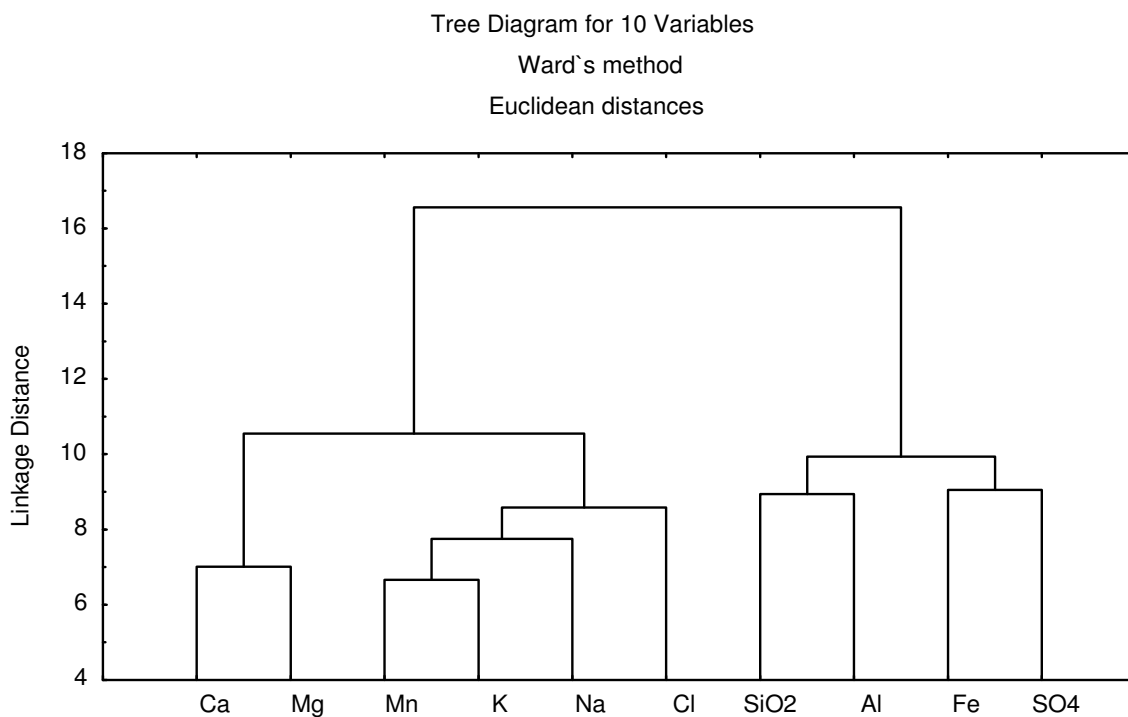
Tabela 7 – Porcentagem e porcentagem acumulada da variância explicada pelos três fatores extraídos da análise por componentes principais.

Auto-valores				
Extração: componentes principais				
	Auto-valores	% total Variância	Cumul. Auto-valores	Cumul. %
1	3,78	29,05	3,78	29,05
2	2,11	16,25	5,89	45,30
3	1,89	14,53	7,78	59,84
4	1,28	9,85	9,06	69,69

4.8.2 – Análise de clusters

A Figura 29 mostra o dendograma de classificação dos parâmetros físico-químicos analisados, após a normalização dos dados, utilizando a distância euclidiana e a sub-rotina *Ward*. Não foram computados os dados de precipitação pluviométrica, tampouco os de pH, com a finalidade de caracterizar as fontes dos elementos através da semelhança entre os mesmos.

Figura 29 – Dendograma para os parâmetros físico-químicos, com dados normalizados pelo z-score.

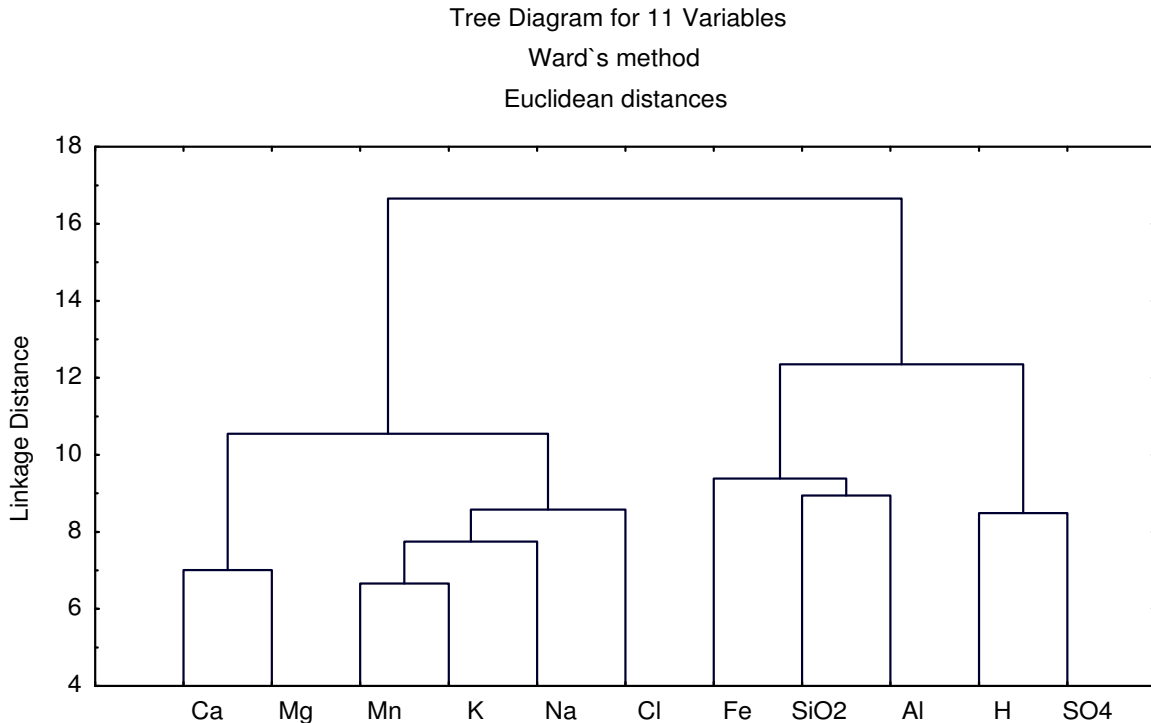


O dendograma mostra dois grandes grupos que por sua vez se subdividem em quatro subgrupos. O primeiro grupo representa os cátions maiores encontrados nas águas Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+ , além de Mn^{2+} e Cl^- , enquanto que o segundo agrupa SiO_2 , Al^{3+} , SO_4^{2-} e Fe^{2+} . O primeiro subgrupo composto Ca^{2+} e Mg^{2+} representa a proveniência destes nos piroxênios e anfibólios presentes como minerais-traço nos sedimentos. O segundo subgrupo, representado por Mn^{2+} , K^+ ,

Na^+ e Cl^- , descreve que o manganês e potássio são oriundos da mesma fonte, no caso, do k-feldspato com impurezas de óxido de manganês. A relação do sódio tanto com o intemperismo dos plagioclásios quanto com aerossóis marinhos é comprovada pela sua posição intermediária no dendograma entre K^+ e Cl^- . O terceiro subgrupo representa a dissolução da sílica e do alumínio dos aluminossilicatos e o quarto subgrupo, composto por SO_4^{2-} e Fe^{2+} , representando reações de oxidação de possíveis piritas nos sedimentos reduzidos.

Por outro lado, se acrescentarmos a variável H^+ , obtido através da conversão do pH em concentração de hidrogênio, nesta análise, haverá uma mudança em dois subgrupos do dendograma (Figura 30): o ferro é acrescentado ao terceiro subgrupo, junto ao alumínio e a sílica, e o hidrogênio entra no lugar do ferro no quarto subgrupo, junto ao sulfato. O terceiro subgrupo, com esta mudança, possui três elementos em que suas formas (dissolvidas ou precipitadas) são dependentes da concentração de hidrogênio na água, enquanto que o quarto subgrupo descreve a dissociação do ácido sulfúrico em íons H^+ e SO_4^{2-} .

Figura 30 – Dendograma para os parâmetros físico-químicos, com dados normalizados pelo z-score. Com o acréscimo da concentração de hidrogênio, que aparece junto ao sulfato, houve mudança do ferro para o terceiro subgrupo do dendograma.



4.9 – Caracterização do intemperismo nos areais

A ação do intemperismo nas cavas de extração de areia foi extensamente citada nos itens anteriores, principalmente para o fornecimento dos cátions para as águas das cavas. Portanto, através das atividades dos íons e compostos presentes na água, tais como Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , H^+ e sílica na forma de ácido silícico (H_4SiO_4), foi sugerida uma caracterização do intemperismo de minerais silicáticos nas cavas, considerando que estes sejam os minerais com maior probabilidade de fornecer tais íons devido a sua abundância. A partir da atividade desses íons é possível se construir diagramas de estabilidade mineral (FLEET, 1985). Através destes diagramas se determina a espécie mineral em equilíbrio que resultou naquela composição química, indicando se o intemperismo está avançado ou não, ou seja, o grau de intemperismo. A partir da espécie mineral

encontrada, pode-se também dizer que tipo de intemperismo ocorre num determinado local. Isto se dá pela razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, onde:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = (6\text{Na}_2\text{O} + 6\text{K}_2\text{O} + 2\text{CaO} - \text{SiO}_2) / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO}),$$

pode-se interpretar o tipo de intemperismo. Esta metodologia foi utilizada por CARVALHO (1998) baseado em PEDRO & BITTAR (1966) e TARDY (1971).

4.9.1 – Diagramas de estabilidade mineral

As Figuras de 30 a 45 mostram os diagramas de estabilidade para cada um dos quatro areais a partir dos cátions analisados nas águas, apontando, segundo suas atividades, o mineral em que se encontra em equilíbrio. Foram plotados nos gráficos as amostras que representam os períodos de chuva e estiagem. Este procedimento permite informar o tempo de residência da água no aquífero, ou seja, em períodos chuvosos o tempo de percolação da água na litologia será menor, favorecendo a maior lixiviação do material geológico. O contrário acontece em períodos de estiagem, onde o tempo de residência da água é maior, logo, menor lixiviação.

Para o areal 1 os diagramas de cálcio e magnésio (Figuras 31 e 32) mostram que estes se encontram, majoritariamente, em equilíbrio com a caolinita. A indicação deste mineral representa que o processo intempérico sobre os minerais que contêm tais bases se encontra em estado intermediário de intemperismo, pois boa parte das bases do mineral original se encontra em solução, porém, a sílica ainda se apresenta como resíduo (caolinita), caracterizando uma solução incongruente (CARVALHO, 1998). Isto condiz com o intemperismo sobre minerais como os piroxênios, anfibólios e biotita, pois são minerais mais susceptíveis à ação do intemperismo químico da área.

O diagrama de potássio (Figura 33) se apresenta em equilíbrio, em sua totalidade, com o mineral primário k-feldspato, mostrando que o estágio de

intemperismo para este cátion não é avançado, devido ao feldspato potássico ser um mineral resistato.

O íon sódio (Figura 34) se apresenta em equilíbrio com três fases minerais, a saber, a albita (mineral primário), Na-montmorilonita (representa o produto de intemperismo precoce) e caolinita (produto intempérico intermediário). Esta variação nas indicações dos minerais de sódio pode representar a evolução no intemperismo desta cava, com maiores indicações para a caolinita e montmorilonita.

Figura 31 – Diagrama de estabilidade mineral para espécies contendo cálcio no areal 1. As amostras se encontram em equilíbrio com a caolinita.

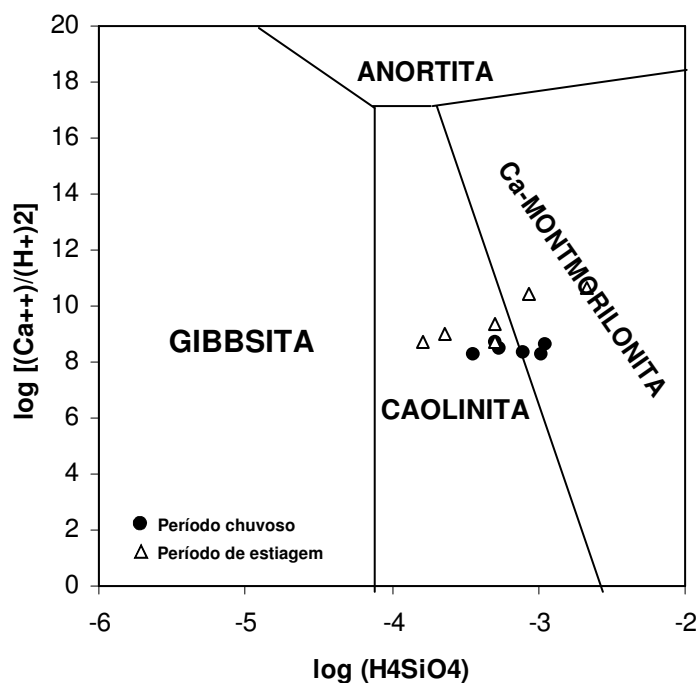


Figura 32 – Diagrama de estabilidade mineral para espécies contendo magnésio no areal 1. As amostras se encontram em equilíbrio com a caolinita.

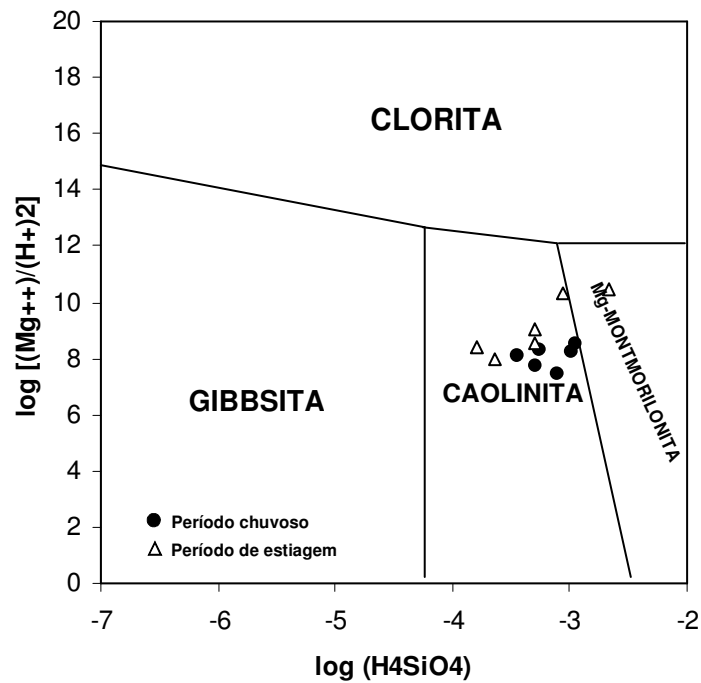


Figura 33 – Diagrama de estabilidade mineral para espécies contendo potássio no areal 1. As amostras se encontram, em sua totalidade, em equilíbrio com o K-feldspato.

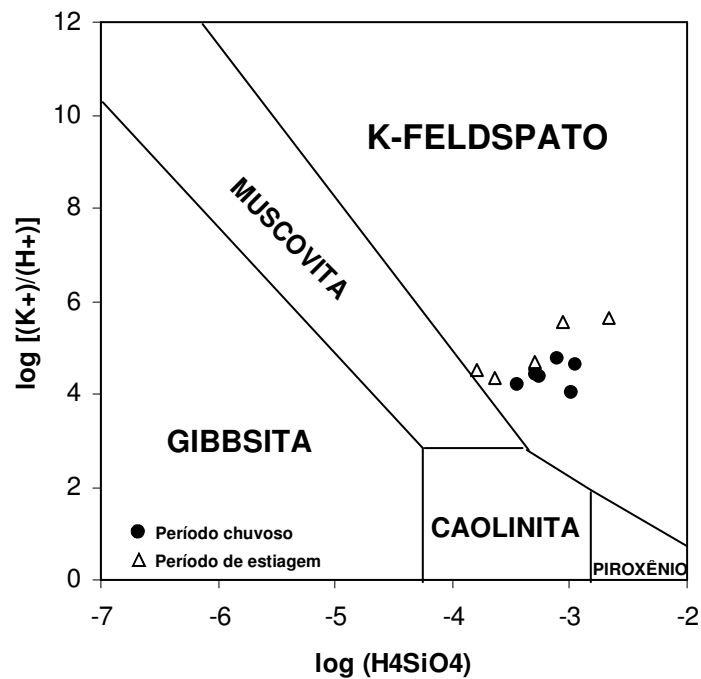
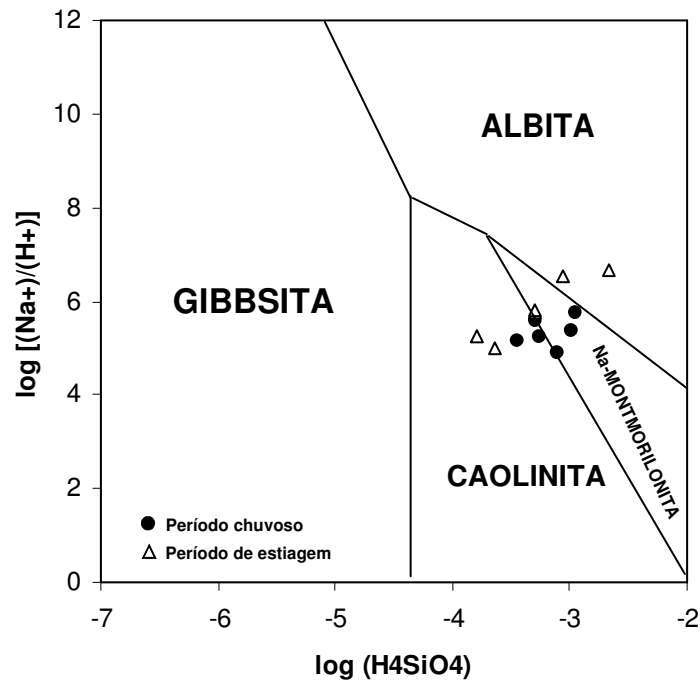


Figura 34 – Diagrama de estabilidade mineral para espécies contendo sódio no areal 1. As amostras se encontram em equilíbrio com três fases: albita, Na-montmorilonita e caolinita.



A cava do areal 2 apresenta para o íon cálcio (Figura 35) variação no equilíbrio entre as espécies minerais caolinita e Ca-montmorilonita, podendo inferir uma evolução nos processos intempéricos para os minerais originais antes citados, partindo da Ca-montmorilonita que ainda contém bases e sílica em sua composição para a caolinita, a qual é desprovida de bases, mas ainda contém sílica como resíduo da solução de intemperismo.

Os diagramas para os íons magnésio e potássio (Figuras 36 e 37), assim com o areal 1, apresenta equilíbrio, respectivamente, com os minerais caolinita (apesar de indicações para a montmorilonita) e k-feldspato. O íon sódio (Figura 38) também se apresenta semelhante ao areal 1, onde este mostra estabilidade com três fases minerais, predominando a caolinita e montmorilonita.

Figura 35 – Diagrama de estabilidade mineral para espécies contendo cálcio no areal 2. A caolinita e Ca-montmorilonita são os minerais que se encontram em equilíbrio com as amostras.

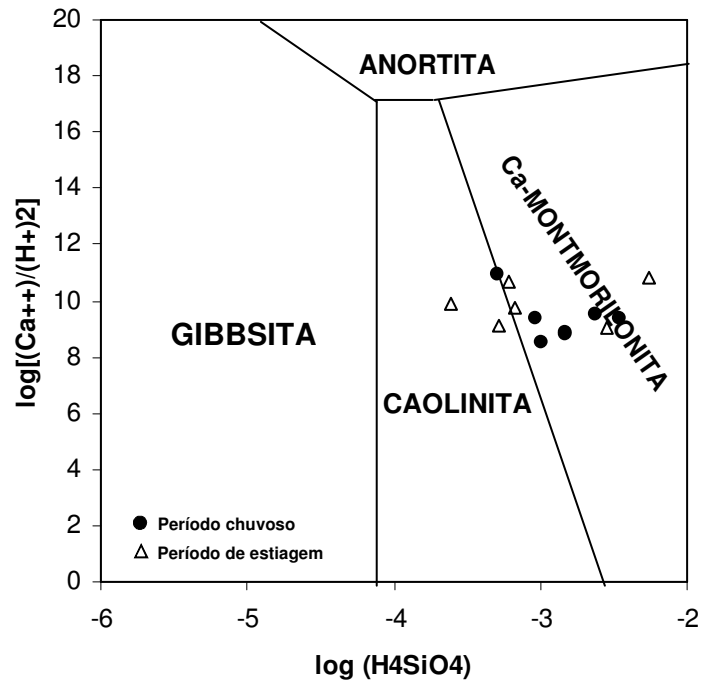


Figura 36 – Diagrama de estabilidade mineral para espécies contendo magnésio no areal 2. A caolinita e Mg-montmorilonita são os minerais que se encontram em equilíbrio com as amostras.

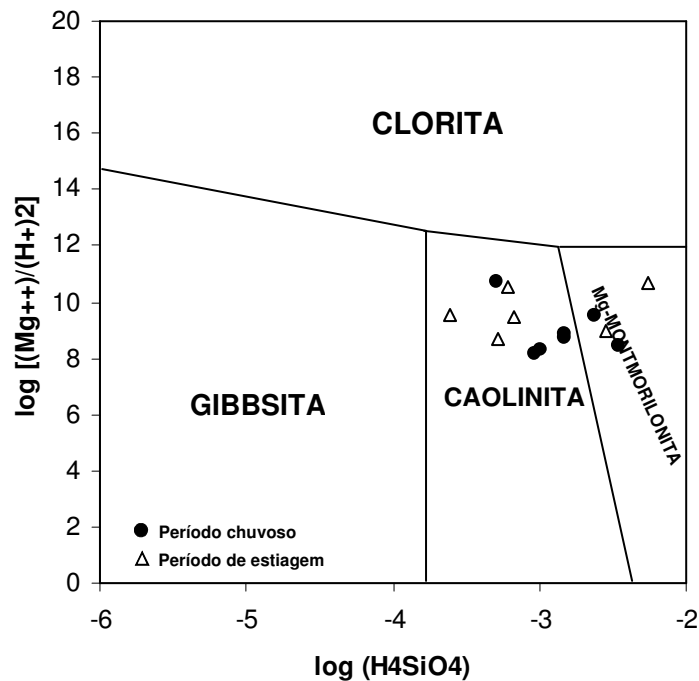


Figura 37 – Diagrama de estabilidade mineral para espécies contendo potássio no areal 2. As amostras se encontram, em sua totalidade, em equilíbrio com o K-feldspato.

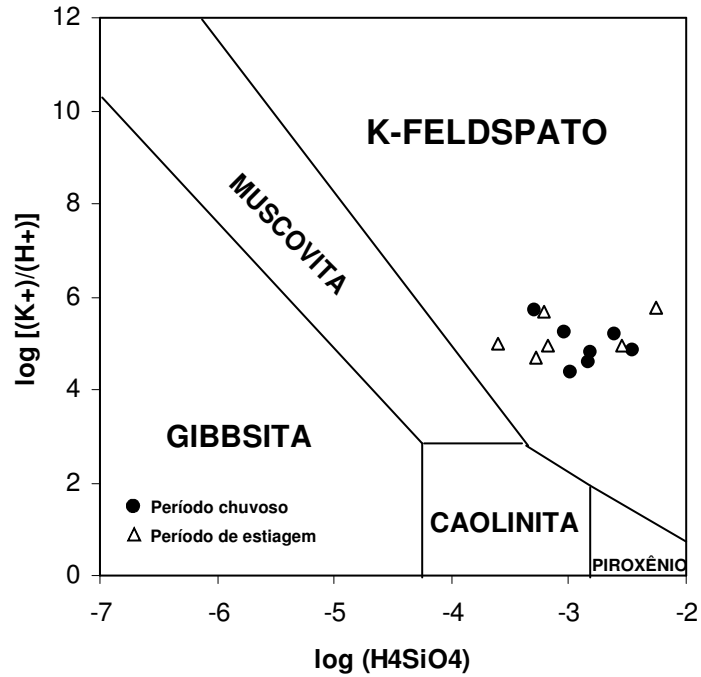
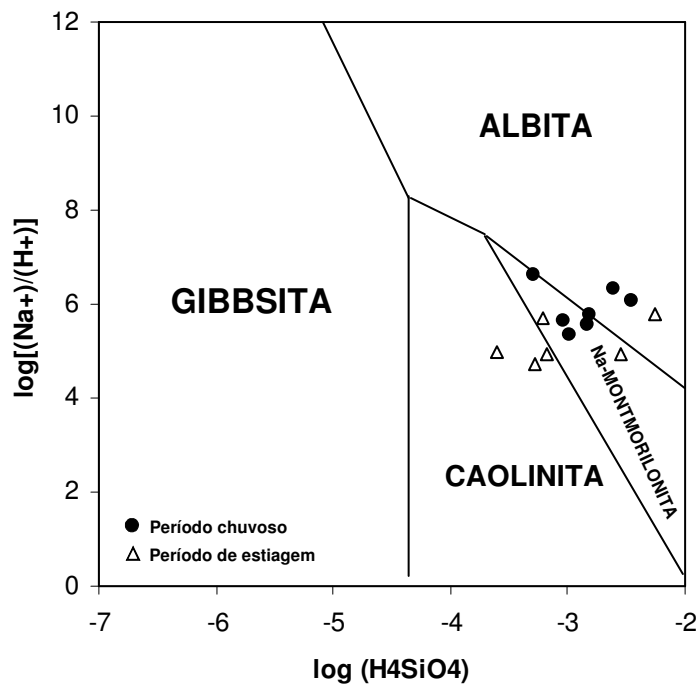


Figura 38 – Diagrama de estabilidade mineral para espécies contendo sódio no areal 2. As amostras se encontram em equilíbrio com três fases: albita, Na-montmorilonita e caolinita.



O areal 3 apresenta um perfil de intemperismo ainda no estágio inicial, indicado em todos os diagramas de estabilidade. Os íons cálcio e magnésio (Figura 39 e 40) se apresentam em equilíbrio com o mineral montmorilonita, enquanto os íons potássio e sódio (Figuras 41 e 42) se mostram estáveis com seus respectivos minerais primários, no caso, k-feldspato e albita. Isto se deve a recente abertura da cava neste areal, portanto, os processos intempéricos são imaturos.

Figura 39 – Diagrama de estabilidade mineral para espécies contendo cálcio no areal 3. As amostras se encontram em equilíbrio com a Ca-montmorilonita.

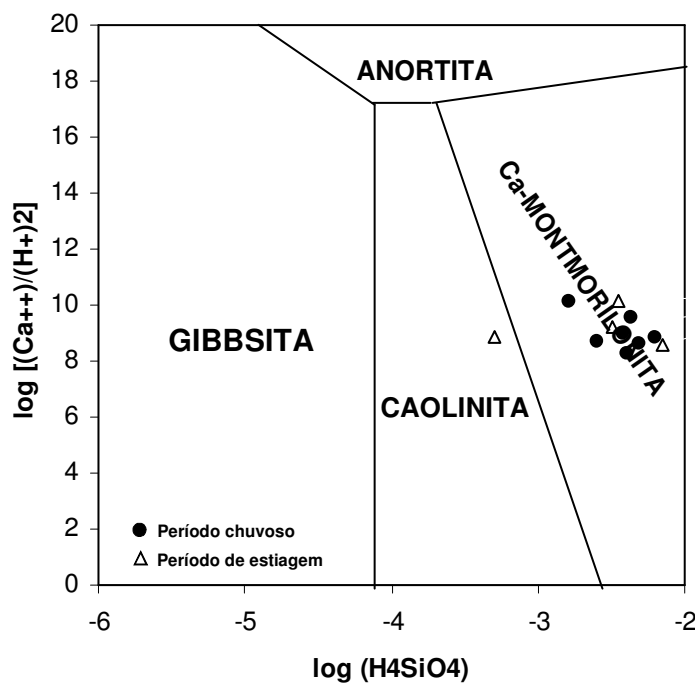


Figura 40 – Diagrama de estabilidade mineral para espécies contendo magnésio no areal 3. As amostras se encontram em equilíbrio com a caolinita e Mg-montmorilonita.

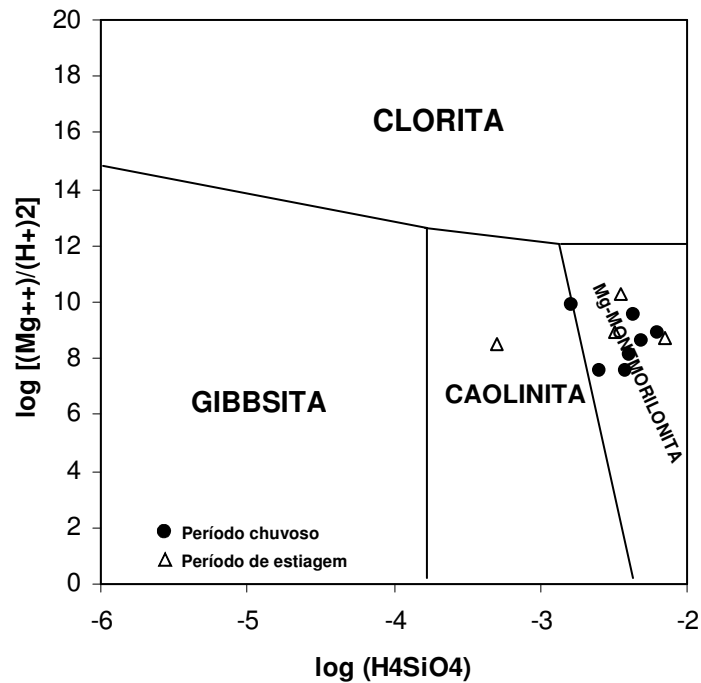


Figura 41 – Diagrama de estabilidade mineral para espécies contendo potássio no areal 3. As amostras se encontram, em sua totalidade, em equilíbrio com o K-feldspato.

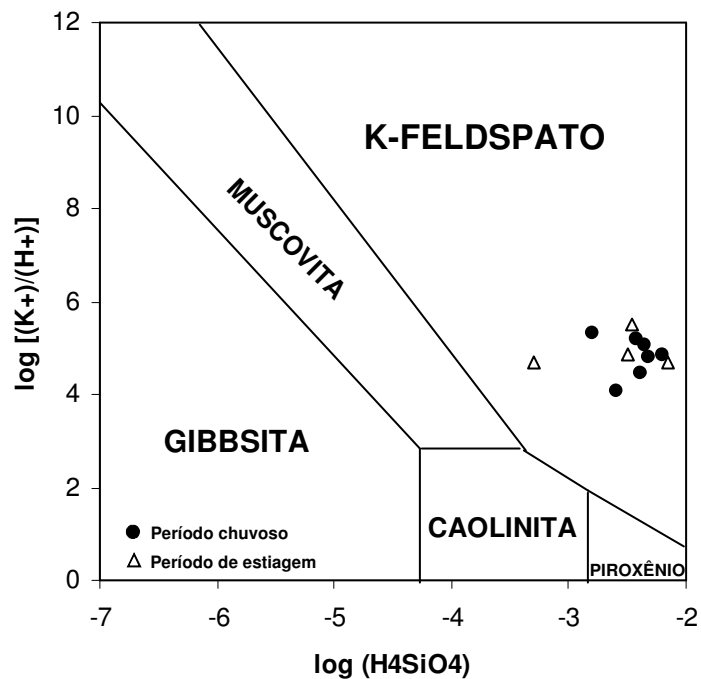
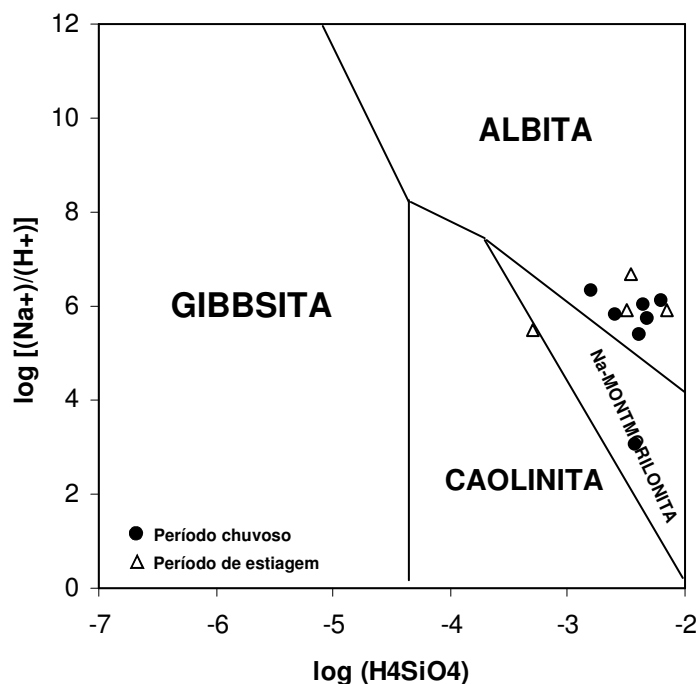


Figura 42 – Diagrama de estabilidade mineral para espécies contendo sódio no areal 3. As amostras se encontram em equilíbrio, majoritariamente, com a albita.



No areal 4 o íon cálcio (Figura 43) se apresenta em equilíbrio com Ca-montmorilonita, enquanto o magnésio (Figura 44) varia entre caolinita e Mg-montmorilonita, assim como no areal 2. O potássio (Figura 45), como em todos os areais, indica estabilidade com k-feldspato e o sódio (Figura 46) se mostra em equilíbrio com os minerais Na-montmorilonita e, majoritariamente, a albita. Supõe-se que a suspensão temporária das atividades no local proporcionou uma diminuição no processo de intemperismo no local.

Figura 43 – Diagrama de estabilidade mineral para espécies contendo cálcio no areal 4. As amostras se encontram em equilíbrio com a Ca-montmorilonita.

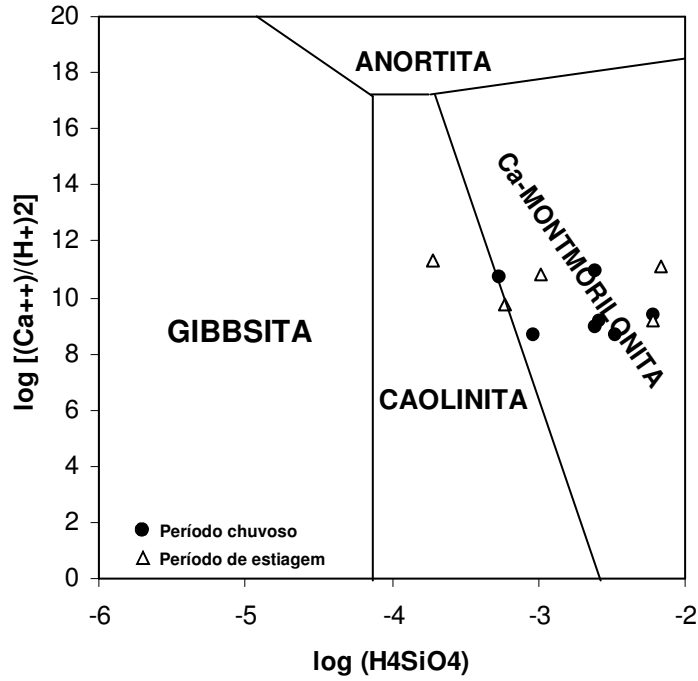


Figura 44 – Diagrama de estabilidade mineral para espécies contendo magnésio no areal 4. As amostras se encontram em equilíbrio com a caolinita e a Mg-montmorilonita.

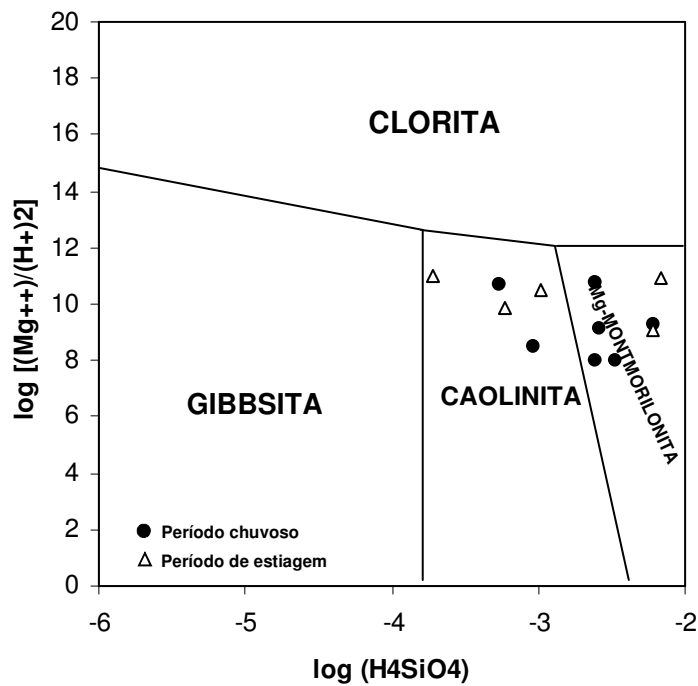


Figura 45 – Diagrama de estabilidade mineral para espécies contendo potássio no areal 4. As amostras se encontram, em sua totalidade, em equilíbrio com o K-feldspato.

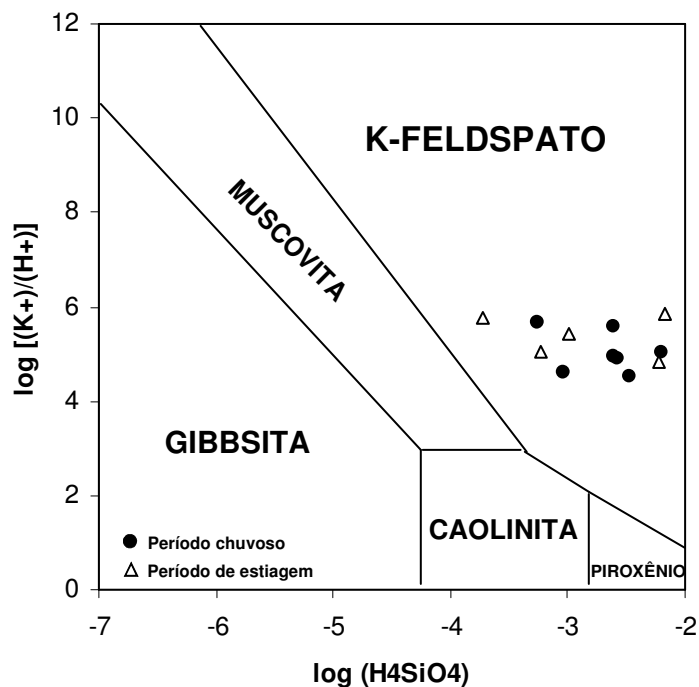
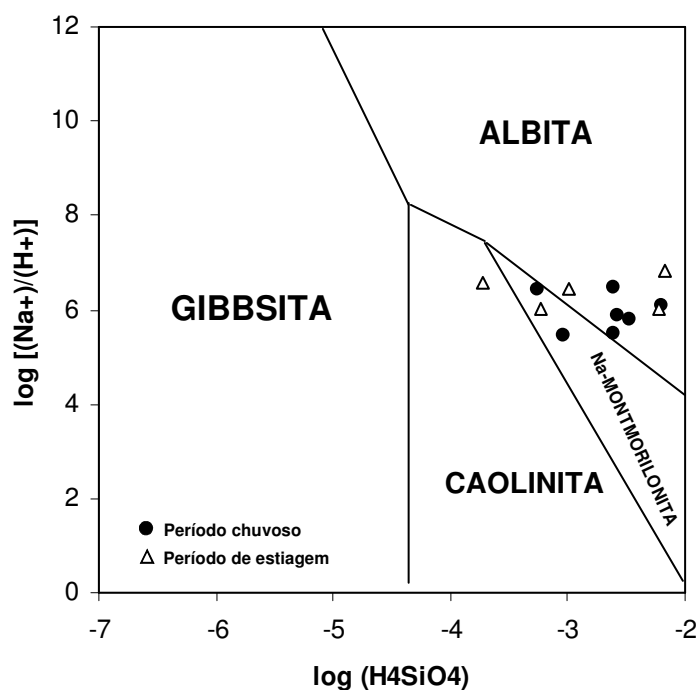


Figura 46 – Diagrama de estabilidade mineral para espécies contendo sódio no areal 4. As amostras se encontram em equilíbrio, majoritariamente, com a albita.



Analisando todos os gráficos, percebe-se que há a predominância dos minerais caolinita e montmorilonita para os íons cálcio e magnésio, k-feldspato para o potássio e variando entre caolinita, montmorilonita e albita para sódio.

As amostras no período de estiagem se apresentam com maior dispersão do que no período chuvoso, indicando maior tempo de residência da água nas cavas. Quanto maior o tempo de residência da água mais enriquecida a mesma se torna em íons e sílica, fazendo com que a estabilidade mineral se desloque para o campo de minerais com maiores teores de sílica, como as montmorilonitas e minerais primários. Esta variabilidade nas concentrações também pode ser identificada como influência da atividade mineira, pois, semelhante ao tempo de residência em períodos secos, tal atividade pode enriquecer as águas em íons em um tempo relativamente curto, através do revolvimento dos sedimentos nas cavas pelas dragas, não deixando de considerar o pH ácido das águas, que acelera o processo intempérico no local. As figuras 47, 48 e 49 mostram os processos de descarte dos sedimentos finos (silte e argila), diretamente nas cavas ou em cavas de descarte de material, que pode corroborar para o incremento dos íons e compostos presentes na água. Logo, a atividade areeira pode mascarar o real produto do intemperismo das cavas. Este pode ser o caso dos areais 3 e 4, onde as amostras, em sua maioria, se mostraram em equilíbrio com minerais montmorilonita (para cálcio e magnésio) e minerais primários, como albita para sódio e k-feldspato para potássio. Para o areal 3, como antes dito, é uma cava recente e o areal 4 estava com suas atividades suspensas. Isto proporcionou maior tempo da água nas cavas, conseqüentemente, concentrado-a.

Figura 47 – Processo de separação e descarte de materiais finos pela caixa silo. Repare no canal que é formado pelo fluxo de rejeito (água + finos).



Figura 48 – O rejeito sendo disperso na própria cava de extração, corroborando para maiores concentrações de íons e compostos na água a partir da ação do intemperismo sobre os mesmos.

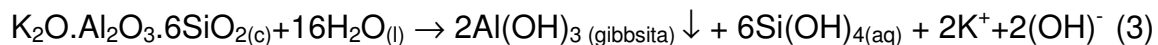
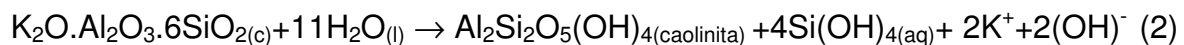
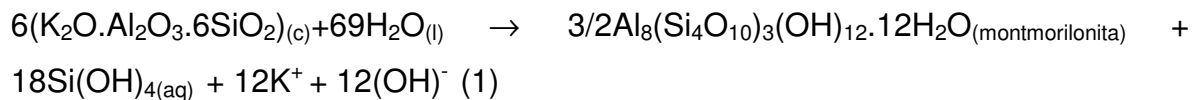


Figura 49 – Exemplo de cava de rejeito de material fino. Nota-se a saturação em material pela turbidez da água.



4.9.2 – O tipo de intemperismo nas cavas

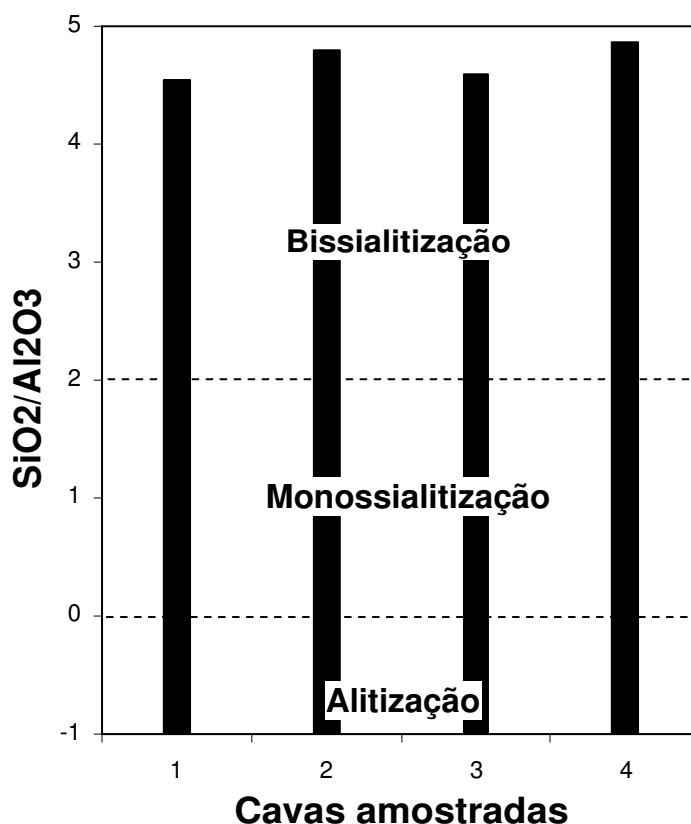
Para a região em estudo, os processos de intemperismo ocorrem sobre minerais silicáticos, citados anteriormente por BERBERT (2003). A alteração destes minerais se processa em condições de desequilíbrio com a água das cavas. Isto faz com que o intemperismo seja mais intenso, isto é, se processa mais rapidamente em condições de rápida drenagem (no caso dos meios porosos seria a condutividade hidráulica – CUSTODIO & LAMAS, 1983) e, conseqüentemente, estará eliminando o equilíbrio entre minerais que se alteram e a solução. As águas meteóricas que percolam os sedimentos que estão sendo freqüentemente drenados permitem a constante ação de águas novas, ou seja, os minerais em alteração são constantemente lixiviados e as espécies iônicas postas em solução são posteriormente eliminadas. No caso específico da hidrólise sobre os silicatos a boa drenagem vem a favorecer uma melhor alteração e, conseqüentemente, uma evolução mais rápida dos produtos de intemperismo aos minerais secundários montmorilonita, caolinita e gibbsita (CARVALHO, 1998; DREVER, 1982 e FAURE, 1998), representadas, respectivamente, pelas equações 1, 2 e 3 de alteração do feldspato potássico:



Logo, partindo do princípio de que a composição química do material original é igual à do material residual mais a do material lixiviado pela solução meteórica de percolação (HARRASSOWITZ, 1926), pôde-se determinar o tipo de intemperismo atuante nas cavas de extração.

As razões de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, determinadas através da atividade dos íons nas águas das cavas, mostraram que o processo intempérico atuante é a bissialitização (Figura 50), ou seja, mostrando valores acima de 4 para tal razão, a saber, 4,54 para o areal 1; 4,79 para o areal 2; 4,59 para o areal 3 e 4,87 para o areal 4. Este tipo de intemperismo mostra que o processo de alteração nas cavas é incipiente, ou seja, há a lixiviação das bases, porém, a sílica permanece como resíduo, que no caso irão formar as esmectitas.

Figura 50 – Razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ obtida pelas concentrações dos íons dissolvidos nas águas das cavas estudadas.



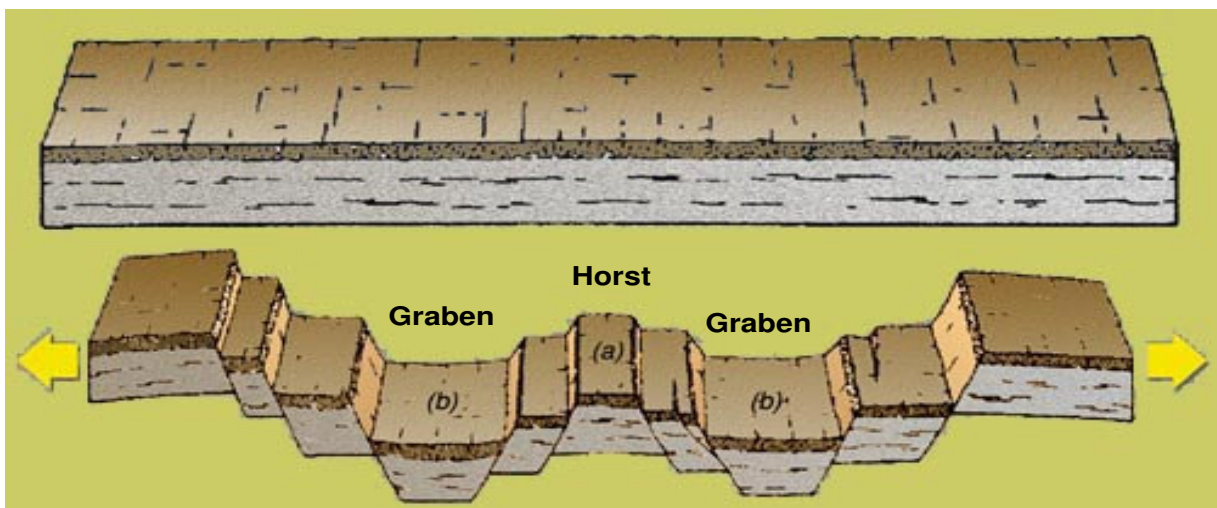
Segundo as características dos pacotes sedimentares do aquífero, formadas por areia predominantemente grossa e variando entre pobremente a moderadamente selecionada, nota-se que a percolação neste tipo de material é grande, devido à condutividade hidráulica (K) relativamente alta ($10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ – TERRABYTE, 2000). Com isso, esperava-se um processo intempérico mais

avançado (monossilitização). Entretanto, como discutido nos diagramas de estabilidade mineral, a atividade dos areais pode alterar as concentrações das bases e da sílica na água, corroborando para tal resultado obtido.

4.10 – Caracterização das fontes dos sedimentos através da química das águas

A geologia regional, segundo FERRARI (1990), mostra que a região se encontra em um sistema “rift”, ocasionando a ocorrência de estruturas denominadas “horsts” e “grabens” (Figura 51). Os “grabens” resultam no bloco de terra que é abaulado, a partir de sistemas de falhas normais originados por uma tectônica de estiramento crustal, produzindo um vale com escarpas distintas de cada lado. Estas depressões acumulam sedimentos produzidos pelo intemperismo físico nas partes mais altas (horsts). Este é o caso da bacia sedimentar de Sepetiba, onde os sedimentos nela presentes provêm, logicamente, da Serra das Araras (ao norte da área) e Serra do Mazomba (a oeste), que são as partes mais elevadas (os “horsts”).

Figura 51 – Representação de “horst” (a) e “graben” (b)



Para confirmar as informações supracitadas, foram utilizadas razões entre cátions presentes nas águas, com as devidas correções para a influência das águas marinhas (Tabela 8), e comparadas com estas mesmas razões em águas que percolam as rochas que compõe a área fonte dos sedimentos que, no caso, são representada pelo embasamento granito-gnáissico da Serra das Araras e Serra do Mazomba.

Tabela 8 – Valores médios e valores médios corrigidos (para o cloreto) das concentrações dos íons utilizados para estabelecer as razões K^+/Na^+ e Mg^{2+}/Ca^{2+} .

Íons	Ca²⁺	Mg²⁺	Na⁺	K⁺	Cl⁻
Valores médios (mg L⁻¹)	4,35	2,07	25,8	2,9	27,6
Valores corrigidos (mg L⁻¹)	3,77	0,23	10,45	2,33	-
Razão k^+/Na^+	0,22				
Razão Mg^{2+}/Ca^{2+}	0,06				

Nota-se que a razão K^+/Na^+ das águas nas cavas (0,22) se apresenta dentro das faixas das rochas graníticas e granodioríticas (respectivamente 0,20 e 0,22), de acordo com a Tabela 9 (modificado de MATTHES & HARVEY, 1982), onde são apresentadas razões para as rochas graníticas e as águas que percolam este tipo de litologia. A razão Mg^{2+}/Ca^{2+} (0,06) se mostra baixa em relação à Tabela 9 (0,28 para granodiorito e 0,33 para granito), podendo supor maiores teores de cálcio devido a procedência tanto dos plagioclásios cálcicos quanto de piroxênios e anfibólios, ou seja, mais de uma fonte, enquanto o magnésio provém somente dos piroxênios, anfibólios e micas, considerados minerais traços.

Tabela 9 - Razões k^+/Na^+ e Mg^{2+}/Ca^{2+} em rochas graníticas e águas naturais que as percolam (modificado de MATTHES & HARVEY, 1982).

		Granito		Granodiorito	
		água subterrânea	água natural	rochas alteradas	água subterrânea
k^+/Na^+	1	0,2	0,93	4,2	0,22
Mg^{2+}/Ca^{2+}	0,83	0,33	0,73	1,67	0,28

5 – Conclusão

A composição das águas nas cavas se mostra influenciada pelos processos intempéricos dos sedimentos que compõem o aquífero (majoritariamente silicatos), liberando Na^+ , K^+ , Mn^{2+} , Mg^{2+} para a água. Tal processo de intemperismo é acelerado por reações de oxidação dos materiais do aquífero antes em meio redutor, fornecendo íons sulfato e hidrogênio para a água, provocando a redução do pH. Devido ao processo de abertura das cavas, os sulfetos presentes nestes sedimentos oxidam e reagem com a água formando ácido sulfúrico. Esta acidificação permite que o alumínio, provindo dos aluminossilicatos, em especial os feldspatos, se encontre dissolvido nas águas em estudo. Porém, sua dissolução se mostra controlada, segundo a abordagem estatística, pelo regime de chuvas na região, ou seja, o fator diluição pelas águas pluviais faz com que o alumínio aumente ou diminua seus teores na água das cavas, independentemente do pH. O processo de alteração sobre os minerais mais susceptíveis ao intemperismo tais como piroxênios, anfibólios e biotita, pode fornecer, além de sílica na forma coloidal (devido as faixas de pH), íons magnésio e sódio.

Pela caracterização do intemperismo na área, percebe-se que este não se encontra avançado quanto o esperado, pois as litologias possuem boa drenagem (condutividade hidráulica relativamente alta, $\sim 10^{-4} \text{ cm.s}^{-1}$). Os diagramas de

estabilidade mineral apresentaram, em sua maioria, equilíbrio com minerais primários, como o íon potássio, e montmorilonita (argila 2:1 tida como produto de intemperismo incipiente), além do tipo de intemperismo, interpretado pela razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ como um processo de bissialitização. Entretanto, deve-se levar em conta o próprio processo de extração de areia, onde este pode magnificar os resultados, através da maior dissolução de minerais, fornecendo maior quantidade de íons e sílica para a água.

A proposta de transformação das cavas de extração de areia em “lagoas” para a cultura de peixes deverá levar em conta a geoquímica do alumínio nestas águas, que, como antes comentado, se mostra dependente do pH das águas. Este, por sua vez, dependerá da freqüência do trabalho das dragas. Entretanto, ao término das atividades mineiras, o pH das águas tenderá a aumentar através da não-exposição de sedimentos reduzidos, conseqüentemente, reduzindo os teores de alumínio dissolvido. Além disso, o fator pluviosidade aliado as concentrações de sílica nas águas podem contribuir para a redução do alumínio dissolvido nas cavas.

6 Referências Bibliográficas

ALEXANDER, G. B.; HESTON, W. M.; ILER, R. K.: The solubility of amorphous silica in water. **J. Phys. Chem.** v. 58, p. 453-455, 1954.

ALMEIDA, F.F.M. Relações tectônicas das rochas alcalinas mesozóicas da região meridional da Plataforma Sul-Americana. **Rev. Bras. Geoc.**, v.13, n. 3, p.139-158, 1983

BAIRD, C. **Environmental Chemistry**. 2nd ed. Bookman: University of Western Ontario. 1998, 622 p.

BARCELLOS, R. G. S. **Aplicação de abordagem estatística, termodinâmica e balanço de massa na análise hidrogeoquímica da água subterrânea na Região Oceânica de Niterói – RJ**. Niterói, RJ: [s.n.] 2000. 114f. Dissertação (Mestrado em Geociências – Geoquímica Ambiental), Universidade Federal Fluminense.

BENGRINE, K.; MARHABA, T.F. Using principal component analysis to monitor spatial and temporal changes in water quality. **J. Hazard Mater.**, v. 100, n. 13, p. 179-95, 2003.

BERBERT, M. C. **A mineração de areia no distrito areeiro de Itaguaí-Seropédica/RJ: geologia dos depósitos e caracterização das atividades de lavra e dos impactos ambientais**. Rio de Janeiro, 2003, 120f. Dissertação (Mestrado em Geologia Regional e Econômica) - UFRJ, Rio de Janeiro, 2003.

BROCKAMP, O. Dissolution and transport of manganese by organic acids and their role in sedimentary Mn ore formation. **Sedimentology**. v 23 p. 579-586, 1976.

CAMILLERI, C.; MARKICH, S.J.; NOLLER, B.N.; TURLEY, C.J.; PARKER, G.; VAN DAM, R.A. – Silica reduces the toxicity of aluminium to a tropical freshwater fish (*Mogurnda mogurnda*) – 2003. **Chemosphere**, n 50, p. 355-364, 2003.

CARTWRIGHT, I.; WEAVER, T. R.; FULTON, S.; NICHOL, C.; REID, M.; CHENG, X. Hydrogeochemical and isotopic constraints on the origins of dryland salinity, Murray Basin, Victoria, Australia. **Applied Geochemistry**, v.19 p. 1233-1254, 2004.

CARVALHO, I. G., **Fundamentos da geoquímica dos processos exógenos**. Salvador, Bahia: Bureau Gráfica, 1995, 239 p.

COELHO NETO, A. L. Hidrologia de encosta na interface com a Geomorfologia. In: GUERRA, A. T.; CUNHA, S. B. (Org). **Geomorfologia: uma revisão de bases e conceitos**. Rio de Janeiro: Bertrand Brasil, 1994. p 105-115.

CUSTODIO, E.; LLAMAS, M. R. **Hidrologia subterrânea**. 2 ed. Barcelona: Omega, 1983. T.2., 600 p.

DANTAS, M. E. **Geomorfologia do Estado do Rio de Janeiro**. CPRM, DRM/RJ. 2000. 60p.

DAVIS, J. C. **Statistical and data analysis in geology**, 2. ed. New York: John Willey & Sons, 1986, 150 p.

DEMAS, S.Y.; HALL, A.M.; FANNING, D.S.; RABENHORST, M.C.; DZANTOR, E.K. Acid sulfate soils in dredged materials from tidal Pocomoke Sound in Somerset County, MD, USA. In: INTERNATIONAL ACID SULFATE SOILS CONFERENCE, 5, NSW Australia: Twin Towns Services Club, Tweed Heads, p. 8-9, 2000.

DEUTSCH, W. J. **Groundwater Geochemistry: fundamentals and applications to contamination**, Florida: Lewis Publishers – CRC Press LLC, 1997. 221 p.

DIXIT, S.; VAN CAPPELLEN, P. Surface chemistry and reactivity of biogenic silica. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 66, p. 2559-2568, 2002.

DREVER, J. I. **The geochemistry of natural waters** USA: Prentice Hall, Inc. Englewood Cliffs, 1982. 388p.

DRISCOLL, F. G. **Groundwater and Wells** 2. ed. U.S. Filter/ Johnson Screens publication; St Paul, Minnesota, U.S.A., 1989. 420 p.

DUAN, J.; WANG, J.; GRAHAM, N.; WILSON, F. Coagulation of humic acid by aluminium sulphate in saline water conditions. **Desalination**, v.150, p. 1-14, 2002.

DUAN, J.; GREGORY, J. The influence of silicic acid on aluminium hydroxide precipitation and flocculation by aluminium salts. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v.69, p. 193-201, 1998.

DUAN, J.; GREGORY, J. Influence of soluble silica on coagulation by aluminium sulphate. **Colloids and Surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects** v.107, p. 309-319, 1996.

ELETROBOLT Estudos Hidrogeológicos dos Aqüíferos Intergranulares a Oeste do Rio Guandu, Município de Seropédica/RJ, 2003. 275 p.

ESTEVEZ, F. A. **Fundamentos de limnologia** – 2 ed., Rio de Janeiro: Interciências, 1998. 602 p.

ETTAZARINI, S. Incidences of water-rock interaction on natural resources characters, Oum Er-Rabia Basin (Morocco). **Environmental Geology**, v.47, n. 1, p. 69-75, 2004

FALKENMARK, M. **Macro-scale water supply/demand comparison on the global scene**. Stockholm. 1986, p. 15-40.

FAURE, G. **Principles and applications of geochemistry**. 2.ed. New Jersey: Prentice Hal, 1998, 600 p.

FERRARI, A.L. A geologia do "Rift" da Guanabara (RJ) na sua porção centro-ocidental e sua relação com o embasamento pré-cambriano. In: **Cong. Bras. Geol.**, 32, *Anais...*Natal, Rio Grande do Norte, Brasil, Sociedade Brasileira de Geologia, SBG, p 59-60, 1990.

FETTER, C.W. **Applied hydrogeology**. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1994. 691p.

FEITOSA, F. A. C.; MANOEL FILHO, J. **Hidrogeologia: conceitos e aplicações** 2.ed. Fortaleza: CPRM/REFO, LABHID-UFPE, 2000, 391p.

FLEET, M. E., **Short course in environmental geochemistry** London: Mineralogical Association of Canada, May 1984. 306 p.

FRIPP, J.; ZIEMKIEWICZ, P. F.; CHARKAVORKI, H. **Acid mine drainage treatment**, Vicksburg, MS: U.S. Army Engineer Research and Development Center, Technical Notes Collection (ERDC TN-EMRRP-SR-14), 2000.

GARRELS R. M.; MACKENZIE, F. T. Origin of the chemical composition of some springs and lakes. In: GOULD, R. F. **Equilibrium Concepts in Natural Systems**. Washington, D. C.: American Chemical Society, Advances in Chemistry Series, 67, 1967, p. 222-242.

GANGOPADHYAY, S.; GUPTA, A. D.; NACHABE, M. H. Evaluation of ground water monitoring network by principal component analysis. **Ground Water**. v. 39, p. 181-191, 2001.

GRANDE, J. A.; BORREGO, J.; MORALES, J. A.; DE LA TORRE, M. L. A description of how metal pollution occurs in Tinto-Odiel rias (Huelva-Spain) through the application of cluster analysis – **Marine Pollution Bulletin**. v. 46, p. 475-480, 2003.

GRASSHOFF, K.; EHRHARDT, M.; KREMLING, K. (Eds.) **Methods of seawater analysis**. 2.ed. Weinheim, Verlag Chemie, 1983. 419 p.

GLEICK, P. H. **Water in crisis – A guide to the world's fresh water resources**. Oxford: Oxford Press, 1993. 476p.

GÓES, M. H. B. **Diagnóstico Ambiental por Geoprocessamento do Município de Itaguaí, RJ**. Rio Claro, SP. 1994. 235f.: il., 30 cm. Tese de Doutorado – UNESP.

GUIBAUD, G.; GAUTHIER C. Aluminium speciation in the Vienne river on its upstream catchment (Limousin region, France). **J. Inorg. Biochem**. v.99, p. 1817-1821, 2005.

HARRASSOWITZ, H. Latert. Fortschr. **Geol. Paleontol.**, Berlin, n.4, 1926, p 253-565.

HEM, J. D. **Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water**. U.S Geological Survey Water-Supply Paper 2254, 3 ed., 1985, 256 p.

HIRATA, R. A., Recursos Hídricos In: TEIXEIRA, W.; TOLEDO, M. C. M.; FAIRCHILD, T. R.; TAIOLI, F. **Decifrando a Terra** São Paulo: Oficina de Texto, 2001, p 422-444.

IHP – INTERNATIONAL HYDROLOGICAL PROGRAMME – UNESCO. **World water resources at the beginning of the 21st Century**. Cambridge: Cambridge University Press, 1998. 294 p.

JACKSON, M. Chemical composition of soils. In: BEAR, F. **Chemistry of the Soil**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1958, p. 71-141.

KLEIN, C.; HURLBUT, C.S. **Manual of Mineralogy (after James Dana)** 21.ed. USA: John Wiley & Sons, 1997, 681 p.

KRAUSCOPF, K. B.; BIRD, D. K. **Introduction to geochemistry**. 3.ed. Boston: WCB McGraw-Hill, 1995, 647 p.

LANDIM, P. M. B. **Análise estatística de dados geológicos multivariados** – Laboratório de Geomatématica – UNESP, Texto didático 03, 2000, 16 p.

LERMAN, A. Weathering rates and major transport processes: an introduction. In: LERMAN, A.; MEYBECK, M. **Physical and Chemical Weathering in Geochemical Cycles**. Dordrecht: Kluwer Academy Publishers, 1988, p. 1-10.

MACHADO, R.; PELLOGIA, A. U. G. Mapa da distribuição das rochas granitóides do Estado do Rio de Janeiro: uma avaliação preliminar das informações disponíveis. In: SBG/ Simpósio Regional de Geologia, 4, *Anais...* Rio Claro, São Paulo, Brasil, p 93-96, 1987.

MARTENS, C. S.; WESOLOWSKI, J. J.; HARRIS, R. C.; KAIFER, R.: Chlorine loss from Puerto Rican and San Francisco Bay area marine aerosols. **J. Geophys. Res.** v. 78, p. 8778-8792, 1973

MATTHES G.; HARVEY J. C., **The properties of groundwater** London: John Wiley and Sons, 1982. 466 p.

MANLY, B. F. J. **Multivariate Statistical Methods: A Primer**. London: Chapman & Hall, 1986. 110 p.

MONSORES, A. L. M.; BARRETO, A. B. C.; LEAL, A. S.; PIMENTEL, J. Sistemas aquíferos porosos do Estado do Rio de Janeiro: Apoio a gestão de recursos hídricos. In: ABRH, SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS, 14, 2001. *Anais...* Aracaju, Sergipe, Brasil, p 20-21, 2001.

NIMER, E. Descrição, Análise e Interpretação Conceitual do Sistema de Classificação de Climas de C. W. Thornthwaite. **Rev. Bras. Geografia**, v. 39, n 1, p 87-109, 1977.

OTTONI, A. B.; OTTONI, A. B.; SILVA, E. R.; GIORDANO, G.; FORTES, J. D. N.; PITTA, V. L. J. . A Gestão Ambiental Adequada da Bacia do Guandu. In: SEMINÁRIO BACIA DO RIO GUANDU - PROBLEMAS E SOLUÇÕES, 2002, *Anais...* Seropédica - RJ. Rio de Janeiro : Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro - FAPERJ, 2002. v. 1. p. 1-5.

PANAGOULIAS, T. I. **Hidrogeoquímica das águas superficiais da bacia do rio Soberbo, Parque Nacional da Serra dos Órgãos – Guapimirim – RJ**, Niterói; RJ: [s.n.] 2000. 105 f. Dissertação (Mestrado em Geociências – Geoquímica Ambiental), Universidade Federal Fluminense.

PARKHURST, D. L.; PLUMMER, L. N. Geochemical models. In: ALLEY, W. M. **Regional ground-water quality**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1993, p. 199-225.

PEDRO, G.; BITTAR, K. E. Contribution a l'Étude de la Gênesse des sols hypermagnésiens: recherches expérimentales sur l'altération superficielle. C.R.Ac. Sci., 1966, 262D: 1828-1831, Paris (Fr.).

PIPER, A. M. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analysis, AGU Trans. 25, 1944, p. 914-923.

PLUMMER, L. N. Geochemical modeling: A comparison of forward and inverse methods. In: CANADIAN /AMERICAN CONFERENCE ON HYDROGEOLOGY: PRATICAL APPLICATIONS OF GROUND WATER GEOCHEMISTRY, Banff, Alberta, Canada, p. 149-177, 1984.

RABEMANANA, V.; VIOLETTE, S.; DE MARSILY, G.; ROBAIN, H.; DEFFONTAINES, B.; ANDRIEUX, P.; BENSIMON, M.; PARRIAUX, A. Origin of the high variability of water mineral content in the bedrock aquifers of Southern Madagascar. **Journal of Hydrology**, v. 310, p. 143-156, 2005.

RIOS, J.L.P.; BERGER, S.G. Estudos sócio-econômicos e de demanda de água para a RMRJ. SEMINÁRIO SOBRE A BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO GUANDU: PROBLEMAS E SOLUÇÕES, Seropédica, Rio de Janeiro, 2002. *Anais...* Rio de Janeiro: SERLA, 2002. p. 77-78.

REBOUÇAS, A. C., BRAGA, B. TUNDISI, J. G. **Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação** 2.ed. São Paulo: Escrituras Editora, 2002, 703 p.

SEMA – Projeto I: Diagnóstico ambiental da Bacia Hidrográfica da Baía de Sepetiba: Programa de Zoneamento Econômico-Ecológico do Estado do Rio de Janeiro – ZEE/RJ. Rio de Janeiro/RJ, CARTOGEO/NCE/UFRJ, 1996, 63p.

SILVA, L. C. Geologia do Estado do Rio de Janeiro. CPRM, DRM/RJ, 2001, 79p.

SILVA-FILHO, E. V., TUBBS, D., MADDOCK, J. E. L. Hydrogeochemical Description of Groundwaters from a Coastal Region of Rio de Janeiro State, Brazil, In: WASSERMAN, J. C.; SILVA-FILHO, E. V.; VILLAS-BOAS, R. **Environmental Geochemistry in the Tropics**, Berlin: Springer-Verlag, 1998, p 235-246. (Lecture Notes in Earth Sciences, 72)

SHIKLOMANOV, I. A. World water resources – a new appraisal and assessment for the 21st Century IHP/UNESCO.1998, 37p.

TABACHNICK B. G.; FIDELL L. S. **Using multivariate statistics**, London: Allyn and Bacon, 2001. 305 p.

TARDY, Y. Characterization of the Principal weathering types of waters from some European and African Crystalline Massifs. **Chemical Geology**, v.7, p. 253-271, 1971.

TCHOBANOGLIOUS, G.; SCHROEDER, E. D. **Water quality – characteristics, modeling and modification**. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing, 1985, 768 p.

TERRABYTE Mineração Aguapeí - Estudo de Impacto Ambiental – EIA. Rio de Janeiro/RJ, 2000, 1v.

TUBBS, D. Estudos relativos ao emprego da recarga artificial na Bacia Hidrográfica do Rio Guandu – RJ, SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DO SUDESTE, 9; SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DE MINAS GERAIS, 13. *Anais...* Niterói, Rio de Janeiro, Brasil, p. 154-155 p., 2005.

TUBBS, D. Ocorrência das Águas Subterrâneas – “Aquífero Piranema” – Município de Seropédica, área da Universidade Rural e Arredores, Estado do Rio de Janeiro. FAPERJ (Fundação de Amparo a Pesquisa do E. Rio Janeiro). Relatório Final de Pesquisa, 1999 – 123 p.

TUPINAMBÁ, M. **Evolução tectônica e magmática da Faixa Ribeira na região serrana do Estado do Rio de Janeiro**. São Paulo, 1999, 222 f.: il.; 30 cm. Tese de Doutorado, IG-USP.

WEAST R.C., ASTLE W.J.; BEYER W.H. (Eds.). **CRC handbook of Chemistry and Physics**. Boca Raton, FL: CRC Press, 1986. 398 p.

WINTER, T.C.; MALLORY, S. E., ALLEY, T. R., ROSENBERRY, D. O. The use of principal component analysis for interpreting ground water hydrographs. **Ground Water**, v. 38, p. 234-246, 2000.

WINTER, T.C., HARVEY, J.W., FRANKE, O.L., ALLEY, W.M. **Groundwater and surface water – a single resource**. U.S. Geological Survey Circular 1139, 1998. 209 p.

YARIV, S.; CROSS, H. **Geochemistry of Colloids Systems for Earth Scientists** New York: Berlin-Heidelberg, 1979, 450 p.